



Tesis

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

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de:
CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Título de Tesis:

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalítica (GICIC)
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE - FIQ - UNL)

Autor de Tesis:
VIRGILIO, EMANUEL MARTÍN

Directora: SAD, MARÍA EUGENIA
Codirectora: PADRÓ, CRISTINA LILIANA

Miembros del Jurado de Tesis:

- ❖ Dra. Amadeo, Norma Elvira
- ❖ Dr. Munera, John Fernando
- ❖ Dr. Pompeo, Francisco

Año de presentación:

2021

*A mi papá y mi mamá,
a mis hermanos y hermanas,
y a mi esposa.*

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar estas líneas para expresar mi agradecimiento a algunas personas que con su trabajo han hecho posible esta tesis doctoral.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras de tesis Ma. Eugenia Sad y Cristina Padró, por el entusiasmo y dedicación que han puesto en todo momento, porque confiaron en mi desde el primer momento y me motivaron a ser mi mejor versión profesionalmente durante estos años, y por compartir todos sus conocimientos para que aprenda y crezca.

También agradecerles a la Dra. Norma Amadeo, al Dr. John Munera y al Dr. Francisco Pompeo, jurados de la presente tesis, por su buena predisposición a leer y evaluar mi trabajo desde el primer momento, generando este momento de intercambio y aprendizaje en mi carrera.

Además, agradecerle a todo el grupo humano del GICIC que me acompañaron, y que me han ayudado en el desarrollo de la tesis, desde explicarme como usar algún equipo, solucionar algún defecto operativo, y a Camilo por hacerme los últimos DRX sin problemas. Obvio que también a mis compañeros de oficina actuales Karla, Natalia, Giuliana, y Alejandro, como así también a Kateryne, Pablo, Eduardo, Andrea y Luciana con los que compartí antes. Un especial agradecimiento a Karla con la que he compartido el reactor los 5 años, por su buena predisposición para que ambos podamos avanzar a la par sin entorpecernos el trabajo diario. Y a cada quien que estuvo contribuyendo de alguna u otra manera al pasar los años.

Un agradecimiento a CONICET por la posibilidad de realizar mi beca doctoral en mi país, y a todo el instituto INCAPE (Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) que me dio el lugar y las herramientas de cada día. Agradecerles a Belén por los ICP, a Fabio por los TEM y a Fernanda por los XPS por todas esas horas con mis catalizadores con los que los molesté muchas veces, y al personal del taller y vitroplastia por solucionarme los equipos.

Por último, pero más importante que todo lo anterior a mi FAMILIA, a mis padres Ángela y José que me impulsaron desde pequeño a encontrar mi vocación sin presionarme, por darme las posibilidades a que siga adelante con mi formación y a no rendirme sin importar cuanto cueste. A mis hermanos, Yamila, Ezequiel, Karina y Emiliano, que siempre me abrieron caminos, que me apoyan en todo y que viven cada logro mío con la misma alegría que yo. A mi amada esposa Noelia, con quien puedo compartir mis alegrías, mis tristezas y el amor, sabiendo que juntos todo es más fácil y gratificante, y quien me ha bancado más que nadie en estos últimos meses de adrenalina, de insomnio y demás. A la danza que me acompaña desde siempre, que ha sido y es mi cable a tierra, la herramienta para canalizar todo lo que me pasa, y me enseñó lo importante de ser disciplinado. Y a Dios por bendecirme, iluminarme y hacer más llevaderas mis cargas en el camino.

RESUMEN

El objetivo de esta tesis es encontrar una ruta de obtención selectiva de butanodiolos (BDOs) mediante la pérdida de dos grupos OH de la molécula de eritritol con incorporación de H₂ (C-O hidrogenólisis) empleando catalizadores metálicos soportados. Existen cuatro isómeros butanodiolos que, en la actualidad, se obtienen por diferentes vías: el 1,4-, 1,3- y 1,2-butanodiol mediante síntesis química empleando reactivos como acetileno; mientras que recientemente se ha comenzado la síntesis de 1,3- y 2,3-butanodiol por ruta microbiológica.

Del análisis de la bibliografía se concluye que las rupturas de enlaces C-O mediante hidrogenólisis empleando catálisis heterogénea, requieren de la acción conjunta de un metal hidrogenolítico y un metal que actúa como promotor oxofílico (como Re, W o Mo), aunque no se ha investigado aún el rol del soporte. En esta tesis se seleccionaron tres metales hidrogenolíticos: Ir, Rh y Ru y como promotor se utilizó Re. Se analizó el efecto del soporte empleando Ir-Re tanto en las especies metálicas superficiales formadas como en su desempeño catalítico en la reacción estudiada. Se emplearon seis soportes con propiedades diferentes: SiO₂, Al₂O₃, carbón, CeO₂, TiO₂ y ZrO₂. Para la caracterización de la fase metálica de los catalizadores se empleó: TPR, XPS, XANES-EXAFS, DRX, TEM y quimisorción de CO, mientras que la acidez y basicidad se estudiaron mediante desorción a temperatura programada de NH₃ y CO₂. Los catalizadores fueron ensayados empleando una solución acuosa de eritritol, un reactor trifásico discontinuo a 200°C y 25bar_{H2}; tanto reactivo como productos en fase acuosa se analizaron mediante HPLC.

Los resultados catalíticos permitieron identificar cuatro rutas de transformación del eritritol: isomerización, rupturas de enlaces C-O, escisiones C-C y deshidrataciones. Primero se estudió el efecto del promotor y del soporte empleando Ir como metal hidrogenolítico. Los catalizadores monometálicos de Ir y Re favorecieron las rutas de isomerización y deshidratación principalmente, con bajos rendimientos a la formación de productos deseados. Los catalizadores bimetalicos Ir-Re fueron más activos que los correspondientes monometálicos. Sin embargo, no todos los catalizadores bimetalicos Ir-Re soportados mostraron selectividad a la ruta deseada, demostrando la importancia del rol del soporte que actúa sobre la dispersión, la reducibilidad, el tamaño de partícula y el contacto entre Ir y Re, además de las propiedades ácidas que pueden catalizar reacciones paralelas como la deshidratación que conducen a la formación de productos no deseados. En general, la presencia de Re, favorece la ruta C-O frente a la C-C en comparación con los monometálicos de Ir, pero su efecto promotor depende del estado de oxidación en condiciones de reacción, como así también de su cercanía con el Ir. Por otra parte, un elevado cubrimiento de Ir con óxidos de Re resulta en catalizadores poco activos

y con adsorción fuerte del reactivo o productos. El catalizador con mayor rendimiento a la formación de BDOs (53%) fue Ir-Re/TiO₂ y el estado de oxidación mayoritario de Re fue +IV (ReO₂), con partículas pequeñas con íntimo contacto entre los dos metales.

Utilizando Ir-Re/TiO₂ se evaluaron diferentes condiciones de reacción y de síntesis tales como agregado de co-catalizador ácido, relación molar Re/Ir, condiciones de impregnación de metales y temperatura de reducción.

El efecto del metal hidrogenolítico se estudió empleando TiO₂ como soporte. Tanto Rh como Ru fueron más activos que Ir, pero no superaron el rendimiento máximo a BDOs alcanzado con Ir-Re/TiO₂. Rh-Re/TiO₂ favoreció la sobre-hidrogenólisis, mientras que Ru-Re/TiO₂ se comportó similar al Ir-Re. Utilizando los tres catalizadores bimetalicos se estudió el efecto de la temperatura de reacción y la concentración de reactivos, se determinaron los parámetros cinéticos (energía de activación y órdenes de reacción), y se propusieron mecanismos de reacción para cada ruta.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN	I-1
I.1.1. BIOMASA COMO MATERIA PRIMA.....	I-2
I.2. OBTENCIÓN DE MATERIA PRIMA	I-7
I.2.1. OBTENCIÓN DE ERITRITOL.....	I-9
I.3. PROPIEDADES Y USOS DE PRODUCTOS.....	I-13
I.3.1. BUTANODIOLES.....	I-13
I.3.2. PROPIEDADES DE LOS BUTANODIOLES.....	I-13
I.3.3. PRINCIPALES USOS DE LOS BUTANODIOLES.....	I-14
I.4. OBTENCIÓN COMERCIAL DE BDOS Y MERCADO.....	I-16
I.4.1. SÍNTESIS QUÍMICA DE 14BDO Y 12BDO.....	I-16
I.4.2. SÍNTESIS BIOTECNOLÓGICA DE 23BDO Y 13BDO.....	I-19
I.4.3. NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BDOS.....	I-22
I.4.4. IMPORTACIÓN NACIONAL DE BDOS.....	I-23
I.4.5. COSTOS DE IMPORTACIÓN DE BDOS.....	I-24
I.5. PROPUESTA DE TESIS	I-25
I.6. BIBLIOGRAFÍA	I-26

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. TRANSFORMACIÓN DE AZÚCARES EN POLIOLES.....	II-1
II.2. OBTENCIÓN DE BUTANODIOLES MEDIANTE RUPTURA DE ENLACES C-O DE TETRITOL	II-2
II.2.1. REACCIÓN DE DEOXODESHIDRATACIÓN E HIDRODEOXIGENACIÓN.....	II-3
II.2.2. REACCIÓN DE C-O HIDROGENÓLISIS.....	II-8
II.3. ANTECEDENTES EN C-O HIDROGENÓLISIS.....	II-9
II.3.1. HIDROGENÓLISIS DE POLIOLES SOBRE CATALIZADORES DE METALES NOBLES.....	II-9
II.3.2. HIDROGENÓLISIS DE ERITRITOL.....	II-19
II.4. OBJETIVOS DE TESIS	II-22
II.4.1. OBJETIVOS GENERALES.....	II-22
II.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	II-23
II.5. BIBLIOGRAFÍA.....	II-24

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1. SOPORTES EMPLEADOS	III-1
III.1.1. SOPORTES COMERCIALES	III-1
III.1.2. PREPARACIÓN DE ÓXIDO DE CERIA (CeO ₂).....	III-1
III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	III-1
III.2.1. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL SOPORTE	III-1
III.2.2. IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE (IHI)	III-2
III.2.3. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL PRECURSOR	III-3
III.2.4. EQUIPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO	III-3
III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	III-5
III.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO	III-5
III.3.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (N ₂)	III-6
III.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	III-8
III.3.4. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	III-10
III.3.4.1. TPD de Amoníaco (NH ₃).....	III-10
III.3.4.2. TPD de Dióxido de Carbono (CO ₂)	III-13
III.3.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	III-16
III.3.6. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	III-19
III.3.7. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	III-21
III.3.8. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X.....	III-22
III.3.9. QUIMISORCIÓN DE CO.....	III-26
III.3.10. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	III-30
III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	III-32
III.4.1. PRETRATAMIENTO CATALIZADOR	III-32
III.4.2. REACTOR DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	III-33
III.5. BIBLIOGRAFÍA	III-35

CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN Ir Y EN Re

IV.1. INTRODUCCIÓN	IV-1
IV.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	IV-1
IV.3. PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS	IV-3
IV.3.1. PROPIEDADES ÁCIDAS.....	IV-3
IV.3.2. PROPIEDADES BÁSICAS.....	IV-7
IV.4. IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS	IV-8
IV.5. REDUCIBILIDAD DE LOS METALES SOPORTADOS	IV-13

IV.5.1.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN SiO ₂	IV-13
IV.5.2.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN Al ₂ O ₃	IV-15
IV.5.3.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN CA	IV-17
IV.5.4.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN CeO ₂	IV-19
IV.5.5.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN TiO ₂	IV-21
IV.5.6.	REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN ZrO ₂	IV-23
IV.5.7.	RESUMEN DE RESULTADOS TPR DE CATALIZADORES BASADOS EN IR Y RE	IV-24
IV.6.	IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES	IV-27
IV.6.1.	ESTUDIO XPS DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE	IV-27
IV.6.1.1.	Zona XPS Ir 4f	IV-28
IV.6.1.2.	Zona XPS Re4f	IV-31
IV.6.1.3.	Zona XPS Si2p, Al2p, Ce3d, Ti2p y Zr3d	IV-35
IV.6.1.4.	Zona XPS O1s	IV-37
IV.6.1.5.	Composición Superficial	IV-38
IV.6.2.	ESTUDIO XANES/EXAFS DE IR-RE/TiO ₂	IV-41
IV.7.	DISPERSIÓN DE IR Y TAMAÑO DE PARTÍCULA	IV-49
IV.7.1.	DISPERSIÓN DE IR	IV-49
IV.7.2.	TAMAÑO DE PARTÍCULA	IV-51
IV.7.3.	CUBRIMIENTO SUPERFICIAL DE IR CON RE	IV-55
IV.8.	CONCLUSIONES PARCIALES Y MODELOS DE SUPERFICIES DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE	IV-56
IV.9.	BIBLIOGRAFÍA	IV-61

CAPÍTULO V:

ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

V.1.	INTRODUCCIÓN	V-1
V.2.	CONCEPTOS RELACIONADOS A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA	V-1
V.2.1.	TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA INTERFASE GAS/LÍQUIDO	V-3
V.2.2.	TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA INTERFASE LÍQUIDO/SÓLIDO	V-6
V.2.2.1.	Difusividad de H ₂ en Agua	V-9
V.2.2.2.	Difusividad de ERY en Agua	V-12
V.2.3.	TRANSFERENCIA DE MATERIA DENTRO DEL SÓLIDO Y REACCIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL	V-13
V.2.4.	ESTUDIO EN REACTORES "SLURRY"	V-16
V.3.	ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS	V-21
V.3.1.	CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS/LÍQUIDO	V-22
V.3.2.	CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA LÍQUIDO/SÓLIDO (EXTRAPARTÍCULA)	V-23
V.3.3.	CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA INTRA-PARTÍCULA	V-26
V.3.3.1.	Criterio de Weisz-Prater	V-26
V.3.3.2.	Criterio de Ramachandran	V-27

V.3.4.	EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA TRANSFERENCIA DE MASA	V-28
V.4.	IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS	V-29
V.4.1.	ANÁLISIS CUALITATIVO DE LA FASE LÍQUIDA Y FASE GAS	V-30
V.4.1.1.	<i>Identificación de reactivos y productos en Fase Líquida</i>	<i>V-30</i>
V.4.1.2.	<i>Identificación de productos en Fase Gas</i>	<i>V-33</i>
V.4.2.	ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA FASE LÍQUIDA.....	V-35
V.4.2.1.	<i>Determinación de Factores de Respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC)</i>	<i>V-35</i>
V.5.	PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY	V-37
V.5.1.	RESULTADOS DE REACCIÓN EN AUSENCIA DE CATALIZADOR SÓLIDO	V-38
V.5.2.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO LOS SOPORTES SELECCIONADOS.....	V-40
V.6.	CONCLUSIONES PARCIALES	V-42
V.7.	BIBLIOGRAFÍA.....	V-44

CAPÍTULO VI:

HIDROGENÓLISIS DE ERITRITOL CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ir-Re SOPORTADOS

VI.1.	INTRODUCCIÓN.....	VI-1
VI.2.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.....	VI-6
VI.2.1.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES DE Ir/SOPORTE.....	VI-6
VI.2.2.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES DE Re/SOPORTE	VI-13
VI.3.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS IR-RE SOPORTADOS.....	VI-21
VI.3.1.	RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES Ir-Re/SOPORTE.....	VI-21
VI.3.2.	VELOCIDAD INICIAL DE FORMACIÓN DE PRODUCTOS	VI-29
VI.3.3.	COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS.....	VI-34
VI.3.4.	RELACIÓN DE LA ACTIVIDAD CON LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	VI-35
VI.3.5.	ANÁLISIS DE LA RUTA C-O HIDROGENÓLISIS.....	VI-37
VI.4.	CONCLUSIONES PARCIALES	VI-45
VI.5.	BIBLIOGRAFÍA.....	VI-47

CAPÍTULO VII:

OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO Ir-Re/TiO₂

VII.1.	INTRODUCCIÓN.....	VII-1
VII.2.	PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR	VII-1

VII.3.EFECTO DEL CO-CATALIZADOR ÁCIDO	VII-3
VII.3.1. EFECTO DEL AGREGADO DE ÁCIDO SULFÚRICO	VII-3
VII.3.2. EFECTO DEL AGREGADO DE SÓLIDOS ÁCIDOS	VII-6
VII.4.VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	VII-9
VII.5.EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO	VII-11
VII.5.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE IR Y DE LA RELACIÓN MOLAR RE/IR	VII-12
VII.5.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE RE Y DE LA RELACIÓN MOLAR RE/IR.....	VII-18
VII.6.MODIFICACIÓN EN LA SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.....	VII-23
VII.7.EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN	VII-25
VII.8.ESTUDIO DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	VII-28
VII.8.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO EN REACCIÓN	VII-30
VII.8.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CADA CICLO	VII-34
VII.9.CONCLUSIONES PARCIALES	VII-35
VII.10. BIBLIOGRAFÍA.....	VII-38

CAPÍTULO VIII:

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS Rh-Re Y Ru-Re SOPORTADOS SOBRE TiO₂

VIII.1. INTRODUCCIÓN	VIII-1
VIII.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN RH Y EN RU.....	VIII-1
VIII.2.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS.....	VIII-2
VIII.2.2. PROPIEDADES ÁCIDAS.....	VIII-2
VIII.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS.....	VIII-4
VIII.2.4. REDUCIBILIDAD DE LOS METALES SOPORTADOS	VIII-6
VIII.2.5. IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES.....	VIII-9
VIII.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	VIII-13
VIII.3. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES SOPORTADOS EN TiO₂	VIII-16
VIII.3.1. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS M/TiO ₂	VIII-16
VIII.3.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES RH-RE Y RU-RE SOBRE TiO ₂	VIII-20
VIII.3.3. COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE BIMETÁLICOS M-RE/TiO ₂	VIII-21
VIII.3.4. COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN TiO ₂	VIII-25
VIII.3.5. ANÁLISIS DE LA RUTA C-O HIDROGENÓLISIS CON CATALIZADORES DE TiO ₂	VIII-26
VIII.4. CONCLUSIONES PARCIALES	VIII-29
VIII.5. BIBLIOGRAFÍA	VIII-31

CAPÍTULO IX:

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS EN LA REACCIÓN DE ERITRITOL - DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

IX.1. INTRODUCCIÓN.....	IX-1
IX.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	IX-1
IX.2.1. IR-RE/TiO ₂	IX-2
IX.2.2. RH-RE/TiO ₂	IX-6
IX.2.3. RU-RE/TiO ₂	IX-10
IX.2.4. COMPARACIÓN DE CATALIZADORES M-RE/TiO ₂ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN.....	IX-14
IX.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE ERITRITOL EN LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS	IX-16
IX.4. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE H₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY	IX-23
IX.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN.....	IX-28
IX.5.1. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	IX-28
IX.5.2. PROPUESTA DE MECANISMOS DE REACCIÓN CON CATALIZADOR IR-RE/TiO ₂	IX-36
IX.5.2.1. Mecanismo de reacción de isomerización	IX-37
IX.5.2.2. Mecanismo de reacción de deshidratación	IX-38
IX.5.2.3. Mecanismo de reacción de C-C hidrogenólisis	IX-39
IX.5.2.4. Mecanismo de reacción de C-O hidrogenólisis	IX-40
IX.6. CONCLUSIONES PARCIALES	IX-43
IX.7. BIBLIOGRAFÍA	IX-45

CAPÍTULO X:

CONCLUSIONES

X.1. CONCLUSIONES.....	X-1
X.2. TAREAS FUTURAS	X-5

ANEXO:

A.1. CÁLCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES DE LOS COMPUESTOS MÁS VOLÁTILES	A-1
A.2. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY CON LA TEMPERATURA	A-2

CAPÍTULO
I

INTRODUCCIÓN

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

ÍNDICE GENERAL

I.1. INTRODUCCIÓN.....	I-1
I.1.1. BIOMASA COMO MATERIA PRIMA	I-2
I.2. OBTENCIÓN DE MATERIA PRIMA	I-7
I.2.1. OBTENCIÓN DE ERITRITOL.....	I-9
I.3. PROPIEDADES Y USOS DE PRODUCTOS	I-13
I.3.1. BUTANODIOLES	I-13
I.3.2. PROPIEDADES DE LOS BUTANODIOLES.....	I-13
I.3.3. PRINCIPALES USOS DE LOS BUTANODIOLES.....	I-14
I.4. OBTENCIÓN COMERCIAL DE BDOS Y MERCADO	I-16
I.4.1. SÍNTESIS QUÍMICA DE 14BDO Y 12BDO	I-16
I.4.2. SÍNTESIS BIOTECNOLÓGICA DE 23BDO Y 13BDO	I-19
I.4.3. NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BDOS.....	I-22
I.4.4. IMPORTACIÓN NACIONAL DE BDOS	I-23
I.4.5. COSTOS DE IMPORTACIÓN DE BDOS	I-24
I.5. PROPUESTA DE TESIS	I-25
I.6. BIBLIOGRAFÍA	I-26

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA I.1: ESQUEMA DE OPERACIONES DE UNA REFINERÍA.....	I-2
FIGURA I.2: ESTRUCTURA DE LA BIOMASA.....	I-3
FIGURA I.3: CANTIDAD DE RESIDUOS AGRÍCOLAS PRODUCIDOS ANUALMENTE EN EL PERÍODO 1997 – 2017.....	I-5
FIGURA I.4: CANTIDAD DE RESIDUOS AGRÍCOLAS EN ARGENTINA PRODUCIDOS ANUALMENTE EN EL PERÍODO 1997 – 2017 DISCRIMINADO POR CULTIVO.....	I-6
FIGURA I.5: ESTRUCTURA MOLECULAR DE ERY (IZQUIERDA) Y TRE (DERECHA).....	I-9
FIGURA I.6: ESTRUCTURA MOLECULAR DE BUTANODIOLES.....	I-13
ESQUEMA I.1: PROCESO DE REPPE PARA LA PRODUCCIÓN DE 14BDO.....	I-17
ESQUEMA I.2: PROCESO MITSUBISHI CHEMICAL PARTIENDO DE BUTADIENO.....	I-17
ESQUEMA I.3: PROCESO ARCO CHEMICAL PARTIENDO DEL ÓXIDO DE PROPILENO.....	I-18
ESQUEMA I.4: PROCESO DAVY TECHNOLOGY PARTIENDO DE ANHÍDRIDO MALÉICO.....	I-18
FIGURA I.7: DISTRIBUCIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS SEGÚN LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS EN LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE 14BDO Y 12BDO.....	I-19
ESQUEMA I.5: RUTA METABÓLICA DE LA PRODUCCIÓN DE 23BDO.....	I-20
ESQUEMA I.6: RUTA METABÓLICA DE LA PRODUCCIÓN DE 13BDO.....	I-22
FIGURA I.8: CANTIDAD (KG) DE BDOS IMPORTADOS ANUALMENTE EN LA ARGENTINA (TOTAL: 127.441,89 KG).....	I-23
FIGURA I.9: COSTOS DE IMPORTACIÓN (U\$S/KG) DE BDOS PROMEDIO ANUAL EN ARGENTINA.....	I-24
ESQUEMA I.7: TRANSFORMACIÓN DE TETRITOLES EN BUTANODIOLES.....	I-25

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I.1: ESTRUCTURA DE LOS COMPONENTES DEL MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.....	I-4
TABLA I.2: TIPOS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA Y SUS COMPOSICIONES QUÍMICAS.....	I-7
TABLA I.3: PRODUCCIÓN MUNDIAL ANUAL DE AZÚCARES SIMPLES.....	I-8
TABLA I.4: PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS TETRITOLES.....	I-10
TABLA I.5: PRINCIPALES CEPAS EMPLEADAS EN LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE ERITRITOL.....	I-12
TABLA I.6: PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS BUTANODIOLES.....	I-14

I.1. INTRODUCCIÓN

Las principales fuentes energéticas que se emplean actualmente son de origen fósil: carbón, petróleo y gas natural, siendo éstas del tipo no renovables y susceptibles de agotamiento. Es por esto que es necesario encontrar materias primas alternativas que sean renovables, ya que la disminución de las reservas de petróleo traerá consigo un aumento en los costos de extracción y tratamiento resultando en un aumento de los precios de combustibles y productos químicos derivados del mismo.

Por otra parte, si analizamos las desventajas de emplear estas materias primas desde un punto de vista medioambiental podemos ver que su combustión produce gases causantes tanto del calentamiento global (efecto invernadero) como de la contaminación del aire y acuíferos, principalmente por emisiones de SO₂, CO, NO_x, CO₂, CH₄, entre otros^[1]. Todos estos inconvenientes requieren del impulso y desarrollo de nuevas tecnologías, aún no existentes o en vías de desarrollo, basadas en el máximo aprovechamiento de las fuentes renovables, no competitivas al día de hoy^[2].

Como solución a estos problemas, surge el concepto de *biorefinería*, la cual se basa en el uso de biomasa como fuente de carbono que sustituya el uso de combustibles fósiles. La biomasa puede ser convertida en compuestos químicos de mayor valor agregado a través de la conversión directa (reacciones “*one-pot*”) o mediante la conversión previa de la biomasa a productos de menor complejidad y/o moléculas plataforma.

La dificultad en emplear la biomasa como materia prima radica en lograr un desarrollo sostenible de procesos basados en ésta, que va a depender de la conversión optimizada de todos los componentes de la misma (hidratos de carbono, lípidos, proteínas, metabolitos secundarios y lignina) en productos químicos y energía.

Actualmente, una parte de la biomasa es convertida a combustibles vía pirolisis y gasificación y otra parte es convertida por fermentación o reacciones catalíticas a moléculas plataforma que pueden ser empleados como material de

partida para la síntesis de compuestos químicos. Un esquema de esto se puede ver en la *Fig. I.1*^[3].

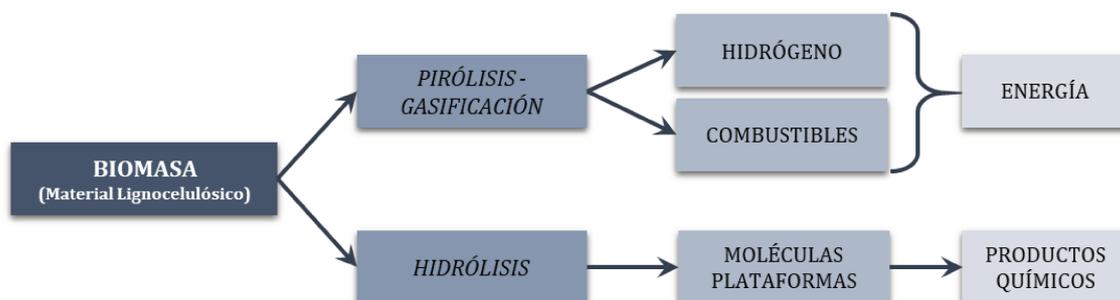


Figura I.1: Esquema de Operaciones de una Refinería.

1.1.1. Biomasa como materia prima

Se define la biomasa como la masa total de materia viva producida, en un área determinada de la superficie terrestre, por un organismo, población o ecosistema y tiende a mantenerse más o menos constante. La biomasa vegetal (plantas) es generada a partir de CO₂ y H₂O por fotosíntesis, usando la radiación solar como fuente de energía y produciendo O₂ como subproducto. Los principales productos formados son azúcares C₆ y C₅ que forman la celulosa y la hemicelulosa. Un tercer componente es la lignina que, junto con la celulosa y la hemicelulosa, da resistencia a las plantas^[2]. Generalmente, la biomasa lignocelulósica se compone de 35%-50% de celulosa, 20%-35% de hemicelulosa y 10%-30% de lignina (*Fig. I.2*).

El componente mayoritario de la biomasa lignocelulósica es la *celulosa*. La unidad repetitiva de la cadena de celulosa es el disacárido celobiosa. Su estructura consiste en una red extensa de enlaces de hidrógeno intramolecular e intermolecular, las cuales se unen estrechamente a las unidades de glucosa. Dado que aproximadamente la mitad del carbono orgánico se encuentra en la *celulosa*, la conversión de este compuesto en combustibles y productos valiosos toma una gran importancia^[4].

La *hemicelulosa* es el segundo polímero más abundante. A diferencia de la *celulosa*, este compuesto presenta una estructura amorfa y arbitraria, la cual se conforma de una gran cantidad de heteropolímeros entre los que se encuentran:

xilano, galactomanano, glucoroxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. Además, también varía en su composición, siendo las de madera dura mayormente xilanos, y las de maderas blandas de glucomanano. Los heteropolímeros se componen de diferentes unidades de monosacáridos de C₅ (pentosas: xilosa y arabinosa) y C₆ (hexosas: manosa, glucosa y galactosa), y azúcares acetilados^[5]. Le confiere una estructura fuerte a la pared celular de las plantas, al enlazarse con la *celulosa* y la *lignina*.

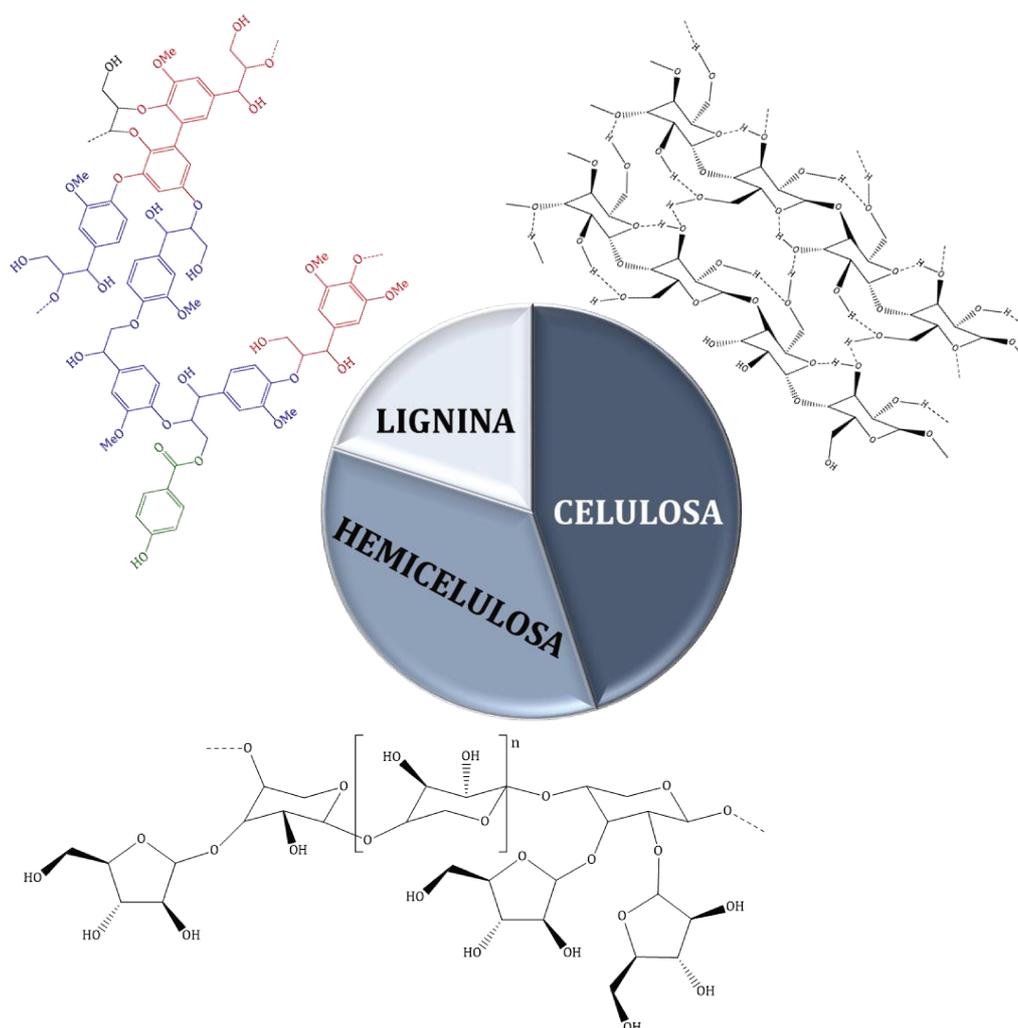


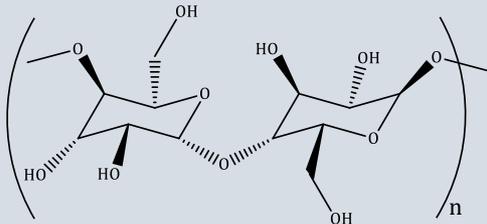
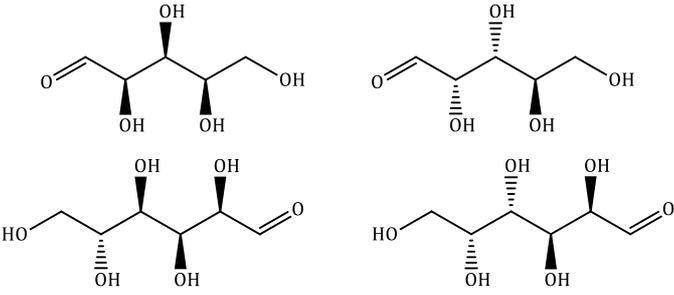
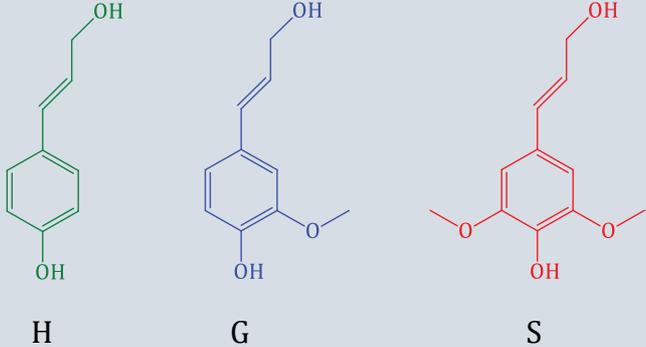
Figura 1.2: Estructura de la biomasa

El tercer componente es la *lignina*: polímero tridimensional de unidades de fenilpropanoide. Funciona como el pegamento celular que proporciona resistencia

a la compresión del tejido vegetal y las fibras individuales, rigidez a la pared celular y resistencia contra insectos y patógenos. El acoplamiento oxidativo de tres bloques de construcción de fenilpropano diferentes; monolignoles: el alcohol p-cumarílico ($C_9H_{10}O_2$), el alcohol coniferílico ($C_{10}H_{12}O_3$) y el alcohol sinapílico ($C_{11}H_{14}O_4$), forman la estructura de la lignina. Las unidades monoméricas de fenilpropanoide correspondientes al polímero de lignina se identifican como unidades de p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S), respectivamente^[4].

En la *Tabla I.1* se muestran las estructuras de las unidades repetitivas que forman cada componente del material lignocelulósico.

Tabla I.1: Estructura de los componentes del Material Lignocelulósico.

Componente Material Lignocelulósico	Estructura
Celulosa	
Hemicelulosa	
Lignina	 <p style="text-align: center;"> H G S </p>

La generación de residuos provenientes de la industria agrícola a nivel mundial es muy elevada convirtiendo a la biomasa en una materia prima interesante del tipo renovable. Como se puede ver en la *Fig. I.3*, los residuos provenientes de cultivos en América representan alrededor del 30% del total producido a nivel mundial ($10,89 \cdot 10^6$ tn en 2017) (siendo los cultivos de maíz y de la caña de azúcar los principales)^[6]. Más específicamente en nuestro país (Argentina) la producción agrícola va en aumento, llegando en la actualidad a más de 110 millones de toneladas anuales^[7]. En consecuencia, la cantidad de residuos agrícolas que se encuentran disponibles (*Fig. I.3*) es muy elevada ($1,5 \cdot 10^6$ tn en 2017).

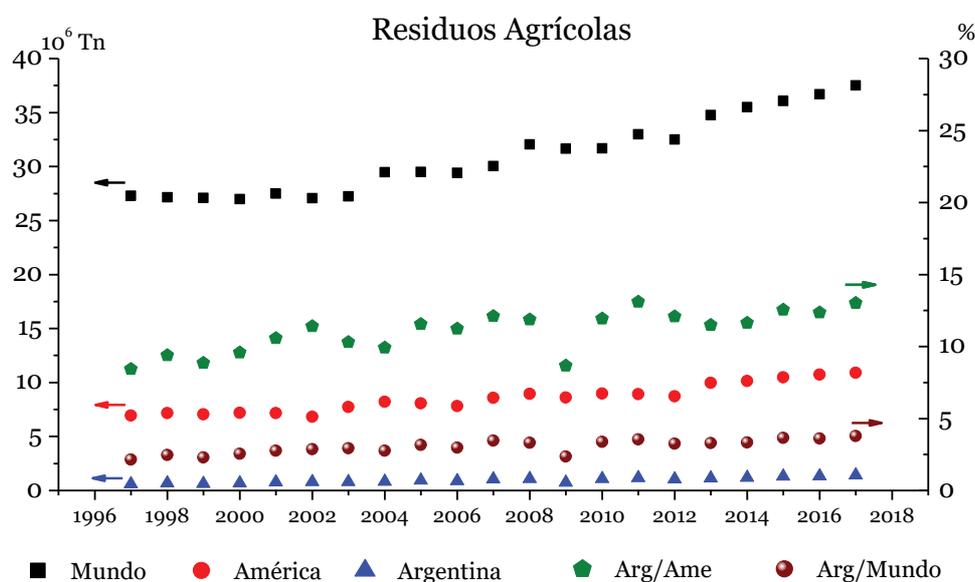


Figura I.3: Cantidad de Residuos Agrícolas producidos anualmente en el período 1997 – 2017.

Entre los principales residuos se encuentran los que provienen de la soja, la caña de azúcar y el maíz (*Fig. I.4*). Específicamente en la región Pampeana (Córdoba, Santa Fe, La Pampa y Buenos Aires), se dispone de una gran cantidad de residuos con alto contenido de material *lignocelulósico*, ya que concentra la mayor producción de cultivos en la Argentina^[8].

Como se mencionó anteriormente, un aspecto muy importante de la biomasa es que es un recurso natural renovable. Por definición, un recurso natural califica como renovable si se puede reponer por un proceso natural a una velocidad comparable o más rápidamente que la velocidad a la que es consumido. Recursos naturales que califican como tales incluyen el oxígeno, el agua y la biomasa. Además de la ventaja de ser renovable, lo cual no sucede con los combustibles fósiles, la utilización de biomasa para la producción de compuestos químicos valiosos presenta otras ventajas como: limitar el impacto del dióxido de carbono sobre el calentamiento global y tener un ciclo de regeneración del orden de años y no de millones de años^[9,10].

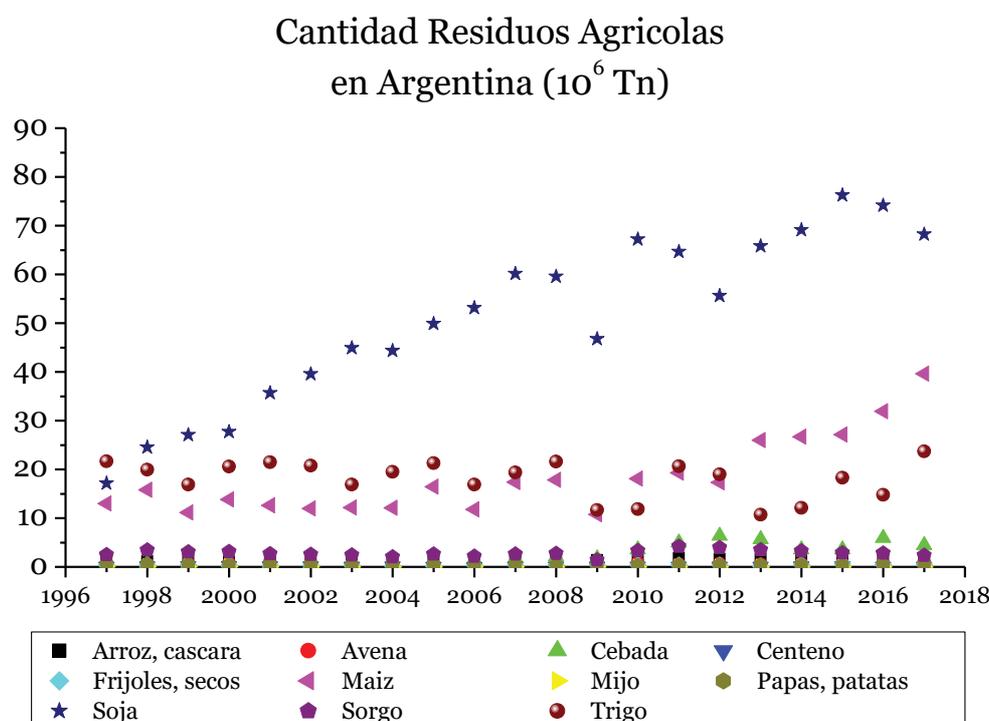


Figura 1.4: Cantidad de residuos agrícolas en Argentina producidos anualmente en el período 1997 – 2017 discriminado por cultivo

En la *Tabla 1.2* se detallan las composiciones químicas de distintas biomásas lignocelulósicas. Como se observa, la biomasa presenta una gran proporción de hemicelulosa y por tanto se pueden obtener compuestos como xilosa y glucosa en grandes cantidades. En la siguiente sección (*Sección 1.2*) se introducirán vías de

obtención de compuestos químicos a partir de la biomasa para luego ser transformados en productos valiosos, como los butanodiolos de interés en la presente tesis.

Tabla I.2: Tipos de Biomasa Lignocelulósica y sus composiciones químicas.

Biomasa Lignocelulósica		Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
<i>Madera Dura</i>	<i>Álamo</i>	50,8 – 53,3	26,2 – 28,7	15,5 – 16,3
	<i>Roble</i>	40,4	35,9	24,1
<i>Madera Blanda</i>	<i>Pino</i>	42,0 – 50,0	24,0 – 27,0	20,0
	<i>Abeto</i>	45,5	22,9	27,9
<i>Residuos Agrícolas</i>	<i>Casco de Cebada</i>	34,0	36,0	13,8 – 19,0
	<i>Cáscara de Arroz</i>	28,7 – 35,6	12,0 – 29,3	15,4 – 20,0
	<i>Mazorcas de Maíz</i>	33,7 – 41,2	31,9 – 36,0	6,1 – 15,9
	<i>Bagazo de Caña de Azúcar</i>	25,0 – 45,0	28,0 – 32,0	15,0 – 25,0
<i>Pastos</i>		25,0 – 40,0	25,0 – 50,0	10,0 – 30,0

I.2. OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Las materias primas base para la obtención de compuestos químicos orgánicos a partir de biomasa son, en general, monosacáridos y disacáridos y se encuentran como tales en la naturaleza, como por el ejemplo el disacárido sacarosa extraído a partir de caña de azúcar y remolacha azucarera, o se encuentran formando parte de moléculas de mayor peso molecular constituidas por la unión de pocas moléculas de monosacáridos o de grandes polímeros (polisacáridos). En la *Tabla 1.3* se muestran estos azúcares junto con su actual producción anual y procedencia.

Tabla I.3: Producción mundial anual de azúcares simples.

Azúcar Simple	Producción Mundial (millón Tn)	Origen
<i>sacarosa</i>	$1,4 \cdot 10^8$	<i>Caña de Azúcar y Remolacha Azucarera</i>
<i>D-glucosa</i>	$3,0 \cdot 10^7$	<i>almidón</i>
<i>lactosa</i>	$2,9 \cdot 10^8$	<i>leche</i>
<i>D-fructosa</i>	$6,0 \cdot 10^4$	<i>D-glucosa, sacarosa o inulina</i>
<i>isomaltulosa</i>	$7,0 \cdot 10^4$	<i>sacarosa</i>
<i>maltosa</i>	$3,0 \cdot 10^3$	<i>almidón</i>
<i>D-xilosa</i>	$2,5 \cdot 10^4$	<i>hemicelulosa</i>
<i>L-sorbosa</i>	$6,0 \cdot 10^4$	<i>D-sorbitol</i>

A partir de estos azúcares se obtienen, principalmente mediante etapas biológicas, una gran cantidad de productos. Entre los más importantes a nivel mundial se encuentran el bioetanol, furfural y ácido láctico.

El Departamento de Energía de EEUU ha definido 12 moléculas plataformas como materiales de partida para producir productos químicos y polímeros mediante rutas catalíticas^[11]:

- ❖ 1,4 diácidos (succínico, maléico y fumárico)
- ❖ ácido 2,5-furándicarboxílico (FDCA)
- ❖ ácido 3-hidroxipropiónico
- ❖ ácido aspártico
- ❖ ácido glucárico
- ❖ ácido glutámico

- ❖ ácido itacónico
- ❖ ácido levulínico
- ❖ 3-hidroxi-butirilactona
- ❖ glicerol
- ❖ sorbitol
- ❖ xilosa y arabinosa

Además de estos 12 compuestos, con el paso de los años se han planteado otros compuestos que pueden emplearse como moléculas plataformas. Este es el caso del eritritol, poliol de 4 átomos de carbono (*Sección 1.2.1*) que puede obtenerse a partir de recursos renovables y que permite obtener una gran cantidad de valiosos compuestos C₄. Estos compuestos son una clase importante de productos químicos que se consumen a gran escala, entre ellos: butadieno, los diferentes isómeros butanodiolos, tetrahidrofurano, butanonas y butanoles^[12].

1.2.1. Obtención de Eritritol

Los tetritoles son polioles de C₄ (C₄H₁₀O₄) que presentan en su estructura una relación OH/C=1, existiendo 2 isómeros: eritritol (ERY) y treitol (TRE) (*Fig. 1.5 y Tabla 1.4*). Pueden obtenerse mediante vía fermentativa a partir de los derivados de la biomasa hemicelulósica (como glucosa o xilosa).



Figura 1.5: Estructura molecular de ERY (Izquierda) y TRE (Derecha)

Estos tetritoles son diastereoisómeros, es decir, moléculas que se diferencian por la disposición espacial de los grupos, pero que no son imágenes especulares, esto se debe a la presencia de centros quirales dentro de la molécula. Específicamente, el ERY es un compuesto que puede reemplazar a los azúcares comerciales como la sacarosa^[13]. Este compuesto presenta un poder endulzante del 70% respecto a la sacarosa, pero a diferencia de esta, presenta la ventaja de no ser calórico, no aumenta la glucosa en sangre y es parcialmente absorbido por el cuerpo^[14].

Tabla I.4: Propiedades Fisicoquímicas de los Tetritoles.

Propiedades	Eritritol	Treitol
Peso Molecular (PM)	122 g mol ⁻¹	122 g mol ⁻¹
Densidad (ρ)	1,45 g cm ⁻³	1,40 g cm ⁻³
Estado	Sólido a 25°C	Sólido a 25°C
Punto de Fusión (mp)	121°C	87°C
Punto de Ebullición (bp)	329°C	386°C
Punto de Descomposición	58°C	-
Conductividad a 20°C	0,733 W m ⁻¹ K ⁻¹	-
Capacidad Calorífica	1,38 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	-
Calor Latente de Fusión	339,9 kJ kg ⁻¹	-

A escala industrial los procesos fermentativos para la producción de ERY son mucho más rentables que los procesos químicos desarrollados hasta el momento. El único proceso de síntesis química de ERY fue desarrollado por *Pfeizer* en 1960^[15], empleando un aldehído como material de partida y altas temperaturas, pero el mismo nunca se llevó a cabo industrialmente debido a su baja eficiencia. La producción de ERY en grandes escalas se lleva a cabo mediante procesos fermentativos de glucosa y sucrosa. El eritritol es producido mediante métodos

microbiológicos empleando mayormente levaduras osmofílicas. Las levaduras ampliamente empleadas para estos procesos son las de los géneros: *Zygosaccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula* y *Pichia*, las cuales son capaces de crecer en ambientes con poca actividad acuosa (con grandes cantidades de azúcares o sales)^[16]. Estas levaduras osmotolerantes son capaces de acumular solutos cuando se encuentran bajo estrés osmótico. Los solutos compatibles protegen y estabilizan las enzimas, ayudando las funciones celulares bajo estas condiciones ambientales. El compuesto osmolítico más común en levaduras es el glicerol, pero también lo son alcoholes de azúcares como: arabitol, eritritol y manitol. El eritritol encontrado en especies de hongos y levaduras es sintetizado mediante la "ruta pentosa fosfato". Esta vía de síntesis consiste en partir de la glucosa, la cual es fosforilizada a G-6-P (glucosa 6-fosfato). Este compuesto es transformado por la levadura dando E-4-P (eritrosa 4-fosfato), mediante reacciones de desfosforilación y reducción, para finalmente obtener ERY. Muchos microorganismos son capaces de producir ERY a partir de glucosa con rendimientos del orden del 40%. Más recientemente se ha estudiado la producción de ERY empleando bacterias en vez de levaduras, tales como bacterias del ácido láctico^[16]. El metabolismo de la glucosa empleando bacterias de ácido heteroláctico (como *Leuconostoc oenos*) es iniciado por la oxidación de la G-6-P a gluconato 6-fosfato. La siguiente descarboxilación oxidativa de dicho compuesto lleva a la formación de xilulosa 5-fosfato, que luego es transformada a acetyl fosfato y gliceraldehido 3-fosfato mediante pentosa fosfato fosfocetolasa (PK). Para la formación de ERY con esta bacteria, se requiere la isomerización de la G-6-P en fructosa 6-fosfato (F-6-P) llevado a cabo por la fosfoglucosa isomerasa. A partir de la F-6-P, se genera la eritrosa 4-fosfato por escisión de la cadena; la reducción de este compuesto se lleva a cabo con una hidrogenasa y finalmente la hidrólisis a ERY con una fosfatasa.

Comercialmente el ERY es producido por Bolak Corporation (Whasung, Korea), Cargill Food & Pharm Specialties (Blair, USA) y Mitsubishi Chemical Corporation (Tokio, Japón)^[17]. La glucosa hidrolizada química o enzimáticamente es empleada como materia prima para producir ERY por fermentación con levaduras como *Torula sp.* y *Moniliella pollinis*. ERY puede purificarse mediante

cromatografía con intercambio iónico para remover impurezas, y luego por cristalización para obtenerlo como poliol puro. La cromatografía con intercambio iónico de cationes o aniones en resinas de intercambio es seguida de una filtración con membrana del caldo de fermentación. La solución es luego concentrada y preparada para ser cristalizada. El ERY cristalizado alcanza una pureza del 99,5%^[15]. Otros microorganismos han sido empleados (*Pichia*, *Zygoichia*, entre otros), pero no son buenos para aplicarlos industrialmente ya que producen glicerol y ribitol como subproductos, lo que genera inconvenientes para obtener alta pureza de ERY al final^[17]. Algunos resultados obtenidos con diferentes microorganismos a nivel industrial se listan en la *Tabla 1.5*:

Tabla 1.5: Principales cepas empleadas en la obtención industrial de Eritritol.

Microorganismo	Rendimiento ERY (%)	Tiempo de Residencia (h)	Capacidad Fermentador (L)
<i>Aureobasidium</i> sp.	47	96	100.000
<i>Ustilaginomycetes</i> 618A-01	39	500	n.d.
<i>Trichosporon</i> sp. (batch)	46	n.d.	5
<i>Trichosporon</i> sp. (reflujo)	55	55 días	1.000
<i>Pseudozyma tsukubanesis</i>	61	n.d.	50.000

n.d.: no definido

A partir de la información recopilada concluimos que se obtiene actualmente buenos rendimientos hacia eritritol a partir de compuestos provenientes de biomasa. Como hemos mencionado, la posibilidad de ser obtenido en grandes cantidades partiendo de biomasa, que es una fuente renovable, lo hace una interesante molécula de partida para ser transformado en compuestos de mayor valor.

I.3. PROPIEDADES Y USOS DE PRODUCTOS

I.3.1. Butanodiolos

Los butanodiolos (BDOs) son compuestos formados por una cadena lineal de cuatro átomos de carbonos que presentan dos grupos hidroxilos (OH) como sustituyentes con una relación OH/C = 0,5. Existen cuatro isómeros según las posiciones en que se encuentren los dos hidroxilos:

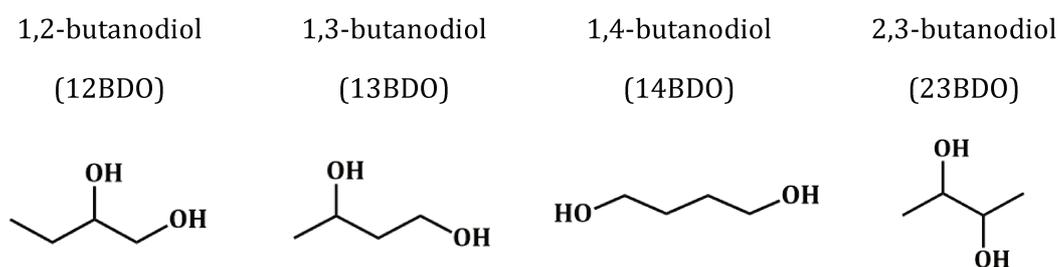


Figura I.6: Estructura molecular de butanodiolos

Estos cuatro isómeros butanodiolos son empleados a nivel industrial en diversas aplicaciones. Además, son compuestos incoloros y de olor fuerte.

I.3.2. Propiedades de los Butanodiolos

Los butanodiolos son compuestos viscosos a temperatura ambiente y que presentan punto de ebullición elevado. Son totalmente miscibles con el agua y presentan una densidad cercana a la unidad. Sus principales propiedades químicas se muestran en la *Tabla I.6*.

Tabla I.6: Propiedades fisicoquímicas de los butanodiolos

Propiedades	12BDO	13BDO	14BDO	23BDO
Peso Molecular	90 g mol ⁻¹			
Densidad (ρ)	1,00 g cm ⁻³	1,00 g cm ⁻³	1,01 g cm ⁻³	0,99 g cm ⁻³
Soluble en Agua	Si	Si	Si	Si
Punto de Fusión	-42°C	-50°C	27°C	19°C
Punto de Ebullición	194°C	204°C	230°C	177°C
Capacidad Calorífica	2,4 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2,5 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2,2 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	2,3 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹

1.3.3. Principales usos de los Butanodiolos

En la industria son importantes intermediarios químicos en la producción de compuestos como tetrahidrofurano (THF), varios polímeros como politetrametilen-etilenglicol (PTMEG), polibutilen-tereftalato (PBT), gamma-butirolactona (GBL), poliuretano (PU), otros solventes y butadieno (BD). En específico:

- ❖ El isómero 1,3-butanodiol (13BDO) es comúnmente usado como solvente y agente saborizante de alimentos. Es un co-monómero empleado en ciertas resinas de poliuretano y poliéster. En biología, se usa como agente hipoglucémico. Se encuentra en alimentos como pimientos amarillos, rojos, verdes y anaranjados^[18].
- ❖ El 1,4-butanodiol (14BDO) se emplea como materia prima en la producción de tereftalato de poliuretano y polibutileno (PBT). El 14BDO es un componente importante de los elastómeros de co-poliéster termoplásticos. Estos elastómeros se basan en dicho 14BDO para proporcionar cristalinidad y a su vez brindan mayor elasticidad y resistencia a estos poliésteres a base de tereftalato^[19]. En aplicaciones de poliuretano, el 14BDO se utiliza principalmente como componente de poliésteres o como extensor de

cadena. Además, estos materiales tienen buenas propiedades mecánicas en un amplio rango de temperatura, así como una buena resistencia a la flexión y la abrasión. Como extensor de cadena con sistemas MDI (metileno difenil isocianato), 14BDO proporciona un buen equilibrio entre dureza y flexibilidad a bajas temperaturas. En comparación con otros dioles, el 14BDO combina los mejores atributos de reactividad de hidroxilo, linealidad y compatibilidad general del sistema para construir la cristalinidad adecuada requerida en el segmento duro de poliuretano.

- ❖ El 1,2-butanodiol (12BDO) se emplea en la producción de poliésteres y plastificantes de baja viscosidad
- ❖ El 2,3-butanodiol (23BDO) es utilizado como materia prima en la fabricación de pesticidas, fármacos, plastificantes, fragancias, entre otros. Puede emplearse como agente anticongelante debido a su bajo punto de fusión. Su deshidrogenación produce diacetil, un agente saborizante muy costoso que da sabor a manteca. También se emplea como aditivo bacteriostático, inhibiendo el crecimiento de microorganismos. Varios productos de esterificación de 23BDO son empleados en la síntesis de fármacos y cosméticos^[20].

Una aplicación adicional de los BDOs es la producción de 1,3-butadieno, el cual se importa en grandes cantidades actualmente en la Argentina. Éste es uno de los compuestos químicos más importantes en la producción de polímeros, tales como: SBR (caucho estireno-benceno), BR (caucho polibutadieno), adiponitrilo, resinas acrilonitrilo-butadieno-estireno, entre otros^[21]. Los productos como SBR y BR sufren una gran demanda por parte de los productores de neumáticos de automóviles. Más del 95% del butadieno es producido mundialmente a partir del craqueo del petróleo. A pesar de que las importaciones de este compuesto son elevadas en la Argentina ya que no se produce en el país, dos de los principales productos obtenidos en el país a partir de BD son el caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR) y el caucho estireno-butadieno (SBR), los cuales se exportan casi en su totalidad y presentan un elevado valor agregado. No sucede lo mismo con el

caucho polibutadieno, empleado en la fabricación de cubiertas, que no es producido nacionalmente y debe importarse. Como se puede ver, desarrollar una ruta de producción de butadieno a partir de biomasa es una propuesta interesante, más aun considerando que existe una gran disponibilidad de residuos agroindustriales en nuestro país^[22].

Un proceso factible de implementar podría contar con las siguientes etapas: producción de glucosa a partir de biomasa, fermentación de glucosa para obtener ERY, conversión de ERY en BDO y luego deshidratación de los BDOs para producir BD. De esta manera, si se lograra producir BDOs a partir de biomasa residual sería factible de producir butadieno mediante reacciones de deshidratación^[23] disminuyendo o aun evitando la importación de este compuesto.

I.4. OBTENCIÓN COMERCIAL DE BDOs Y MERCADO

A escala mundial los BDOs se producen mediante distintos procesos dependiendo del isómero deseado. Principalmente el isómero 14BDO se obtiene mediante síntesis química a partir de compuestos derivados del petróleo, siendo el 12BDO un subproducto de la producción de éste. En cuanto al 13BDO y el 23BDO, son producidos mediante procesos biotecnológicos que involucran distintos microorganismos que favorecen la obtención selectiva de uno u otro según las condiciones empleadas.

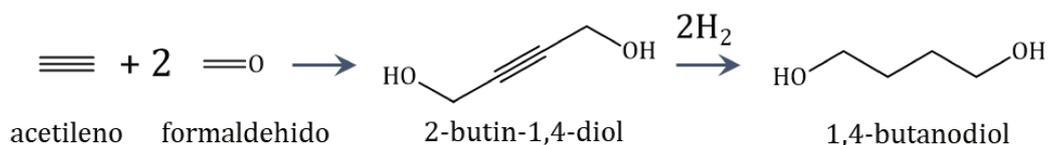
En las siguientes dos secciones se presentará el análisis de estas dos vías de obtención: Síntesis Química de 12BDO y 14BDO, y Síntesis Biotecnológica de 13BDO y 23BDO.

I.4.1. Síntesis Química de 14BDO y 12BDO

En esta Sección se discute la producción industrial del 14BDO, ya que el 12BDO se obtiene como subproducto durante el mismo proceso. La producción industrial actual de 14BDO está distribuida en las regiones de Norte América, Europa Oeste y Asia (China y otros), siendo su producción del 16%, 12% y 63% respectivamente, referido a la producción mundial. Entre los principales

productores mundiales están: BASF SE (Alemania), Dairen Chemicals (Taiwan), LyondellBasell Chemicals (Holanda), Shanxi Sanwei Group (China), International Specialty Products (EEUU), Invista (EEUU) y Mitsubishi Chemicals (Japón).

En 1930, se desarrolló el primer proceso de obtención de 14BDO, Proceso de Reppe^[24], que parte de acetileno y formaldehído (*Esq. I.1*):

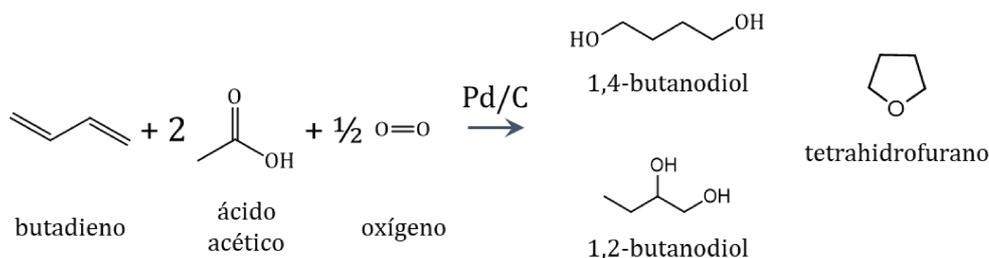


Esquema I.1: Proceso de Reppe para la producción de 14BDO.

El acetileno (C_2H_2) reacciona con dos moléculas de formaldehído (CH_2O) dando lugar a la formación de butinodiol ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$), el cual posteriormente se hidrogena completamente para formar 14BDO ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$). Basado en este proceso, BASF construyó una planta de producción de 14BDO en Alemania y otra en E.E.U.U. tiempo antes de la segunda guerra mundial.

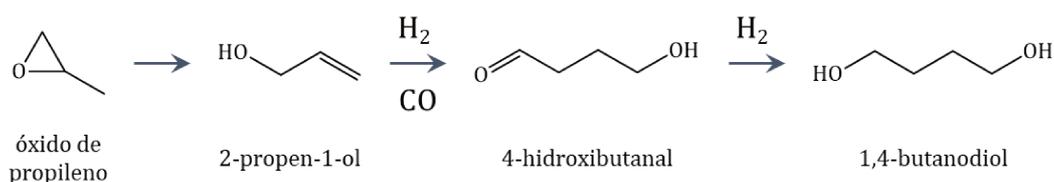
En la década del 50, DuPont desarrolló un proceso de producción similar a la ruta del acetileno, independientemente a la descrita por Reppe.

En 1979, Mitsubishi Chemical en Japón fue la primera compañía en patentar un proceso de producción de 14BDO y 12BDO (subproducto) sin acetileno^[25]. Esta ruta está basada en la acetoxidación de butadieno con ácido acético, seguida de la hidrogenación e hidrólisis a 14BDO mayormente y en menor medida a 12BDO (*Esq. I.2*). El ácido acético es reciclado al comienzo del proceso. El proceso genera tetrahidrofurano (THF) por deshidratación como subproducto.



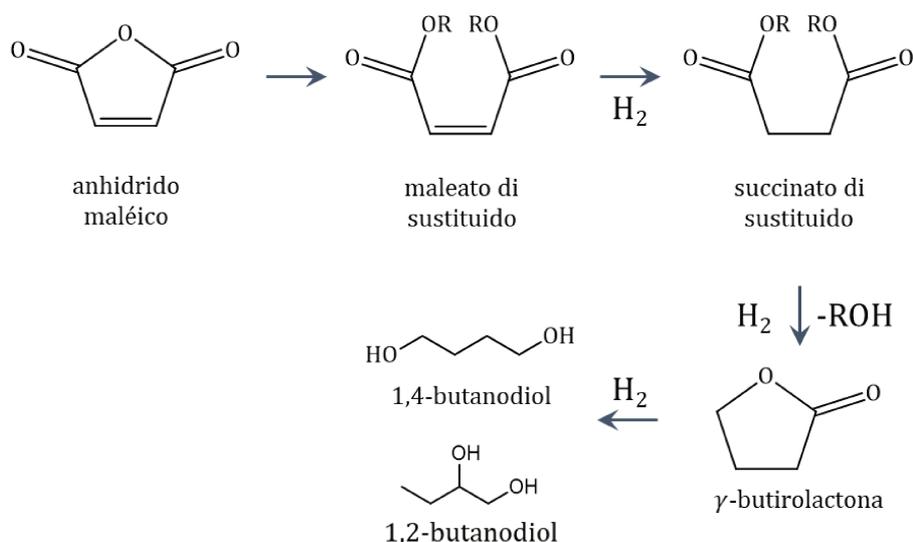
Esquema I.2: Proceso Mitsubishi Chemical partiendo de butadieno.

En 1990, la empresa Arco Chemical (Texas, EEUU) desarrolló un proceso partiendo de óxido de propileno (PO) para obtener 1,4-BDO (*Esq. I.3*)^[26]. Este proceso comienza con la isomerización del PO al alcohol insaturado correspondiente. Este alcohol reacciona con gas de síntesis ($H_2 + CO$) para dar el 4-hidroxibutanal, el cual es hidrogenado a BDO. Un proceso similar, usando el alcohol que se obtiene a partir del acetato de alilo ($CH_3CO-O-C_3H_6$), es empleado actualmente por la empresa Dairen Chemical en Taiwan^[27].



Esquema I.3: Proceso Arco Chemical partiendo del óxido de propileno.

Durante la década de 1990, dos compañías desarrollaron nuevos procesos para convertir el anhídrido maleico (MAN) en BDOs. Davy Technology^[28] patentó la ruta para convertir el ácido maleico en sus diésteres (metil o etil), el cual luego es hidrogenado, y el alcohol producido (metanol o etanol) es reciclado (*Esq. I.4*). Al mismo tiempo, BP Chemical comenzó a producir BDOs mediante la hidrogenación directa del ácido maleico.



Esquema I.4: Proceso Davy Technology partiendo de anhídrido maléico.

En la *Fig. 1.7* se detalla la distribución de tecnologías empleadas para la producción industrial de 14BDO principalmente, y 12BDO como subproducto según la materia prima empleada:

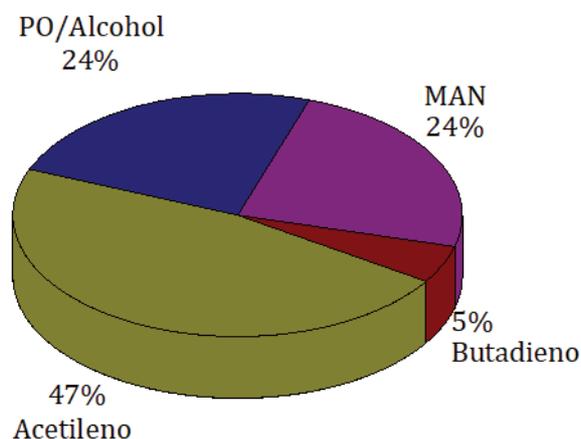


Figura 1.7: Distribución de las tecnologías según las materias primas empleadas en la producción industrial de 14BDO y 12BDO.

Como puede observarse la ruta que emplea acetileno como compuesto de partida es la tecnología con mayor aplicación industrial en la actualidad para la obtención de BDOs a nivel mundial.

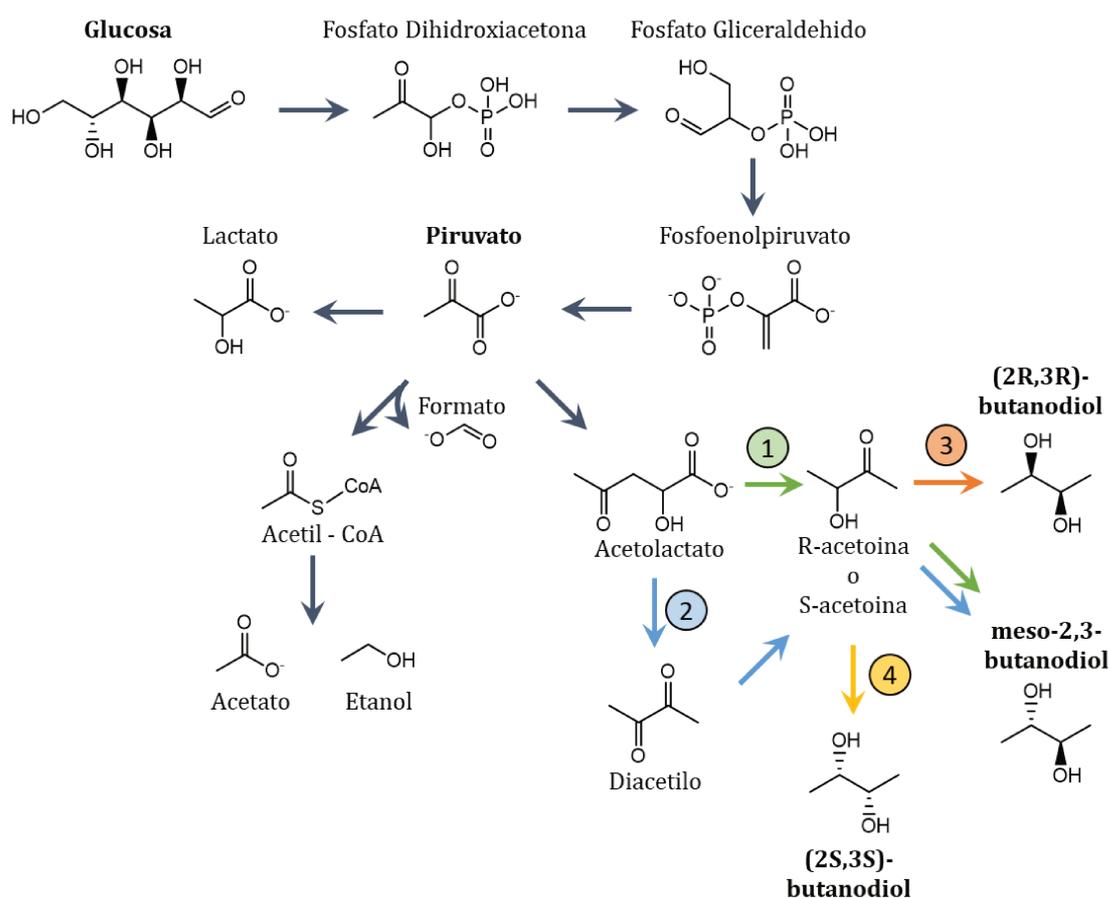
1.4.2. Síntesis Biotecnológica de 23BDO y 13BDO

El 23BDO puede ser producido a partir de glucosa por diferentes microorganismos, la mayoría bacterias^[29,30]. La ruta para la producción de 23BDO se muestra en la *Esq. 1.5*, encontrándose tres estereoisómeros de 23BDO que pueden formarse al final de cada ruta. La conversión de glucosa en 23BDO es un proceso de oxidación con un rendimiento teórico de 1 mol/mol.

En primera instancia la glucosa sufre una serie de transformaciones hasta formar piruvato. Como intermediarios se generan fosfato de dihidroxiacetona, fosfato de gliceraldehído y fosfoenolpiruvato. En cada una de las reacciones se involucran transformaciones de ATP/ADP para la generación de energía y la participación de la coenzima NADH/NAD. Dos moléculas de piruvato se condensan

en acetolactato mediante la acetolactato-sintasa. Mediante una decarboxilación del acetolactato se forma R-acetoína que puede reducirse a (2R,3R)BDO o a meso-2,3BDO, por rutas 3 y 1, respectivamente (*Esq. I.5*). Alternativamente, el acetolactato se puede convertir en diacetilo por decarboxilación oxidativa no enzimática, para formar finalmente (2S,3S)BDO (ruta 4 *Esq. I.5*) o meso-2,3BDO (ruta 2 *Esq. I.5*).

Se han caracterizado y utilizado varias deshidrogenasas estereoespecíficas para obtener el 2,3BDO ópticamente deseado^[31,32]. Cabe mencionar que pueden existir diferentes deshidrogenasas estereoespecíficas en un microorganismo, dando como resultado la acumulación de una mezcla de estereoisómeros 2,3BDO^[33,34].

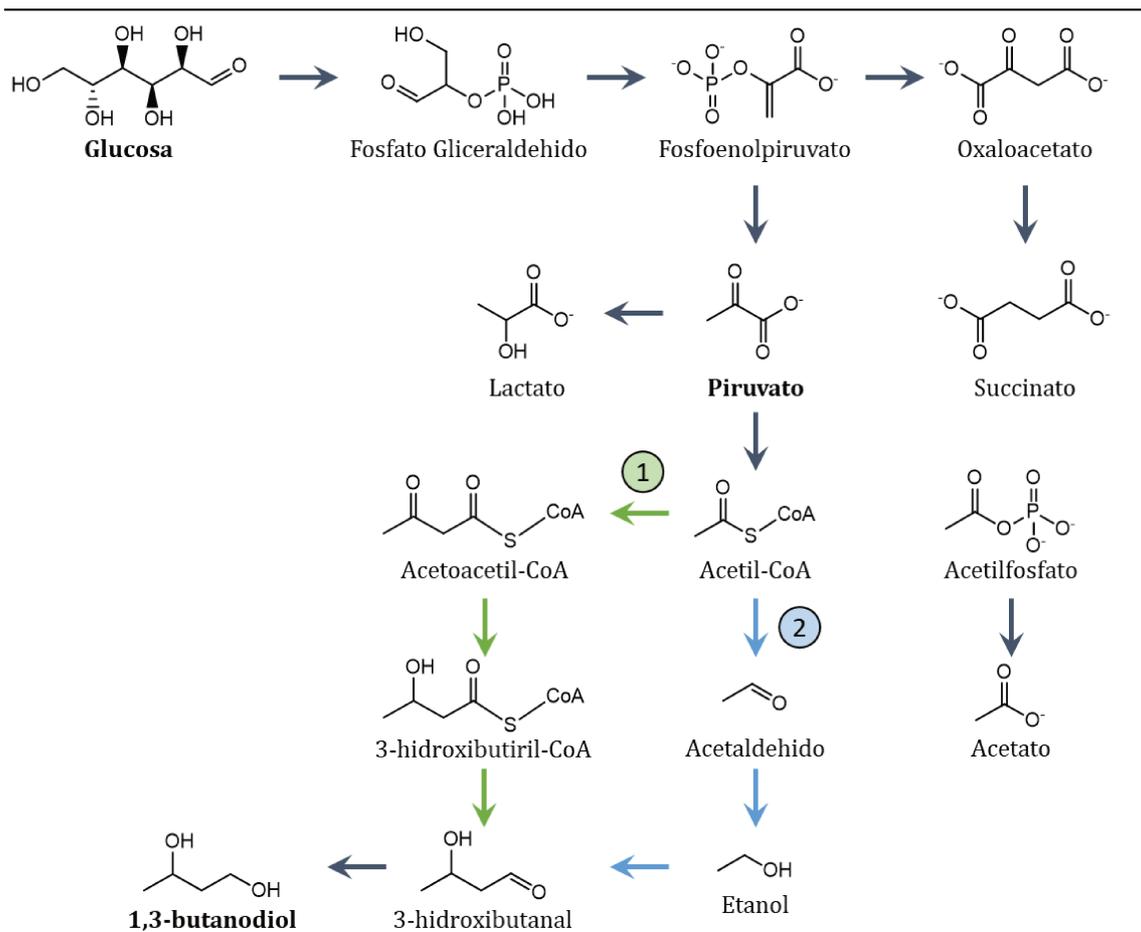


Esquema I.5: Ruta metabólica de la producción de 2,3BDO.

Por otro lado, actualmente el 13BDO es producido como una mezcla racémica de los estereoisómeros R y S^[35]. Esta mezcla racémica se utiliza comúnmente como disolvente orgánico en la industria alimentaria y cosmética. El 13BDO ópticamente activo es una molécula muy utilizada en la síntesis de antibióticos, feromonas, fragancias e insecticidas^[36]. La producción de 13BDO ópticamente puro mediante procesos biológicos ha recibido cada vez más atención.

Recientemente se ha propuesto una ruta metabólica para la producción de 13BDO a partir de glucosa (ruta 1 *Esq. I.6*)^[18,36]. Como se mencionó anteriormente en la producción de 23BDO, la glucosa es transformada a piruvato. El piruvato es transformado a acetil-CoA y éste se transfiere a acetoacetyl-CoA convirtiéndose luego en 13BDO. La reducción de 3-hidroxi butanal puede ser catalizada por ciertas deshidrogenasas inherentes de la *E. coli*. produciendo 15,7 g/L de R-13BDO con 98% de exceso enantiomérico, junto a un rendimiento de 0,37 mol/mol de glucosa en la fermentación por lotes alimentados^[18,36]. El rendimiento podría incrementarse aún más con la reducción de la síntesis de subproductos y la optimización de la regeneración de cofactores.

También se ha propuesto una vía potencial de síntesis de 13BDO comenzando con acetaldehído el cual se obtiene a partir del acetyl-CoA. El acetaldehído producido se puede convertir en 3-hidroxi butanal mediante aldolasas y aldo-ceto reductasas (ruta 2 *Esq. I.6*)^[37]. El 3-hidroxi butanal se puede reducir a 13BDO mediante alcohol deshidrogenasa. Esta vía es más corta que la basada en acetoacetyl-CoA, pero es más difícil de realizar. Esta dificultad radica en que no existe una aldolasa eficaz para condensar el acetaldehído (se demostró que sólo la 2-desoxirribosa-5-fosfato aldolasa tiene una actividad muy baja hacia el acetaldehído). Además, la mayoría de las aldo-ceto reductasas son inespecíficas, lo que también puede catalizar la reducción de acetaldehído.



Esquema I.6: Ruta metabólica de la producción de 1,3BDO.

I.4.3. Nuevas tecnologías para la producción de BDOs

En el período entre 2014 y 2019 se observó un crecimiento en la producción de BDOs. En este sentido, este hecho puede relacionarse con la publicación de patentes en el último trimestre de 2015, las cuales presentan tecnologías sobre la producción de estos compuestos empleando microorganismos y materias primas como 4-hidroxiacetil coenzima A, xilosa, glucosa, ácido succínico:

- 1) Samsung Electronics (Korea) US Pat. Appl. 20150284694, Oct. 8, 2015
- 2) University of California (US) US Patent 9,200,288, Dec. 1, 2015
- 3) LG Chem (Seoul) US Pat. Appl. 20150353964, Dec. 10, 2015
- 4) Genomatica (US) US Patent 9,222,113, Dec. 29, 2015
- 5) Showa Denko (Tokyo) US Pat. Appl. 20150376657, Dec. 31, 2015

Además, en los últimos años se informaron varios estudios enfocados en la producción de BDOs partiendo de distintas materias primas provenientes de biomasa y empleando síntesis químicas. A pesar de esto, aún no existe algún proceso industrial eficiente, lo que genera un campo interesante de investigación.

1.4.4. Importación Nacional de BDOs

A través de la información recopilada, se encontró que en la actualidad el eritritol y los butanodiolos no son producidos en la Argentina. Los BDOs son importados desde distintas partes del mundo, como ser Estados Unidos, Alemania, México, China, Austria, entre otros^[38]. En cuanto al ERY, no existen registros de importaciones ni exportaciones en nuestro país.

Como se mencionó anteriormente, los butanodiolos son moléculas interesantes debido a sus diversas aplicaciones en la síntesis de otros compuestos como polímeros y butadieno, además del empleo como solventes. En la Argentina, la cantidad de butanodiolos que se importa año a año es importante, creciendo constantemente desde el año 2008 como se observa en la *Fig. 1.8*. La mayor importación registrada fue en el año 2016, alcanzando un valor de 30.603 kg, representando 10 veces lo importado en 2008 (3.520 kg) para nuestro país.

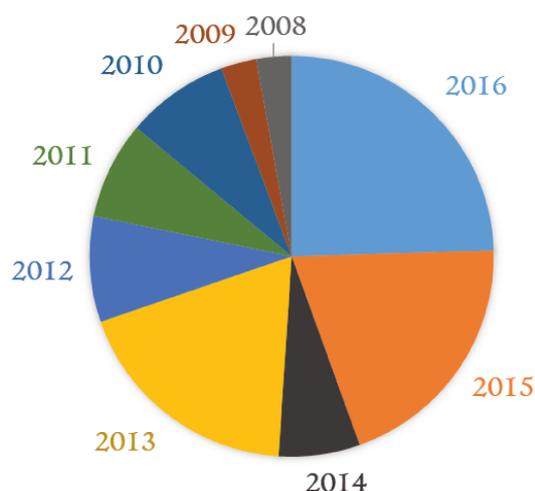


Figura 1.8: Cantidad (kg) de BDOs importados anualmente en la Argentina (Total: 127.441,89 kg).

1.4.5. Costos de Importación de BDOs

En la *Fig. 1.9* se muestra la evolución del costo de los butanodiolos, el cual se ha mantenido alrededor de los 5 U\$S/kg^[38], con una pequeña fluctuación entre 2015 y 2017, que se superpone a lo observado en la producción de BDOs cuando en 2015 se patentaron cinco nuevos procesos para su obtención por diferentes vías. Es probable que el descenso en el precio se deba al aumento en las producciones del mismo a nivel mundial, existiendo una demanda igual, pero con una mayor disponibilidad de los mismos.

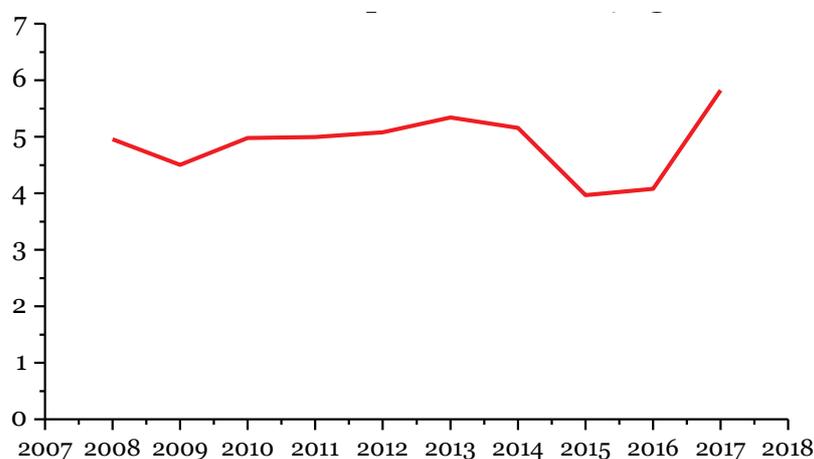


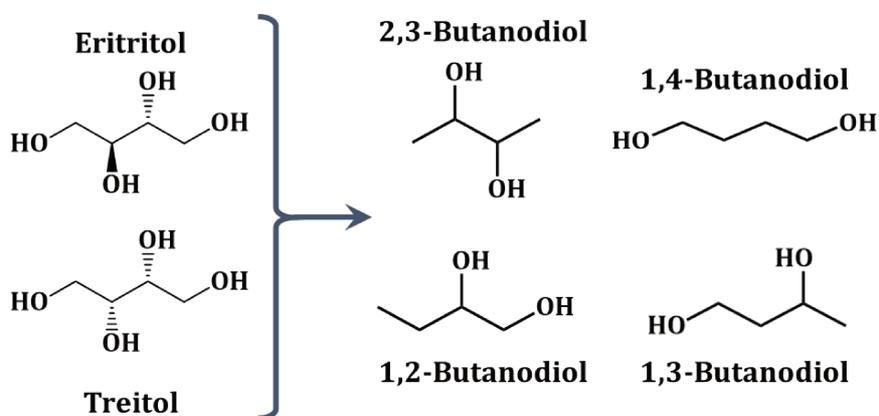
Figura 1.9: Costos de importación (U\$S/kg) de BDOs promedio anual en Argentina.

Es importante remarcar que estos BDOs se importan y no se generan en nuestro país. Además, si comparamos el valor de estos butanodiolos con otros compuestos similares (polioles) como glicerol (0,19 U\$S/kg), xilitol (3,90 U\$S/kg) o sorbitol (0,91 U\$S/kg), se observa con claridad que los BDOs son de mayor interés económico ^[38]. Finalmente, el eritritol que es la materia prima de esta tesis presenta un menor valor de mercado, alrededor de 2 U\$S/kg.

I.5. PROPUESTA DE TESIS

En este trabajo de tesis se pretende estudiar la transformación de eritritol a butanodiolos, siendo los BDOs compuestos que se importan en grandes cantidades y presentan un elevado valor comparado con el ERY.

Los butanodiolos presentan dos grupos OH menos que el compuesto de partida, por lo tanto, se buscará favorecer las escisiones de enlaces carbono-oxígeno (C-O) del ERY, más precisamente favorecer selectivamente una doble C-O hidrogenólisis (*Fig. I.7*).



Esquema I.7: Transformación de tetrítoles en butanodiolos.

I.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Cherubini, *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 1412–1421.
- [2] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [3] P. Gallezot, *Catal. Today* **2007**, *121*, 76–91.
- [4] F. Isikgor, R. Becer, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497–4559.
- [5] F. Van Der Klis, L. Gootjes, J. Van Haveren, D. S. Van Es, J. H. Bitter, *Green Chem.* **2015**, *17*, 3900–3909.
- [6] FAO, *World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2020*, **2020**.
- [7] F. Andrade, M. Taboada, D. Lema, N. Maceira, H. Echeverría, G. Posse, D. Prieto Garra, E. Sanchez, D. Ducasse, M. Bogliani, J. C. Gamundi, J. Frana, E. Trumper, F. Fava, E. Perotti, M. Mastrángelo, *Los Desafíos de La Agricultura Argentina. Satisfacer Las Futuras Demandas y Reducir El Impacto Ambiental*, **2017**.
- [8] G. O. Magrin, M. I. Travasso, G. M. López, G. R. Rodriguez, A. R. Lloveras, *Vulnerabilidad de La Producción Agrícola En La Región Pampeana Argentina*, **2018**.
- [9] J. Clark, F. Deswarte, T. Farmer, *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2009**, *3*, 72–90.
- [10] S. Octave, D. Thomas, *Biochimie* **2009**, *91*, 659–664.
- [11] T. Werpy, G. Petersen, *Natl. Renew. Energy Lab.* **2004**, *1*, 76.
- [12] Y. Nakagawa, T. Kasumi, J. Ogihara, M. Tamura, T. Arai, K. Tomishige, *ACS Omega* **2020**, *5*, 2520–2530.
- [13] J. McMurry, *Organic Chemistry*, **2008**.
- [14] J. Kawanabe, M. Hirasawa, T. Takeuchi, T. Oda, T. Ikeda, *Caries Res* **1992**, *26*, 358–362.
- [15] V. F. Pfeifer, V. E. Sohns, H. F. Conway, E. B. Lancaster, S. Dabic, E. L. Griffin, *Ind. Eng. Chem.* **1960**, *52*, 201–206.
- [16] M. Veiga-Da-Cunha, H. Santos, E. Van Schaftingen, *J. Bacteriol.* **1993**, *175*, 3941–3948.

- [17] A. Holban, A. Grumezescu, *Microbial Production of Food Ingredients and Additives: Handbook of Food Bioengineering*, **2017**.
- [18] N. Kataoka, A. S. Vangnai, H. Ueda, T. Tajima, Y. Nakashimada, J. Kato, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2014**, *78*, 695–700.
- [19] R. G. Campos Silva, T. Felix Ferreira, É. Ribeiro Borges, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2020**, *95*, 3057–3070.
- [20] K. Wagemann, N. Tippkotter, *Biochem Eng Biotechnol* **2018**, *166*, 29–49.
- [21] J. Xu, X. Su, H. Duan, B. Hou, Q. Lin, X. Liu, X. Pan, G. Pei, H. Geng, Y. Huang, T. Zhang, *J. Catal.* **2016**, *333*, 227–237.
- [22] IPA, *Anuario Estadístico de La Industria Petroquímica y Química de La Argentina*, **2017**.
- [23] F. Jing, B. Katryniok, M. Araque, R. Wojcieszak, M. Capron, S. Paul, M. Daturi, J. M. Clacens, F. De Campo, A. Liebens, F. Dumeignil, M. Pera-Titus, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 5830–5840.
- [24] W. Reppe, W. Schmidt, A. Schulz, H. Wenderlein, *Production of Aliphatic Dihydric Alcohols*, **1934**, US2319707.
- [25] Y. Takaharu Itagaki, K. Hidenaga Ouchi, *Weakly Acidic Cation Exchange Resin and Process for Producing Same*, **1979**, US4350773.
- [26] C. F. Cooper, *Process for Producing Esterified Alkoxylated Polyols*, **1990**, US5118448.
- [27] F.-S. Lin, J.-Y. Chou, H.-Y. Wang, C.-J. Chen, W.-L. Hsieh, *Polycarbonate Diol and Thermoplastic Polyurethane Made from the Same*, **2015**, US10344123.
- [28] D. M. Sutton, A. G. Hiles, A. F. Backes, *Process for Simultaneous Production of Maleic Anhydride and Its Hydrogenated Derivatives*, **1999**, US6620949.
- [29] S. Lee, J. Park, M. Lu, M. Oh, Y. Kim, J. Lee, *J. Microbiol. Biotechnol.* **2012**, *22*, 1258–1263.
- [30] L. Li, K. Li, Y. Wang, C. Chen, Y. Xu, L. Zhang, B. Han, C. Gao, F. Tao, C. Ma, P. Xu, *Metab. Eng.* **2015**, *28*, 19–27.
- [31] M. Otagiri, S. Ui, Y. Takusagawa, T. Ohtsuki, G. Kurisu, M. Kusunoki, *FEBS Lett.*

- 2010**, 584, 219–223.
- [32] B. Yu, J. Sun, R. R. Bommarreddy, L. Song, A. P. Zeng, *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, 77, 4230–4233.
- [33] S. Kim, J. S. Hahn, *Metab. Eng.* **2015**, 31, 94–101.
- [34] S. J. Kim, S. O. Seo, Y. C. Park, Y. S. Jin, J. H. Seo, *J. Biotechnol.* **2014**, 192, 376–382.
- [35] A. Matsuyama, H. Yamamoto, N. Kawada, Y. Kobayashi, *J. Mol. Catal. - B Enzym.* **2001**, 11, 513–521.
- [36] N. Kataoka, A. S. Vangnai, T. Tajima, Y. Nakashimada, J. Kato, *J. Biosci. Bioeng.* **2013**, 115, 475–480.
- [37] T. Kim, R. Flick, J. Brunzelle, A. Singer, E. Evdokimova, G. Brown, J. C. Joo, G. A. Minasov, W. F. Anderson, R. Mahadevan, A. Savchenko, A. F. Yakunin, *Appl. Environ. Microbiol.* **2017**, 83, 3172–3206.
- [38] “Scavage - Argentina foreign trade” - www.scavage.com.

CAPÍTULO
II

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO II:

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

ÍNDICE GENERAL

II.1. TRANSFORMACIÓN DE AZÚCARES EN POLIOLES.....	II-1
II.2. OBTENCIÓN DE BUTANODIOLES MEDIANTE RUPTURA DE ENLACES C-O DE TETRITOL	II-2
II.2.1. REACCIÓN DE DEOXODESHIDRATACIÓN E HIDRODEOXIGENACIÓN.....	II-3
II.2.2. REACCIÓN DE C-O HIDROGENÓLISIS.....	II-8
II.3. ANTECEDENTES EN C-O HIDROGENÓLISIS.....	II-9
II.3.1. HIDROGENÓLISIS DE POLIOLES SOBRE CATALIZADORES DE METALES NOBLES.....	II-9
II.3.2. HIDROGENÓLISIS DE ERITRITOL.....	II-19
II.4. OBJETIVOS DE TESIS	II-22
II.4.1. OBJETIVOS GENERALES.....	II-22
II.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	II-23
II.5. BIBLIOGRAFÍA.....	II-24

ÍNDICE DE FIGURAS

ESQUEMA II.1: PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE POLISACÁRIDOS EN GLICOLES EN ETAPAS.....	II-1
ESQUEMA II.2: MECANISMO DE LA REACCIÓN HDO INVOLUCRANDO DODH + HIDROGENACIÓN.	II-3
ESQUEMA II.3: DODH DE ERITRITOL A BUTANODIOLES Y POSTERIOR FORMACIÓN DE BUTADIENO	II-4
ESQUEMA II.4: RUTAS DE DODH DE DIOLES VECINOS EN CATALIZADORES DE RE MEDIANTE OXIDACIÓN DE UN AGENTE REDUCTOR (RED → REDO).....	II-5
ESQUEMA II.5: REACCIÓN DE C-O HIDROGENÓLISIS DE UN ALCOHOL GENÉRICO.....	II-8
ESQUEMA II.6: REPRESENTACIÓN SIMPLIFICADA DEL MECANISMO DE DESHIDROGENACIÓN DE UN ALCOHOL GENÉRICO SOBRE UNA SUPERFICIE METÁLICA.....	II-11
ESQUEMA II.7: RUTA MULTIPASOS DE LA OBTENCIÓN DE 1,5-PENTANODIOL A PARTIR DE THFOH.	II-14
ESQUEMA II.8: MECANISMO DE HIDROGENÓLISIS DE GLY SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE IR-RE.....	II-17
ESQUEMA II.9: C-O HIDROGENÓLISIS DE ERY A BUOHS.....	II-19

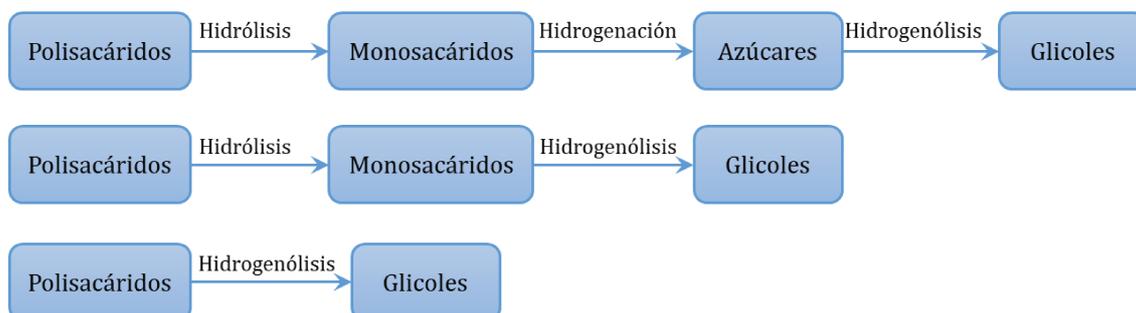
ÍNDICE DE TABLAS

TABLA II.1: RESUMEN DE ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS EN C-O HIDROGENÓLISIS DE GLY Y THFOH.	II-18
TABLA II.2: RESUMEN DE ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS DE ERY.	II-22
TABLA II.3: RESUMEN DE ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE REACCIONES DE HIDROGENÓLISIS DE 14AE.....	II-22

II.1. TRANSFORMACIÓN DE AZÚCARES EN POLIOLES

La transformación de polisacáridos como celulosa y hemicelulosa en glicoles comprende su despolimerización en los monosacáridos correspondientes, seguida de una hidrogenólisis que permita la escisión de enlaces carbono-carbono (C-C) y carbono-oxígeno (C-O).

La transformación de polisacáridos en glicoles se puede llevar a cabo mediante hidrólisis e hidrogenólisis en conjunto o separado (*Esq. II.1*). Incluso es posible una ruptura adicional en una secuencia de proceso que implica la hidrólisis de polisacáridos en monosacáridos y su hidrogenación en los correspondientes alcoholes de azúcar seguida de hidrogenólisis a glicoles. Estas estrategias secuenciales tienen la principal ventaja de que las condiciones de reacción y los catalizadores de los pasos individuales se pueden adaptar para permitir una alta selectividad.



Esquema II.1: Procesos de transformación de polisacáridos en glicoles en etapas.

Cuando el proceso se lleva a cabo en una sola etapa se denominan “one-pot”, y se transforma el polisacárido directamente en glicoles. Estos procesos “one-pot” son atractivos debido a la simplicidad y los costos de inversión significativamente más bajos. Sin embargo, las ventajas se oponen a la necesidad de catalizadores altamente selectivos y un control preciso de todos los parámetros del proceso.

En general, la mayoría de los estudios sobre hidrogenación o hidrogenólisis de celulosa o polisacáridos, consideran un proceso secuencial, donde se produce la primera hidrólisis de polisacáridos a monosacáridos, seguida de hidrogenación o hidrogenólisis de estos monosacáridos a azúcares y glicoles, respectivamente. Sin

embargo, recientemente, se ha comprobado la posibilidad de una vía directa mediante una hidrogenación o incluso una hidrogenólisis de un extremo de la cadena de polisacáridos para la formación de glicoles sin necesidad de una despolimerización previa en monosacáridos. En particular, se investigó la formación de sorbitol a partir de celobiosa (dímero de glucosa) como sustrato modelo para la celulosa^[1] en presencia de un catalizador ácido y un catalizador metálico. Se comprobó que la celobiosa se hidrogena a celobitol (3-β-D-glucopiranosil-D-glucitol), principal intermediario de reacción^[2,3], cuya hidrólisis ocurre con mayor facilidad en comparación con la celobiosa.

Los azúcares derivados de biomasa como glucosa y xilosa pueden ser transformados también en distintos compuestos como sorbitol, xilitol, eritritol, glicerol y etilenglicol a través de diversas reacciones. En particular, en la presente tesis es de interés la producción selectiva de butanodiolos mediante las rupturas de enlaces C-O de polioles como eritritol y treitol.

II.2. OBTENCIÓN DE BUTANODIOLES MEDIANTE RUPTURA DE ENLACES C-O DE TETRITOLES

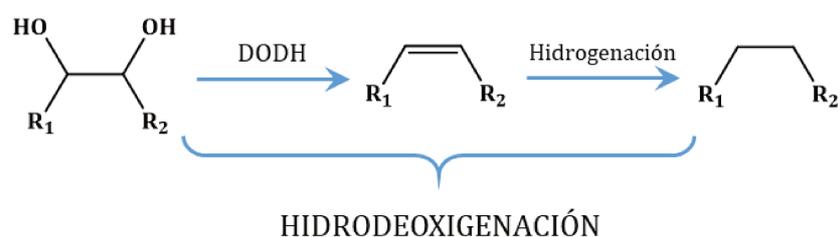
Los tetrیتoles son polioles que presentan cuatro grupos hidroxilos como sustituyentes en una cadena lineal de cuatro átomos de carbono, mientras que los butanodiolos tienen la misma estructura lineal de carbonos, pero con solo dos grupos OH. Como se mencionó en la *Sección 1.5*, la propuesta de este trabajo es llevar a cabo la transformación de los tetrیتoles en butanodiolos, para lo cual será necesaria la ruptura selectiva de dos enlaces C-O (pérdida de dos grupos OH), evitando reacciones paralelas (por ejemplo, escisiones C-C, deshidrataciones) y en serie (excesiva pérdida de grupos OH) indeseables.

La ruptura de enlaces C-O puede ocurrir mediante hidrogenólisis, deoxodeshidrataciones (DODH) e hidroxideoxigenaciones (HDO) según las características del reactivo y la naturaleza del catalizador empleado.

A continuación, se analiza la bibliografía relacionada con estas reacciones partiendo de ERY.

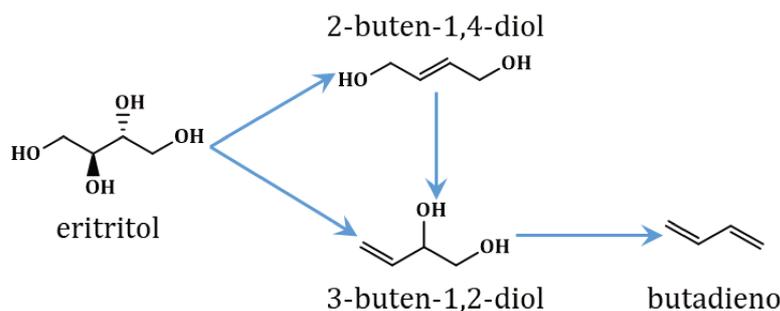
II.2.1. Reacción de Deoxodeshidratación e Hidrodeoxigenación

La transformación de eritritol en compuestos con menor contenido de oxígeno y de mayor valor agregado puede ocurrir mediante reacciones de deoxodeshidratación e hidrodeoxigenación, donde la pérdida de dos grupos hidroxilos (OH) del poliol de partida ocurre en simultáneo (*Esq. II.2*). Algunos trabajos informan reacciones de DODH utilizando catálisis heterogénea y posterior hidrogenación de la insaturación en los productos formados durante la reacción de DODH^[4]. Cuando ocurren estas dos reacciones en serie se habla de reacciones de hidrodeoxigenación (HDO) (*Esq. II.2*).



Esquema II.2: Esquema de la reacción HDO involucrando DODH + hidrogenación.

El estudio de estas reacciones donde se eliminan dos grupos OH vecinos comenzó empleando catálisis homogénea y en particular complejos de Re. En sus estudios relacionados en el tema, *Cook et al.*^[5] llevan a cabo la transformación de ERY con un complejo de $(C_5Me_5)ReO_3$, y se obtienen los dioles correspondientes pero con una insaturación, ya que en la atmósfera inerte (sin hidrógeno) empleada durante la reacción, no es posible la hidrogenación del doble enlace, que daría lugar a la formación de los butanodioles. A temperaturas moderadas ($135^\circ C$) y con altos tiempos de reacción se obtienen los productos insaturados con coordinación 1,4- y 1,2- de los sustituyentes hidroxilos, mientras que no se observa la presencia de los isómeros 1,3- y 2,3-. Además, se observa en mayor cantidad el 3-buten-1,2-diol, debido a que el isómero 2-buten-1,4-diol es isomerizado rápidamente al primero. El 3-buten-1,2-diol puede reaccionar formando butadieno (BD) como producto mayoritario (*Esq. II.3*).



Esquema II.3: DODH de eritritol a butanodiolos y posterior formación de butadieno.

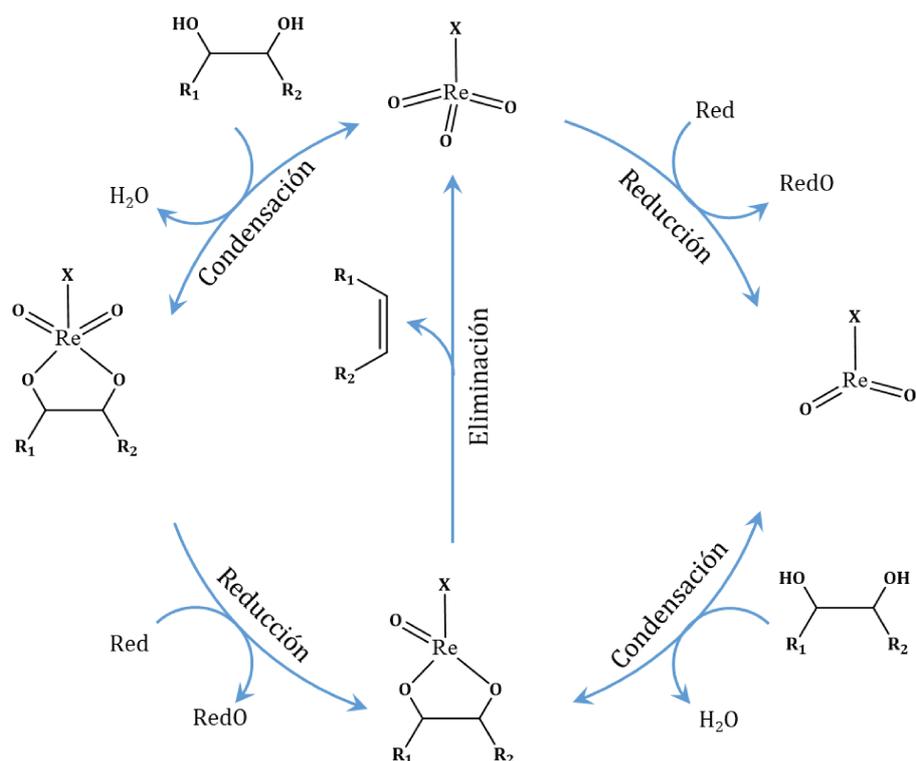
Ahmad et al. estudiaron la deoxodeshidratación (DODH) de glicoles, como 1,2-octanodiol, 1,2-decanodiol y eritritol, con sulfitos y utilizando catalizadores de renio (sales de metil trioxo renio o ReO_4^-), obteniéndose diferentes olefinas^[6]. La presencia de sulfitos, ayuda a la transferencia de e^- durante la reducción/oxidación del par $\text{Re}^{\text{VII}}/\text{Re}^{\text{V}}$, que es una especie activa y también actúa como reductor en etapas intermedias de la reacción. Los mejores resultados con eritritol como sustrato fueron utilizando Na_2SO_3 y $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ReO}_4$ en benceno a 150°C durante 100 h, logrando una conversión del 44% y la formación de butadieno, 2,5-dihidrofurano y 2-buten-1,4-diol. A diferencia del trabajo anterior, no se observa la presencia de 3-buten-1,2-diol lo que los autores adjudican a su rápida transformación en butadieno. Además, confirman la presencia de productos de deshidratación como el 2,5-dihidrofurano promovido por la acidez del medio de reacción.

El mecanismo de reacción de las deoxodeshidrataciones sobre catalizadores oxorénicos fue estudiada por *Dethlefsen y Fristup*, quienes concluyen que ocurre en tres etapas (*Esq. II.4*)^[7]:

a) la condensación de un diol con un complejo oxorénico (estado de oxidación +V o +VII);

b) la eliminación de un alqueno a partir del diolato de renio (+V) con la formación de un complejo oxorénico (+VII) (oxidación);

y, c) la reducción del Re desde un estado +VII a +V.



Esquema II.4: Mecanismo de DODH de dioles vecinos en catalizadores de Re mediante oxidación de un agente reductor (Red → RedO).

Abu-Omar et al. propusieron inicialmente que la reducción se produjo antes de la condensación (favoreciendo así el lado derecho del *Esq. II.4*)^[8], pero un estudio DFT posterior de la reacción de *Liu et al.* reveló que la energía para la reducción de XReO₃ a XReO₂ con el agente Red (H₂) fue significativamente mayor que para la reducción del diolato de renio (VII) al diolato de renio (V) correspondiente (182 vs 128 kJ mol⁻¹), por lo que se concluyó que el lado izquierdo del *Esq. II.4* está más favorecido^[9].

Por otra parte, se ha informado que catalizadores de molibdeno ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)^[10], más estable en comparación con los complejos de Re, también catalizan eficientemente las reacciones de DODH de dioles alifáticos y de glicerol.

En catálisis homogénea los catalizadores oxorénicos muestran ser activos en reacciones de deoxodeshidratación de polioles con dos grupos OH adyacentes para la obtención de compuestos con un menor número de átomos de oxígeno que el compuesto de partida. Para esto, es necesario que el Re se encuentre parcialmente

reducido para la eliminación del alqueno y pérdida de los oxígenos vecinos del sustrato, es así que se han empleado alcoholes que favorezcan esta reducción del Re durante la reacción^[11].

El primer trabajo en DODH con catalizadores sólidos basados en Re se informó en 2013, empleando un catalizador soportado en carbón (4%wt de Re)^[12] para la reacción de DODH de 1-fenil-1,2-etanodiol y 1,2-tetradecanodiol. El rendimiento obtenido a tetradeceno (producto DODH) a partir de 1,2-tetradecenodiol fue del 52% con alcohol bencílico como agente reductor y benceno como solvente después de 48h a 175°C.

Palkovits et al.^[13] investigaron otros soportes como TiO₂, ZrO₂ y SiO₂ en la DODH de 1,2-hexanodiol con 3-octanol como agente reductor. El catalizador que mostró menor actividad fue Re/ZrO₂, mientras que Re/TiO₂ y Re/SiO₂ alcanzaron conversiones mayores al 40%. La reusabilidad fue comprobada realizando ensayos consecutivos, mientras el catalizador soportado en sílice perdió actividad en cada uso, el soportado en titania mantuvo la misma actividad durante 7 ciclos. El rendimiento a hexeno fue del 46% en cada ciclo. La caída en la actividad de Re/SiO₂ se debe a una mayor pérdida de Re por lixiviación (“*leaching*”) que en Re/TiO₂. Se determinó la presencia de Re(VII) lixiviado mediante filtración en caliente de la mezcla final de reacción, y sometiendo el filtrado a las condiciones de reacción, siendo mayor la cantidad de Re en solución al emplear el soporte SiO₂. Otros autores analizaron también el efecto del soporte en la DODH del ácido glucárico (o sacárico) en catalizadores Re/soporte e informaron una mejor actividad (93% conversión) con Re/ZrO₂ que con Re/TiO₂ (77% conversión) a 120°C y con n-butanol como agente reductor^[14].

Abu-Omar et al. estudiaron la DODH de glicerol empleando nanopartículas sin soportar de ReO_x^[15]. Las condiciones de reacción empleadas fueron 170°C y 3-octanol como reductor, obteniendo un rendimiento al alcohol alílico del 76% para una conversión de glicerol del 89% (10h). Empleando iguales condiciones en la DODH de eritritol se obtuvo un rendimiento del 18% a butadieno cuando la conversión de eritritol era del 72% (3h) y 34% de rendimiento para conversión completa (10h). Mediante EXAFS y XPS se demostró que la elevada actividad de este catalizador se debe al par redox Re^{+VII}/Re^{+V}.

También se ha estudiado el empleo en reacciones de DODH de catalizadores bimetalicos de Pt y Re preparados mediante la reducción de cristales de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{ReCl}_6]$ en atmósferas combinadas de N_2/H_2 (95% N_2 y 5% H_2) a temperaturas entre 150°C y 350°C ^[16]. Dependiendo de las condiciones de reducción se obtienen diferentes composiciones y estados de oxidación de los metales. Al reducir a 200°C se obtuvo el mejor rendimiento a alcohol alílico (47%) en la DODH de glicerol, siendo el catalizador 60% Pt (77% Pt^0 y 23% Pt^{II}) y 40% Re (80% Re^{VII} y 20% Re^{II}). Al comparar los distintos catalizadores, se concluyó que la actividad catalítica depende de que la concentración de Re sea elevada y que el mismo se encuentre parcialmente oxidado.

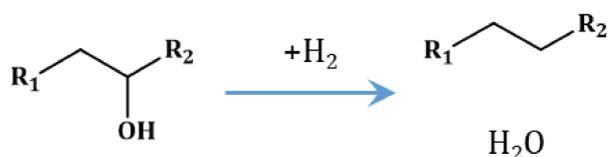
En estudios más recientes se ha informado, junto al empleo de H_2 como reductor, el agregado de co-catalizadores que mejoran la fuerza reductora del H_2 en la obtención de olefinas insaturadas a partir de dioles^[17,18]. En ese sentido, se estudió el agregado de Ru, Rh, Pd, Pt, Ag y Au como co-catalizadores en la DODH de glicerol con Re/CeO_2 . El catalizador bimetalico de $\text{Re-Au}/\text{CeO}_2$ permitió obtener una selectividad del 91% al producto de DODH (alcohol alílico) a 140°C y 99% conversión (52h de reacción). Se observó que el mecanismo de reacción involucra al par redox $\text{Re}^{\text{VI}}/\text{Re}^{\text{IV}}$, diferente a lo observado por Abu-Omar^[15]. La presencia del Au favorece la activación del H_2 molecular que es el responsable de transferir los electrones en la reducción $\text{Re}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Re}^{\text{IV}}$. El uso de otros metales condujo a la obtención de propanol (más del 70% de selectividad) que resulta de la hidrogenación del producto de DODH: alcohol alílico + $\text{H}_2 \rightarrow$ propanol (reacción global HDO). Se ha encontrado que el agregado de metales como paladio (Pd) o platino (Pt), que son buenos en hidrogenaciones^[19-21], a catalizadores comúnmente empleados en DODH resultan muy activos en la HDO, es decir que se produce la hidrogenación del doble enlace del alcohol insaturado. Dentro de los catalizadores bimetalicos estudiados se encuentran los de Re/CeO_2 modificados con Pd. El catalizador $\text{ReO}_x\text{-Pd}/\text{CeO}_2$ (2%wt Re y $\text{Re}/\text{Pd}=0,25$) usado por Ota *et al.*^[22] muestra una excelente estabilidad, sin perder actividad (42% conversión de 1,4-anhidroeritritol) ni selectividad (100% a tetrahidrofurano) en cada uso (3 ciclos). Los autores postularon que las especies activas en la HDO con el catalizador

Re-Pd/CeO₂ son especies monoméricas (partículas aisladas) de Re^{+IV}/Re^{+VI} estables sobre el soporte CeO₂.

Por lo tanto, para favorecer la pérdida en simultáneo de dos grupos OH vecinales mediante DODH o HDO es necesaria la existencia de un par redox de Re (Re^{+V}/Re^{+VII} o Re^{+IV}/Re^{+VI}), promovido por un agente reductor (H₂ o alcohol).

II.2.2. Reacción de C-O Hidrogenólisis

Las reacciones de hidrogenólisis se llevan a cabo mediante la adición de hidrógeno que provoca la ruptura de enlaces C-C o C-O. En el caso de la transformación de tetritoles en butanodiolos se necesita la ruptura de enlaces entre carbono y oxígeno. Al producirse una C-O hidrogenólisis se libera una molécula de agua como se observa en el *Esq. II.5*:



Esquema II.5: Reacción de C-O hidrogenólisis de un alcohol genérico.

En la actualidad existen una gran cantidad de investigaciones que estudian las hidrogenólisis de distintas moléculas. Las hidrogenólisis permiten eliminar un grupo funcional de un sustrato sin agregar otro (solo átomos de hidrógeno).

Los antecedentes en reacciones de hidrogenólisis de polioles muestran el empleo de metales como Ir, Rh, Pt, Ru, Pd, Ni y Cu (soportados o en solución) y óxidos de Re, Mo o W que catalizan eficientemente estas reacciones, donde el metal hidrogenolítico disocia el hidrógeno y el promotor óxido facilita la adsorción del sustrato a través de un grupo OH en la molécula^[23]. A pesar de que el Ni y el Cu (metales no nobles) son menos costosos que Ir, Rh o Ru (nobles), en los primeros se requiere un mayor contenido de estos para favorecer las rupturas de enlaces C-O o C-C, y alcanzar niveles de actividad comparables a los obtenidos con metales nobles soportados^[24].

Si se desea conservar la cadena carbonada es necesario evitar reacciones de C-C hidrogenólisis donde ocurren las rupturas de enlaces C-C como reacciones paralelas a la ruta deseada. Además, si los productos finales deseados contienen oxígeno en su molécula, como es el caso de los butanodiolos, se debe evitar una sobre-hidrogenólisis, es decir excesivas escisiones de enlaces C-O que forman productos no deseados.

En la siguiente sección se describirán los antecedentes bibliográficos relacionados con la C-O hidrogenólisis, debido a que son las reacciones estudiadas en esta tesis. Como fue mencionado, las DODH y las HDO limitan la formación solo a los isómeros 1,2-butanodiol (12BDO) y 1,4-butanodiol (14BDO) por la pérdida de grupos OH vecinos solamente. Los cuatro isómeros presentan una gran cantidad de usos a nivel mundial, y obtener una ruta selectiva de producción de los BDOs resulta muy atractiva.

II.3. ANTECEDENTES EN C-O HIDROGENÓLISIS

La reacción de C-O hidrogenólisis se lleva a cabo usualmente sobre catalizadores bimetálicos (*Sección II.2.3*), donde un metal es capaz de disociar el hidrógeno para que ocurra el ataque hidrogenolítico, y el otro metal que actúa como promotor oxofílico, facilitando la adsorción sobre el metal oxofílico a través de un grupo OH de la molécula de reactivo^[25,26].

El estudio de los antecedentes en C-O hidrogenólisis se divide en dos subsecciones. En primer lugar, se estudian los catalizadores de metales nobles en la hidrogenólisis de polioles (*Sección II.3.1*), y luego se hará foco en los antecedentes de la hidrogenólisis de eritritol (*Sección II.3.2*).

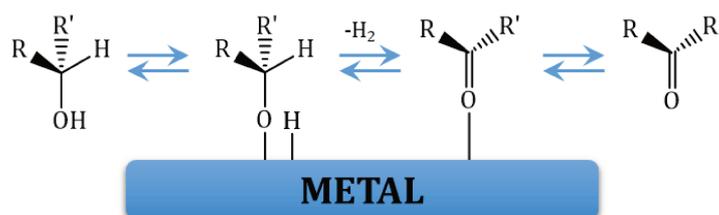
II.3.1. Hidrogenólisis de polioles sobre catalizadores de metales nobles

La mayoría de los catalizadores empleados en reacciones hidrogenolíticas incluyen metales nobles soportados tales como Rh, Ir, Ru y Pt, y en menor medida catalizadores de metales no nobles como Ni y Cu.

La formación selectiva de productos de hidrogenólisis es altamente desafiante debido al gran número de vías de reacción posibles que pueden ocurrir en simultáneo bajo las condiciones de reacción que típicamente se emplean (temperaturas y presiones altas de H₂ en presencia de agua). Además, en las reacciones de escisión de enlaces C-C o C-O, generalmente se emplean co-catalizadores, ácidos o básicos, que afectan la selectividad de las rutas de reacción, como es el caso del Ca(OH)₂ que se agrega en la hidrogenólisis de xilitol con catalizadores Ru/C para favorecer ruta de retro-aldolización^[27,28].

Es importante comprender que los polioles son compuestos relativamente estables que pueden trabajar a temperaturas elevadas (200-250°C) en soluciones acuosas sin que se produzca reacción en ausencia de catalizador (reacciones de degradación). Se sabe que la adición de ácidos conduce a ciclaciones del poliol de partida vía deshidratación, como se observa para anhidroxilitol e isosorbida cuando el sustrato es xilitol y sorbitol respectivamente^[29,30]. Así, en ausencia de metal, aunque exista H₂ en el medio, no se producen reacciones de escisión C-C o C-O.

Los catalizadores mayormente empleados en las reacciones de hidrogenólisis son metales nobles, los cuales también se emplean en hidrogenaciones por su capacidad para disociar el H₂ ^[31,32]. Las hidrogenólisis se realizan en atmósferas de H₂ a presiones altas para lograr elevadas concentraciones del mismo sobre la superficie del catalizador donde se produce el ataque hidrogenolítico. Es de esperar que existiendo una gran cantidad de H₂ disponible el equilibrio se desplace hacia los productos hidrogenados. Sin embargo, debido al fenómeno denominado “micro-reversibilidad”, el catalizador metálico permite la formación de cantidades menores de azúcares de aldosas y cetosas, mediante reacciones de deshidrogenación^[24]. Por tanto, estos catalizadores también favorecen las isomerizaciones de polioles bajo condiciones de hidrogenólisis como se observa en la hidrogenólisis de xilitol con catalizadores monometálicos de Ru/C^[33,34].



Esquema II.6: Representación simplificada del mecanismo de deshidrogenación de un alcohol genérico sobre una superficie metálica.

El Esq. II.6 muestra que la deshidrogenación se realiza por adsorción inicial del alcohol para producir un alcóxido unido a la superficie. La activación subsiguiente del enlace C-H da como resultado la formación de un carbonilo unido a la superficie que, dependiendo del metal y la temperatura, se desorbe. Dependiendo la posición del OH adsorbido se formará una aldosa (OH terminal) o cetosa (OH interno).

Los metales nobles son interesantes candidatos para la hidrogenólisis de azúcares y polioles. Una gran cantidad de trabajos han sido publicados sobre la hidrogenólisis de glicerol (GLY) empleando estos catalizadores. El GLY ha sido ampliamente estudiado por ser una molécula relativamente simple que presenta solo dos tipos de enlaces C-O: dos son enlaces terminales y uno es secundario. Además, es un compuesto que se obtiene como subproducto de la producción de biodiesel en grandes cantidades, y que puede ser valorizado. La pérdida de un OH terminal en la molécula de GLY conduce a la formación del 1,2-propanodiol (12PDO) que es el producto más común obtenido en la hidrogenólisis de los dos isómeros posibles. La formación del 1,3-propanodiol se da por la pérdida del OH secundario (13PDO).

Furikado et al.^[35] evaluaron la actividad de varios metales nobles soportados en la hidrogenólisis de GLY (Rh, Ru, Pt y Pd sobre C, SiO₂ and Al₂O₃) a bajas temperaturas (120°C). Bajo estas condiciones suaves de reacción los catalizadores de Pd y Pt no mostraron actividad, mientras que los catalizadores de Ru/C y Rh/SiO₂ presentan los mejores resultados (7% conversión). Al aumentar la temperatura de reacción desde 120°C a 160°C, la conversión aumentó hasta 30%, aunque sobre Rh/SiO₂ también aumentaron los productos de C-C hidrogenólisis^[36].

Dasari et al.^[37] compararon la actividad de varios catalizadores comerciales, comúnmente empleados en hidrogenaciones, para la hidrogenólisis de soluciones acuosas de GLY a mayores temperaturas (200°C)^[37]. El catalizador de Pd/C fue el único que muestra baja actividad, mientras que sobre Ru/C se alcanza solo 18% de rendimiento a 12PDO (40% selectividad) y el Pt/C muestra la mayor selectividad a 12PDO (83%) con un rendimiento del 29%, y también se comparó el uso de un catalizador basado en metal no noble $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ que muestra mayor actividad y selectividad que el Pt/C alcanzando un rendimiento del 47% 12PDO^[37].

El estudio de la hidrogenólisis de GLY con catalizadores monometálicos ha demostrado que existen dos rutas de reacción que conducen a la obtención del 12PDO a partir del glicerol: *i)* deshidratación a acetol y posterior hidrogenación a 12PDO; *ii)* deshidrogenación a gliceraldehido, el cual sufre una reacción de deshidratación a 2-hidroxiacroleína, y finalmente es hidrogenada a 12PDO. Varias observaciones pueden hacerse en este punto:

- ❖ la hidrogenólisis del GLY sobre catalizadores monometálicos ocurre en varias etapas,
- ❖ el producto principal es el 12PDO, no siendo favorecida la obtención del 1,3-propanodiol (13PDO),
- ❖ en ambas rutas es crucial el rol de metal para la hidrogenación del doble enlace C=O.

A partir de esos estudios iniciales y de manera de obtener selectivamente el 13PDO a partir del GLY, el cual es un compuesto más valorado que el 12PDO, se estudiaron nuevos catalizadores que promuevan selectivamente la formación de 13PDO.

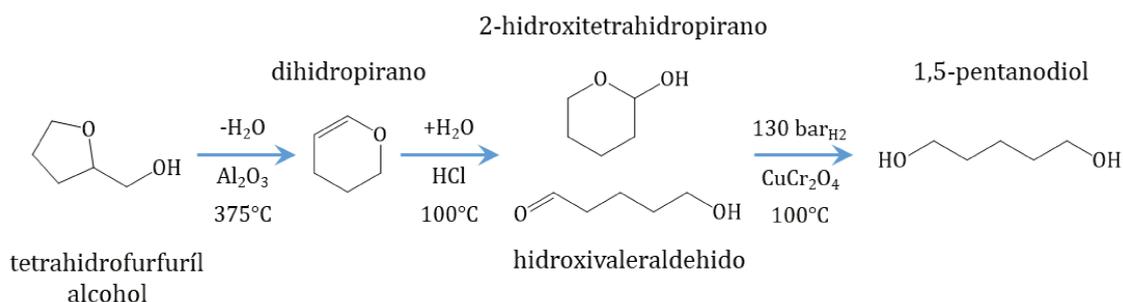
Pinel et al.^[38] informaron que usando H_2WO_4 como aditivo durante la hidrogenólisis de GLY con un catalizador de Rh/C se incrementa la conversión y la selectividad a 13PDO ($S_{13PDO}/S_{12PDO}=2$) en la hidrogenólisis a 80 bar H_2 y 180°C. Se obtuvo una conversión de 32%, que es 4 veces mayor a la obtenida con Rh/C y sin el agregado de ácido H_2WO_4 . El agregado de este promotor en solución no solo aumentó la actividad, sino que también aumentó la selectividad hacia los productos de C-O hidrogenólisis.

También se han estudiado catalizadores monometálicos de Ru en la hidrogenólisis de otros polioles como xilitol^[39]. El producto principal durante la hidrogenólisis a 210°C y 60bar_{H2} fue el etilenglicol (EG - selectividad del 50%), que proviene de las rupturas de enlaces C-C. Además, como productos secundarios se obtuvieron etano y 1,2-propanodiol (12PDO), que resultan de las escisiones C-O de EG y GLY respectivamente, formados de la primera ruptura C-C de xilitol. Pequeñas cantidades de propano debido a la sobre-hidrogenólisis se observaron en fase gas. El catalizador de Ru/C fue envenenado con S (azufre) para aumentar la selectividad a 12PDO, que en iguales condiciones de reacción, fue de 79%. Este aumento en la selectividad a 12PDO se debe a que se forman especies hidroxiladas en la superficie del Ru envenenado con S, por la transferencia de electrones entre el Ru y el S, que promueven reacciones de retro-aldolización, retro-Michael y deshidroxilación.

Estos catalizadores fueron activos empleando altas temperaturas de reacción, por lo que, se estudió el agregado de distintos promotores oxofílicos y condiciones de reacción más suaves ($T < 140^\circ\text{C}$)^[40] para la hidrogenólisis de polioles. En este sentido el agregado de óxidos metálicos como: Mo, Mn, V, Re y W al catalizador más activo ha sido investigado en la hidrogenólisis de GLY: Rh/SiO₂. Dentro de este grupo, el Re ha sido el promotor más efectivo, seguido por Mo y W. Además, se encontró que la cantidad de promotor agregado influye fuertemente en la actividad del catalizador. En comparación el catalizador Rh-ReO_x/SiO₂ (Re/Rh=0,5) mostró una conversión de GLY 20 veces mayor a la alcanzada con Rh/SiO₂ (120°C y 80bar_{H2}) 79% conversión de GLY y 11% rendimiento a 13PDO. La relación óptima encontrada para Mo y W fue de Mo/Rh=0,06 y W/Rh=0,13, siendo estos valores inferiores al encontrado con Re/Rh, que es 0,50. Esta variación en la relación molar óptima entre el metal hidrogenolítico (Rh) y el promotor oxofílico (Re, Mo y W) se debe a la distribución espacial de los átomos. Mediante quimisorción de CO sobre los catalizadores Rh-MoO_x/SiO₂ y Rh-ReO_x/SiO₂ los autores concluyeron que la estructura de MoO_x y ReO_x en la superficie del metal Rh es diferente. Además, utilizando EXAFS pudieron determinar que en el caso de Rh-MoO_x/SiO₂ los átomos de Rh superficiales han sido modificados con MoO_x monoméricos, mientras que el

Re genera clusters ReO_x . Por tanto, se necesita mayor cantidad de Re agregado para lograr la misma cantidad de átomos de Re en contacto con átomos de Rh^[41].

Además, se ha estudiado la hidrogenólisis de otros compuestos como el tetrahidrofurfuril alcohol (THFOH) con catalizadores bimetálicos como Rh- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ debido a que ha sido activo y selectivo en la hidrogenólisis de GLY. La hidrogenólisis del THFOH puede conducir a la formación de dos isómeros: 1,2-pentanodiol (12PeDO) y 1,5-pentanodiol (15PeDO), siendo el isómero 1,2 el principal^[42]. Por otra parte, el isómero 15PeDO es más atractivo por su mayor valor agregado y que actualmente se obtiene mediante una ruta que involucra varios pasos de deshidrataciones e hidrogenaciones como se muestra en el *Esq. II.7*^[43], y por ello se centra los estudios en encontrar una vía más eficiente a este isómero.



Esquema II.7: Ruta multietapas de la obtención de 1,5-pentanodiol a partir de THFOH.

Los catalizadores de Rh soportados en SiO_2 y carbón, modificados con Re, Mo y W mostraron elevada actividad y selectividad durante la hidrogenólisis de THFOH^[44,45], mientras que los catalizadores comerciales empleados en hidrogenaciones como Ru/C y Ni Raney fueron menos activos. El catalizador de Rh- $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$ que fue activo y selectivo en la hidrogenólisis de GLY a 13PDO, mostró un rendimiento a 1,5-pentanodiol del 86% para una conversión de tetrahidrofurfuril alcohol del 96% a 36 horas de reacción (100°C y $80 \text{ bar}_{\text{H}_2}$)^[46]. En iguales condiciones, el catalizador Rh- ReO_x/C alcanzó un mejor rendimiento (94%) a menor tiempo (24 horas) a conversión completa del reactivo^[45].

Los catalizadores bimetálicos con un metal como el Rh y un promotor oxofílico han resultado ser activos y selectivos durante la hidrogenólisis de GLY y THFOH,

por lo que *Ma et. al.* [47] propusieron estudiar catalizadores basados en Ru. El agregado de Re al catalizador Ru/SiO₂ aumentó fuertemente la actividad en la reacción con GLY, pero a diferencia de lo observado con Rh-ReO_x/SiO₂, se promovieron reacciones de rupturas C-C y no la obtención de 13PDO. La conversión fue del 10% para Ru/SiO₂ y del 28% para Ru-ReO_x/SiO₂ empleando 80bar_{H2} a 120°C y 12h de reacción. Por el contrario, el agregado de Re como co-catalizador Re₂(CO)₁₂ a catalizadores de Ru/Al₂O₃, Ru/C y Ru/ZrO₂ en la hidrogenólisis de GLY en el rango de 120°C a 180°C aumentó la actividad (53%) y la selectividad a PDOs (57%), disminuyendo la selectividad a productos de degradación obtenidos por rupturas de enlaces C-C, como etilenglicol (7%) y metano (0,4%). El mejor desempeño catalítico de catalizadores basados en Ru se ha obtenido con Ru-ReO_x/ZrO₂ preparado por co-impregnación con Ru₃(CO)₁₂ y Re₂(CO)₁₀ como precursores, alcanzando una selectividad a PDOs del 47% a una conversión del 57%^[48]. La caracterización de los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Ru revelan que el agregado de Re ayuda a la dispersión de las especies metálicas de Ru.

También se ha informado el uso de catalizadores bimetalicos de Ir y Pt, que en primera instancia no fueron activos en la hidrogenólisis de GLY al soportarlos en silice (Ir/SiO₂ y Pt/SiO₂) a 120°C y 80bar_{H2}. Al agregar el promotor (ReO_x) se observó un aumento en la actividad. En el caso del catalizador de Ir-ReO_x/SiO₂ la conversión alcanzada fue igual a la obtenida con Ru-ReO_x/SiO₂ (28% conversión de GLY a 120°C, 80bar_{H2} y 12 horas), mientras que con Pt-ReO_x/SiO₂ fue sólo del 6%^[49]. Además, sobre Ir-ReO_x/SiO₂ se obtuvo la mayor selectividad informada a 13PDO (63%). En efecto, el catalizador de Ir-ReO_x/SiO₂ fue el que mostró los mejores resultados en la hidrogenólisis de GLY a 13PDO de todos los catalizadores empleados por *Nakagawa et al.* (81% de conversión y 38% selectividad a 13PDO)^[50].

Como hemos mencionado, durante las hidrogenólisis la selectividad a productos puede ser modificada según la acidez o basicidad del medio de reacción. Se sabe que el agregado de bases en reacciones de hidrogenólisis de polioles conduce la reacción por la ruta retro-aldol, por lo tanto, se evaluó el efecto del agregado de un co-catalizador ácido o base durante la hidrogenólisis de GLY con el

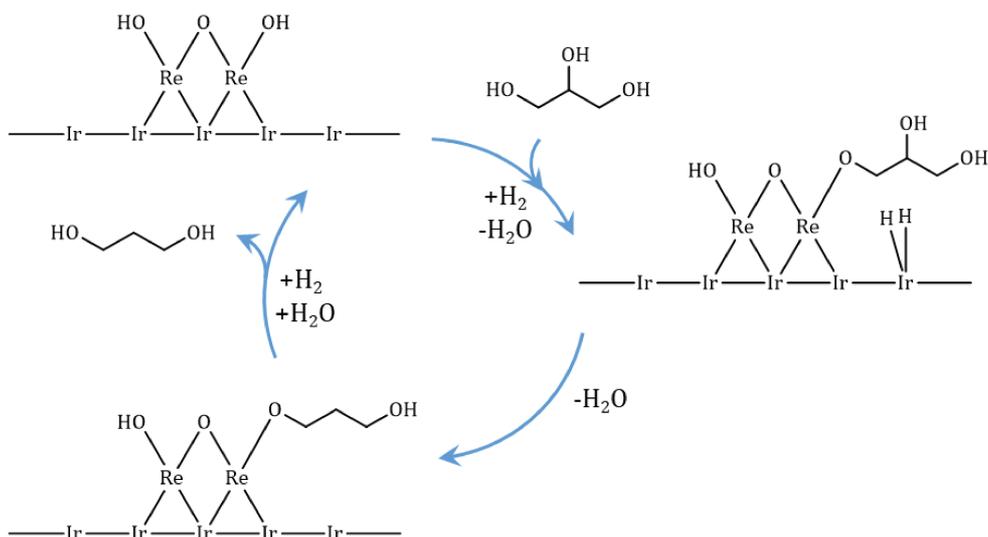
catalizador Ir-Re/SiO₂^[51]. La adición de óxidos básicos como MgO provocó una disminución importante en la actividad, siendo la conversión del 3% luego de 24 horas, cuando la conversión sin el agregado era del 34% en iguales condiciones^[52]. Distintos sólidos ácidos se adicionaron al catalizador Ir-ReO_x/SiO₂ para determinar el efecto sobre la actividad y selectividad a productos de escisión C-O. Cuando se agregó H₂SO₄, SiO₂-Al₂O₃, zeolitas (H-Beta y H-Mordenita) y Amberlyst-70 la actividad aumentó significativamente, alcanzándose en todos los casos una conversión superior al 50%. La conversión con el sistema Ir-ReO_x/SiO₂ + SiO₂-Al₂O₃ fue del 54% y mayor al valor de 34% sin el co-catalizador; incluso aumentó a 56% cuando la cantidad de sílice-alúmina se aumentó 3 veces (de 50mg a 150mg). Con Amberlyst-70 y H₂SO₄ se observaron resultados similares, sin embargo, si se utiliza un catalizador bimetalico de Ir-ReO_x sobre SiO₂-Al₂O₃, a diferencia de lo observado en la mezcla física de Ir-ReO_x/SiO₂ con SiO₂-Al₂O₃, la actividad del catalizador bifuncional Ir-ReO_x/SiO₂-Al₂O₃ fue claramente menor (31% de conversión en 24 horas). Los autores atribuyen este resultado a la mayor interacción de las especies de Re con SiO₂-Al₂O₃ que con SiO₂, impidiendo la formación de las especies activas de Re. Se concluye que el papel del ácido sulfúrico es el de estabilizar el sitio de adsorción (Re-O⁻ + H⁺ → Re-OH) mejorando la interacción entre el glicerol y el catalizador Ir-ReO_x/SiO₂.

En los últimos trabajos publicados de la obtención selectiva de 13PDO empleando catalizadores bimetalicos se ha estudiado la actividad del par bimetalico Ir-ReO_x pero soportado sobre un óxido más estable que la SiO₂ como el TiO₂, más precisamente la fase rutilo^[53]. Según los autores, debido a que el IrO₂ y la TiO₂ comparten la misma fase rutilo, se mejora la dispersión del Ir en el soporte durante la preparación del catalizador. La productividad máxima obtenida a 13PDO con este catalizador Ir-ReO_x/TiO₂ con 4%P/P de Ir fue aproximadamente 2,5 veces mayor que la reportada con el catalizador bimetalico soportado en SiO₂. Además, se obtuvo un rendimiento comparable (≈36%) a menor tiempo (12h con TiO₂ y 36h con SiO₂) para una conversión del 69% en iguales condiciones de reacción (120°C y 80bar_{H2}).

Durante la búsqueda de un catalizador bimetalico promisorio para la hidrogenólisis de glicerol, que combine un metal hidrogenolítico con un promotor

oxofílico, recientemente, se han desarrollado catalizadores de Pt-WO_x soportados en bohemita, ZrO₂ y SBA-15 que son selectivos a 13PDO. Además, fueron más activos que los catalizadores Ir-ReO_x/SiO₂, pero requieren temperaturas superiores (180°C) y presiones de 80bar_{H2}^[54,55], mientras que el catalizador de Ir opera a 120°C. El mayor rendimiento a 13PDO (69%) se obtuvo con el catalizador Pt-WO_x/AlOOH (bohemita), siendo la productividad de 2 g_{13PDO} g_{Pt}⁻¹h⁻¹ ^[56]. Por otra parte, con menor rendimiento (49% a 13PDO con una conversión del 76% de GLY) a 140°C, 80bar_{H2} y 24 horas de reacción, con un catalizador de Pt-WO_x/ZrO₂ la máxima productividad fue de 65,7 mmol_{13PDO} g_{Pt}⁻¹h⁻¹ ^[55].

Finalmente, los catalizadores bimetalicos Ir-Re soportados en SiO₂ han sido los más estudiados hasta el momento y se ha propuesto un mecanismo de reacción basados en los resultados de caracterización y actividad durante la hidrogenólisis de GLY a 13PDO. La actividad y selectividad de estos catalizadores se debe a que combinan la acción de un metal hidrogenolítico como Iridio o Rodio que disocian la molécula de H₂, con la facilidad de los óxidos de Renio para adsorber la molécula de reactivo en medio ácido mediante un grupo hidroxilo (*Esq. II.8*). De este modo, el hidrógeno disociado sobre el Ir o Rh es capaz de atacar el enlace C-O logrando la pérdida de un grupo OH en el reactivo^[50]. Para que se produzca el ataque es necesario que el metal hidrogenolítico se encuentre reducido a estado metálico, mientras que el Re para adsorber al reactivo debe encontrarse parcialmente oxidado.



Esquema II.8: Mecanismo de hidrogenólisis de GLY sobre catalizadores bimetalicos de Ir-Re.

Como se mencionó la mayoría de los trabajos relacionados con C-O hidrogenólisis han sido con GLY y THFOH como materiales de partida, por lo que en la *Tabla II.1* se resumen los trabajos más importantes en C-O hidrogenólisis empleando catalizadores monometálicos (M_1 /Soporte) y bimetálicos (M_1 - M_2 /Soporte).

Tabla II.1: Resumen de antecedentes bibliográficos en C-O hidrogenólisis de GLY y THFOH.

GLICEROL (GLY)								
Catalizador	M_1 (%wt)	M_2/M_1	T (°C)	P_{H_2} (bar)	t (h)	X_{ERY} (%)	η_{PDO}^a (%)	Ref
Ir-Re/SiO ₂	4	1,00	120	80	48	90	81	[50]
Ru/C	5	-	200	40	2	92	37	[47]
Re-Pt/CeO ₂	2	3,00	140	80	2	24	19	[17]
Ir-Re/KIT-6	4	1,00	120	80	12	63	30	[57]
Ir-ReO _x /SiO ₂ + H ₂ SO ₄	4	0,83	120	80	24	61	32	[49]
Ir-ReO _x /SiO ₂	20	0,34	120	80	24	70	32	[58]
Ir-ReO _x /TiO ₂	4	0,30	120	80	16	80	36	[53]
Pt-WO ₃ /ZrO ₂	3	3,00	130	40	24	70	34	[59]
TETRAHIDROFURFURIL ALCOHOL (THFOH)								
Catalizador	M_1 (%wt)	M_2/M_1	T (°C)	P_{H_2} (bar)	t (h)	X_{ERY} (%)	η_{PeDO}^b (%)	Ref
Ir-ReO _x /SiO ₂	4	2,00	120	68	2	10	5	[60]
Ru/Ni-Y ₂ O ₃	1	-	150	20	40	93	86	[61]
Rh-ReO _x /SiO ₂	4	0,50	120	80	24	96	77	[44]
Rh-MoO _x /SiO ₂	4	0,13	100	80	24	94	85	[44]
Ir-MoO _x /SiO ₂	4	0,13	120	60	Continuo	75	49	[62]

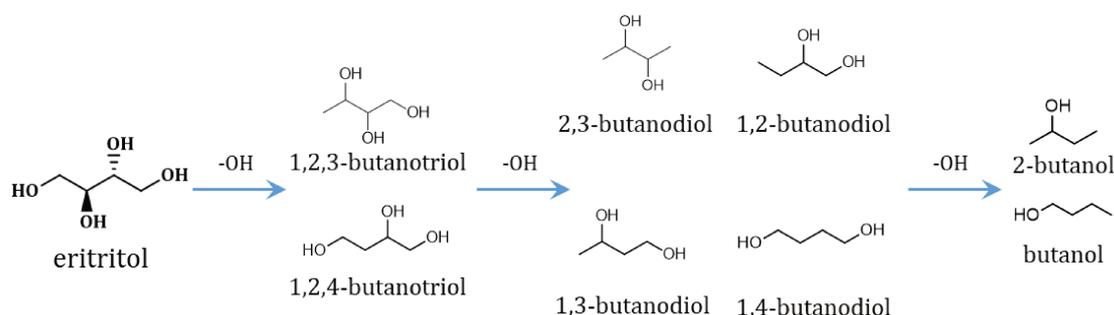
^a Rendimiento informado a isómeros 1,2- y 1,3-propanodiol (12PDO y 13PDO).

^b Rendimiento informado a isómeros 1,2- y 1,5.pentanodiol (12PeDO y 15PeDO).

II.3.2. Hidrogenólisis de eritritol

En el *Capítulo I, Sección 1.2* hemos mencionado una gran cantidad de compuestos empleados como reactivos que provienen de la biomasa y que pueden utilizarse en la obtención de compuestos valiosos desde el punto de vista económico. Entre ellos se encuentra el eritritol (ERY) que es un poliol compuesto por una cadena lineal de cuatro átomos de carbono con cuatro grupos hidroxilos sustituyentes, a partir del cual, se puede obtener una gran cantidad de compuestos, entre ellos los butanodiolos (BDOs)^[63].

La transformación de ERY en BDOs requiere las rupturas de enlaces C-O al igual que la reacción de GLY a 12PDO y 13PDO. En el caso del ERY, se requieren dos rupturas de enlaces C-O, haciendo que la obtención de altos rendimientos sea más difícil. A esto se suma que existen cuatro isómeros BDOs, en comparación con los dos isómeros PDOs que se obtienen del GLY.



Esquema II.9: C-O hidrogenólisis de ERY a BuOHs.

Amada et al. informaron por primera vez en 2012 la producción de butanodiolos partiendo de ERY mediante reacciones de hidrogenólisis^[25], basándose en los trabajos anteriores de la hidrogenólisis de GLY y THFOH. El mayor rendimiento a BDOs fue del 33% para una conversión del 74% con un catalizador de Ir-ReO_x/SiO₂ a 100°C y 80bar_{H2} en 24 horas de reacción. Se adicionó H₂SO₄ como co-catalizador ácido, indicando que el agregado de este aumentó el rendimiento del 18% obtenido sin ácido para una conversión del 61% en iguales condiciones. Los isómeros BDOs obtenidos fueron los que presentan los grupos hidroxilos en posiciones 1,3 y 1,4, concluyendo que se favorece la eliminación de

los OH secundarios. Cuando se aumentó de 80°C a 120°C se observó un ligero aumento en la formación de butanoles (BuOHs), que se forman por la pérdida de otro grupo OH a partir de los BDOs (*Esq. II.9*).

También informaron el efecto de la presión de H₂ en el rango de 20 a 80 bar sobre la conversión y selectividad de productos. La conversión de ERY aumentó de 10% con 20 bar_{H2} a 26% para 80 bar_{H2} en 4h de reacción a 100°C, mientras que la selectividad a BDOs no se modificó^[64]. Cuando se usó HZSM-5 como co-catalizador ácido^[65], el principal producto fue butano (sobre-hidrogenólisis), alcanzando un rendimiento del 36% en solo 48 horas a 120°C y 80 bar_{H2}. Durante la hidrogenólisis de ERY, se observó también la formación de pequeñas cantidades de 1,4-anhidroeritritol (14AE) producto de la deshidratación incluso a temperaturas bajas <120°C. Este compuesto presenta el mismo anillo que el THFOH, con diferente grupo sustituyente, por lo que también se ha propuesto emplear estos catalizadores bimetálicos en la obtención de productos de C-O hidrogenólisis de 14AE ^[66]. Varios catalizadores fueron ensayados en esta reacción, encontrando que el catalizador de Rh-MoO_x/SiO₂ (4%wt Rh y Mo/Rh=0,13) presentó el mayor rendimiento a productos de hidrogenólisis: BDOs (18%) y a BuOHs (51%). Es decir que, debido a la pérdida de más grupos OH (sobre-hidrogenólisis) existe un mayor rendimiento a BuOHs que a BDOs. Los catalizadores de Rh-MoO_x/SiO₂ son más activos que los catalizadores de Ir-ReO_x/SiO₂ en la hidrogenólisis de 14AE, alcanzando un 90% de conversión en 16h de reacción a 120°C y 80bar_{H2}. También se estudió la hidrogenólisis de 14AE con el objetivo de obtener 13BDO y se informó que catalizadores bimetálicos de Pt-WO_x (4%wt Pt y W/Pt=0,25) soportados en SiO₂ mostraron el más alto rendimiento a BDOs (45% a 24h) sin alcanzar la conversión completa de ERY (80bar_{H2} y 140°C)^[67].

Said et al. ^[26] investigaron la hidrogenólisis de ERY a temperaturas superiores a las informadas con estos catalizadores bimetálicos (200°C) y 80 bar_{H2} con catalizadores Rh-ReO_x soportes TiO₂ y ZrO₂, los cuales son más estables que la sílice bajo condiciones hidrotérmicas. Evaluaron la estabilidad de estos catalizadores bajo condiciones de reacción y los mismos no mostraron cambios en sus propiedades estructurales y fisicoquímicas. Al comparar los bimetálicos soportados, obtuvieron que el catalizador de ZrO₂ fue el que presentó una mejor

actividad logrando una conversión del 82% en 8h de reacción, mientras que con Rh-ReO_x/SiO₂ y Rh-ReO_x/TiO₂ se obtuvieron conversiones de 67% en 31h y 80% en 25h, respectivamente.

El catalizador más eficiente en la obtención selectiva de productos de escisión C-O fue el de Rh-ReO_x/ZrO₂ (4%wt Rh y Re/Rh=0,5), alcanzando un rendimiento del 52% hacia BTOs, BDOs y BuOHs a 8 horas de reacción, aunque el rendimiento a BDOs fue de solo el 23%.

Recientemente, se ha informado que catalizadores de Ir-Re soportados en TiO₂ (fase rutilo) alcanzan el máximo rendimiento a 24h (25%) para una conversión de 74% y 37% selectividad a BDOs. Además, una productividad a BDOs de 25 mmol_{BDOs} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹, siendo el valor más alto informado hasta el momento^[68]. Esta productividad se obtiene a 100°C y 80bar_{H2} (36% conversión ERY) con catalizador Ir-ReO_x/TiO₂-rutilo (4%wt Ir y Re/Ir=0,25). También se informa que el empleo de TiO₂ fase anatasa pura o mixta (80% anatasa y 20% rutilo) muestran menor actividad que la fase rutilo pura. La presencia de fase rutilo en TiO₂ mejoraría la interacción con IrO₂ que presenta fase rutilo también como se mencionó antes^[53].

El ERY como molécula plataforma ha comenzado a estudiarse hace poco tiempo, por lo que la cantidad de trabajos publicados sobre la obtención selectiva de BDOs en la hidrogenólisis de eritritol no es elevada. En las siguientes tablas se detallan los trabajos publicados utilizando ERY y 14AE como reactivos (*Tabla II.2 y Tabla II.3*) junto con las condiciones de trabajo y los resultados obtenidos.

De bibliografía se observa que los catalizadores empleados presentan cargas de metales nobles elevadas lo que genera costos altos en la preparación de los catalizadores bimetálicos. Además, no existe un estudio sistemático empleando estos sólidos como por ejemplo que efecto tiene el soporte sobre la distribución espacial de los metales soportados, la interacción entre ambos metales y con el soporte, y las propiedades del soporte sobre las diferentes rutas de reacción. Finalmente, el diseño del catalizador no ha sido optimizado aún, siendo posible la modificación de variables operativas y el estudio de cómo influyen en la obtención selectiva de BDOs.

Tabla II.2: Resumen de antecedentes bibliográficos de reacciones de hidrogenólisis de ERY.

Catalizador	M ₁ ^a (%wt)	M ₂ ^b /M ₁	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)	X _{ERY} (%)	η _{BDO} ^c (%)	Ref
Ir-ReO _x /SiO ₂	4	1,00	100	80	24	74	35	[25]
Ir-ReO _x /SiO ₂	4	1,00	120	80	24	91	39	[65]
Rh-ReO _x /ZrO ₂	4	0,50	200	120	-	80	23	[26]
Rh-ReO _x /TiO ₂	4	0,40	200	80	25	80	29	[26]
Pt-WO _x /SiO ₂	4	0,25	140	80	24	83	45	[67]
Ir-ReO _x /TiO ₂	4	0,25	100	80	24	74	24	[68]
Rh-MoO _x /SiO ₂	4	0,13	120	80	48	96	10	[66]

^a M₁: Ir, Rh o Pt, ^b M₂: Re, W o Mo, ^c El rendimiento informado es a isómeros 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butanodiol (12BDO, 13BDO, 14BDO y 23BDO).

Tabla II.3: Resumen de antecedentes bibliográficos de reacciones de hidrogenólisis de 14AE.

Catalizador	M ₁ ^a (%wt)	M ₂ ^b /M ₁	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)	X _{14AE} (%)	η _{BDO} ^c (%)	Ref
Rh-MoO _x /SiO ₂	4	0,13	120	80	16	88	17	[66]
Pt-WO _x /SiO ₂	4	0,25	140	80	24	60	33	[67]
Pd-ReO _x /CeO ₂	0,3	3,75	160	80	24	86	3	[69]

^a M₁: Rh, Pt o Pd, ^b M₂: Re, W o Mo, ^c El rendimiento informado es a isómeros 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butanodiol (12BDO, 13BDO, 14BDO y 23BDO).

II.4. OBJETIVOS DE TESIS

II.4.1. Objetivos Generales

El objetivo general planteado en esta tesis es transformar eritritol produciendo selectivamente butanodiolos mediante C-O hidrogenólisis empleando catalizadores sólidos estables y reutilizables.

II.4.2. Objetivos Específicos

En particular, se estudiará la influencia del soporte empleando catalizadores bimetalicos soportados sobre diferentes sólidos (SiO_2 , Al_2O_3 , carbón, CeO_2 , TiO_2 y ZrO_2) con Ir como metal hidrogenolítico y Re como promotor oxofílico, en la formación selectiva de BDOs a partir de ERY mediante C-O hidrogenólisis en un reactor trifásico discontinuo. Se realizará un seguimiento en el tiempo de la reacción con el objetivo de evaluar las reacciones en serie y paralelo que se producen.

Además, se evaluarán la variación de la composición de ambos metales, y de las condiciones de síntesis de los catalizadores Ir-Re sobre la reacción de C-O hidrogenólisis de ERY.

También se estudiará el efecto de diferentes metales hidrogenolíticos, como Rh y Ru, sobre la reacción en estudio.

Finalmente, se variarán las condiciones de reacción (Temperatura, Presión de H_2 y Concentración de ERY), y se estudiará el efecto de las mismas sobre la velocidad de reacción a cada ruta posible de transformación de ERY empleando los diferentes metales hidrogenolíticos: Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re. Se evaluarán los mecanismos de reacción para cada ruta.

II.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Negahdar, J. U. Oltmanns, S. Palkovits, R. Palkovits, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 677–683.
- [2] W. Deng, Y. Wang, Q. Zhang, Y. Wang, *Catal. Surv. from Asia* **2012**, *16*, 91–105.
- [3] N. Yan, C. Zhao, C. Luo, P. J. Dyson, H. Liu, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8714–8715.
- [4] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3213–3226.
- [5] G. K. Cook, M. A. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9448–9449.
- [6] I. Ahmad, G. Chapman, K. M. Nicholas, *Organometallics* **2011**, *30*, 2810–2818.
- [7] J. R. Dethlefsen, P. Fristrup, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 767–775.
- [8] J. Yi, S. Liu, M. M. Abu-Omar, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1401–1404.
- [9] S. Bi, J. Wang, L. Liu, P. Li, Z. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 6139–6147.
- [10] J. R. Dethlefsen, D. Lupp, B. Oh, P. Fristrup, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 425–428.
- [11] M. Shiramizu, F. D. Toste, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 1–6.
- [12] A. L. Denning, H. Dang, Z. Liu, K. M. Nicholas, F. C. Jentoft, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3567–3570.
- [13] L. Sandbrink, E. Klindtworth, H. Islam, A. M. Beale, R. Palkovits, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 677–680.
- [14] J. Lin, H. Song, X. Shen, B. Wang, S. Xie, W. Deng, D. Wu, Q. Zhang, Y. Wang, *ChemCommun* **2019**, *55*, 11017–11020.
- [15] J. H. Jang, H. Sohn, J. Camacho-Bunquin, D. Yang, C. Y. Park, M. Delferro, M. M. Abu-Omar, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11438–11447.
- [16] S. Nijem, S. Dery, M. Carmiel, G. Horesh, J. Garrevoet, K. Spiers, G. Falkenberg, C. Marini, E. Gross, *J. Phys. Chem.* **2018**, *122*, 24801–24808.
- [17] S. Tazawa, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6393–6397.
- [18] Y. Nakagawa, S. Tazawa, T. Wang, M. Tamura, N. Hiyoshi, K. Okumura, K.

- Tomishige, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 584–595.
- [19] A. K. Talukdar, K. G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A, Gen.* **1993**, *96*, 229–239.
- [20] D. R. Kennedy, G. Webb, S. D. Jackson, D. Lennon, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *259*, 109–120.
- [21] D. Poondi, M. A. Vannice, *J. Catal.* **1996**, *161*, 742–751.
- [22] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1–5.
- [23] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23503–23514.
- [24] F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, **2015**.
- [25] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1991–1999.
- [26] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [27] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 7636–7639.
- [28] L. N. Ding, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 818–821.
- [29] J. Lee, Y. Xu, G. W. Huber, *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140–141*, 98–107.
- [30] A. Sadier, N. Perret, D. Da, S. Perez, M. Besson, C. Pinel, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *586*, 117213.
- [31] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 2564–2601.
- [32] S. VandeVyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 82–94.
- [33] P. J. C. Hausoul, L. Negahdar, K. Schute, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3323–3330.

- [34] P. J. C. Hausoul, A. K. Beine, L. Neghadar, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 56–63.
- [35] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shima, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chem.* **2007**, *9*, 582–58.
- [36] D. G. Lahr, B. H. Shanks, *J. Catal.* **2005**, *232*, 386–394.
- [37] M. A. Dasari, P. P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *281*, 225–231.
- [38] J. Chaminand, L. A. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chem.* **2004**, *6*, 359–361.
- [39] C. Montassier, J. C. Mnczo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1991**, *70*, 99–110.
- [40] Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *94*, 318–326.
- [41] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 3079–3090.
- [42] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091–1095.
- [43] L. E. Scniepp, H. H. Geller, **1949**, *68*, 1646–1648.
- [44] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* **2009**, *267*, 89–92.
- [45] K. Chen, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 547–555.
- [46] S. Koso, I. Furikado, A. Shima, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem. Commun.* **2009**, 2035–2037.
- [47] L. Ma, D. He, Z. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2489–2495.
- [48] L. Ma, D. He, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 834–844.
- [49] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *105*, 117–127.
- [50] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191–194.
- [51] K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1041–1054.

- [52] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *434*, 128–134.
- [53] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10913–10930.
- [54] Y. Fan, S. Cheng, H. Wang, D. Ye, S. Xie, Y. Pei, H. Hu, W. Hua, Z. H. Li, M. Qiao, B. Zong, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2174–2183.
- [55] Y. Fan, S. Cheng, H. Wang, J. Tian, S. Xie, Y. Pei, M. Qiao, B. Zong, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *217*, 331–341.
- [56] R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1345–1347.
- [57] C. Deng, X. Duan, J. Zhou, X. Zhou, W. Yuana, S. L. Scott, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *3*, 10715–10722.
- [58] L. Liu, S. Kawakami, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *256*, 117775.
- [59] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6688–6702.
- [60] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6688–6702.
- [61] H. W. Wijaya, T. Hara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 103–106.
- [62] Z. Wang, B. Pholjaroen, M. Li, W. Dong, N. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong, T. Zhang, *J. Energy Chem.* **2014**, *23*, 427–434.
- [63] Y. Nakagawa, T. Kasumi, J. Ogihara, M. Tamura, T. Arai, K. Tomishige, *ACS Omega* **2020**, *5*, 2520–2530.
- [64] J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 135–142.
- [65] K. Chen, M. Tamura, Z. Yuan, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 613–621.
- [66] T. Arai, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1680–1688.

- [67] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Green Chem.* **2020**, *22*, 2375–2380.
- [68] M. Gu, L. Liu, Y. Nakagawa, C. Li, M. Tamura, Z. Shen, X. Zhou, Y. Zhang, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 489.
- [69] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 1897–1900.

CAPÍTULO
III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

ÍNDICE GENERAL

III.1. SOPORTES EMPLEADOS	III-1
III.1.1. SOPORTES COMERCIALES	III-1
III.1.2. PREPARACIÓN DE ÓXIDO DE CERIA (CeO ₂)	III-1
III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	III-1
III.2.1. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL SOPORTE	III-1
III.2.2. IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE (IHI)	III-2
III.2.3. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL PRECURSOR	III-3
III.2.4. EQUIPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO	III-3
III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	III-5
III.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO	III-5
III.3.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO (N ₂)	III-6
III.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	III-8
III.3.4. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	III-10
III.3.4.1. TPD de Amoníaco (NH ₃)	III-10
III.3.4.2. TPD de Dióxido de Carbono (CO ₂)	III-13
III.3.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	III-16
III.3.6. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	III-19
III.3.7. ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X	III-21
III.3.8. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN DE RAYOS X	III-22
III.3.9. QUIMISORCIÓN DE CO	III-26
III.3.10. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	III-30
III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	III-32
III.4.1. PRETRATAMIENTO CATALIZADOR	III-32
III.4.2. REACTOR DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	III-33
III.5. BIBLIOGRAFÍA	III-35

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA III.1: EQUIPO DE TRATAMIENTO TÉRMICO DE CATALIZADORES.....	III-4
FIGURA III.2: DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN SUCESIVOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS.....	III-8
FIGURA III.3: EQUIPO DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH ₃ CON DETECTOR DE MASAS.....	III-11
FIGURA III.4: EQUIPO DE DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ CON DETECTOR FID.	III-14
FIGURA III.5: EQUIPO DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA CON DETECTOR DE MASAS.....	III-18
FIGURA III.6: ESPECTRO XAS EN EL BORDE K DE FE.	III-22
FIGURA III.7: BORDE XANES DE AS PARA DOS ESTADOS DE OXIDACIÓN DIFERENTES.....	III-23
FIGURA III.8: VECTOR DE ONDA DEL FOTOELECTRÓN PARA FEO.....	III-25
FIGURA III.9: TRANSFORMADA DE FOURIER DE LA REGIÓN XANES PARA FEO.	III-25
FIGURA III.10: EQUIPO DE QUIMISORCIÓN VOLUMÉTRICA ESTÁTICA DE CO.....	III-28
FIGURA III.11: MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN.....	III-30
FIGURA III.12: REACTOR DISCONTINUO EMPLEADO EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	III-34

III.1. SOPORTES EMPLEADOS

III.1.1. Soportes Comerciales

En la presente tesis se emplearon los siguientes soportes comerciales:

- ❖ SiO₂ (Sigma Aldrich – Grado 62)
- ❖ Al₂O₃ (CK-300)
- ❖ Carbón activado (CA, Degussa)
- ❖ TiO₂ (Evonik – P25)
- ❖ ZrO₂ (Daiichi Kigenso RC-110)

III.1.2. Preparación de Óxido de Ceria (CeO₂)

El óxido de ceria (CeO₂) se sintetizó en nuestros laboratorios mediante precipitación de acuerdo con un procedimiento previamente informado^[1]. Se añadió gota a gota una solución acuosa de NH₄OH (28%) a una solución 0,7 M de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich) en un vaso de precipitado con agitación y calentamiento. La preparación se mantuvo a 60°C y se siguió la evolución de pH con un pHmetro. Cuando se alcanzó un pH=9, se suspendió el goteo del hidróxido de amonio y el precipitado se envejeció durante 1h a 60°C, manteniendo la agitación. La suspensión obtenida se filtró para recoger el sólido, el cual se lavó minuciosamente con agua desionizada a 60°C y se secó a 100°C durante 16h.

III.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

III.2.1. Tratamiento Térmico del Soporte

Los soportes fueron tratados térmicamente en flujo de aire previo a la preparación de los catalizadores metálicos soportados para poder eliminar impurezas en la superficie, con excepción del CA cuyo tratamiento se realizó en flujo de N₂.

En todos los casos el tratamiento consistió en calentar desde temperatura ambiente (20°C) hasta 450°C a una velocidad de 5°C min⁻¹ y permanecer a esa temperatura durante 3 h empleando un caudal de 60 mL min⁻¹ de aire o N₂.

III.2.2. Impregnación a Humedad Incipiente (IHI)

Se prepararon una serie de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados mediante el método de impregnación a humedad incipiente (IHI). En el caso de los catalizadores bimetálicos se realizaron impregnaciones sucesivas con una etapa de secado intermedia entre impregnaciones. A continuación, se detallan las soluciones empleadas para la impregnación de cada metal:

- ❖ Iridio (Ir): solución acuosa de H_2IrCl_6 (Sigma, 99,98 %).
- ❖ Rodio (Rh): solución acuosa de RhCl_3 (Sigma Aldrich, 99,9%).
- ❖ Rutenio (Ru): solución acuosa de RuCl_3 (Sigma Aldrich, 99,98%).
- ❖ Renio (Re): solución acuosa de NH_4ReO_4 (Sigma Aldrich, 99%).

Catalizadores Monometálicos:

Se prepararon catalizadores monometálicos conteniendo 2 %P/P de Ir, Rh, Ru y Re mediante el método de IHI. Primero se determinó el volumen de mojado (V_M) de cada uno de los seis soportes, empleando agua. Luego, se prepararon soluciones acuosas de los metales a impregnar. Se agregó gota a gota la cantidad de solución de metal deseada mientras se mezclaba el sólido con espátula. Finalmente, el sólido con el metal impregnado se secó en estufa (100°C) durante 16 h.

Catalizadores Bimetálicos:

Los catalizadores bimetálicos con fórmula M-Re, donde M es Ir, Rh o Ru, se prepararon a partir de impregnaciones a humedad incipiente sucesivas. Primero fueron preparados los catalizadores monometálicos de 2 %P/P de Ir, Rh o Ru y luego del secado en estufa se añadió gota a gota la solución de Re de modo de asegurar una relación molar $\text{Re}/\text{M}=1$. Al finalizar con el agregado del Re, se llevó el sólido a estufa (100°C) durante 16 h.

Además, se prepararon catalizadores bimetálicos Ir-Re soportados en TiO₂ empleando diferentes relaciones molares Re/Ir (0,5 y 2), siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito.

III.2.3. Tratamiento Térmico del Precursor

Los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados se sometieron a un tratamiento térmico, en iguales condiciones (atmósfera y temperatura) que los soportes, luego de ser secados en estufa a 100°C durante 16h. Este tratamiento se realiza a modo de eliminar otros elementos que provienen del precursor como Cl⁻, NH₄⁺, H₂O, etc.

III.2.4. Equipo de Tratamiento Térmico

En la *Fig. III.1* se muestra el esquema del equipo empleado para realizar los tratamientos térmicos de los catalizadores. Este sistema cuenta con la posibilidad de realizar tratamientos en atmósferas de nitrógeno (N₂), hidrógeno (H₂) y aire. Además, presenta la posibilidad de realizar dos tratamientos en simultáneo. Posee controladores de temperaturas para cada horno y reguladores de caudal en cada línea.

Los gases empleados en los tratamientos son purificados previo a su ingreso al reactor. En el caso del H₂ y el N₂ pasan por un cartucho para eliminar oxígeno (3), y luego por un cartucho que posee zeolita 4A en su interior para eliminar agua (4), mientras que en el caso del aire solo a través de la zeolita. El H₂ se emplea para realizar tratamientos de reducción en el caso de catalizadores metálicos. Los demás gases se emplean para realizar calcinación y tratamientos térmicos para descomponer precursores luego de la síntesis de catalizadores como para eliminar agua y otras moléculas adsorbidas antes de las reacciones.

Los gases ya purificados se dividen a través de conexiones T (5) para alimentar cada uno de los reactores. Para el caso del AIRE, cada línea pasa por su rotámetro (8) para regular el caudal volumétrico con una válvula tipo aguja. Mientras que en los otros dos casos se conectan a una llave de 3 vías (7) donde se

selecciona el gas a usar: una línea de H₂ y una de N₂. La salida de esta válvula pasa por un rotámetro.

- 1) Regulador Presión
- 3) Cartucho DEOXO
- 5) Conexión "T"
- 7) Llave de 3 vías
- 9) Termocupla
- 11) Reactor Lecho Fijo
- 12) Controlador Temp.
- 13) Exhaución

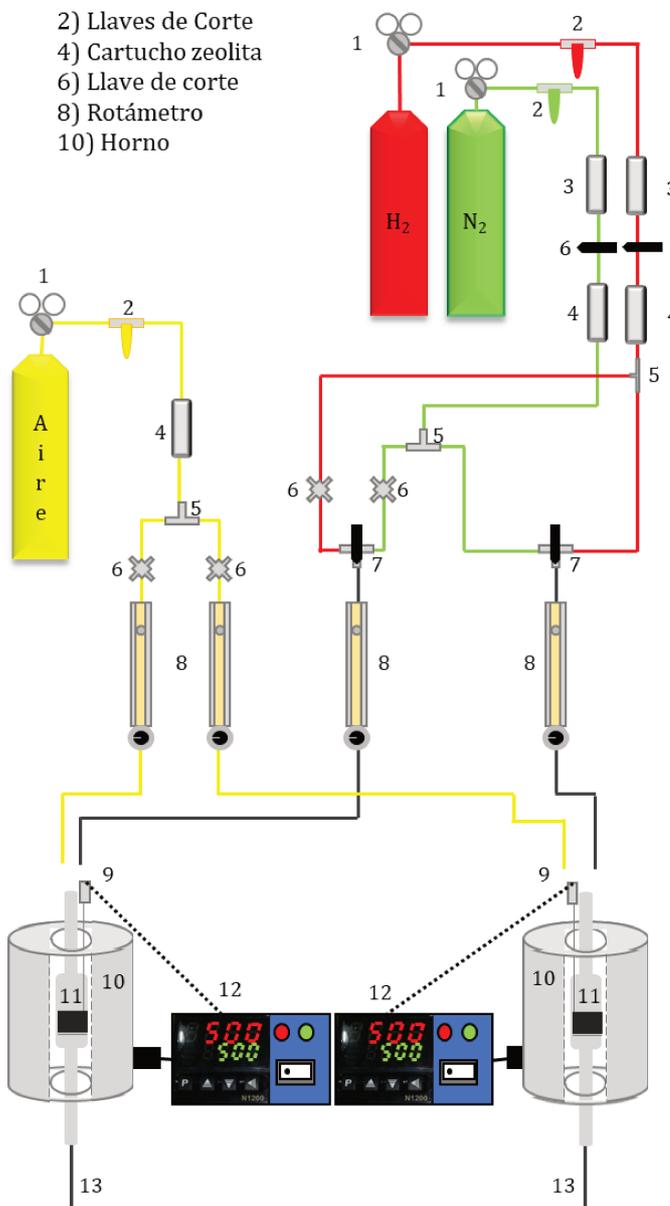


Figura III.1: Equipo de tratamiento térmico de catalizadores.

Las muestras a tratar se cargan en el interior del reactor (11) ubicado dentro del horno (10), se conecta la línea del gas con el cual se desea tratar la misma, se coloca la termocupla (9) correspondiente y finalmente se conecta la salida a la exhaución de gases (13). Las termocuplas son del tipo K y se colocan en el interior

de la vaina que el reactor posee para poder medir la temperatura cerca del catalizador. Estas termocuplas se encuentran conectadas a controladores-programadores de temperatura marca NOVUS (12) que operan con una tensión de 220 V, los cuales permiten programar y controlar las temperaturas de cada horno.

III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Los sólidos (soportes y catalizadores) empleados en esta tesis se caracterizaron para conocer sus propiedades fisicoquímicas y estructurales, a través de diferentes técnicas:

- ❖ espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP),
- ❖ difracción de rayos X (DRX),
- ❖ fisisorción de nitrógeno,
- ❖ desorción, reducción y oxidación a temperatura programada (TPD, TPR y TPO),
- ❖ espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS),
- ❖ espectroscopía de absorción de estructura fina de rayos X (XAFS),
- ❖ quimisorción de CO, y
- ❖ microscopía electrónica de transmisión (TEM).

III.3.1. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

La composición química de los catalizadores se determinó mediante la técnica de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP), utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer Optima 2100 DV.

La espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-ES) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría atómica. Tiene como principio registrar la intensidad de radiación de frecuencia de la línea

espectral característica emitida por un determinado elemento (proporcional a la concentración del mismo en la muestra), que se consigue luego de atomizar la muestra (romper su estructura molecular), y excitar los átomos hasta ionizarlos, lo que se logra a elevadas temperaturas (6000 a 8000 K)^[2]. Esto se consigue operativamente inyectando la muestra en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ , y luego tanto el plasma como los iones de la muestra pasan a un policromador que separa las líneas espectrales de los diferentes elementos. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección (partes por billón) y versatilidad, ya que se analiza la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos.

III.3.2. Fisisorción de Nitrógeno (N_2)

Mediante fisisorción de N_2 se pueden obtener las isotermas correspondientes que permitirán calcular la superficie específica de cada sólido. El método BET (Brunauer, Emmet y Teller)^[3] es el método más empleado para determinar superficie específica (S_g) a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N_2 , sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (-196°C en el caso de N_2).

El cálculo de S_g se basa 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 cuya expresión matemática adopta la forma presentada en la *Ec. III.1*.

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

Donde:

V : Volumen de gas adsorbido a una presión P del adsorbato en condiciones estándar de T (0°C) y P (101,3 kPa) (mL).

P_0 : Presión de saturación del N_2 a -196°C (kPa).

V_m : Volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre el sólido expresado en condiciones estándar de T y P (mL).

C : Constante relacionada con la energía de adsorción neta.

$\frac{P}{P_0}$: Presión relativa del adsorbato.

Las experiencias se realizaron sobre las muestras ya calcinadas en un sortómetro Quantachrome Autosorb I, y se determinó la superficie específica por el método BET.

Primero las muestras, previamente pesadas, se cargaron en un reactor y fueron desgasadas a 200°C en vacío. A continuación, se determinaron las isotermas de adsorción de N₂ a -196°C, introduciendo sucesivas cantidades de N₂ a presiones crecientes en el reactor que contiene la muestra. Luego de llegar al equilibrio de adsorción en cada punto, se mide el volumen de gas adsorbido en función de la presión admitida. De esta forma se obtienen todos los valores de V y P que permiten construir la isoterma de adsorción característica de cada muestra. Aplicando la ecuación de BET en su forma linealizada (*Ec. III.1*) se determina la superficie específica del sólido. Para determinar el volumen de gas correspondiente a la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato comprendido entre 0,05 - 0,3. Representando $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)}$ en el eje ordenado y $\frac{P}{P_0}$ en el eje de abscisas, se obtiene una relación lineal cuya pendiente es $\left[\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right]$ y la ordenada al origen es $\frac{1}{V_m \cdot C}$. Con estos dos valores se obtienen V_m y C , con los cuales se calcula S_g (m² g⁻¹) según la *Ec. III.2*:

$$S_g = \frac{V_m \cdot N_0 \cdot \sigma}{v_m \cdot W} = \frac{4,36 \cdot V_m}{W} \quad \text{Ec. III.2}$$

Donde:

N_0 : Número de Avogadro (moléculas mol⁻¹).

σ : Sección transversal ocupada por molécula de N₂ adsorbida: 1,62·10⁻¹⁹ m².

v_m : Volumen molar del gas ideal (mL mol^{-1}).

W : Masa de catalizador (g).

III.3.3. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que brinda información útil sobre las fases cristalinas presentes y la estructura de catalizadores sólidos proporcionando información sobre el ordenamiento y el espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El fundamento de la difracción de rayos X radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que de la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica. Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto de lugar a la difracción (con interferencias constructivas y destructivas), es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sean múltiplo de la longitud de onda. El recorrido que realizan los rayos incidentes y reflejados se muestran en la *Fig. III.2*.

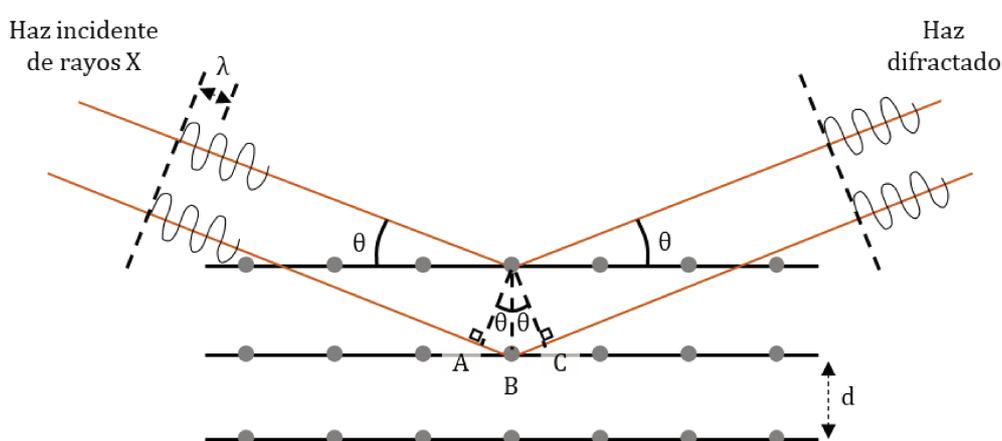


Figura III.2: Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalográficos.

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. Para la interferencia constructiva se cumple la *Ley de Bragg* dada por (Ec. III.3):

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad \text{Ec. III.3}$$

Donde:

d_{hkl} : Distancia interplanar (amstrong).

θ : Ángulo de difracción (°).

n : Orden de difracción.

λ : Longitud de onda de la fuente de rayos X (amstrong).

Si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\text{sen}(\theta) = n\lambda/2d_{hkl}$, la interferencia es constructiva, en los demás ángulos las interferencias son destructivas. Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. La radiación obtenida se registra construyendo el patrón o diagrama de difracción, el cual está compuesto de una serie de picos denominado difractograma^[4].

En difracción de rayos X comúnmente se emplea una muestra pulverizada constituida por muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y de esta manera asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de radiación de rayos X para que se cumplan las condiciones de la *Ley de Bragg*. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular el cual está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores 2θ , registrando de forma simultánea los ángulos de los haces difractados y sus intensidades^[5].

III.3.4. Desorción a Temperatura Programada

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una dada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante el aumento controlado de la temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo un FID (detector de ionización de llama) o un espectrómetro de masas.

Mediante esta técnica y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato lo que permite caracterizar distintos tipos de sitios activos superficiales. Así, para medir sitios básicos se utiliza la molécula de CO_2 como adsorbato, mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH_3 .

III.3.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD) de Amoníaco (NH_3)

En la *Fig. III.3* se encuentra el esquema del equipo empleado para realizar las experiencias de TPD para la caracterización de la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores. Este sistema permite la posibilidad de alimentar tres gases al reactor: helio (He), amoníaco (NH_3) e hidrógeno (H_2) lo que permite poder realizar un tratamiento previo a la adsorción de NH_3 in situ si se requiere. Se utilizó un espectrómetro de masas en la detección del amoníaco.

Las experiencias se realizaron teniendo en cuenta tres etapas:

❖ Limpieza de la superficie:

Previo a la adsorción, los catalizadores calcinados fueron pretratados en atmósfera de He a 200°C para eliminar el agua adsorbida. Además, en el caso de la medición de sitios ácidos de los catalizadores reducidos los sólidos fueron reducidos in situ empleando un flujo de H_2 .

Para realizar estas experiencias se utilizaron 150 mg de cada catalizador y se empleó un reactor de cuarzo ya que en algunos casos la temperatura de desorción llegó a 800°C . El pretratamiento en He o H_2 se realizó con un caudal de 60 mL min^{-1}

el cual ingresó al reactor mediante la llave de tres vías (5) y el controlador de flujo másico (3). La llave a la salida del reactor (5) permitió que los gases de salida fueran enviados a exhaustión (11). El caudal de helio fue verificado mediante caudalímetro de burbuja.

La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador controlador de temperatura. Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta 100°C sin modificar el caudal de He o H₂.

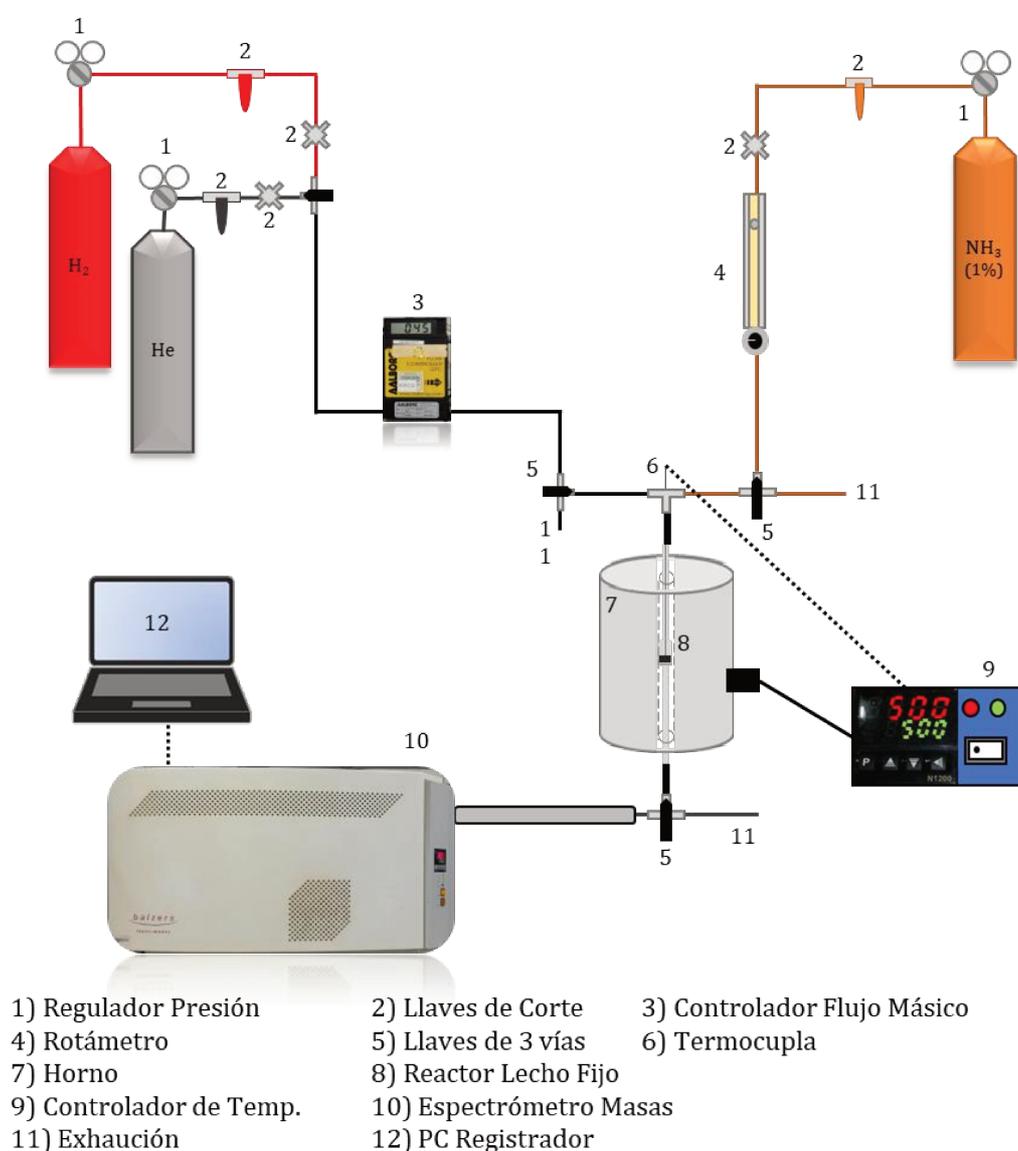


Figura III.3: Equipo de desorción a temperatura programada de NH₃ con detector de masas.

❖ Adsorción de NH₃ y barrido a 100°C:

Mediante la llave a la salida del reactor (5) se admitió He al espectrómetro de masas. Se abrieron las válvulas y se encendió el filamento del espectrómetro de masas. Se registraron las señales correspondientes a los fragmentos (relación masa/carga (m/e)): 2 (H₂), 4 (He), 16 (NH₃) y 17 (NH₃ y H₂O) y 18 (H₂O).

La adsorción de NH₃ se realizó a 100°C haciendo pasar una mezcla al 1%V NH₃/He. El caudal de la mezcla fue de 60 mL min⁻¹, el cual se verificó mediante el rotámetro (4). La adsorción de NH₃ sobre la muestra se realizó hasta saturación de la superficie del sólido, lo cual se evidenció con la constancia en la señal de m/z: 16, correspondiente al amoníaco, observada en el espectrómetro de masa. Normalmente el tiempo transcurrido hasta lograr la completa saturación de la superficie fue menor a 45 min. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con He (60 mL min⁻¹) para eliminar el NH₃ fisisorbido (adsorbido físicamente) en la superficie hasta lograr nuevamente una constancia en la señal indicadora de amoníaco.

❖ Desorción a temperatura programada:

La desorción del NH₃ quimisorbido se realizó haciendo pasar He por el reactor (60 mL min⁻¹) y aumentando la temperatura desde 100°C hasta 800°C a una velocidad de 10 °C min⁻¹. Durante este período se registraron las señales m/z mencionadas y la temperatura en función del tiempo.

Los datos de intensidad de la señal del fragmento m/z=16 adquiridos (A) se convirtieron en velocidad de desorción (μmol_{NH3} g⁻¹ min⁻¹) mediante la expresión (Ec. III.4):

$$r_{des\ NH_3} = \frac{I_{m/z\ 16} \cdot f}{W} \quad \text{Ec. III.4}$$

Donde:

$r_{des\ NH_3}$: Velocidad de desorción de NH₃ (μmol_{NH3} g⁻¹ min⁻¹).

$I_{m/z\ 16}$: Intensidad de la señal correspondiente al fragmento m/z=16 (A).

W : masa de catalizador (g).

f : factor de calibración ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{A}^{-1} \text{min}^{-1}$).

El factor de calibración se calcula en cada experiencia teniendo en cuenta el valor de la señal estabilizada luego de la adsorción y la desorción a 100°C (Ec. III.5):

$$f = \frac{0,01 - 0}{I_{0,01} - I_0} \cdot F_{Total} \cdot 10^6 \quad \text{Ec. III.5}$$

Donde:

$I_{0,01}$: Intensidad de la señal del fragmento m/z 16 (A) correspondiente a una composición molar de NH_3 de $0,01 \text{ mol}_{\text{NH}_3} \text{ mol}_{\text{Total}}^{-1}$ (Adsorción a 100°C).

I_0 : Intensidad de la señal del fragmento $m/z=16$ (A) correspondiente a una composición molar de NH_3 de $0 \text{ mol}_{\text{NH}_3} \text{ mol}_{\text{Total}}^{-1}$ (Desorción a 100°C).

F_{Total} : Caudal molar total (mol min^{-1})

10^6 : factor de corrección de moles a μmoles de NH_3 .

La cantidad total de sitios ácidos presentes en el catalizador se calcula mediante integración del área bajo el perfil de TPD de NH_3 al graficar velocidad de desorción por gramo de catalizador vs. tiempo. El área bajo la curva indica los μmoles de NH_3 desorbidos por gramo de catalizador (n_A).

III.3.4.2. Desorción a temperatura programada (TPD) de Dióxido de Carbono (CO_2)

Para determinar el número de sitios básicos (n_B) presentes en la superficie de los catalizadores, 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.

Se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO₂ reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por consiguiente, el número de moles de CO₂ irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

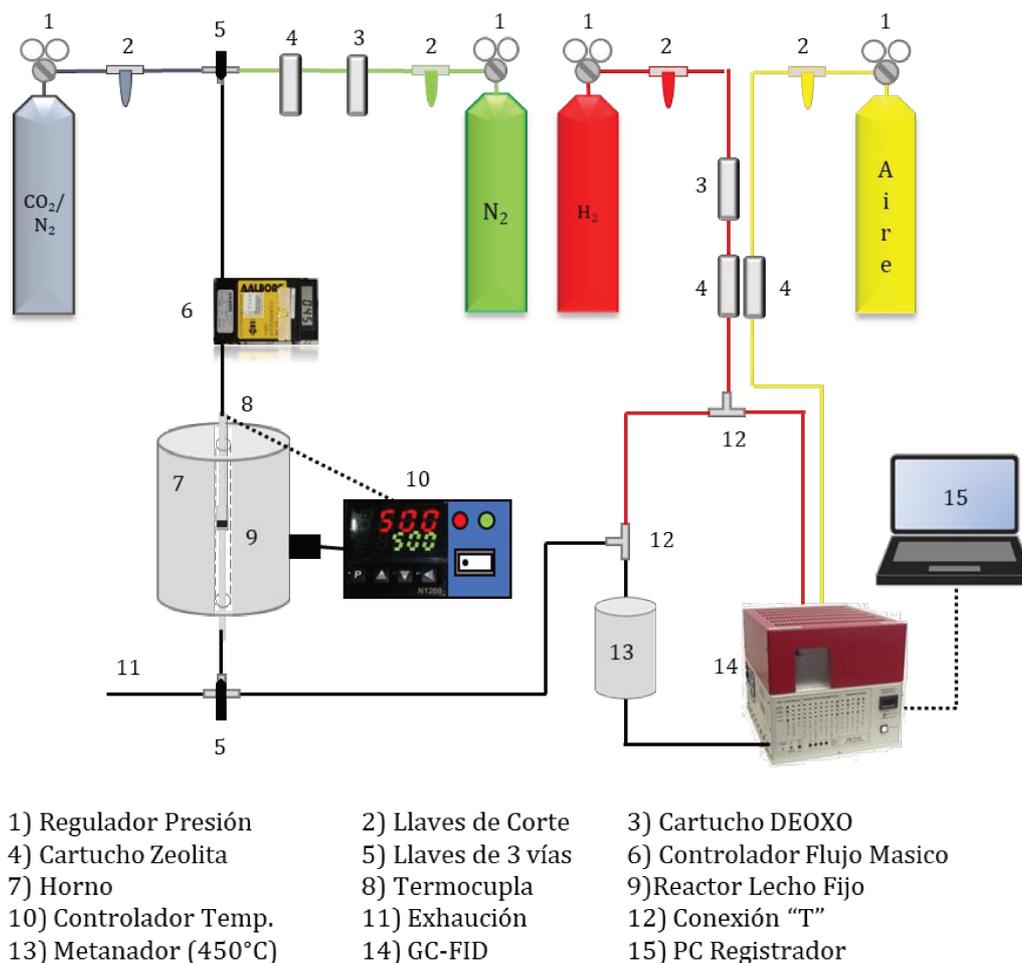


Figura III.4: Equipo de desorción a temperatura programada de CO₂ con detector FID.

Las experiencias de TPD de CO₂ se realizan en el equipo que se muestra en la Fig. III.4. El mismo está compuesto por un reactor de cuarzo (9), en el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico (7) que dispone de una termocupla (8) acoplada a un controlador de temperatura (10). El reactor se conecta a una válvula de tres vías (5), la que permite la admisión de N₂ o

de la mezcla $\text{CO}_2(3\%)/\text{N}_2$ según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías a la exhaustión (11) durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador (13) consiste en un reactor cargado con catalizador Ni-Kiieselghur que opera a 450°C , al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPD e H_2 . El CO_2 desorbido de la muestra reacciona con H_2 , transformándose en metano (CH_4), el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID - 14). Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos (15).

Las experiencias se realizaron teniendo en cuenta tres etapas:

❖ Limpieza de la superficie del catalizador:

Previo a la adsorción, los catalizadores calcinados fueron reducidos en H_2 y luego pretratados en atmósfera de N_2 para eliminar el agua u otras moléculas adsorbidas en la superficie del sólido. Para realizar estas experiencias se utilizaron 100 mg de cada catalizador y se empleó un reactor de cuarzo ya que en algunos casos la temperatura de desorción llegó a 800°C . El pretratamiento en N_2 se realizó con un caudal de 60 mL min^{-1} . La llave a la salida del reactor (5) permitió que la salida del reactor fuera enviada a exhaustión (11). El caudal de N_2 fue verificado mediante caudalímetro de burbuja. La temperatura durante el pretratamiento fue controlada por un programador controlador de temperatura. Finalizado el pretratamiento de la muestra, se enfrió el reactor hasta T_{amb} (25°C) sin modificar el caudal de N_2 .

❖ Adsorción de CO_2 y barrido a 25°C :

La adsorción de CO_2 se realizó a 25°C haciendo pasar una mezcla al CO_2 ($3\%)/\text{N}_2$. El caudal de la mezcla fue de 60 mL min^{-1} , definido por controlador de flujo másico y verificado con el caudalímetro de burbuja. La adsorción de CO_2 sobre la muestra se realizó durante 5 min, logrando la saturación de la superficie del sólido en todos los casos. Cumplida esta etapa, se realizó un barrido con N_2 (60 mL min^{-1}) para eliminar el CO_2 fisorbido (adsorbido físicamente) en la superficie hasta lograr una señal estable en el FID.

❖ Desorción a temperatura programada:

La desorción del CO₂ quimisorbido se realizó haciendo pasar N₂ por el reactor (60 mL min⁻¹) y aumentando la temperatura desde 25°C hasta 800°C a una velocidad de 10°C min⁻¹. 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. Durante esta etapa se registra la señal del detector FID y la temperatura en función del tiempo.

Los datos de la señal del FID (14) adquiridos (mV) se convirtieron en velocidad de desorción (μmolCO₂ g⁻¹ min⁻¹) mediante la expresión (Ec. III.6):

$$r_{des\ CO_2} = \frac{V_{FID} \cdot f}{W} \quad \text{Ec. III.6}$$

Donde:

$r_{des\ CO_2}$: Velocidad de desorción de CO₂ (μmolCO₂ g⁻¹ min⁻¹).

V_{FID} : Voltaje de la señal detectada en FID (mV).

W : masa de catalizador (g).

f : factor de calibración (μmolCO₂ mV⁻¹ min⁻¹).

Es necesario conocer el factor de calibración que convierta la señal detectada del metano generado (V_{FID}) en moles de carbón. Para ello se realizan distintas experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) con masas de carbón conocidas, y luego se relaciona la señal obtenida por oxidación de todo el carbón con la masa cargada.

La cantidad total de sitios básicos presentes en el catalizador se calcula mediante integración del área bajo el perfil de TPD de CO₂. El área bajo la curva indica los μmoles de CO₂ desorbidos por gramo de catalizador.

III.3.5. Reducción a Temperatura Programada

La técnica de reducción a temperatura programada es una herramienta de caracterización de óxidos metálicos soportados y másicos primeramente aplicada

por *Robertson et al.*^[6]. En forma general se puede describir la reducción de un óxido de metal (M_xO_y) a su estado metálico (estado de oxidación:0) través de la siguiente reacción:



En esta técnica se detecta el consumo de H_2 monitoreando la variación de su señal, por ejemplo, con un espectrómetro de masas, al incrementar la temperatura. Los resultados se presentan generalmente como perfiles de la señal detectada en función de la temperatura.

Esta técnica permite determinar el consumo de H_2 necesario para reducir las diferentes especies presentes en el sólido. A su vez, también se puede estudiar el efecto de otras variables sobre la reducibilidad de los óxidos, como son: el método de preparación, la composición química, pretratamientos efectuados o influencia del soporte^[7].

El esquema del equipo empleado en los ensayos de reducción a temperatura programada se muestra en la *Fig. III.5*, el cual está provisto de un espectrómetro de masas para la detección del fragmento $m/z=2$ que corresponde al H_2 (agente reductor).

El catalizador se carga en un reactor de lecho fijo (7) de cuarzo y se coloca dentro del horno (6). El control y la programación de la temperatura se efectuó con un controlador (8) provisto con una termocupla (5) que se coloca dentro de la vaina del reactor. En el reactor se cargan 150 mg de catalizador aproximadamente. Las experiencias cuentan de tres etapas:

- 1) Pretratamiento en flujo de Ar (60 mL min^{-1}) a 200°C durante 30 min para eliminar las impurezas en la superficie del sólido.
- 2) Enfriamiento en flujo de Ar (60 mL min^{-1}) hasta temperatura ambiente (20°C).
- 3) Reducción a temperatura programada en corriente de H_2 (5%)/Ar a 60 mL min^{-1} empleando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ (temperatura final de

800°C). Durante este período se registraron las señales m/z 2 y 18 (H_2 y H_2O) y la temperatura en función del tiempo.

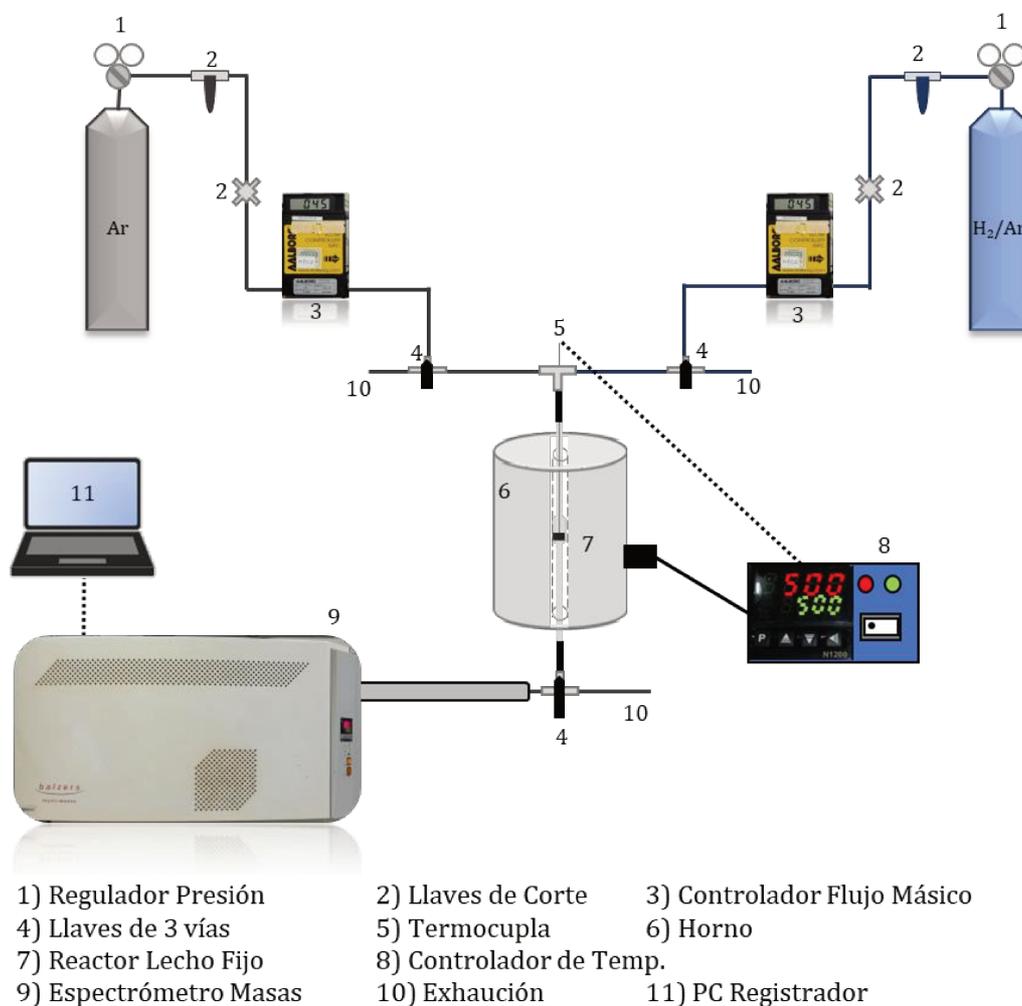


Figura III.5: Equipo de reducción a temperatura programada con detector de masas.

Los datos de intensidad de la señal de los fragmentos adquiridos (A) se convirtieron en velocidad de consumo de H_2 ($\mu\text{mol}_{H_2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) mediante la expresión (Ec. III.7):

$$r_{\text{cons } H_2} = \frac{I_{m/z 2} \cdot f}{W} \quad \text{Ec. III.7}$$

Donde:

$r_{\text{cons } H_2}$: Velocidad de consumo de H_2 ($\mu\text{mol}_{H_2} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

$I_{m/z=2}$: Intensidad de la señal correspondiente al fragmento $m/z=2$ (A).

W : masa de catalizador (g).

f : factor de calibración ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \text{ amper}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

El factor de calibración se calcula en cada experiencia teniendo en cuenta el valor de la señal estabilizada a temperatura ambiente con y sin flujo de H_2/Ar (Ec. III.8):

$$f = \frac{0,05 - 0}{I_{\text{H}_2} - I_{\text{Ar}}} \cdot F_{\text{Total}} \cdot 10^6 \quad \text{Ec. III.8}$$

Donde:

I_{H_2} : Intensidad de la señal del fragmento $m/z=2$ (A) correspondiente a una composición molar de H_2 de $0,05 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Total}}^{-1}$ (con flujo H_2/Ar a 20°C).

I_0 : Intensidad de la señal del fragmento $m/z=2$ (A) correspondiente a una composición molar de H_2 de $0 \text{ mol}_{\text{H}_2} \text{ mol}_{\text{Total}}^{-1}$ (con flujo Ar a 20°C).

F_{Total} : Caudal molar total (mol min^{-1})

10^6 : factor de corrección de moles a μmoles de H_2 .

El consumo total de H_2 debido a la reducción de las especies metálicas en el catalizador se calcula mediante integración del área bajo el perfil de TPR. El área bajo la curva indica los μmoles de H_2 consumidos por gramo de catalizador.

III.3.6. Oxidación a Temperatura Programada

Es una técnica utilizada para cuantificar los depósitos carbonosos formados durante la reacción sobre los catalizadores, y se basa en la oxidación con una corriente de O_2 de estos compuestos a CO_2 a temperatura programada.

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada es el mismo que el usado en TPD CO_2 (Fig. III.4) cambiando el tubo de CO_2 diluido en N_2 por uno de O_2 diluido en N_2 .

El funcionamiento es similar, se cargan aproximadamente 10mg del catalizador usado en reacción y secado previamente en estufa, al cual se le realiza un pretratamiento en N₂ con el fin de eliminar cualquier impureza que pueda haber quedado en la superficie. Terminado el pretratamiento, se hace circular una corriente de O₂(1%)/N₂, mientras se aumenta gradualmente la temperatura del reactor a una velocidad de 10 °C min⁻¹ desde T_{amb} hasta 800°C. La oxidación de los depósitos carbonosos genera CO₂, el cual es convertido en metano (CH₄) en un segundo reactor que opera a 450°C, conteniendo un catalizador de Ni, y en corriente de H₂. Luego, el CH₄ es detectado en el FID y se mide la variación de la señal (mV) y de la temperatura (°C) en función del tiempo (seg) mediante un software específico.

Los datos de la señal adquiridos (mV) se convierten en cantidad de Carbono generado (μmolc g⁻¹ min⁻¹) mediante la expresión (Ec. III.9):

$$r_{C\ gen} = \frac{V_{FID} \cdot f}{W} \quad \text{Ec. III.9}$$

Donde:

$r_{C\ gen}$: Carbono generado (μmolc g⁻¹ min⁻¹).

V_{FID} : Voltaje de la señal detectada en FID (mV).

W : masa de catalizador (g).

f : factor de calibración (μmolc mV⁻¹ min⁻¹).

Es necesario conocer el factor de calibración que convierta la señal detectada del metano generado (V_{FID}) en moles de carbón. Para ello se realizan distintas experiencias de TPO con masas de carbón conocidas, y luego se relaciona la señal obtenida por oxidación de todo el carbón con la masa cargada.

Finalmente, por integración del área bajo la curva del perfil de TPO se obtiene la cantidad de coque depositado por gramo de catalizador.

III.3.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica cualitativa y cuantitativa superficial que permite medir la composición elemental en el rango de las partes por mil, el estado químico y electrónico de los elementos que existen en el material. La profundidad de análisis es inferior a los 10 nm.

Los catalizadores se analizaron en un sistema multitécnica (SPECS) equipado con una fuente dual de rayos X de Mg/Al y un analizador semiesférico modelo PHOIBOS 150 operando en el modo de analizador fijo de transmisión (FAT). Los espectros fueron obtenidos con una energía de paso de 30 eV y la fuente de rayos X de Mg K α operando a 200 W y 12 kV. La presión de trabajo en la cámara de análisis fue menor a 5·10⁻¹⁰ kPa. Se midieron las regiones espectrales correspondientes a los elementos de los soportes: Si2p, Al2p, Ce3d, Ti3d, Zr3d y O1s, como así también la región correspondiente a cada metal impregnado en la superficie: Ir4f, Rh3d, Ru3d y Re4f, para cada muestra. El procesamiento de los datos se realizó con el software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). Las áreas bajo los picos se calcularon ajustando la señal medida a una curva que puede aproximarse con una función que es combinación de una función Gaussiana con una función Lorentziana (Ec. III.10), donde BE es la energía de enlace del máximo del pico, FWHM es el ancho a la altura media de pico y m es el porcentaje de Lorentziana. Las relaciones atómicas superficiales se calcularon integrando el área bajo las funciones luego del ajuste, la cual se corrigió con el factor de sensibilidad atómica relativa (RSF), la transmisión (T) y el camino libre medio (MFP).

$$f = f_G \cdot f_L = e^{-0,0277 \cdot m \cdot \left(\frac{x-BE}{FWHM}\right)} \cdot \frac{1}{\left[1 + 0,04 \cdot m \cdot \left(\frac{x-BE}{FWHM}\right)^2\right]} \quad \text{Ec. III.10}$$

Donde:

f_G : Función Gaussiana.

f_L : Función Lorentziana.

III.3.8. Espectroscopía de Absorción de Rayos X

La espectroscopía de adsorción de rayos X es la medida de las transiciones de los estados electrónicos centrales del metal a los estados electrónicos excitados superiores. Se conocen dos regiones (*Fig. III.6*): la primera es la estructura de borde cercano de absorción de rayos X (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure), que abarca la región de aproximadamente 50 electronvoltios (eV) antes y después del borde de absorción (el aumento repentino de la absorción), y la segunda es la absorción de rayos X en la región extendida fina (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) que se refiere a una región con energía superior a ≈ 50 eV por encima del borde de absorción.

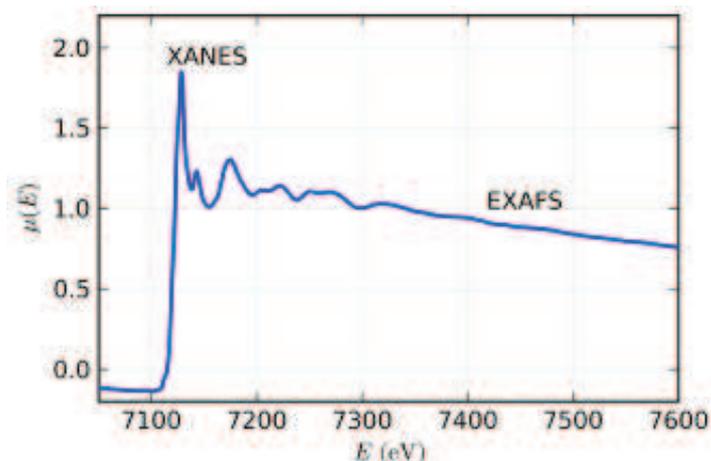


Figura III.6: Espectro XAS en el borde K de Fe.

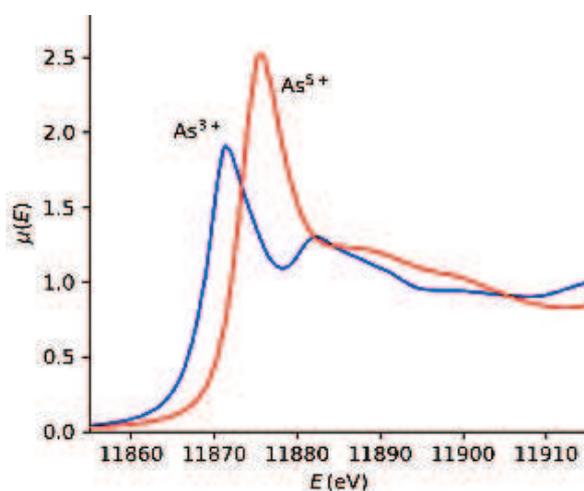
La energía para una medición XAS depende de las energías de enlace de los electrones en los orbitales centrales de los elementos absorbentes. La nomenclatura de los bordes de absorción se muestra en la *Tabla III.1*, donde la columna de la derecha indica de qué orbital del núcleo se excitó originalmente el electrón.

Tabla III.1: Bordes de adsorción.

Borde	Estado del núcleo del electrón
K	1s
L ₁ , L ₂ , L ₃	2s, 2p _{1/2} , 2p _{3/2}
M ₁ , M ₂ , M ₃ , M ₄ , M ₅	3s, 3p _{1/2} , 3p _{3/2} , 3d _{3/2} , 3d _{5/2}

La región XANES es la transición de un electrón del núcleo al estado de valencia desocupado más bajo. Por lo tanto, resulta muy sensible al entorno químico de un dado elemento debido a que representa las transiciones electrónicas permitidas a los niveles electrónicos desocupados y puede ser utilizado para individualizar las fases presentes comparando con un compuesto de referencia. Usando Fe como ejemplo, la configuración electrónica de la capa exterior de Fe⁰ es 3d⁶4s², de este modo, el borde K de Fe es la transición del orbital 1s al orbital 4p, el borde L₁ es 2s→4p, el borde L₂ es 2p_{1/2}→3d, y el borde L₃ es 2p_{3/2}→3d.

En general, este borde de absorción varía cuando el estado de oxidación de un elemento cambia. Como se muestra en la *Fig. III.7*, el borde de absorción de para arsénico (As) cambia a una energía más alta al aumentar sus estados de oxidación desde As⁺³ a As⁺⁵. Como la pérdida de electrones conduce a un estado de oxidación más alto de As, se requiere más energía para excitar un electrón de un orbital central.

**Figura III.7:** Borde XANES de As para dos estados de oxidación diferentes.

A medida que aumenta la energía de rayos X en un “XAS scan”, el electrón excitado será expulsado del átomo para crear un fotoelectrón. La onda fotoelectrónica expulsada será dispersada por los átomos vecinos creando un patrón de interferencia entre la onda fotoelectrónica saliente y las ondas retro-dispersadas. Estas ondas interferirán de manera constructiva o destructiva, lo que conduce a oscilaciones en el espectro de absorción por encima del borde de absorción. Estas oscilaciones se conocen como región EXAFS. Dado que las oscilaciones se crean por la interferencia de las ondas con los átomos vecinos, la espectroscopia EXAFS se puede utilizar para determinar tanto el número como la composición elemental de los átomos vecinos, su distancia del átomo absorbente y el desorden térmico o estructural de sus posiciones. Para obtener esta información, primero, se necesita extraer la señal EXAFS [$\chi_{(E)}$] del espectro XAS, la que se describe como (Ec. III.11):

$$\chi_{(E)} = \frac{\mu_{(E)} - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad \text{Ec. III.11}$$

Donde $\mu_{(E)}$ es el coeficiente de absorción medido, $\mu_0(E)$ representa el coeficiente de absorción de un átomo aislado, que normalmente está equipado con la función spline cúbica y $\Delta\mu_0(E)$ es el salto de absorción en la energía de borde. Sin embargo, debido a la naturaleza ondulatoria del fotoelectrón producido, $\chi_{(E)}$ normalmente se convierte en $\chi_{(k)}$ (Ec. III.12):

$$k = \sqrt{\frac{2 m_e (E - E_0)}{h^2}} = 0,512 \sqrt{E - E_0} \quad \text{Ec. III.12}$$

Donde k es el vector de onda del fotoelectrón, h es la constante de Planck reducida, m_e es la masa efectiva del electrón, E y E_0 son la energía de absorción medida y la energía de borde de absorción, respectivamente.

Una transformada de Fourier del espacio k EXAFS (Fig. III.8) puede convertir los datos en espacio R (Fig. III.9) donde se pueden determinar las distancias interatómicas.

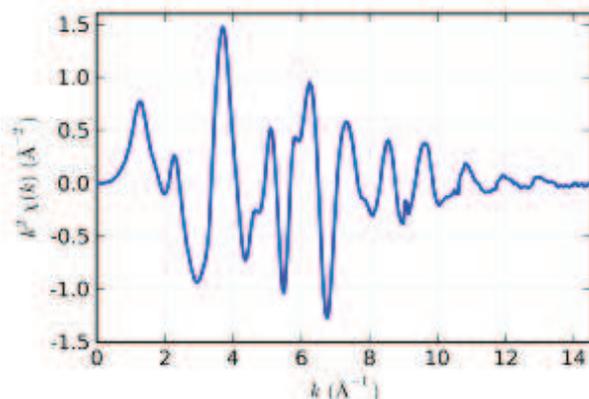


Figura III.8: Vector de onda del fotoelectrón para FeO.

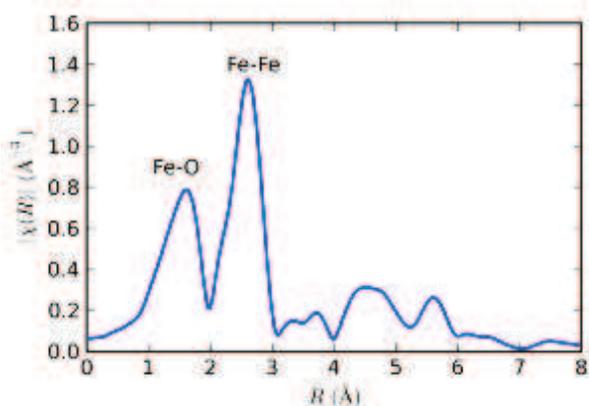


Figura III.9: Transformada de Fourier de la región XANES para FeO.

Finalmente, los datos obtenidos del espectro XAS de las muestras de Ir y Re de los catalizadores bimetalicos empleados en esta tesis fueron procesados utilizando el software ATHENA^[8,9] con el algoritmo de sustracción de background AUTOBK. El espectro XANES fue normalizado en el pre- y postborde para obtener un salto igual a la unidad y así facilitar la comparación entre las diferentes muestras. Los espectros fueron alineados utilizando el patrón metálico. Las oscilaciones del espectro EXAFS fueron extraídas de los datos experimentales con los procedimientos estándar utilizando el software ATHENA. La transformada de Fourier fue calculada utilizando la función de filtrado de Hanning. El modelado del espectro EXAFS fue realizado usando el software ARTEMIS. Los parámetros estructurales (número de coordinación, longitudes de enlace y el factor de Debye-Waller) fueron obtenidos a través de un ajuste no lineal de mínimos cuadrados de

los datos en el espacio R aplicando la transformada de Fourier tanto a los datos teóricos como a los medidos^[10].

III.3.9. Quimisorción de CO

La quimisorción selectiva de CO es un método que brinda información sobre la dispersión metálica en un soporte (D_{CO}):

$$D_{CO}(\%) = \frac{n_{Metal}^{Superficie}}{n_{Metal}^{Total}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. III.13}$$

Donde $n_{Metal}^{Superficie}$ es el número de moles del metal en la superficie y n_{Metal}^{Total} es el número de moles totales de metal en el catalizador.

La técnica consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para formar una monocapa quimisorbida sobre el metal. Esta quimisorción es selectiva porque el gas empleado se une químicamente solo a los átomos metálicos superficiales.

Es necesario conocer la estequiometría de adsorción del CO sobre el metal del que quiere calcularse la dispersión. Esta estequiometría se determina midiendo la adsorción sobre un metal puro de área superficial conocida (relación adsorbato/metal 1 para Ir o Rh, 1,5 para Ru).

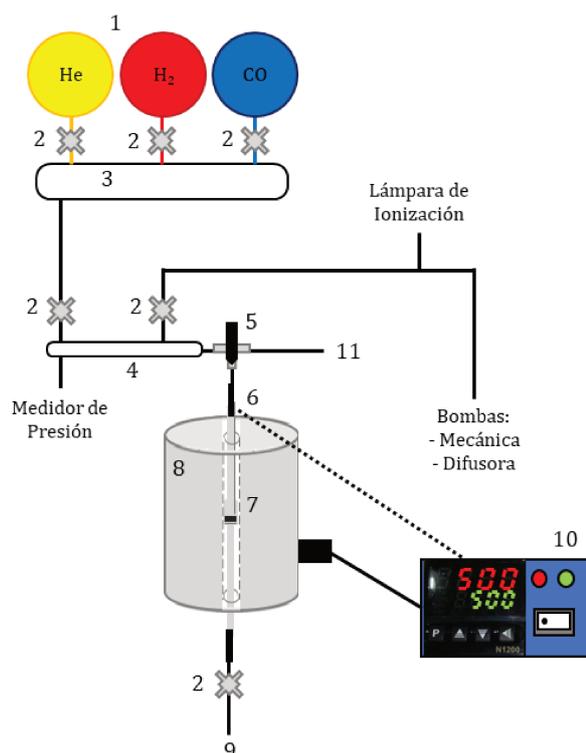
En la presente tesis se empleará el método de Quimisorción Volumétrica Estática, en la cual se determina el número de moles adsorbido por la muestra haciendo un balance de masa entre el número total de moles introducidos en el sistema y el número de moles residuales cuando se ha alcanzado el equilibrio. Esta operación se realiza para varias presiones con el fin de obtener una isoterma ($T=T_{amb}$) de adsorción. Los volúmenes de gas adsorbido se determinan a partir del cambio de presión sufrido por el mismo. La dispersión metálica de los catalizadores se obtiene por el método de la doble isoterma^[11] que consiste en determinar el CO_{total} y el CO_{reversible} adsorbido mediante una isoterma total y una isoterma reversible. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad y la posibilidad de determinar dispersiones metálicas en catalizadores con bajo contenido de metal. Es importante dar el

tiempo necesario para que a fase gas y el catalizador alcancen el equilibrio a cada presión medida.

La determinación del volumen de CO quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo como el esquematizado en el *Fig. III.10*. El volumen de la sección de admisión (4) y el volumen muerto en el reactor (sin ocupar por sólido) se conocen y son calibrados con He. En particular, el volumen muerto del reactor se mide en cada experiencia. Previamente a la quimisorción de CO mediante el método volumétrico estático los catalizadores deben pretratarse (11). En el caso de los catalizadores metálicos se reducen *in situ* en flujo de H₂ (60 mL min⁻¹) a la temperatura obtenida por otros métodos (TPR). Para los catalizadores con baja carga de metal ($\leq 2\% P/P$), como los empleados en esta tesis, se emplea una masa considerable de catalizador (≈ 500 mg). Luego de reducir el catalizador, debe evacuarse (10^{-5} mmHg) todo el H₂ durante 1h a la temperatura de reducción empleada mediante una bomba mecánica acoplada a una bomba difusora. Posterior a la evacuación, se enfría el reactor a temperatura ambiente para luego realizar las mediciones de quimisorción de CO a temperatura ambiente.

Se toman cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 15 y 110 mmHg. La primera isoterma, correspondiente al CO total adsorbido, se construyó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido (V_S) una presión de CO conocida (P_1). Luego se conecta la sección (4) al reactor de lecho fijo (7) con la muestra pretratada, y se mide la presión de equilibrio (P_2) alcanzada después de estabilizar la lectura (aprox. 15 min). El volumen total de CO quimisorbido en este punto (V_1^T), se calculó mediante la *Ec. III.14*:

$$V_1^T = [P_1 \cdot V_S - P_2 \cdot (V_S + V_R)] \cdot \frac{298}{T \cdot P} \quad \text{Ec. III.14}$$



- | | | |
|--------------------------|------------------------|---------------|
| 1) Depósitos de gases | 2) Llaves de Corte | 3) Manifold |
| 4) Sección de admisión | 5) Llave de 3 vías | 6) Termocupla |
| 7) Reactor Lecho Fijo | 8) Horno | 9) Exhaustión |
| 10) Controlador de Temp. | 11) Gas pretratamiento | |

Figura III.10: Equipo de quimisorción volumétrica estática de CO.

Luego de medida la presión final (P_2), se cierra la válvula entre la sección (5) y el reactor. A continuación, se admite CO que corresponde a la P_1 del segundo punto de la isoterma ($P_{1,i}$). La nueva cantidad de CO incorporada al sistema se calcula considerando la cantidad de CO remanente del punto anterior. Por lo tanto, para los siguientes puntos de la isoterma se utiliza la *Ec. III.15*:

$$V_i^T = (P_{1,i} - P_{1,i-1}) \cdot V_S - P_{2,i} \cdot (V_S + V_R) + P_{2,i-1} \cdot V_R] \cdot \frac{298}{T \cdot P} \quad \text{Ec. III.15}$$

Donde:

$P_{1,i}$: Presión de CO admitida en el punto actual i (atm).

$P_{1,i-1}$: Presión de CO admitida en el punto anterior $i-1$ (atm).

$P_{2,i}$: Presión de CO de equilibrio en el punto actual i (atm).

$P_{2,i-1}$: Presión de CO de equilibrio en el punto anterior $i-1$ (atm).

Al finalizar la medición de los 5 puntos de la isoterma total, se evacúa a T_{amb} el CO quimisorbido reversiblemente, para continuar con la medición de la isoterma reversible.

Los volúmenes total y reversible de CO adsorbido se obtienen linealizando la isoterma de Langmuir. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtiene el volumen de CO quimisorbido irreversiblemente ($V_{CO|irrev}$). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal ($v_{CO|irrev}$) y la dispersión (D_{CO} %) se calculan con las *Ec. III.16* y *Ec. III.17* respectivamente.

$$v_{CO|irrev} = \frac{V_{CO|irrev} \cdot PA_M}{W \cdot C_M} \quad \text{Ec. III.16}$$

$$D_{CO}(\%) = \frac{v_{CO|irrev} \cdot \vartheta_M}{R \cdot 273 K} \cdot 100\% \quad \text{Ec. III.17}$$

Donde:

PA_M : Peso atómico del metal M (g mol^{-1}).

W : Masa de catalizador (g).

C_M : Carga de metal M en el catalizador ($\text{g}_M \text{g}^{-1}$).

ϑ_M : Estequiometría de quimisorción de CO sobre el metal M ($\text{mol}_M \text{mol}_{CO}^{-1}$).

R : Constante universal de gases ($0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Además, puede calcularse el tamaño promedio de las partículas de metal ($\overline{d_{CO}}$) en el soporte. Se considera a la partícula como un cubo de lado d apoyado por una de sus caras sobre el soporte. La *Ec. III.18* relaciona la dispersión metálica con d :

$$\overline{d_{CO}} = \frac{5 \cdot PA_M \cdot c}{D_{CO} \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot 10^{-8}} \quad \text{Ec. III.18}$$

Donde:

c : Densidad de átomos expuestos (átomos cm^{-2}).

ρ_M : Densidad del metal M (g cm^{-3}).

N_A : Número de Avogadro.

La densidad de átomos expuestos c varía ligeramente según el metal y según el plano cristalino, con valores que oscilan entre 1,2 y $1,6 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} . En la presente tesis se adoptó un valor promedio de $1,5 \cdot 10^{15}$ átomos cm^{-2} para todos los elementos, sin que en la estimación del tamaño de partícula se agregue un error significativo.

III.3.10. Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica TEM opera con los mismos principios básicos que un microscopio óptico para obtener imágenes de la transmisión de un haz enfocado a través de una muestra, con la diferencia que en TEM se usan electrones en lugar de luz como fuente. El TEM es una herramienta de caracterización vital para obtener imágenes directamente de nanomateriales con el fin de obtener información sobre sus tamaños, formas y distribución, a diferencia de las imágenes obtenidas con microscopios ópticos.

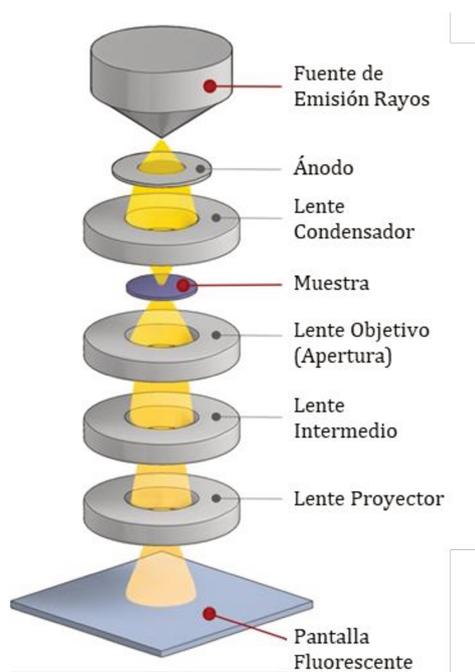


Figura III.11: Microscopio electrónico de transmisión.

Existen dos modos de operar un TEM: con imágenes de campo claro y con imágenes de campo oscuro. Las imágenes de campo claro es el modo más común utilizado, y la imagen resulta de una disminución en la intensidad del haz de electrones directo por su interacción con la muestra (*Fig. III.11*). Una muestra para la obtención de imágenes se prepara normalmente secando una gota de muestra diluida de la solución en una rejilla de cobre con una capa delgada de carbono. Cuando el rayo viaja a través de una muestra, las regiones de la muestra dispersarán los electrones y aparecerán oscuras en la imagen, mientras que las regiones sin muestra en la trayectoria del rayo aparecerán brillantes. La imagen resultante es una simple proyección bidimensional de la muestra. Las áreas oscuras en la imagen se deben tanto al grosor de la masa como al contraste de difracción. Las áreas gruesas de la muestra, las áreas que contienen átomos pesados y las áreas cristalinas aparecen con un contraste oscuro.

Además, en los microscopios TEM existe la posibilidad de realizar un “*Scanning TEM*” (STEM) el cual combina los principios de TEM y de SEM (microscopía electrónica de barrido). Un haz de electrones enfocado muy fino en lugar del haz paralelo ancho utilizado en TEM se escanea a través de una muestra en un patrón de trama. Los electrones transmitidos recolectados en el STEM dan imágenes de campo brillante que son similares a las recolectadas en TEM de campo brillante. Los STEM también pueden recolectar los electrones dispersos de las muestras mediante un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF). Debido a que una imagen HAADF se forma a partir de la dispersión de electrones de los núcleos atómicos en un ángulo alto, su señal es directamente proporcional al grosor de la masa y, en particular, al número atómico de la muestra. Por lo tanto, se puede utilizar para distinguir y contrastar diferentes elementos con diferencias moderadas de número atómico en una muestra; los elementos más pesados dispersarán más electrones y, por lo tanto, aparecerán mucho más brillantes en la imagen.

Las imágenes de TEM obtenidas en esta tesis se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión (JEOL modelo JEM-2100 plus) de alta resolución, TEM/STEM con emisor de hexaboruro de lantano (LaB₆), voltaje de aceleración

máxima de 200 kV. Lente objetiva de alta resolución (0,19 nm). Este microscopio posee detectores incorporados para obtener imágenes en los siguientes modos: campo brillante (BF), campo oscuro (DF), alta resolución (HRTEM) y campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-TEM).

Los tamaños de partículas determinados a partir de las imágenes de TEM se midieron utilizando el software SightXViewer. En todos los casos fue posible medir más de 100 partículas, de modo que los histogramas reflejan bien la distribución de tamaños de partículas en el catalizador. La medición en campo oscuro con sistema de análisis elemental (EDX) se realizó para los catalizadores bimetálicos.

Las muestras observadas fueron previamente tratadas en H₂ hasta la temperatura empleada en la reducción del catalizador antes de usarse en reacción. La preparación de las muestras antes de ser observadas se hizo en 1mL de alcohol etílico, llevando la suspensión a ultrasonido durante 5 minutos. Luego, se tomaron 10µL de la misma y se depositaron sobre una grilla de cobre. Después de evaporar el alcohol a temperatura ambiente, la grilla se colocó dentro del equipo y se hizo vacío durante 15 minutos antes de observar la muestra.

III.4. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

III.4.1. Pretratamiento Catalizador

Los catalizadores empleados en la reacción de hidrogenólisis de ERY fueron tratados en flujo de H₂ (60 mL min⁻¹) a modo de reducir los metales soportados. Los monometálicos de Ir, Rh y Ru se redujeron a temperaturas de 350°C ya que se observó mediante la técnica de TPR que estos metales se reducían completamente a esa temperatura. Para los catalizadores conteniendo Re la temperatura seleccionada depende de la reducibilidad del metal en el soporte y de la presencia del metal hidrogenolítico (Ir, Rh o Ru). La temperatura de reducción de cada catalizador bimetálico se seleccionó considerando la temperatura correspondiente al máximo del primer pico de los perfiles de TPR de manera de asegurar la reducción del metal noble permaneciendo el Re parcialmente oxidado, tal como se discutirá más adelante. ya que fue comprobado que la acción conjunta de los óxidos de Re con un metal M⁰ favorece las rupturas de enlaces C-O^[12].

III.4.2. Reactor de Actividad Catalítica

Para realizar los experimentos de actividad catalítica de hidrogenólisis de eritritol (ERY) se empleó un reactor discontinuo de acero inoxidable comercial, marca Parr Modelo 4565 (*Fig. III.12*). El mismo consta de un recipiente de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, un manómetro que permite trabajar en un rango de 0 a 60 bar, una manta calefactora ($T_{Máx}=350^{\circ}\text{C}$) y un motor de agitación (0 a 1375 rpm) conectados a un controlador Parr 4848 que permite controlar la temperatura en el interior del reactor por medio de una termocupla y la velocidad de agitación del reactor.

El reactor dispone de un sistema de entrada de gases acoplado y un sistema de toma de muestra. Este último contiene y enfría la muestra antes de su extracción. La finalidad de este sistema de muestreo es evitar la alteración de la muestra extraída debido a su descompresión brusca desde la presión en el interior del reactor a la atmosférica que produciría la volatilización y el enriquecimiento de la muestra en sus componentes menos volátiles.

A continuación, se describe el procedimiento de carga y operación del reactor para llevar a cabo la reacción de hidrogenólisis de ERY en atmósfera de H_2 . Una vez finalizado el pretratamiento del catalizador, el mismo se incorporó al reactor previamente cargado con el solvente agua. Luego, se cerró el reactor, se colocó el mismo en el horno calefactor, y se lo acopló al sistema suministro de gases. Se purgó el interior del reactor con una corriente de N_2 a 6 bar durante 10 min, y posteriormente se encendió el sistema de agitación. Despresurizado el N_2 y en agitación, se continuó con el calentamiento del reactor hasta la temperatura deseada de reacción. Cuando la temperatura del reactor se encontraba en 95°C , a través de un septum en la entrada del reactor, se inyectó la solución acuosa conteniendo el reactivo. Luego, de la misma forma se inyectaron 2 mL de agua con el objetivo de limpiar el conducto de entrada al reactor y completar así el volumen total de agua estipulado. Después, se conectó el sistema de muestreo donde se encontraba el sistema de inyección y se calentó hasta la temperatura de reacción. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se presurizó con H_2 (en condiciones estándares la presión de hidrógeno fue de 25 bar) y se definió el inicio de la

reacción ($t_0=0$ min). A partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras a intervalos definidos de tiempo para monitorear la evolución de la reacción. Las muestras se filtraron con una jeringa de vidrio de 2 mL utilizando un filtro para HPLC, de manera de separar los restos de catalizador presentes en la misma. Posteriormente se realizaron las diluciones necesarias para la inyección en el HPLC que permitió identificar y cuantificar los diferentes productos de reacción, así como el reactivo. Además, cuenta con una válvula de despresurización (6), donde fue posible conectar una jeringa de almacenamiento de gases para identificar los productos en fase gas generados durante la reacción (ver Anexo A.1).

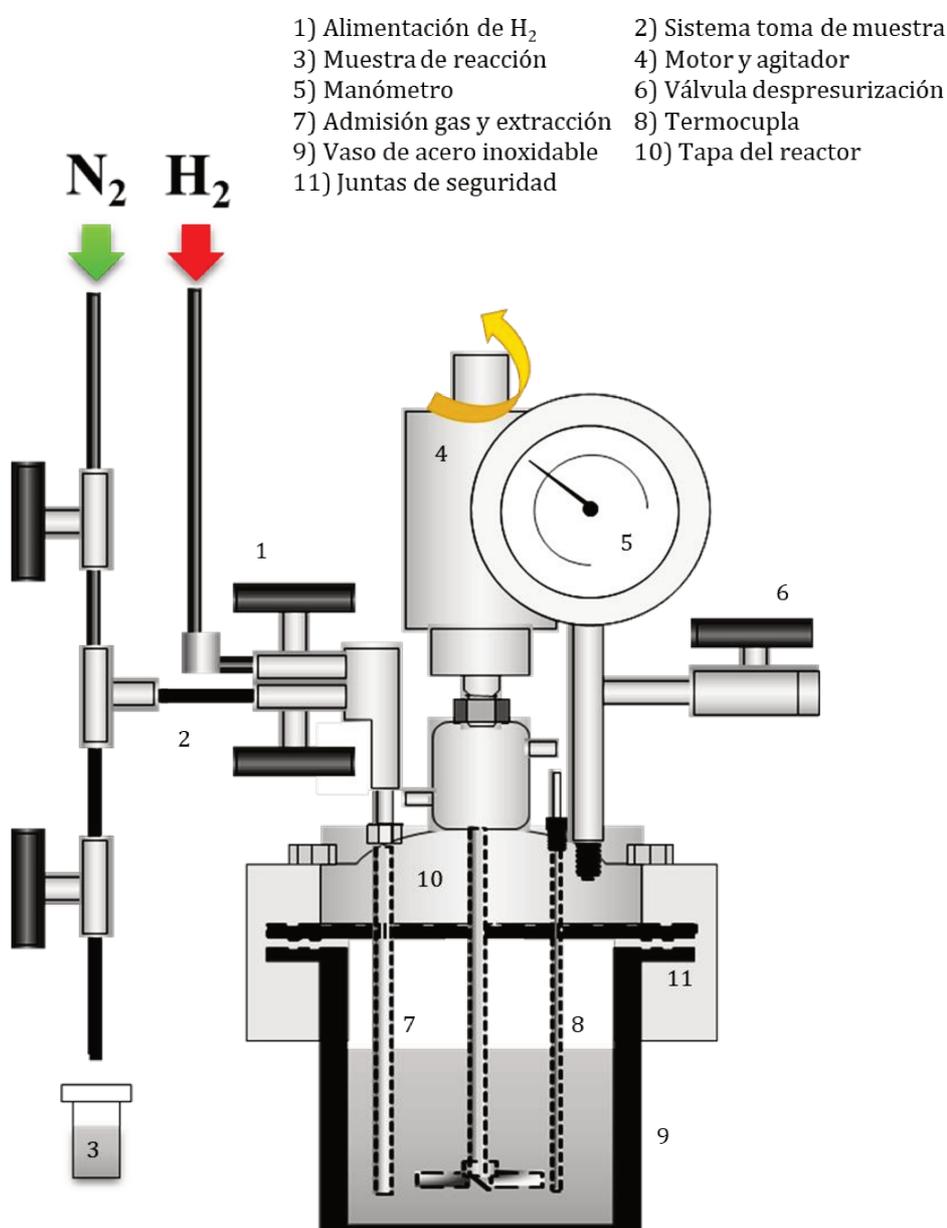


Figura III.12: Reactor discontinuo empleado en la hidrogenólisis de ERY.

III.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Rossignol, Y. Madier, D. Duprez, *Catal. Sci. Technol.* **1999**, *50*, 261–270.
- [2] D. Skoog, F. Holler, S. Crouch, *Principios de Análisis Fundamental*, **2008**.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [4] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, *Ann. Phys.* **1912**, *346*, 971–988.
- [5] W. Smith, J. Hashemi, *Fundamentos de La Ciencia e Ingenieria de Materiales*, **2014**.
- [6] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. Baas, S. C. Kloet, *J. Catal.* **1975**, *37*, 424–431.
- [7] D. A. M. Monti, A. Baiker, *J. Catal.* **1983**, *83*, 323–335.
- [8] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.
- [9] M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **1998**, *8*, 322–324.
- [10] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 2995–3009.
- [11] J. H. Sinfelt, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, *10*, 55–69.
- [12] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191–194.

CAPÍTULO
IV

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN Ir

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO IV:

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN Ir y Re

ÍNDICE GENERAL

IV.1. INTRODUCCIÓN.....	IV-1
IV.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.....	IV-1
IV.3. PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS.....	IV-3
IV.3.1. PROPIEDADES ÁCIDAS.....	IV-3
IV.3.2. PROPIEDADES BÁSICAS.....	IV-7
IV.4. IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS	IV-8
IV.5. REDUCIBILIDAD DE LOS METALES SOPORTADOS	IV-13
IV.5.1. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN SiO ₂	IV-13
IV.5.2. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN Al ₂ O ₃	IV-15
IV.5.3. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN CA	IV-17
IV.5.4. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN CeO ₂	IV-19
IV.5.5. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN TiO ₂	IV-21
IV.5.6. REDUCCIÓN DE IR Y RE SOPORTADOS EN ZrO ₂	IV-23
IV.5.7. RESUMEN DE RESULTADOS TPR DE CATALIZADORES BASADOS EN IR Y RE	IV-24
IV.6. IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES	IV-27
IV.6.1. ESTUDIO XPS DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-27
IV.6.1.1. Zona XPS Ir 4f.....	IV-28
IV.6.1.2. Zona XPS Re4f.....	IV-31
IV.6.1.3. Zona XPS Si2p, Al2p, Ce3d, Ti2p y Zr3d.....	IV-35
IV.6.1.4. Zona XPS O1s.....	IV-37
IV.6.1.5. Composición Superficial.....	IV-38
IV.6.2. ESTUDIO XANES/EXAFS DE IR-RE/TiO ₂	IV-41
IV.7. DISPERSIÓN DE IR Y TAMAÑO DE PARTÍCULA	IV-49
IV.7.1. DISPERSIÓN DE IR.....	IV-49
IV.7.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA	IV-51
IV.7.3. CUBRIMIENTO SUPERFICIAL DE IR CON RE.....	IV-55
IV.8. CONCLUSIONES PARCIALES Y MODELOS DE SUPERFICIES DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE	IV-56
IV.9. BIBLIOGRAFÍA	IV-61

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA IV.1: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE N ₂ A -196°C.....	IV-2
FIGURA IV.2: DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH ₃ DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-4
FIGURA IV.3: ACIDEZ GENERADA POR LA IMPREGNACIÓN DE METALES (AGMI) VS CONTENIDO DE RE.....	IV-6
FIGURA IV.4: DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂ DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-7
FIGURA IV.5: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) SiO ₂ Y (B) IR-RE/SiO ₂	IV-8
FIGURA IV.6: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) Al ₂ O ₃ Y (B) IR-RE/Al ₂ O ₃	IV-9
FIGURA IV.7: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) CA Y (B) IR-RE/CA.....	IV-9
FIGURA IV.8: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) CeO ₂ Y (B) IR-RE/CeO ₂	IV-10
ESQUEMA IV.1: ESTRUCTURAS ESTABLES DEL ÓXIDO DE TITANIO (IV) ^[5]	IV-10
FIGURA IV.9: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) TiO ₂ , (B) IR/TiO ₂ Y (C) IR-RE/TiO ₂	IV-11
ESQUEMA IV.2: ESTRUCTURAS ESTABLES DEL ÓXIDO DE ZIRCONIO (IV).....	IV-12
FIGURA IV.10: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) ZrO ₂ Y (B) IR-RE/ZrO ₂	IV-12
FIGURA IV.11: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE SÍLICE.....	IV-14
FIGURA IV.12: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE ALÚMINA.....	IV-16
FIGURA IV.13: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE CARBÓN.....	IV-18
FIGURA IV.14: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE CeO ₂	IV-19
FIGURA IV.15: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE TITANIA.....	IV-22
FIGURA IV.16: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE ZIRCONIA.....	IV-24
FIGURA IV.17: ESPECTROS XPS REGIÓN IR4F DE CATALIZADORES IR-RE.....	IV-30
FIGURA IV.18: ESPECTROS XPS REGIÓN RE4F DE CATALIZADORES IR-RE.....	IV-33
FIGURA IV.19: ESPECTRO XPS REGIÓN DEL METAL SOPORTE DE CATALIZADORES IR-RE.....	IV-36
FIGURA IV.20: ESPECTRO XPS REGIÓN O1S DE CATALIZADORES IR-RE.....	IV-38
FIGURA IV.21: ESPECTROS XANES (A) IR-L ₃ Y (B) RE-L ₃ DURANTE LA REDUCCIÓN IN-SITU DEL CATALIZADOR IR-RE/TiO ₂	IV-41
FIGURA IV.22: (A) ESPECTROS XANES IR-L ₃ DE ESPECIES ESTÁNDAR DE IR Y (B) CORRIMIENTO QUÍMICO VS ESTADOS DE OXIDACIÓN Y TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN.....	IV-42
FIGURA IV.23: (A) ESPECTROS XANES RE-L ₃ DE ESPECIES ESTÁNDAR DE RE Y (B) CORRIMIENTO QUÍMICO VS ESTADOS DE OXIDACIÓN Y TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN.....	IV-44
FIGURA IV.24: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-50
FIGURA IV.25: IMÁGENES TEM DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-52

FIGURA IV.26: HISTOGRAMAS DE TAMAÑOS PARTÍCULAS DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE. ...	IV-53
FIGURA IV.27: MAPEO EDS DEL CATALIZADOR IR-RE/TIO ₂	IV-54
ESQUEMA IV.3: DISTRIBUCIÓN ESPECIAL DE ÁTOMOS DE IR Y RE EN CADA SOPORTE.	IV-58

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA IV.1: COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CATALIZADORES IR-RE SOPORTADOS.....	IV-1
TABLA IV.2: SUPERFICIE BET DE SOPORTES Y CATALIZADORES IR-RE SOPORTADOS.....	IV-3
TABLA IV.3: DENSIDAD DE SITIOS ÁCIDOS DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-4
TABLA IV.4: DENSIDAD DE SITIOS ÁCIDOS DEL SOPORTE Y RELACIÓN CON %P/P DE RE.	IV-6
TABLA IV.5: DENSIDAD DE SITIOS BÁSICOS DE CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.....	IV-7
TABLA IV.6: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE SIO ₂	IV-15
TABLA IV.7: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE AL ₂ O ₃	IV-17
TABLA IV.8: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE CA.	IV-19
TABLA IV.9: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE CEO ₂	IV-20
TABLA IV.10: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE TIO ₂	IV-23
TABLA IV.11: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES SOBRE ZRO ₂	IV-24
TABLA IV.12: RESUMEN TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ PARA CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE IR Y RE Y LOS BIMETÁLICOS IR-RE.....	IV-26
TABLA IV.13: REGIONES XPS Y ENERGÍAS DE ENLACE (BE).	IV-28
TABLA IV.14: REGIÓN XPS IR4F.....	IV-29
TABLA IV.15: RESUMEN ESPECIES DE IR EN CATALIZADORES IR-RE.....	IV-31
TABLA IV.16: REGIÓN XPS RE4F.	IV-32
TABLA IV.17: RESUMEN ESPECIES DE RE EN CATALIZADORES IR-RE.....	IV-34
TABLA IV.18: COMPOSICIÓN SUPERFICIAL DE CATALIZADORES IR-RE.	IV-40
TABLA IV.19: CORRIMIENTO QUÍMICO DE IR-L ₃ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN..	IV-43
TABLA IV.20: CORRIMIENTO QUÍMICO DE RE-L ₃ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN.	IV-45
TABLA IV.21: DISPERSIÓN DE IR EN CATALIZADORES IR-RE SOPORTADOS.....	IV-51

TABLA IV.22: TAMAÑOS DE PARTÍCULAS PROMEDIO DE LOS CATALIZADORES IR-RE SOPORTADOS.....IV-53

TABLA IV.23: CUBRIMIENTO DE IR CON ÁTOMOS DE RE.....IV-55

IV.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se caracterizarán los catalizadores monometálicos de Ir y de Re, como así también de los bimetálicos Ir-Re soportados sobre seis sólidos: SiO₂, Al₂O₃, carbón (CA), CeO₂, TiO₂ y ZrO₂. Se estudiarán: el contenido de ambos metales, la superficie específica, la reducibilidad de los metales y el soporte, las especies superficiales, la acidez y basicidad, y los tamaños de partículas Ir-Re.

IV.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS

El contenido de Ir y Re de los catalizadores Ir-Re/soporte fue determinado mediante ICP y los valores se muestran en la *Tabla IV.1*. La carga nominal de Ir es de 2%P/P y la relación molar nominal Re/Ir es de 1,0. Mediante ICP se obtiene que las concentraciones de Ir oscilaron entre 1,6 y 2,3 %P/P, mientras que las de Re resultaron entre 1,44 y 2,6%P/P. Los seis catalizadores bimetálicos de Ir-Re soportados presentan relaciones molares Re/Ir cercanas a la unidad (entre 0,8 y 1,4).

Tabla IV.1: Composición Química de catalizadores Ir-Re soportados.

Catalizador	C _{Metal} (%P/P) ^a		Re/Ir
	Ir	Re	
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	1,87	1,44	0,8
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	1,70	2,10	1,2
<i>Ir-Re/CA</i>	1,88	2,60	1,4
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	1,60	1,96	1,2
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	2,36	2,77	1,2
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	2,23	1,67	0,8

^a Carga de Ir y Re mediante ICP

En la Fig. IV.1 (A-F) se muestran las isothermas de adsorción/desorción de los seis soportes previamente seleccionados que se obtuvieron empleando N_2 a $-196^\circ C$.

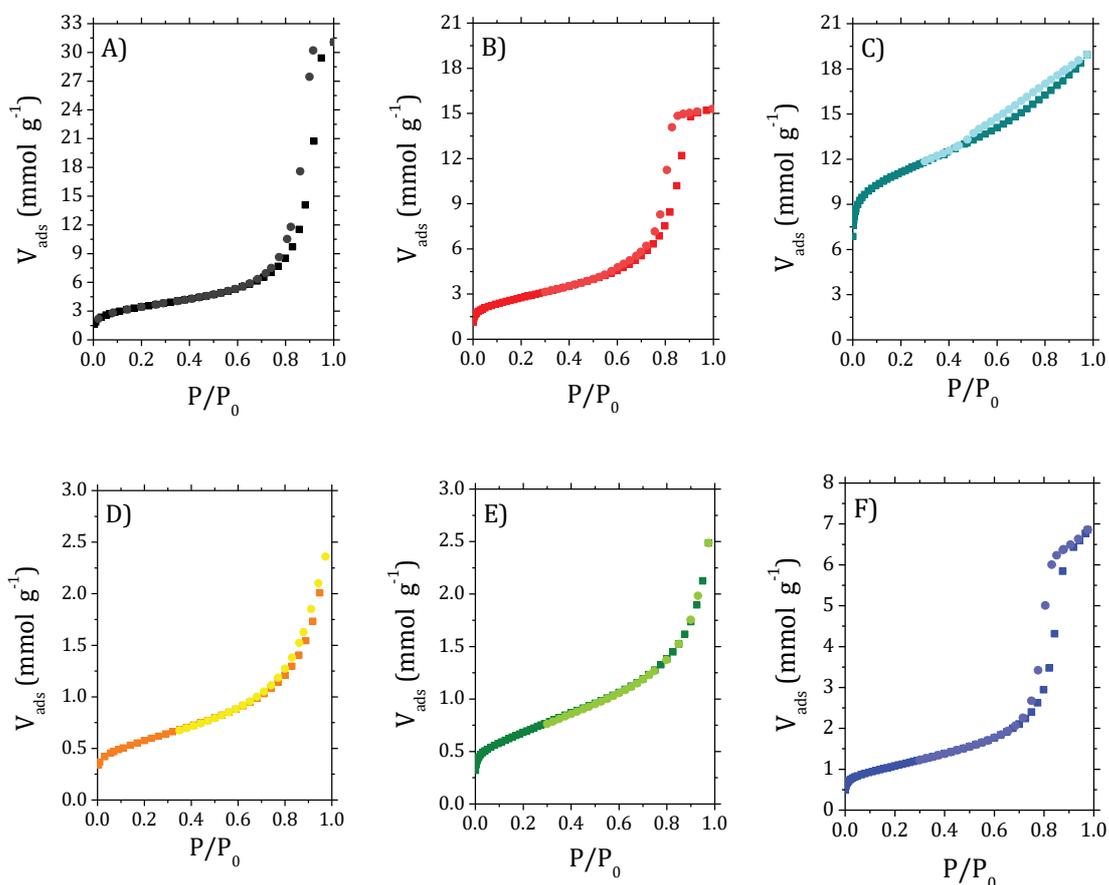


Figura IV.1: Isothermas de Adsorción/Desorción de N_2 a $-196^\circ C$.

(A) SiO_2 , (B) Al_2O_3 , (C) CA, (D) CeO_2 , (E) TiO_2 y (F) ZrO_2

Es posible observar que todas corresponden a isothermas Tipo IV según la clasificación original de Brunauer, Emmett y Teller, con un usual ciclo de histéresis. Esto significa que el proceso de adsorción y el proceso de desorción no son exactamente iguales, relacionándose este tipo de isoterma al perfil textural de un sólido denominado como *mesoporoso* (diámetros de poros entre 2nm y 50nm según reconocimiento de IUPAC).

A partir de las isotermas obtenidas se calcula la superficie BET (ver *Sección III.3.2*) de los soportes y de los catalizadores bimetálicos de Ir-Re, los cuales se encuentran detallados en la siguiente tabla (*Tabla IV.2*):

Tabla IV.2: Superficie BET de soportes y catalizadores Ir-Re soportados.

Catalizador	S _g (m ² g ⁻¹)	
	Soporte	Bimetálico
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	270	269,4
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	219,6	218,7
<i>Ir-Re/CA</i>	891,1	747,0
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	45,1	34,7
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	54,1	43,9
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	85,5	82,1

No existe una variación considerable en la superficie específica entre los soportes y los catalizadores bimetálicos obtenidos luego de las impregnaciones de los metales y los tratamientos térmicos.

Se puede considerar al carbón como el catalizador de mayor superficie específica (>700 m² g⁻¹), a la SiO₂ y Al₂O₃ como catalizadores con un área superficial intermedia (≈200-300 m² g⁻¹), y a los catalizadores redox (CeO₂, TiO₂ y ZrO₂) como los de menor área (<100 m² g⁻¹).

IV.3. PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS

IV.3.1. Propiedades Ácidas

La densidad y fuerza de sitios ácidos en los catalizadores bimetálicos fue medida empleando la técnica de desorción a temperatura programada de NH₃ (TPD_{NH3}). La adsorción de NH₃ se realizó a 100°C y la desorción se realizó calentando desde esa temperatura hasta a 800°C a una velocidad de 10°C min⁻¹. La

velocidad de desorción de amoníaco ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) vs. temperatura se muestra en la *Fig. IV.2*:

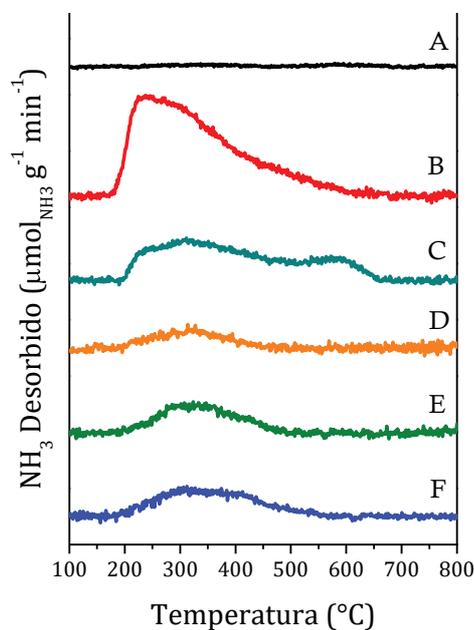


Figura IV.2: Desorción a temperatura programada de NH_3 de catalizadores Ir-Re/soporte.

Tabla IV.3: Densidad de sitios ácidos de catalizadores Ir-Re/Soporte

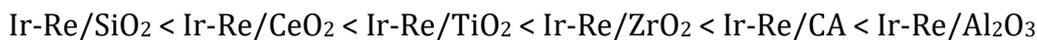
Catalizador	n_A ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a
A) Ir-Re/ SiO_2	22,9
B) Ir-Re/ Al_2O_3	350,8
C) Ir-Re/CA	200,2
D) Ir-Re/ CeO_2	49,3
E) Ir-Re/ TiO_2	78,7
F) Ir-Re/ ZrO_2	101,0

^a n_A : Concentración de sitios ácidos (TPD_{NH_3})

Los seis perfiles de los catalizadores bimetálicos reducidos muestran NH_3 desorbido entre 100°C y 800°C , de los cuales se observa que los sitios ácidos presentan fuerza débil-media ($T < 500^\circ\text{C}$) con excepción del catalizador Ir-Re/CA que muestra sitios fuertes también ($T > 500^\circ\text{C}$). En el perfil de desorción de Ir-Re/ SiO_2 (*Fig. IV.2-A*) se evidencian dos picos muy pequeños. En el caso de Ir-Re/ Al_2O_3 (*Fig. IV.2-B*) se observa una elevada densidad de sitios entre 150°C y 600°C . Ir-Re/CA (*Fig. IV.2-C*) muestra sitios débiles entre 200°C y 500°C , además sitios fuertes entre 504°C y 685°C . En los perfiles de los catalizadores Ir-Re/ CeO_2 (*Fig. IV.2-D*) e Ir-Re/ TiO_2 (*Fig. IV.2-E*) se distingue un pico centrado en 320°C , mientras que Ir-Re/ ZrO_2 (*Fig. IV.2-F*), con un perfil similar a estos dos, muestra un máximo en 365°C .

La densidad de sitios ácidos de cada catalizador se calcula por integración de los perfiles mostrados y los valores obtenidos se detallan en la *Tabla IV.3*. El

catalizador Ir-Re/Al₂O₃ posee la concentración de sitios ácidos más alta (350,8 μmol g⁻¹), seguido de Ir-Re/CA (200,2 μmol g⁻¹) e Ir-Re/ZrO₂ (101,0 μmol g⁻¹). Los catalizadores Ir-Re/TiO₂ e Ir-Re/CeO₂ presentan una concentración de sitios intermedia: 78,7 μmol g⁻¹ y 49,3 μmol g⁻¹ respectivamente. Por último, debido a la baja acidez del soporte, Ir-Re/SiO₂ muestra la menor densidad (22,9 μmol g⁻¹). La densidad de sitios ácidos sigue el siguiente orden:



Se ha demostrado que las especies de Re pueden generar sitios ácidos tipo Lewis en la superficie del catalizador^[1]. Entonces se podría discriminar entre una acidez debido a los sitios presentes en el soporte y la acidez que aportan los óxidos de Re: Re₂O₇, ReO₃, Re₂O₅ y ReO₂. Por lo tanto, la contribución de las especies de Re a la acidez de los catalizadores podría estudiarse al comparar la cantidad de sitios en el soporte con los valores obtenidos luego de impregnar ambos metales.

Seleccionamos tres soportes con diferente cantidad de sitios ácidos para realizar dicha comparación:

- ❖ Ir-Re/SiO₂: catalizador bimetálico con baja acidez.
- ❖ Ir-Re/Al₂O₃: catalizador bimetálico con mayor acidez.
- ❖ Ir-Re/TiO₂: catalizador bimetálico con acidez intermedia.

Los valores de acidez de cada soporte junto a la diferencia en la cantidad de sitios entre el catalizador bimetálico y el soporte se detallan en la *Tabla IV.4*. Se define el parámetro AGMI como la acidez generada por la impregnación de los metales:

$$AGMI = n_A|_{\text{Ir-Re/Soporte}} - n_A|_{\text{Soporte}} [\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1}]$$

La acidez atribuida a la adición de metales por impregnación sobre el soporte osciló entre 15 y 36 μmol g⁻¹. En el caso de Ir-Re/SiO₂, la adición de los metales fue responsable de casi la cantidad total de sitios ácidos en el catalizador, mientras que la acidez del soporte predominó en el caso de Ir-Re/Al₂O₃. En Ir-Re/TiO₂ se observan cantidades similares de sitios ácidos que provienen del soporte y de la adición de metales.

Table IV.4: Densidad de sitios ácidos del soporte y relación con %P/P de Re.

Catalizador	$n_A _{Ir-Re/S}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a	$n_A _S$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^b	AGMI ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^c	%P/P Re	n_{Re} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^d
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	22,9	8	14,9	1,44	77,4
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	350,8	322	28,8	2,10	112,9
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	78,7	43	35,7	2,77	148,9

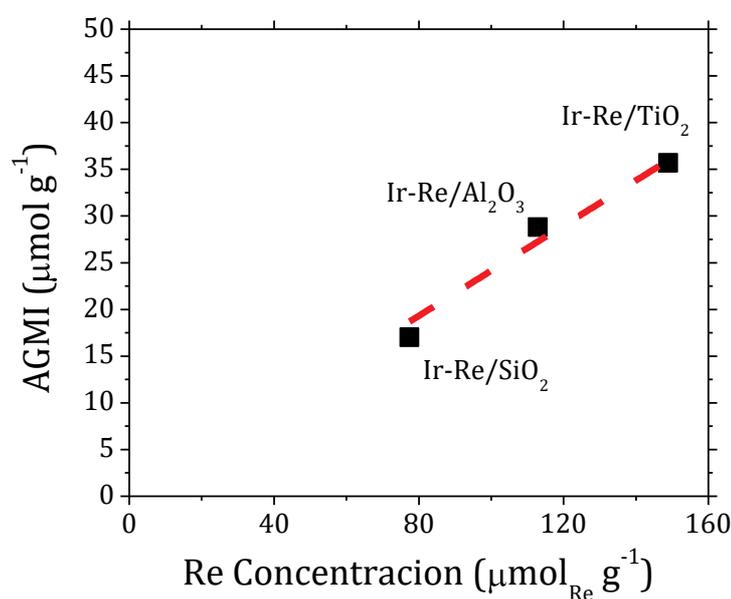
^a Concentración de sitios ácidos en catalizador bimetálico,

^b Concentración de sitios ácidos en soporte,

^c Concentración de sitios ácidos debido al agregado de metales,

^d Concentración de sitios Re en catalizador bimetálico.

Para encontrar una relación entre el contenido de Re y la acidez generada durante la impregnación del metal sobre el soporte, se grafica el parámetro AGMI vs. el contenido de Re impregnado (Fig. IV.3).


Figura IV.3: Acidez generada por la impregnación de metales (AGMI) vs contenido de Re.

Se encuentra una dependencia lineal entre el parámetro AGMI y el contenido de Re, lo que sugiere que a medida que aumenta el contenido de Re, también

aumenta la cantidad de sitios ácidos en los catalizadores bimetalicos relacionados con la especie Re.

Además, se ha encontrado que las especies de Re hidroxiladas (Re-OH), producidas mediante la hidrogenación de enlaces Re=O, muestran acidez Bronsted fuerte, comparable a zeolitas y ácidos como H₂SO₄[2]. La transformación del reactivo eritritol en butanodiolos se llevará a cabo en presencia de H₂, por lo que la presencia de estos ácidos fuertes no podrá descartarse.

IV.3.2. Propiedades Básicas

La densidad y fuerza de sitios básicos de los catalizadores bimetalicos fue medida empleando la técnica de desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD_{CO2}). La adsorción de CO₂ se realizó a temperatura ambiente y la desorción se realizó calentando desde esa temperatura hasta a 550°C a una velocidad de 10°C min⁻¹. La velocidad de desorción de dióxido de carbono (μmol_{CO2} g⁻¹ min⁻¹) vs temperatura se muestra en la Fig IV.4:

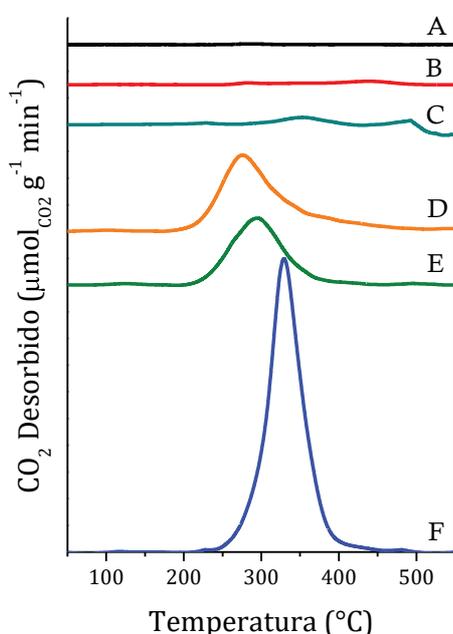


Figura IV.4: Desorción a temperatura programada de CO₂ de catalizadores Ir-Re/soporte.

Tabla IV.5: Densidad de sitios básicos de catalizadores Ir-Re/Soporte.

Catalizador	n _B (μmol g ⁻¹) ^a
A) Ir-Re/SiO ₂	0,1
B) Ir-Re/Al ₂ O ₃	1,0
C) Ir-Re/CA	1,8
D) Ir-Re/CeO ₂	18,9
E) Ir-Re/TiO ₂	13,0
F) Ir-Re/ZrO ₂	38,5

^a n_B: Concentración de sitios básicos (TPD_{CO2}).

Los perfiles de la figura anterior muestran el CO₂ desorbido desde temperatura ambiente hasta 550°C. En todos los casos la desorción se da a partir de 200°C, siendo el catalizador Ir-Re/ZrO₂ el que presenta una mayor desorción de CO₂ lo que se relaciona con una mayor cantidad de sitios básicos (38,5 μmolCO₂ g⁻¹), y en segundo lugar se ubica Ir-Re/CeO₂ con 18,9 μmolCO₂ g⁻¹. Finalmente, los catalizadores con menor basicidad fueron los soportados en SiO₂ y Al₂O₃.

IV.4. IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se identificaron las diferentes fases cristalinas. En las Fig. IV.5 a Fig. IV.10 se muestran los difractogramas de los catalizadores calcinados y los soportes. Los espectros de DRX se obtuvieron en un rango entre 20° y 80° a una velocidad de 2° min⁻¹.

Los picos de difracción principales de cada metal u óxido se encuentran a^[3]:

- ❖ Ir⁰ 2θ=40,5°
- ❖ IrO₂ 2θ=28,0°
- ❖ Re⁰ 2θ=34,9
- ❖ ReO₂ 2θ=24,3°
- ❖ ReO₃ 2θ=29,1°
- ❖ Re₂O₇ 2θ=24,6°

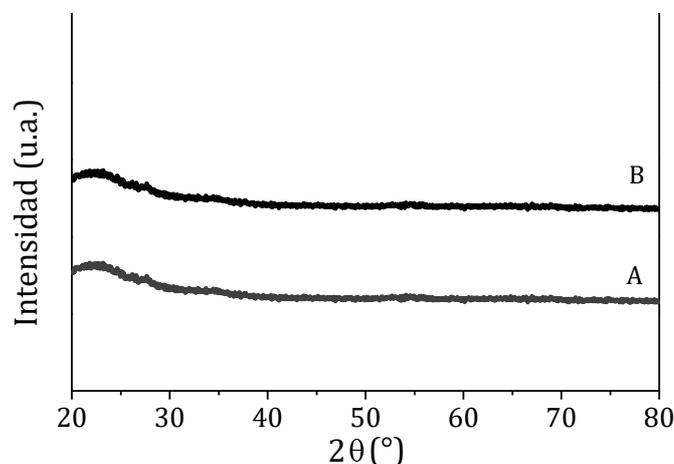


Figura IV.5: Difractogramas de Rayos X de (A) SiO₂ y (B) Ir-Re/SiO₂

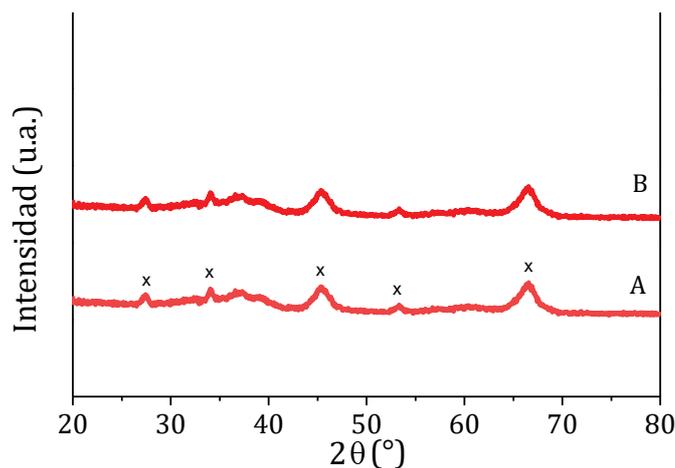


Figura IV.6: Difractogramas de Rayos X de (A) Al_2O_3 y (B) $\text{Ir-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

(x) picos correspondientes a los planos cristalinos de alúmina.

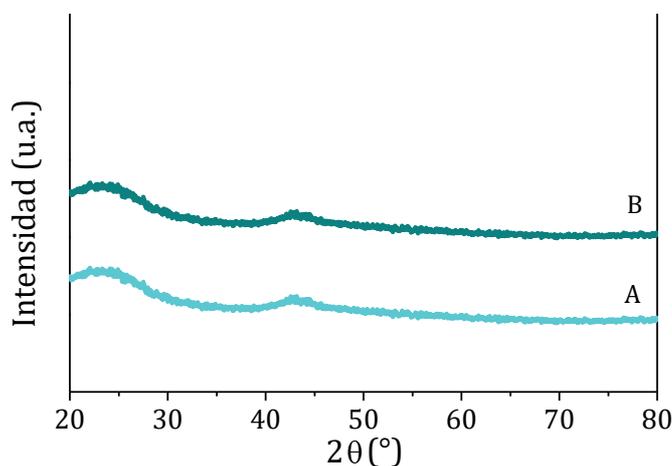


Figura IV.7: Difractogramas de Rayos X de (A) CA y (B) $\text{Ir-Re}/\text{CA}$

En el caso de $\text{Ir-Re}/\text{SiO}_2$ e $\text{Ir-Re}/\text{CA}$ solo se observan los difractogramas característicos de los soportes amorfos, sin presencia de estructuras correspondientes a los óxidos metálicos. En $\text{Ir-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan picos característicos a $45,1^\circ$ y a $66,4^\circ$ que coinciden con los planos cristalinos 112 y 021 de la fase gamma (γ) de Al_2O_3 , con ausencia de picos correspondientes a las especies de Ir y Re agregadas al soporte.

La Fig. IV.8 muestra los difractogramas de CeO_2 e $\text{Ir-Re}/\text{CeO}_2$. En ambos espectros se observa la presencia de una estructura fluorita cúbica, cuyos picos característicos son: $2\theta \approx 28,6^\circ$ y $2\theta \approx 33^\circ$. Al igual que se concluye en los

catalizadores anteriores, no se visibilizan los picos de difracción de especies de Ir o Re.

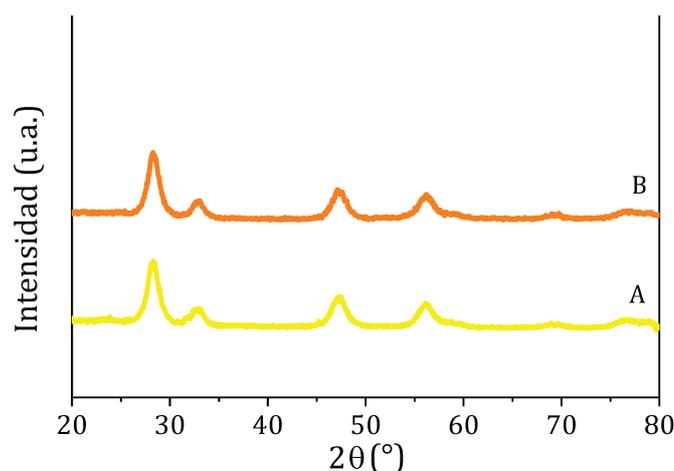
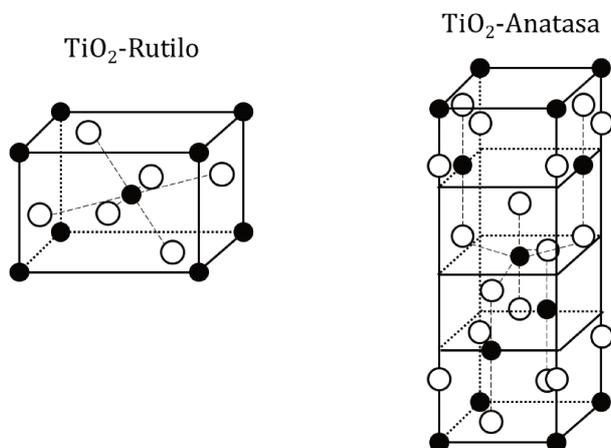


Figura IV.8: Difractogramas de Rayos X de (A) CeO_2 y (B) $Ir-Re/CeO_2$

El difractograma correspondiente al óxido de titanio (IV) (*Fig. IV.9-A*) muestra una combinación de 2 fases: fase anatasa (o) y fase rutilo (+). El pico principal de la fase anatasa se encuentra a $2\theta \approx 25,3^\circ$ ^[4], mientras que el de la fase rutilo está a $2\theta \approx 27,4^\circ$ ^[4]. Teniendo en cuenta el área de cada pico principal se determina que la TiO_2 P-25 calcinada a $450^\circ C$ empleada en este trabajo presenta una mezcla de fases: 85% anatasa y 15% rutilo. Los difractogramas de los catalizadores Ir/TiO_2 e $Ir-Re/TiO_2$ no presentan picos correspondientes a óxidos de Ir y Re y no se observa modificación de la fase cristalina de la TiO_2 luego de los tratamientos de deposición de los metales.



Esquema IV.1: Estructuras estables del óxido de titanio (IV)^[5].

(○) Aniones Oxígenos y (●) Cationes Titanio.

La estructura de estas fases, rutilo y anatasa, se puede describir en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , diferenciándose una de la otra por la distorsión de cada octaedro y el ensamblaje de las cadenas de octaedros. El *Esq. IV.1* muestra las estructuras de celdas unitarias de los cristales de rutilo y anatasa. Cada ion Ti^{IV} está rodeado por un octaedro de seis iones O^{2-} . Las distancias Ti-Ti en anatasa son mayores (0,379 y 0,304nm) comparadas con rutilo (0,357 y 0,296nm), sin embargo, las distancias Ti-O son más cortas que en rutilo (0,193 y 0,198nm en anatasa y 0,195 y 0,198nm en rutilo).

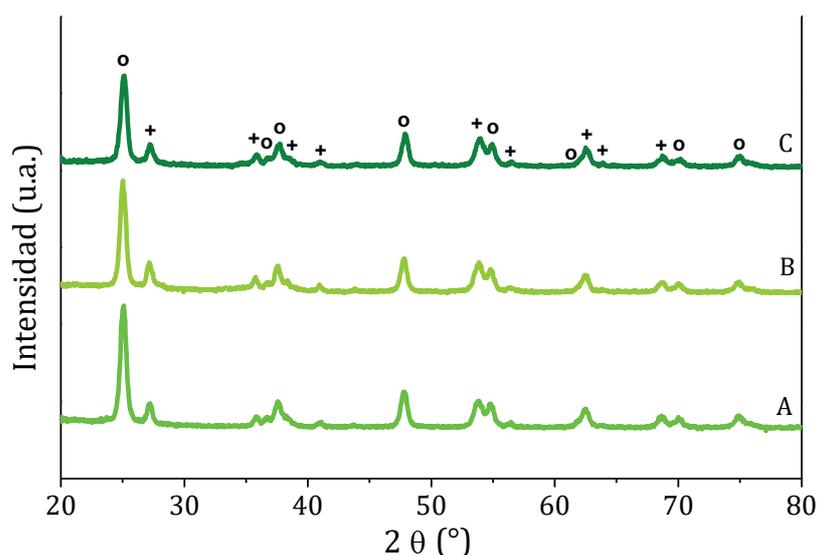
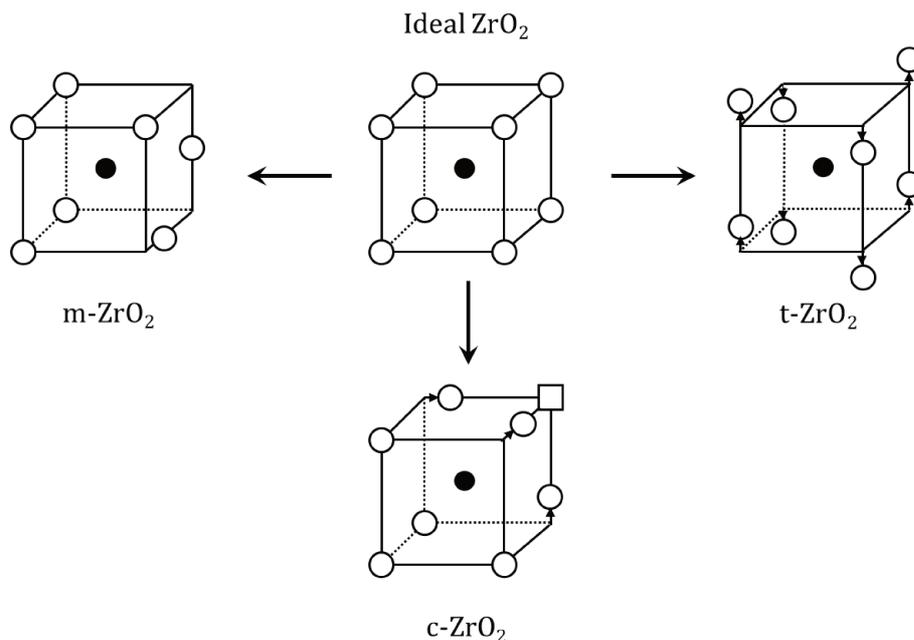


Figura IV.9: Diffractogramas de Rayos X de (A) TiO_2 , (B) Ir/TiO_2 y (C) Ir-Re/TiO_2

(o: Fase Anatasa y +: Fase Rutilo)

Al igual que TiO_2 , el óxido de zirconio (IV) puede presentarse en distintas fases: monoclinica (m-ZrO_2), tetragonal (t-ZrO_2) y cúbica (c-ZrO_2) (*Esq. IV.2*). La principal diferencia entre estas tres estructuras es el cambio en la coordinación de los átomos de Zr, la cual es siete en la fase monoclinica y de ocho para las fases tetragonal y cubica^[6]. La presencia de siete átomos coordinando la estructura monoclinica es consistente con el fuerte carácter covalente de los enlaces Zr-O y con un radio iónico pequeño del Zr tetravalente (0,084nm), resultando que la coordinación con ocho átomos sea desfavorecida^[6].



Esquema IV.2: Estructuras estables del óxido de zirconio (IV).

(○) Aniones Oxígenos, (●) Cation Zr y (□) Vacancia de Oxígeno.

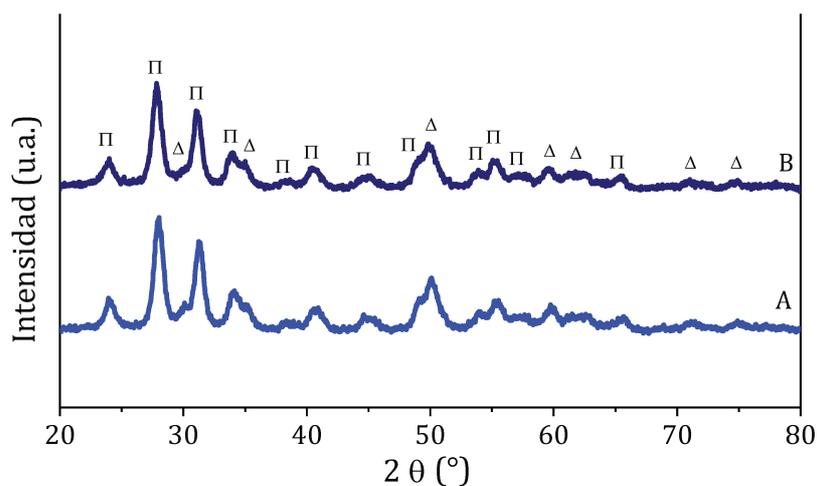


Figura IV.10: Difractogramas de Rayos X de (A) ZrO_2 y (B) Ir-Re/ ZrO_2

(Π: Fase Monoclínica y Δ: Fase Tetragonal)

En la Fig. IV.10 se muestran los difractogramas del soporte ZrO_2 (A) y el catalizador Ir-Re/ ZrO_2 (B). Se observa la presencia de las fases monoclinicas y tetragonal tanto en el soporte ZrO_2 como en el catalizador bimetalico, donde tampoco se distinguieron picos de difracción de las especies de Ir o Re.

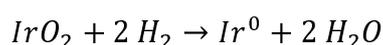
Los resultados de DRX mostraron que no se observaron señales de difracción correspondientes a especies de Ir o Re en ninguno de los catalizadores bimetalicos sintetizados con lo cual estos metales se encontrarían dispersos sobre los soportes empleados. Se ha informado en literatura que para cargas mayores de Ir y Re (aprox. 4%P/P) se observan picos de difracción^[7]. Con un catalizador Ir-Re/SiO₂, se observan señales atribuidas a Ir⁰ (40,5°) e IrO₂ (26,0° y 33,4°)^[8] cuya proporción se modifica al reducir el catalizador, debido a la reducción de IrO₂ a Ir⁰.

IV.5. REDUCIBILIDAD DE LOS METALES SOPORTADOS

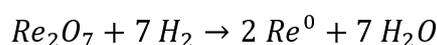
La reducibilidad de los óxidos metálicos impregnados (IrO₂ y Re₂O₇) y de los soportes se estudiará mediante experiencias de reducción a temperatura programada (TPR).

Se estudiará la reducción de las especies de Ir y Re en cada soporte por separado, comparando los perfiles obtenidos para los catalizadores monometálicos y los bimetalicos de Ir-Re comenzando primero con los soportes no reducibles (SiO₂, Al₂O₃ y CA) y luego con aquellos que pueden ser parcialmente reducidos (CeO₂, TiO₂ y ZrO₂).

Antes de comenzar con el estudio es necesario recordar que la reducción del óxido de iridio (IV) en presencia de H₂ presenta una estequiometría H₂/Ir=2.



Mientras que la reducción completa del óxido perrénico (Re₂O₇) en atmósfera de H₂ se reduce con una relación H₂/Re=3,5.



IV.5.1. Reducción de Ir y Re soportados en SiO₂

Los perfiles de la *Fig. IV.11* para los catalizadores de SiO₂ muestran dos picos de consumo de H₂. El catalizador Ir/SiO₂ presenta un pico centrado en 124°C y el segundo a 234°C, estos valores son similares a lo informado anteriormente por otros autores^[3,9]. En el *perfil B* correspondiente al Re/SiO₂, la reducción comienza a 250°C y no se observa consumo después de 550°C. Se puede observar que los

máximos de los picos se encuentran a 343°C y 435°C. Tanto el perfil como las temperaturas de reducción son similares a los informados previamente^[8].

Mediante deconvolución del perfil de reducción del catalizador bimetálico sobre SiO₂ (*Fig. IV.11-C*) se obtienen dos picos con sus máximos ubicados aproximadamente en 138°C y en 201°C similar a lo informado previamente en literatura^[3,8,10]. Se observa que la reducción de Ir/SiO₂ ocurre a menores temperaturas que la reducción de Re/SiO₂; sin embargo, la presencia de Ir en el catalizador bimetálico provoca un corrimiento de los picos a menores temperaturas, probablemente indicando que el Re en el catalizador Ir-Re/SiO₂ se encuentra espacialmente cerca del Ir.

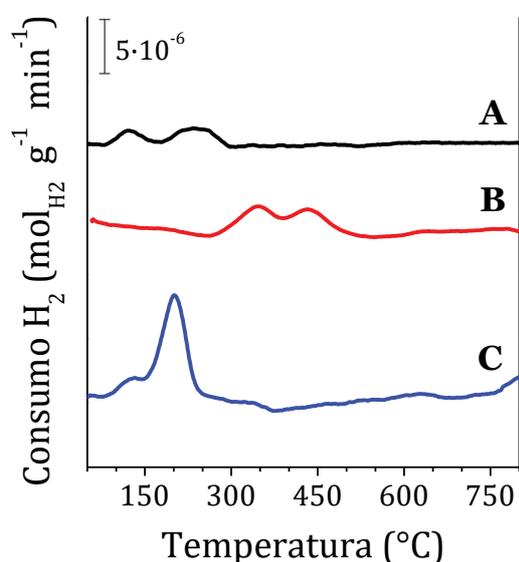


Figura IV.11: Perfiles de TPR de catalizadores de Sílice

(A) Ir/SiO₂, (B) Re/SiO₂ y (C) Ir-Re/SiO₂

Finalmente, mediante la integración de cada perfil se calculó el consumo de H₂ (*Tabla IV.6*) y se observa que la reducción de Ir es casi completa en Ir/SiO₂, obteniendo una relación H₂/Ir=1,9 muy cercana a la estequiométrica de 2. En cuanto a Re/SiO₂ e Ir-Re/SiO₂ la reducción no es completa durante el proceso. La relación H₂/Re obtenida experimentalmente es H₂/Re=3,0, dado por un consumo de H₂ de 332 μmol g⁻¹, el cual es inferior al teórico (H₂/Re=3,5) de 376 μmol g⁻¹. En catalizadores Re/SiO₂ se han informado valores de H₂/Re siempre inferiores al

estequiométrico, concluyendo que el Re se reduce parcialmente desde $\text{Re}^{+\text{VII}}$ hasta estados intermedios^[11,12]. En el caso del catalizador bimetálico, se calcularon dos relaciones más de consumo, teniendo en cuenta que el Ir se reduce a menor temperatura que el Re. El primer pico se asocia al proceso de reducción parcial de las especies de Ir, ya que la relación H_2/Ir es de 1,3, inferior al valor 2 (estequiométrico). Por otro lado, el segundo pico se podría asociar al Re, debido a que la temperatura de reducción es mayor a la del Ir. La relación H_2/Re de este segundo pico da un valor 4,3, superior al valor estequiométrico (3,5). Comparando con los monometálicos, el Ir se reduce completamente sobre la SiO_2 , pero el Re lo hace parcialmente, esto sugiere que, en el catalizador bimetálico, el primer pico se debe a las especies de Ir que se reducen, mientras que el segundo pico corresponde a la suma de especies de Ir y Re.

Tabla IV.6: Temperaturas de reducción y consumos de H_2 de catalizadores sobre SiO_2 .

Catalizador	$T_{\text{Máx}}$ (°C) ^a		Consumo H_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		$\text{H}_2/\text{Metal}^b$	$\text{H}_2/\text{Ir} - \text{H}_2/\text{Re}$
	T_1	T_2	Experimental ^b	Teórico		
<i>Ir/SiO₂</i>	124	234	180	195	1,9	-
<i>Re/SiO₂</i>	343	435	332	376	3,0	-
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	138	201	465	528	2,6	1,3 - 4,3

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn *Ir-Re/SiO₂* Metal es Ir+Re

IV.5.2. Reducción de Ir y Re soportados en Al_2O_3

Los perfiles de TPR de los catalizadores soportados en alúmina se muestran en la Fig. IV.12. El perfil A correspondiente a $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una reducción en dos etapas al igual que el perfil obtenido en Ir/SiO_2 , con un segundo pico más ancho que el primero. El perfil B ($\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$) a diferencia de Re/SiO_2 , presenta un único pico sesgado a la izquierda. Y, el catalizador bimetálico presenta dos picos de reducción con un ancho en la base del pico mucho mayor que $\text{Ir-Re}/\text{SiO}_2$.

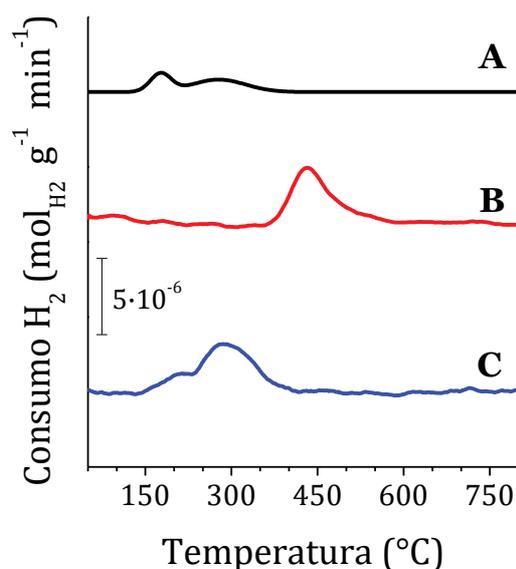


Figura IV.12: Perfiles de TPR de catalizadores de Alúmina

(A) $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (B) $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y (C) $\text{Ir-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Las temperaturas máximas de los picos del perfil de TPR del catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fueron de 175°C y 277°C , siendo ambas temperaturas mayores que las obtenidas en el caso de sílice. Esto sugiere que la interacción de Ir con Al_2O_3 es más fuerte que en SiO_2 , haciendo más difícil su reducción^[9]. En $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa un comportamiento similar, donde la reducción comienza a 350°C , mientras que en SiO_2 comenzaba a 250°C . El máximo del pico en el *perfil B* se ubica en 430°C , aunque se puede observar un pequeño segundo pico en 486°C . El *perfil* de reducción *C* ($\text{Ir-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se puede deconvolucionar en dos picos, el pico principal a 290°C y que se distingue como un hombro a menor temperatura (210°C).

Mediante integración de los perfiles se obtiene que en los tres catalizadores la reducción no es completa (*Tabla IV.7*). En $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se obtiene un valor experimental de $\text{Ir}/\text{H}_2=1,7$ (Consumo Experimental: $152 \mu\text{mol g}^{-1}$), mientras que el valor estequiométrico es 2 (Consumo Teórico: $198 \mu\text{mol g}^{-1}$). La reducción incompleta puede relacionarse con la fuerte interacción del metal con el soporte^[13]. En el catalizador monometálico de Re se observa que el valor experimental H_2/Re (3,2) es cercano al teórico (3,5). Esta relación cercana a la estequiometría también fue informada por *Hilmen et al.*^[13].

Finalmente, en comparación con el catalizador Ir-Re/SiO₂, puede existir un contacto menos estrecho entre Ir y Re sobre alúmina, debido a que el ancho en la base del pico es mayor, reduciendo a mayores temperaturas ambos metales.

Tabla IV.7: Temperaturas de reducción y consumos de H₂ de catalizadores sobre Al₂O₃.

Catalizador	T _{Máx} (°C) ^a		Consumo H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /Metal ^b	H ₂ /Ir - H ₂ /Re
	T ₁	T ₂	Experimental ^b	Teórico		
Ir/Al ₂ O ₃	175	277	152	198	1,7	-
Re/Al ₂ O ₃	430	486	350	376	3,2	-
Ir-Re/Al ₂ O ₃	210	290	431	557	2,2	1,2 - 5,2

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn Ir-Re/Al₂O₃ Metal es Ir+Re

IV.5.3. Reducción de Ir y Re soportados en CA

La reducción de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados sobre carbón se muestran en la Fig. IV.13. El perfil de TPR de Ir/CA (*perfil A*) muestra una zona de reducción a bajas temperaturas (centrado en 155°C) y un pico a temperaturas elevadas comenzando a 350°C y extendiéndose hasta 700°C. Este pico se observa en los tres perfiles, aunque es de mayor tamaño en los dos catalizadores que poseen Ir, y puede adjudicarse a la reducción de especies superficiales del soporte^[14]. En el *perfil B* (Re/CA) se evidencian dos picos además de la zona de reducción atribuida al soporte, ubicados a menores temperaturas (máximos ubicados en 369°C y 424°C), debida a la reducción de los óxidos de Re que, como se mencionó antes, se lleva a cabo en dos etapas. La reducción del soporte comienza a temperaturas mayores que en Ir/CA, después de los 530°C, lo que puede atribuirse a que el Ir promueve la reducción de las especies superficiales. El catalizador bimetálico presenta dos picos de reducción bien resueltos (145°C y 232°C), y un hombro a menores temperaturas en la zona de reducción del soporte, que coincide con la zona de reducción del Re observada en el *perfil B* (380°C), indicando que podría existir Re segregado alejado del Ir.

Finalmente, la deconvolución e integración de cada perfil nos muestra que la reducción de Ir en Ir/CA es casi completa mientras que la de Re, en forma similar a lo encontrado en los otros soportes, en Re/CA tampoco es completa. El consumo experimental de H₂ para Re/CA fue de 310 μmol g⁻¹, lo que da una relación H₂/Re≈3 (similar a Re/SiO₂).

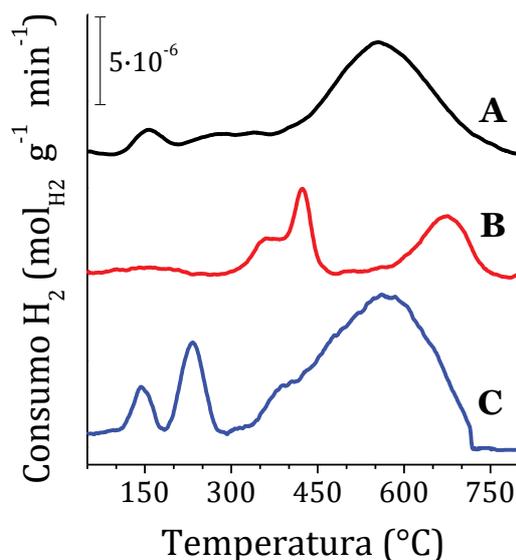


Figura IV.13: Perfiles de TPR de catalizadores de Carbón

(A) Ir/CA, (B) Re/CA y (C) Ir-Re/CA

En el catalizador bimetálico Ir-Re/CA, al integrar los primeros dos picos por separado, se obtiene un consumo experimental de 196 μmol g⁻¹ para el primero y de 514 μmol g⁻¹ para el segundo (*Tabla IV.8*). El consumo experimental de H₂ correspondiente al primer pico coincide con la cantidad necesaria para reducir todo el Ir (relación H₂/Ir=2), el consumo correspondiente al segundo pico, es superior al necesario durante el proceso Re^{+VII}→Re⁰, siendo la relación H₂/Re=3,7. Esto puede indicar la reducción conjunta de parte de las especies superficiales del soporte.

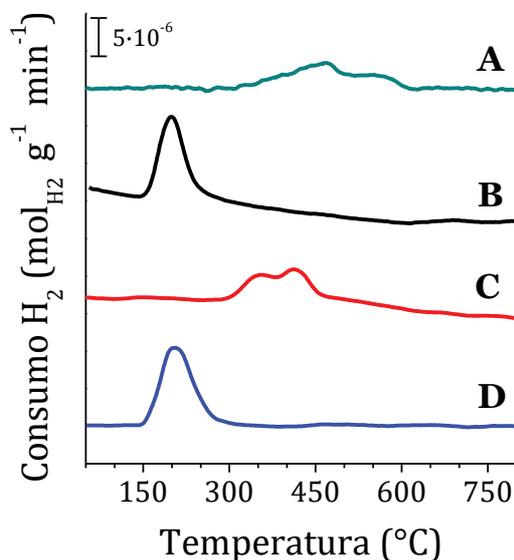
Tabla IV.8: Temperaturas de reducción y consumos de H₂ de catalizadores sobre CA.

Catalizador	T _{Máx} (°C) ^a		Consumo H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /Metal ^b	H ₂ /Ir - H ₂ /Re
	T ₁	T ₂	Experimental ^b	Teórico		
Ir/CA	155		181	196	1,8	-
Re/CA	369	424	310	376	2,9	-
Ir-Re/CA	145	232	710	684	3,0	2,0 - 3,7

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn Ir-Re/CA Metal es Ir+Re

IV.5.4. Reducción de Ir y Re soportados en CeO₂

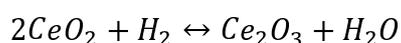
El óxido de cerio (IV) se clasifica como un óxido fácilmente reducible, es decir, puede reducirse a temperaturas moderadas, por ello, además de los perfiles de TPR de los metales, se analiza el perfil obtenido de la reducción del soporte. En la Fig. IV.14 se muestra el perfil correspondiente al soporte CeO₂ (A), junto al de los catalizadores monometálicos (B y C) y bimetálico (D) soportados en ceria.

**Figura IV.14:** Perfiles de TPR de catalizadores de CeO₂.

(A) CeO₂, (B) Ir/CeO₂, (C) Re/CeO₂ y (D) Ir-Re/CeO₂

El soporte muestra un perfil de reducción desde 307°C a 614°C, presentando un consumo máximo de H₂ cercano a 450°C. Estos picos de reducción pueden

atribuirse a la reducción superficial de Ce^{+4} a Ce^{+3} (bajas temperaturas) y a la reducción de cerio “*bulk*” (mayores temperaturas)^[15,16].



Los perfiles de los catalizadores Ir/CeO₂ (B), Re/CeO₂ (C) e Ir-Re/CeO₂ (D) muestran temperaturas de reducción inferiores a las del soporte. El monometálico Re/CeO₂ (C) muestra dos picos de reducción como se observó en los otros monometálicos Re/Soporte. Si se comparan los TPR de Ir/CeO₂ con Ir-Re/CeO₂ se obtiene un perfil muy similar, sugiriendo que el Re se reduce al mismo tiempo que el Ir en el catalizador bimetálico. El catalizador Ir/CeO₂ presenta un pico centrado en 195°C, mientras que el perfil de del TPR de Re/CeO₂ presenta dos picos con máximos a 354°C y 417°C^[12,17], las cuales son similares a las obtenidas con Re/SiO₂ y Re/CA, donde la interacción con el soporte no es fuerte como en Re/Al₂O₃. La deconvolución de Ir-Re/CeO₂ muestra dos picos superpuestos debido a que el perfil tiende a ser una gaussiana sesgada. Las temperaturas máximas de cada pico deconvolucionado se centran en 198°C y 227°C. La primera temperatura coincide con el valor obtenido en el monometálico, por lo que puede adjudicarse a la reducción del Ir, mientras el segundo pico se puede atribuir a la reducción del Re.

Tabla IV.9: Temperaturas de reducción y consumos de H₂ de catalizadores sobre CeO₂.

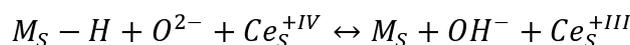
Catalizador	T _{Máx} (°C) ^a		Consumo H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /Metal ^b	H ₂ /Ir - H ₂ /Re
	T ₁	T ₂	Experimental ^b	Teórico		
Ir/CeO ₂	195	-	603	177	7,2	-
Re/CeO ₂	354	417	419	376	3,9	-
Ir-Re/CeO ₂	198	227	720	535	3,8	4,9 - 3,0

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn Ir-Re/CeO₂ Metal es Ir+Re

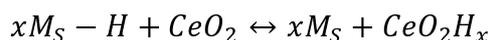
En los tres catalizadores de CeO₂ se observa un consumo total de H₂ mayor al esperado debido a la reducción de especies superficiales del soporte, como se detalla en la *Tabla IV.9*. Ha sido informado por *Trovarelli et al.* que cuando se

soportan metales nobles (Ir, Ru o Rh) sobre óxido de cerio, cambia drásticamente la reducción de la misma; la adición de pequeñas cantidades de estos metales promueve la reducción superficial^[16]. Esto sugiere un corrimiento del pico de reducción a menores temperaturas de las especies de Ce. Es notable también, que el consume de H₂ informado es siempre mayor que el requerido para reducir el precursor del metal.

Adicionalmente, existe otro fenómeno involucrado en el proceso de reducción de catalizadores metálicos soportados sobre ceria y se debe al efecto de *spillover*.



Un proceso secundario que podría contribuir al consumo elevado de H₂ es la formación de *bronzes* de ceria^[18]. Estos se comportan como componentes de almacenamiento de hidrógeno.



Se ha observado una fuerte adsorción de H₂ reversible para catalizadores de Ir/CeO₂, atribuyéndose esto a importantes fenómenos de *spillovers* directos e inversos y/o a la formación de *clústers* intermetálicos de Ir-Ce^[19].

De acuerdo con la literatura, concluimos que la presencia del Ir promueve la reducción de las especies superficiales de Ce^{+IV} a temperaturas inferiores a las obtenidas con el soporte solo.

IV.5.5. Reducción de Ir y Re soportados en TiO₂

En la *Fig. IV.15* se muestran los perfiles de TPR correspondientes a los catalizadores monometálicos y bimetálico soportados en TiO₂. El perfil de TPR de Ir/TiO₂ (A) presenta dos picos a bajas temperaturas, al igual que se observó en los demás catalizadores, debido a la reducción en dos etapas del IrO₂^[20], pero también se observa un pequeño consumo de H₂ a altas temperaturas. El catalizador Re/TiO₂ muestra un único pico con un pequeño hombro a temperaturas mayores al igual que el catalizador Re/Al₂O₃^[21]. En cuanto a Ir-Re/TiO₂, el perfil presenta dos picos superpuestos a temperaturas bajas resultado de la reducción de ambos metales. Sobre este soporte se puede mencionar que el Ir y el Re se reducen a bajas

temperaturas en los catalizadores monometálicos. Por otro lado, en el bimetálico se observa un pico ancho de consumo de H₂ a altas temperaturas.

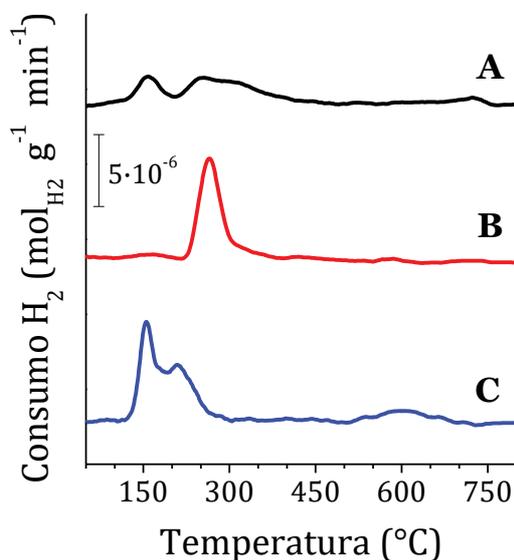


Figura IV.15: Perfiles de TPR de catalizadores de Titania

(A) Ir/TiO₂, (B) Re/TiO₂ y (C) Ir-Re/TiO₂

Las temperaturas correspondientes al máximo de cada pico de reducción de Ir/TiO₂ son 155°C y 280°C, similares a las temperaturas de los demás Ir/Soporte. La deconvolución del *perfil B* (Re/TiO₂) muestra que el pico principal de reducción de Re presenta un máximo a 264°C mientras que existe un hombro con el máximo a 306°C. Estas temperaturas son inferiores a las halladas en los otros Re/Soporte, sugiriendo que el soporte favorece la reducción del Re, concordando con lo informado por otros autores^[22]. En Ir-Re/TiO₂ las temperaturas de los picos de reducción que se observan en la *Fig. IV.15* son 154°C, 211°C y 600°C. El tercer pico se relaciona con el pico a 650°C en Ir/TiO₂, y se debe al efecto de *spillover* que facilita la reducción parcial de Ti^{+IV} a Ti^{+III} ^[23].

Los consumos de H₂ experimentales de los catalizadores Ir/TiO₂ e Ir-Re/TiO₂, al igual que se mencionó en los de CeO₂, son mayores a los teóricos debido a la reducción de especies superficiales del soporte. En el caso de Re/TiO₂, el consumo

experimental ($356 \mu\text{mol g}^{-1}$) es menor al teórico, dando una relación $\text{Re}/\text{H}_2=2,9$, indicando que las especies de Re no se reducen completamente (*Tabla IV.10*).

Tabla IV.10: Temperaturas de reducción y consumos de H_2 de catalizadores sobre TiO_2 .

Catalizador	$T_{\text{Máx}} (\text{°C})^a$		Consumo $\text{H}_2 (\mu\text{mol g}^{-1})$		$\text{H}_2/\text{Metal}^b$	$\text{H}_2/\text{Ir} - \text{H}_2/\text{Re}$
	T_1	T_2	Experimental ^b	Teórico		
<i>Ir/TiO₂</i>	155	280	250	202	2,3	-
<i>Re/TiO₂</i>	264	306	356	423	2,9	-
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	154	211	537	551	2,7	1,2 - 4,2

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn *Ir-Re/TiO₂* Metal es Ir+Re

IV.5.6. Reducción de Ir y Re soportados en ZrO_2

Los resultados de TPR de los catalizadores soportados en zirconia se presentan en la *Fig. IV.16*. El perfil del catalizador Ir/ZrO_2 muestra un pico ancho en forma de meseta, sugiriendo la presencia de dos picos superpuestos. Por otro lado, el catalizador Re/ZrO_2 muestra un pico en forma de gaussiana sesgada como se encontró en $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y Re/TiO_2 ^[21]. El perfil del catalizador bimetálico $\text{Ir-Re}/\text{ZrO}_2$ es similar al obtenido con $\text{Ir-Re}/\text{TiO}_2$, donde se pueden ver los máximos atribuidos a dos picos superpuestos.

La deconvolución de los dos picos de reducción solapados en el *perfil A* (Ir/ZrO_2) permite obtener la temperatura de sus máximos: 187°C y 241°C ^[24]. El catalizador Re/ZrO_2 se reduce a temperaturas inferiores a 450°C con un máximo de consumo de H_2 a 348°C ^[22]. En el caso de $\text{Ir-Re}/\text{ZrO}_2$ presenta un máximo a 168°C y otro a 222°C .

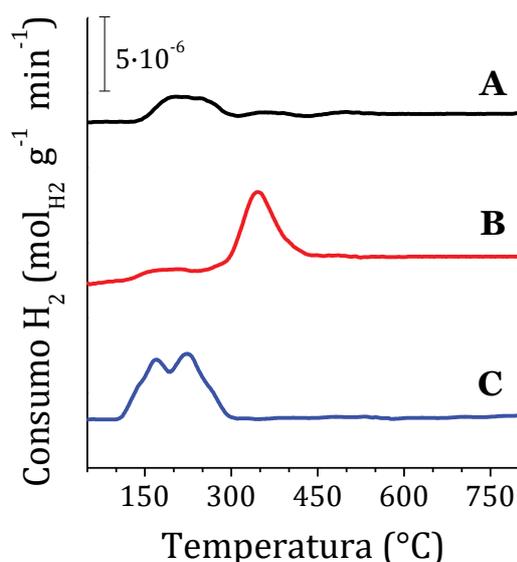


Figura IV.16: Perfiles de TPR de catalizadores de Zirconia

(A) Ir/ZrO_2 , (B) Re/ZrO_2 y (C) $\text{Ir-Re}/\text{ZrO}_2$

En los tres catalizadores los consumos experimentales son inferiores a los consumos teóricos, por lo tanto, la reducción de los metales no es total (*Tabla IV.11*).

Tabla IV.11: Temperaturas de reducción y consumos de H_2 de catalizadores sobre ZrO_2 .

Catalizador	$T_{\text{Máx}}$ (°C) ^a		Consumo H_2 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)		$\text{H}_2/\text{Metal}^b$	$\text{H}_2/\text{Ir} - \text{H}_2/\text{Re}$
	T_1	T_2	Experimental ^b	Teórico		
Ir/ZrO_2	187	241	207	232	1,8	-
Re/ZrO_2	348	-	317	376	2,9	-
$\text{Ir-Re}/\text{ZrO}_2$	168	222	469	546	2,3	1,3 - 3,6

^aTemperatura máxima de cada pico TPR. ^bEn $\text{Ir-Re}/\text{ZrO}_2$ Metal es Ir+Re

IV.5.7. Resumen de resultados TPR de catalizadores basados en Ir y Re

En la *Tabla IV.12* se resumen los resultados de TPR de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de los seis soportes estudiados. En general el consumo de H_2 del primer pico fue menor que el necesario para la reducción total

teórica de Ir, y el segundo pico fue mayor que la reducción total de Re; se atribuye el primer pico a la reducción parcial de Ir^{+IV} y probablemente, algunas especies de Re fácilmente reducibles debido al contacto cercano con partículas de Ir. El segundo pico se puede asignar a la reducción de especies de Re junto a la reducción de especies de Ir sin reducir en el primer pico.

Por otro lado, la proximidad de los picos atribuidos a la reducción de Ir y Re, que se puede medir como la diferencia entre los máximos observados (ΔT_{TPR}), evidenciaría la interacción entre ambos metales. La baja superficie de CeO₂, TiO₂ y ZrO₂, facilitaría el contacto íntimo entre las partículas de Ir y Re, resultando en un ΔT_{TPR} menor (<60°C). En el caso de Ir-Re/CA donde el $\Delta T_{TPR} \approx 100^\circ\text{C}$ se espera una menor interacción entre ambos metales, además se encontraron especies de Re segregadas que se reducen a temperaturas más altas junto con el soporte. Además, los catalizadores soportados en SiO₂ y Al₂O₃ mostraron valores de ΔT_{TPR} intermedios entre 70 y 80°C. En general, los perfiles de TPR denotaron la existencia de diferentes interacciones entre el soporte y los óxidos metálicos, así como el contacto entre Ir y Re.

Finalmente, se seleccionó la temperatura del primer pico de reducción como la temperatura óptima para tratar el catalizador antes de la reacción con el fin de reducir el iridio a Ir⁰ mientras que el Re permanece parcialmente oxidado:

Ir-Re/SiO ₂ : 130°C	Ir-Re/Al ₂ O ₃ : 210°C	Ir-Re/CA: 150°C
Ir-Re/CeO ₂ : 195°C	Ir-Re/TiO ₂ : 145°C	Ir-Re/ZrO ₂ : 170°C

Tabla IV.12: Resumen temperaturas de reducción y consumos de H₂ para catalizadores monometálicos de Ir y Re y los bimetálicos Ir-Re.

Catalizador	T _{Máx} (°C) ^a		Consumo H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /Metal
	T ₁	T ₂	Exp. ^b	Teórico	
<i>Ir/SiO₂</i>	124	234	180	195	1,9 ^c
<i>Ir/Al₂O₃</i>	175	277	152	198	1,7 ^c
<i>Ir/CA</i>	155	-	181	196	1,8 ^c
<i>Ir/CeO₂</i>	195	219	603	177	7,2 ^c
<i>Ir/TiO₂</i>	155	280	250	202	2,3 ^c
<i>Ir/ZrO₂</i>	187	241	207	232	1,8 ^c
<i>Re/SiO₂</i>	343	435	332	376	3,0 ^d
<i>Re/Al₂O₃</i>	430	486	350	376	3,2 ^d
<i>Re/CA</i>	369	424	310	376	2,9 ^d
<i>Re/CeO₂</i>	354	417	419	376	3,9 ^d
<i>Re/TiO₂</i>	264	306	356	423	2,9 ^d
<i>Re/ZrO₂</i>	348	-	317	376	2,9 ^d
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	138	201	457	465	2,6 ^e
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	210	290	431	557	2,2 ^e
<i>Ir-Re/CA</i>	145	232	710	684	3,0 ^e
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	198	227	720	535	3,8 ^e
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	154	211	537	551	2,7 ^e
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	168	222	469	546	2,3 ^e

^aMáximo de temperatura de cada pico obtenido por deconvolución del perfil TPR.^bConsumo H₂ experimental obtenido de la integración del perfil TPR.^cRelación H₂/Ir.^dRelación H₂/Re.^eRelación H₂/(Ir+Re).

IV.6. IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES

IV.6.1. Estudio XPS de catalizadores Ir-Re/Soporte

A partir de los resultados de reducibilidad de los metales soportados (Ir y Re) sobre soportes no reducibles (sílice, alumina y carbón) y reducibles (ceria, titania y zirconia), se pudo concluir que la interacción metal-soporte es importante en la reducción tanto del Ir como del Re y por lo tanto en el estado de oxidación que se encontrará en la superficie en condiciones de reacción. Es por esto que los catalizadores bimetálicos fueron caracterizados superficialmente mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica brinda información sobre los elementos presentes en la región cercana a la superficie (entre 5 y 10nm de profundidad) tal como su composición, estado de oxidación y posible interacción con otros elementos^[25]. Por lo tanto, a través de esta técnica se podrán analizar los estados de oxidación de Ir y de Re, como así también las interacciones metal-soporte.

Para realizar estos estudios, los catalizadores fueron reducidos previo al análisis a la temperatura de reducción del Iridio, es decir, a la temperatura del primer pico de reducción en el perfil de TPR (*Sección IV.1.3*). De esta manera, se espera que el Ir se encuentre mayormente como Ir⁰, mientras que el Re como óxido con algún estado de oxidación intermedio entre Re^{+VII} y Re⁰, ya que su temperatura de reducción es mayor a la del Ir y en ningún caso su reducción fue completa durante los ensayos de TPR. Además, la temperatura de reducción seleccionada será utilizada para pretratar los catalizadores antes de la reacción y por lo tanto esta técnica nos permitirá conocer las características superficiales de los catalizadores al iniciar la reacción.

Las energías de enlace (BE) que se estudian son las correspondientes a las regiones de los metales soportados (Ir y Re), los elementos estándares como O y C, y dependiendo del soporte se analizaron los elementos Si, Al, Ce, Ti y Zr^[26].

Antes de comenzar a analizar cada región, es necesario realizar una corrección por efecto de carga tomando como referencia el corrimiento de la señal correspondiente al carbono, denominado "contaminante", en la región C1s. Este tipo de carbono está siempre presente en el sistema de análisis y se debe a la

manipulación de las muestras previo al análisis. Estos enlaces son del tipo C-C ó C-H, y se ubican a 284,6 eV^[26]. El análisis, deconvolución y ajuste de los espectros en las diferentes regiones se realizó con el software Casa XPS. En la cuantificación se tuvo en cuenta la relación de áreas (A_1/A_2), el ancho a la altura media (FWHM) y la diferencia de BE (Δ_{BE}) en los dobletes (*Tabla IV.13*).

Tabla IV.13: Regiones XPS y Energías de Enlace (BE).

Elemento	Región	BE (eV)	A_1/A_2^a	Δ_{BE}^b (eV)
Iridio	Ir 4f	57 a 72	0,75	3,20
Renio	Re 4f	36 a 52	0,75	2,43
Oxígeno	O 1s	526 a 538	-	-
Carbono	C 1s	280 a 292	-	-
Silicio	Si 2p	96 a 108	0,5	0,63
Aluminio	Al 2p	70 a 80	0,5	0,44
Cerio	Ce 3d	880 a 930	0,66	18,6
Titanio	Ti 2p	452 a 468	0,5	5,70
Zirconio	Zr 3d	176 a 190	0,66	2,40

^a A_1 y A_2 corresponden al área de los picos $j/2$ y $(j+2)/2$, con $j=1, 3$ o 5 .

^b Δ_{BE} : Diferencia de energía de enlace entre los dos picos del doblete.

En todos los casos, sin importar el elemento que se esté analizando, los estados más oxidados de un elemento presentan BE más altas, debido a que se necesita una mayor energía para poder expulsar un e^- de la muestra. Por el contrario, los estados más reducidos se encontrarán a menores BE, requiriendo menor energía para sacar un e^- .

IV.6.1.1. Zona XPS Ir 4f

El Iridio es un metal noble que se ubica entre los metales de transición ($Z=77$), con una configuración electrónica: $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^7 6s^2$. El orbital 4f es el que mayor

información nos puede brindar sobre el estado de oxidación de este metal, por esto se la considera la región primaria. En los casos donde esta región se superpone con otra región, se debe elegir otro orbital para realizar el análisis, debido a que la superposición lleva a cometer errores en la deconvolución e integración de los picos.

La región 4f del Ir se extiende de 57 a 72 eV en BE^[26]. Esta zona presenta una buena separación spín-orbital ($\Delta_{BE} \approx 3$ eV) con picos simétricos. El Iridio puede encontrarse metálico (Ir^0) a 60,9 eV, en su estado +III con pico a 62,0 eV y en su estado +IV a 63,7 eV^[27] como se muestra en la *Tabla IV.14*.

Tabla IV.14: Región XPS Ir4f.

Especie	Estado Oxidación	4f _{7/2}	4f _{5/2}
Ir^0	0	60,9	63,5
Ir_2O_3	+3	62,0	65,0
IrO_2	+4	63,7	66,5

Los espectros XPS obtenidos para los seis catalizadores en la región Ir4f se muestran en la *Fig. IV.17*. De la deconvolución de los espectros se obtiene que el Ir se encuentra principalmente en estado metálico para todos los catalizadores. El contenido de Ir^0 osciló entre 57% (Ir-Re/TiO_2) y $\approx 80\%$ (Ir-Re/SiO_2 e Ir-Re/CA). Todos los catalizadores mostraron algunas especies de Ir^{+III} , y solo en los soportes reducibles se detectó Ir^{+IV} .

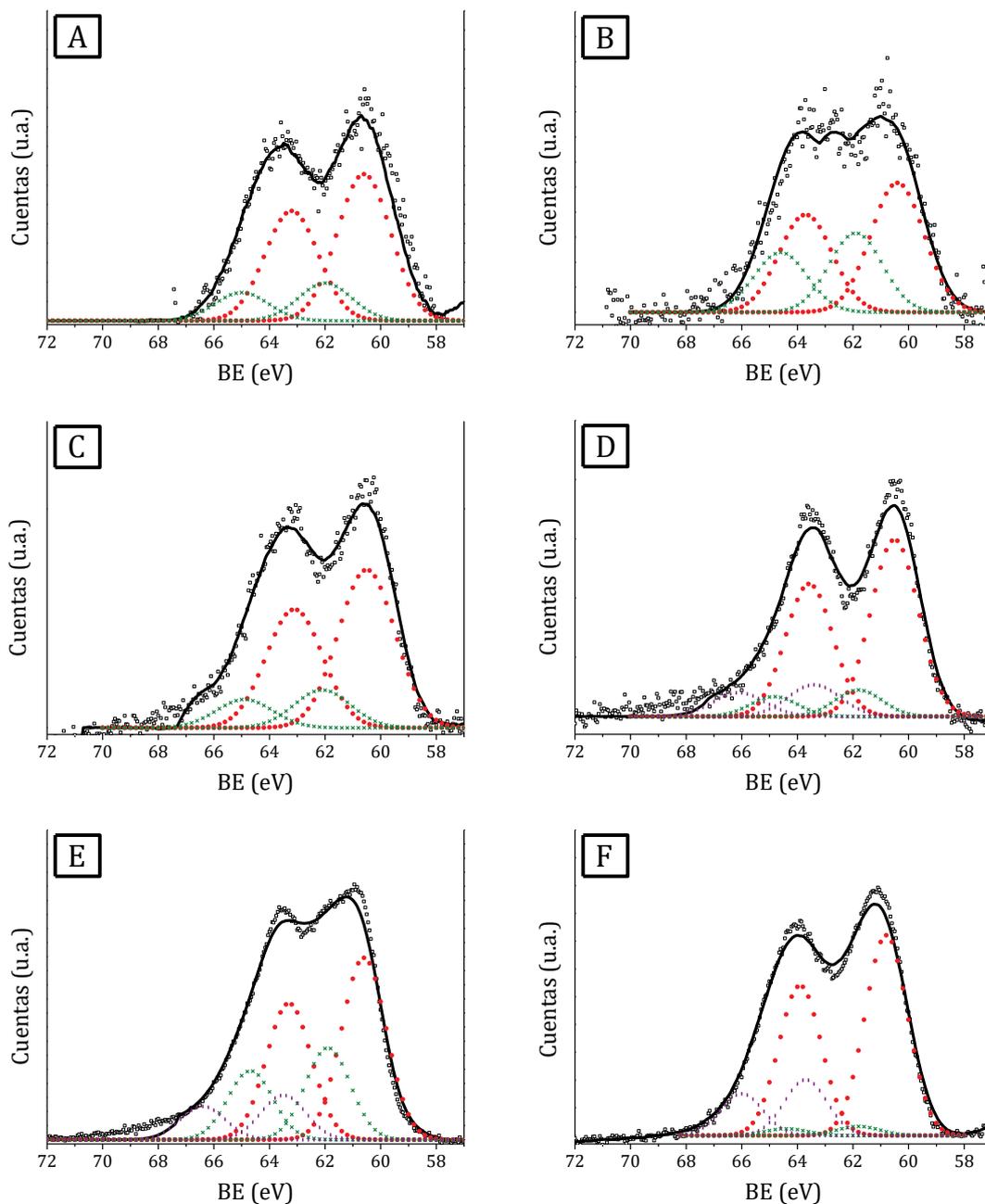


Figura IV.17: Espectros XPS región Ir4f de catalizadores Ir-Re.

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.

(□) Medición, (—) Envolvente, (●) Ir⁰, (×) Ir^{+III} y (■) Ir^{+IV}.

Por lo tanto, los resultados muestran que las partículas de IrO₂ se reducen a la temperatura del primer pico de TPR como se esperaba. En la *Tabla IV.14* se muestra un resumen de la distribución de especies de Ir para cada catalizador bimetalico, junto al estado de oxidación promedio de Ir (\overline{EO}_{Ir})^[26]. El \overline{EO}_M es una

medida que se emplea para comparar la reducibilidad de un metal en diferentes catalizadores soportados, y se calcula con la siguiente expresión^[28]:

$$\overline{EO}_M = \frac{\sum_{i=0}^n C_i \cdot i_M}{100}$$

Donde C_i es el porcentaje del estado de oxidación "i", e i_M es el estado de oxidación del metal M.

Tabla IV.15: Resumen especies de Ir en catalizadores Ir-Re.

Catalizador	Distribución Especies Ir (%)			\overline{EO}_{Ir}
	Ir ^{+IV}	Ir ^{+III}	Ir ⁰	
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	0	20	80	0,6
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	0	38	62	1,1
<i>Ir-Re/CA</i>	0	21	79	0,6
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	15	11	74	0,9
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	14	29	57	1,4
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	21	4	75	1,0

Estos resultados concuerdan con los obtenidos e informados para catalizadores bimetalicos Ir-Re soportados en SiO₂^[8] o TiO₂^[29], donde el Ir se encuentra reducido incompleto, con estados promedios entre 0,7 y 1,1.

IV.6.1.2. Zona XPS Re4f

El Renio es un metal noble que se ubica cerca del Ir en la tabla periódica (Z=75), siendo su configuración electrónica: [Xe]4f¹⁴ 5d⁵ 6s². Al igual que el Ir, el orbital 4f es el que se empleará para identificar y cuantificar los estados de oxidación del Re. El análisis de este elemento es más complejo que el caso de Ir, debido a que presenta una mayor cantidad de estados de oxidación posibles. Las energías de enlace correspondientes a las especies de Re se ubican: Re⁰ a 39,7 eV,

el Re^{+IV} a 42,2 eV, el Re^{+V} a 43,5 eV, el Re^{+VI} a 44,8 eV y el Re^{+VII} a 46,7 eV^[28,30,31] (Tabla IV.16). Además, la separación spín-orbital es de $\Delta_{BE} \approx 2,6$ eV^[26]. A 53 eV existe un pico que se debe a la pérdida de energía de Re metálico, el cual no se considera generalmente en el análisis XPS cuantitativo de la región de Re 4f.

Tabla IV.16: Región XPS Re4f.

Especie	Estado Oxidación	4f _{7/2}	4f _{5/2}
Re ⁰	0	39,7	42,3
ReO ₂	+4	42,2	44,8
Re ₂ O ₅	+5	43,5	46,1
ReO ₃	+6	44,8	47,4
Re ₂ O ₇	+7	46,6	49,2

En la Fig. IV.18 se muestran los espectros XPS de la región de Re4f para los catalizadores de Ir-Re soportados. Los espectros obtenidos muestran diferencias significativas si agrupamos los catalizadores según el soporte sea del tipo no reducibles (Fig. IV.18-A, B y C) y reducibles (Fig. IV.18-D, E y F). En el caso de los primeros se observan espectros más anchos (37 eV a 52 eV) que los obtenidos con los soportes reducibles, donde el rango de energías de enlace es más acotado (40 eV a 50 eV). Esta observación sugiere que la reducción del óxido perrénico (Re₂O₇) depende del tipo de soporte empleado.

Se identificó entre 20 y 37% de Re⁰ al utilizar soportes no reducibles (SiO₂, Al₂O₃ y CA). Sin embargo, se obtuvo Re^{+V} como especie predominante en Ir-Re/CA y Re^{+VI} en Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/Al₂O₃. Por el contrario, para los soportes reducibles el contenido de Re⁰ fue bajo, siendo Re^{+IV} la especie superficial predominante en Ir-Re/TiO₂, Re^{+V} en Ir-Re/ZrO₂, y Re^{+VI} en Ir-Re/CeO₂.

La presencia de especies de Re parcialmente reducidas está de acuerdo con la estabilización de especies de renio en estados de oxidación intermedios en

catalizadores bimetálicos^[32]. Por ejemplo, *Ota et al.* han informado que el soporte CeO_2 ejerce un efecto supresor en la reducción del Re lo cual no se observa cuando se emplea SiO_2 ^[33]. Por lo tanto, los soportes reducibles estarían evitando la reducción completa de especies de Re por la interacción entre el metal y la superficie del soporte.

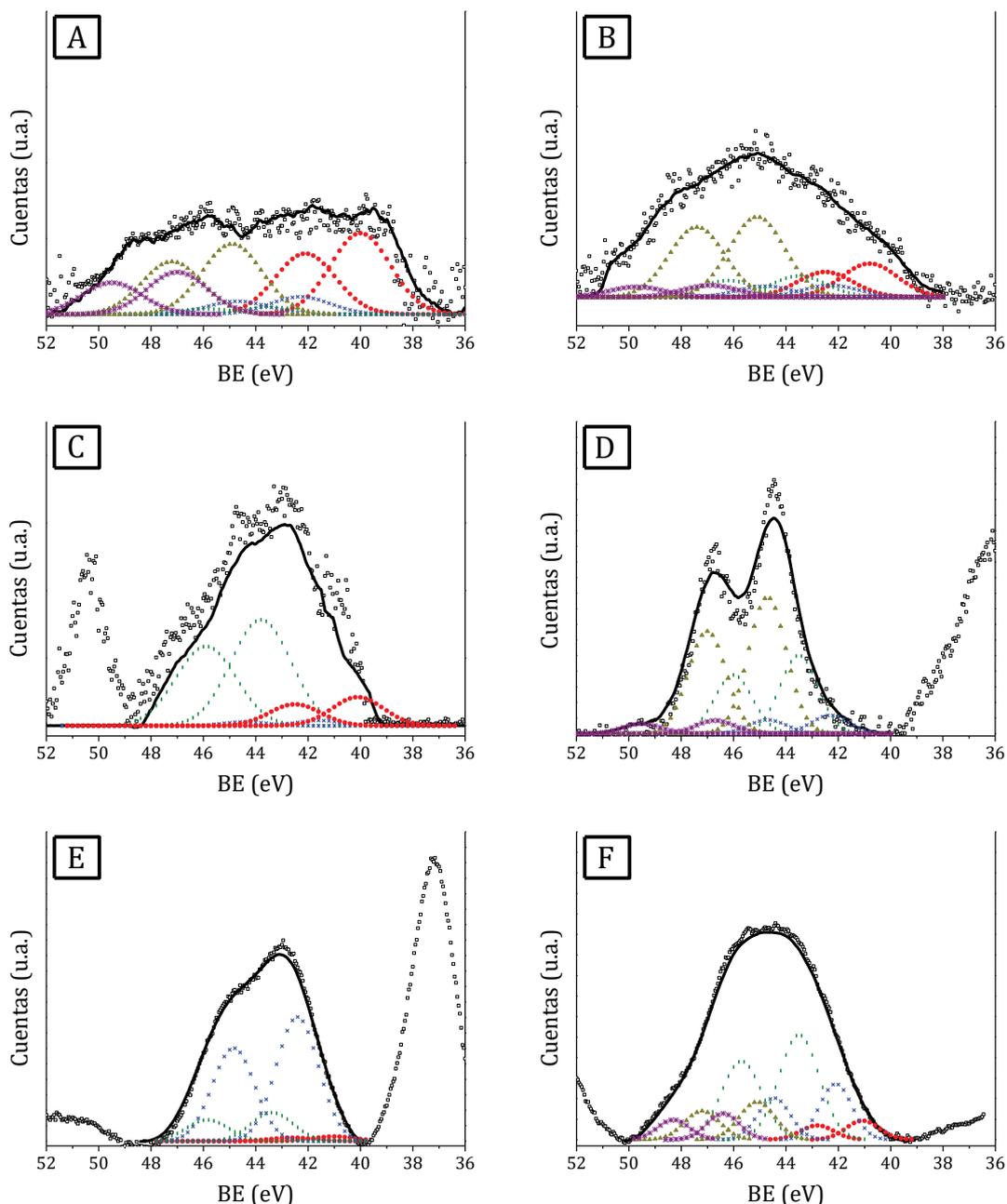


Figura IV.18: Espectros XPS región $\text{Re}4f$ de catalizadores Ir-Re.

(A) Ir-Re/ SiO_2 , (B) Ir-Re/ Al_2O_3 , (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/ CeO_2 , (E) Ir-Re/ TiO_2 y (F) Ir-Re/ ZrO_2 .

(□) Medición, (—) Envolvente, (●) Re^0 , (✱) Re^{IV} , (■) Ir^{V} , (▲) Re^{VI} y (✱) Re^{VII} .

En la *Tabla IV.17* se muestra un resumen de la distribución de especies de Re para cada catalizador bimetálico, junto al estado de oxidación promedio de Re (\overline{EO}_{Re}).

Tabla IV.17: Resumen especies de Re en catalizadores Ir-Re.

Catalizador	Distribución Especies Re (%)					\overline{EO}_{Re}
	Re ^{+VII}	Re ^{+VI}	Re ^{+V}	Re ^{+IV}	Re ⁰	
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	20	32	3	8	37	3,8
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	0	74	4	2	20	4,7
<i>Ir-Re/CA</i>	0	0	61	10	29	3,4
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	5	56	32	7	0	5,6
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	0	0	18	79	3	4,1
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	10	15	48	20	7	4,8

Los resultados muestran una variabilidad del estado medio de Re entre 3,4 y 5,6, lo que demuestra que según el soporte la reducibilidad del Re es distinta. Se han informado estados promedios de Re de: 5,3 cuando se empleó catalizador Pd-Re soportado sobre CeO₂^[33] y 3,2 con Ir-Re soportado en TiO₂^[29].

Ambos metales se encuentran más reducidos en soportes no reducibles que sobre soportes reducibles. Los catalizadores de titania y zirconia son similares en composición de Ir, mostrando diferencias en el Re, donde el Ir-Re/TiO₂ tiene un estado cercano a +IV y el de Ir-Re/ZrO₂ es +V. Estas observaciones concuerdan con lo informado por diferentes autores en trabajos de hidrogenólisis, donde el Ir se encontraba más reducido en los catalizadores de sílice, pero menos reducido cuando estaba soportado sobre CeO₂ debido a la interacción con el soporte^[33,34].

IV.6.1.3. Zona XPS Si2p, Al2p, Ce3d, Ti2p y Zr3d

Además de las regiones de los metales soportados (Ir y Re), se analizaron las señales correspondientes a los soportes. Para el caso de SiO₂ la señal Si2p, para Al₂O₃ el Al2p, para CeO₂ el Ce3d, para TiO₂ el Ti2p y para ZrO₂ el Zr3d. En la *Fig. IV.19* se muestran los espectros de las regiones mencionadas.

En el *espectro A* se observa la región Si2p, compuesta por 2 picos que concuerdan con Si2p_{3/2} (101,5 eV) y Si2p_{1/2} (102,7 eV) de SiO₂.

La región Al2p (*espectro B*) presenta 2 picos: Al2p_{3/2} (73,7 eV) y Al2p_{1/2} (74,9 eV) correspondiendo al óxido de aluminio (III).

El caso de Ce3d es más complejo (*espectro C*), debido a que existen 2 óxidos de cerio según el estado de oxidación del metal: CeO₂ (Ce^{+IV}) y Ce₂O₃ (Ce^{+III}). El Ce^{+IV} presenta tres dobletes en esta región donde la BE para Ce3d_{7/2} es 884 eV, 888 eV y 898 eV. En el caso de Ce^{+III} presenta 2 dobletes con BE en 881 eV y 885 eV^[35,36]. Debido a la superposición de señales entre las dos especies de Ce, no fue posible realizar una deconvolución, pero se identificaron la presencia de los cinco dobletes de Ce.

La separación del doblete Ti2p es mayor que la observada en los casos anteriores. Solo existen 2 picos en la región que se encuentra entre 452 eV y 468 eV de BE. Se encontró una pérdida de energía asociada a Ti que fue sustraída previa a la deconvolución. Las señales corresponden al óxido de titanio (IV).

La deconvolución del espectro del catalizador de zirconia, mostró dos picos bien separados que corresponden a ZrO₂.

Como conclusión de esta parte, el tratamiento de reducción de los catalizadores dio como resultado la reducción de especies de Ir y Re. Además, no se observó la reducción de los soportes con excepción de la ceria, en la cual se produjo la reducción parcial de Ce^{+IV} a Ce^{+III} superficial.

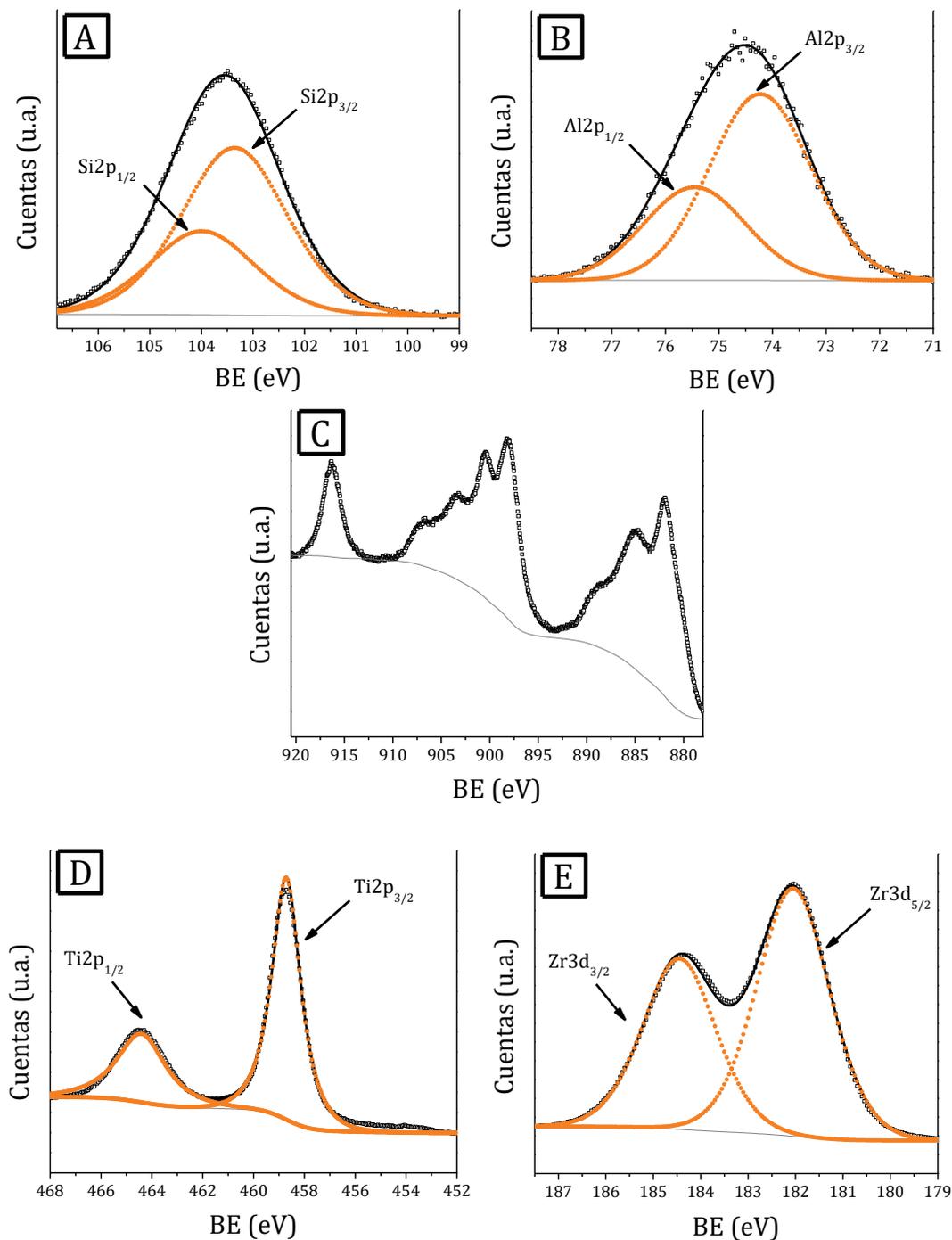


Figura IV.19: Espectro XPS región del Metal Soporte de catalizadores Ir-Re.

(A) Si2p Ir-Re/SiO₂, (B) Al2p Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ce3d Ir-Re/CeO₂,

(D) Ti2p Ir-Re/TiO₂ y (E) Zr3d Ir-Re/ZrO₂.

IV.6.1.4. Zona XPS O1s

La región de 525 eV a 538 eV presenta señales correspondientes a especies diferentes de oxígeno. Puede existir más de una señal en un catalizador bimetalico soportado en óxidos, esto se debe a que el O1s presentará una señal si está formando parte del óxido del soporte y otra señal si está formando óxidos de los metales soportados.

En el caso de los *espectros A, B, E y F*, solo se detectan dos especies de O, un pico de mayor intensidad y otro pico de menor intensidad. El pico de mayor intensidad se atribuye al oxígeno enlazado al metal que forma la estructura del soporte, debido a que este oxígeno se encuentra en mayor proporción que el oxígeno que forma el óxido de Ir o de Re. Además, el pico de mayor intensidad en el *espectro A* concuerda con la señal atribuida al O del SiO₂ (532,9 eV) según bibliografía. Lo mismo sucede con el *espectro B*, donde la señal es la del O que forma la Al₂O₃ (531,1 eV). En el caso de TiO₂ y ZrO₂ sabemos que el Ti y el Zr son menos electronegativos que el Si y el Al, por lo tanto, el O enlazado a estos elementos tendría una menor BE (530,0 eV y 529,9 eV).

El *espectro C* (O1s de Ir-Re/CA) presenta tres especies de oxígeno, uno se debe a la presencia de óxidos de Ir y de Re, mientras que las otras dos especies corresponden a dos oxígenos que conforman diferentes grupos superficiales unidos al carbón.

Por último, el *espectro D*, también presenta tres especies, donde uno solo es el enlazado a Ir y Re. Si relacionamos lo observado en la región Ce3d, donde encontramos dos especies de Ce con estado de oxidación diferentes, y por lo tanto existirían dos especies de O diferentes enlazados a las dos especies de Ce detectadas. Por tanto, la existencia de tres especies de O en este caso se debe a la presencia de CeO₂ y Ce₂O₃ en la superficie del catalizador.

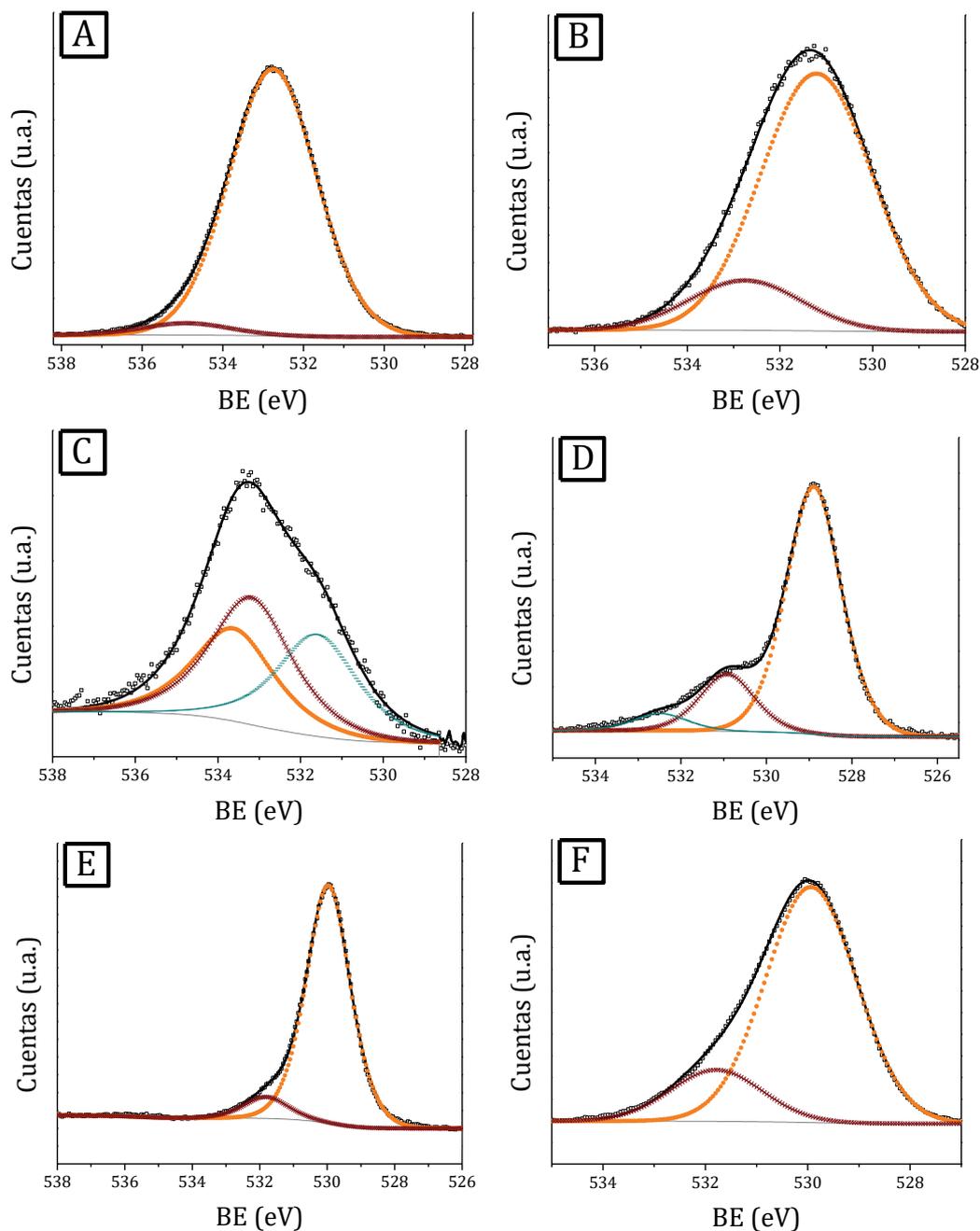


Figura IV.20: Espectro XPS región $O1s$ de catalizadores Ir-Re.

(A) Ir-Re/ SiO_2 , (B) Ir-Re/ Al_2O_3 , (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/ CeO_2 , (E) Ir-Re/ TiO_2 y (F) Ir-Re/ ZrO_2 .

IV.6.1.5. Composición Superficial

El análisis XPS también se puede utilizar para conocer la concentración superficial de cada elemento en la superficie, ya que es una técnica de análisis de poca profundidad, y compararla con la composición “*bulk*” del catalizador para evaluar si existe un enriquecimiento superficial de algún componente.

La concentración superficial de cada elemento se puede calcular según las siguientes expresiones:

Relación Atómica:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{A_i}{RSF_i} \cdot \frac{RSF_j}{A_j} \cdot \frac{E_{K_j}}{E_{K_i}}$$

Concentración Atómica en la Superficie:

$$\frac{N_j}{N_j} + \sum \frac{N_i}{N_j} = \frac{N_{Total}}{N_j}$$

$$\%E_i|_{sup} = \frac{\frac{N_i}{N_j}}{\frac{N_{Total}}{N_j}} \cdot 100 = \frac{N_i}{N_{Total}} \cdot 100$$

Donde:

- $\frac{N_i}{N_j}$: Relación de cantidad de átomos del elemento “i” respecto a la cantidad de átomos del elemento “j”.
- A_i y A_j : Área correspondiente al átomo “i” y al átomo “j”.
- RSF_i y RSF_j : Sección de fotoionización del fotoelectrón del átomo “i” y “j”.
- E_{K_i} y E_{K_j} : Energía Cinética correspondiente al pico principal de cada átomo.
- $\frac{N_{Total}}{N_j}$: Relación de la cantidad de átomos superficiales totales respecto a la cantidad de átomos del elemento “j”.
- $\%E_i|_{sup}$: Concentración atómica porcentual superficial del átomo “i”.

En la *Tabla IV.18* se detallan las composiciones superficiales de cada elemento a partir de los cálculos realizados para los seis catalizadores:

Tabla IV.18: Composición Superficial de catalizadores Ir-Re.

Catalizador	Superficie			Bulk
	%Irs	%Res	Re/Ir) _s	Re/Ir) _B
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	0,05	0,06	1,20	0,8
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	0,19	0,30	1,60	1,0
<i>Ir-Re/CA</i>	2,26	1,36	0,60	1,4
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	0,86	0,76	0,90	1,2
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	1,79	2,07	1,20	1,2
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	1,19	1,89	1,60	0,8

Cuando se trabaja con catalizadores bimetálicos es interesante observar la relación superficial de los metales y compararla con la relación volumétrica (o *bulk*), ambos valores se muestran en la *Tabla IV.17*. En los catalizadores Ir-Re soportados en SiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂ la relación Re/Ir superficial es mayor a la “*bulk*”, mientras que una tendencia opuesta se observa para Ir-Re/CA. Los catalizadores Ir-Re/CeO₂ e Ir-Re/TiO₂ presentan relaciones similares entre superficial y “*bulk*”.

El valor ligeramente mayor de la relación Re/Ir superficial respecto a la relación “*bulk*” es indicativo de un enriquecimiento superficial en Re, debido a que superficialmente hay más átomos accesibles de Re que de Ir. Por lo tanto, el Ir puede encontrarse bien disperso sobre la superficie del soporte, pero si el Re se encuentra cubriendo el Ir, se detectará una mayor cantidad de átomos de Re que de Ir en la superficie^[12].

En los otros casos donde la relación Re/Ir superficial es menor que la *bulk* se identifican menos átomos de Re en la superficie, por lo que el Re estaría segregado formando clusters sobre la superficie del soporte y el Ir estaría más expuesto.

IV.6.2. Estudio XANES/EXAFS de Ir-Re/TiO₂

Los espectros XAFS de la muestra Ir-Re/TiO₂ se obtuvieron con radiación sincrotrón para estudiar las fases de Ir y Re presentes, y la interacción entre los metales y con el soporte TiO₂. Las mediciones se realizaron con el catalizador previamente reducido *ex situ* a la temperatura del primer pico observado por TPR (140°C) y expuesto, posteriormente, al aire. Se obtuvieron espectros *in situ* del catalizador en flujo de Ar y en flujo de H₂ a diferentes temperaturas, entre -18°C y 350°C, para estudiar la variación con la temperatura de reducción de los estados de oxidación de ambos metales y de la interacción entre ellos.

El espectro XAFS obtenido de una muestra puede dividirse en dos zonas (Sección III.3.8), donde el rango de energías en las que absorbe rayos X en cada zona depende del elemento que se esté analizando.

❖ XANES: Absorción de Rayos X cercano a la estructura de borde.

❖ EXAFS: Estructura fina extendida de Absorción de Rayos X.

En el caso de Ir, se analizaron las energías comprendidas entre 11.150 y 11.350 eV (Borde L₃ de Ir: 11.215 eV), mientras que en Re entre 10.500 y 10.700 eV (Borde L₃ de Re: 10.535 eV). La Fig. IV.21 muestra los espectros obtenidos para el catalizador Ir-Re/TiO₂ durante la reducción a diferentes temperaturas.

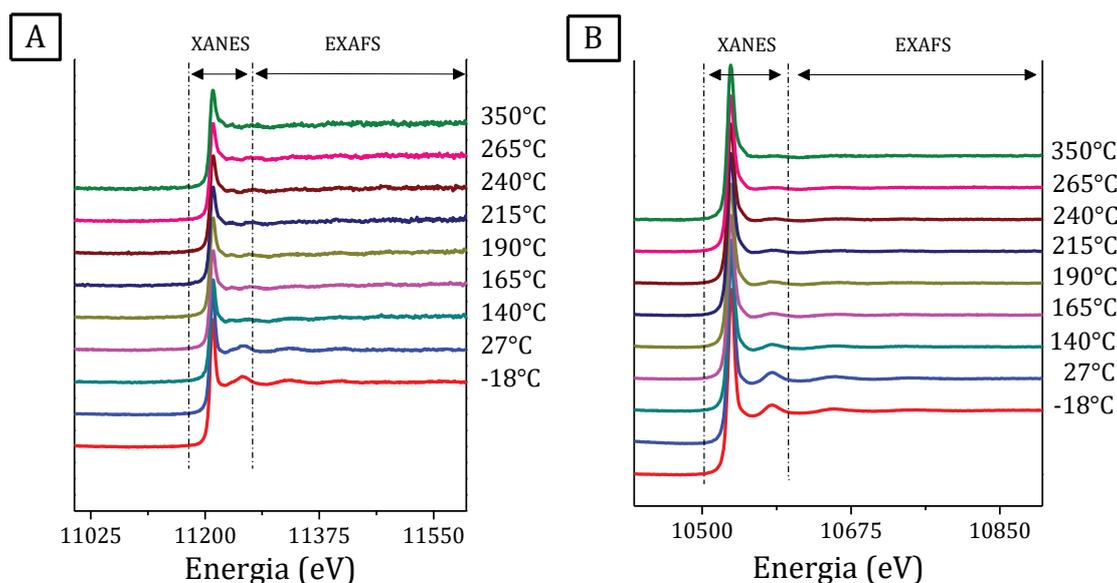


Figura IV.21: Espectros XAFS (A) Ir-L₃ y (B) Re-L₃ durante la reducción *in-situ* del catalizador Ir-Re/TiO₂.

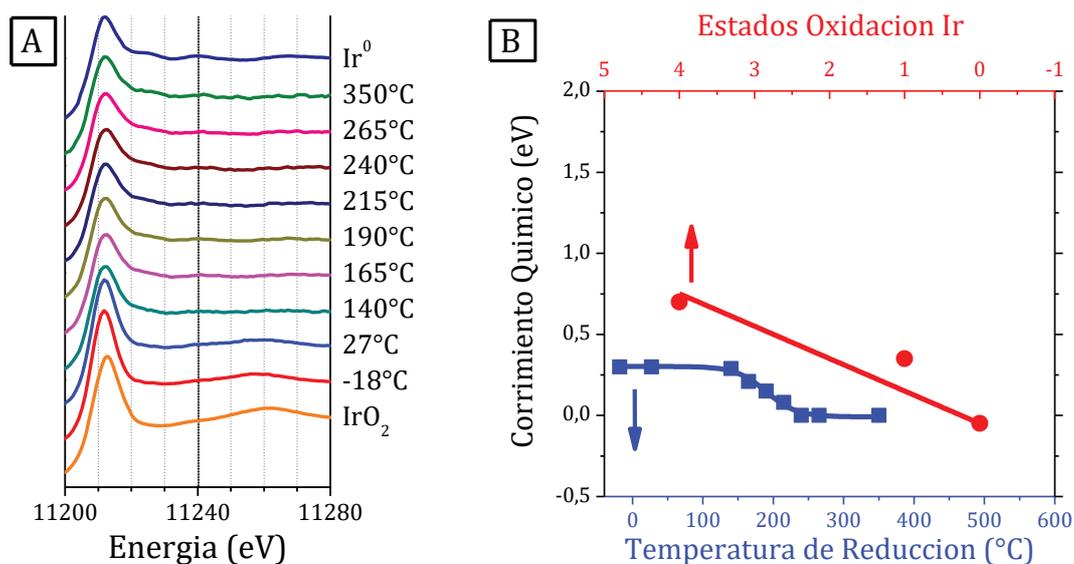


Figura IV.22: (A) Espectros XANES Ir-L₃ y (B) Corrimiento químico vs estados de oxidación y temperaturas de reducción del catalizador Ir-Re/TiO₂.

La Fig. IV.22-A muestra los espectros de la zona XANES Ir-L₃ a distintas temperaturas de reducción y se incluyen para comparación los espectros obtenidos utilizando Ir metálico y IrO₂ como estándares. Se observa que el Ir en Ir-Re/TiO₂ se encuentra en estado oxidado previo a la reducción *in situ* y que progresivamente se reduce al incrementar la temperatura de reducción alcanzando la reducción total a temperaturas superiores a 165°C. Debido a que el borde de absorción de un elemento se desplaza al modificar su estado de oxidación, para un mejor análisis de la variación del estado de oxidación del Ir se compara el corrimiento del espectro respecto de los estándares. Para ello se utiliza la diferencia (corrimiento) entre el punto de inflexión en la zona XANES del espectro de la muestra y del espectro del Ir metálico, utilizado como estándar, que se toma como referencia. En la Tabla IV.19 se detalla la ubicación del punto de inflexión de cada espectro. De la misma manera, se calcula el corrimiento respecto al Ir metálico de otros compuestos de Ir utilizados como estándar: IrO₂ y IrCl, a partir de los cuales se pueden obtener los corrimientos para Ir^{+IV} e Ir^{+I}, respectivamente. Si se conoce la energía a la cual se encuentra el pico principal para cada estado de oxidación estándar de Ir, por comparación se puede saber el estado de oxidación del Ir en la muestra Ir-Re/TiO₂ durante el proceso de reducción. Los resultados obtenidos se observan en la Fig. IV.22-B donde se puede

apreciar que el Ir se encuentra en estado de oxidación +IV antes de comenzar la reducción y que la misma ocurre a 240 °C siendo este valor similar al observado en el catalizador Ir-Re/TiO₂ [8]. A la temperatura de reducción de 140°C (primer pico TPR) el corrimiento químico es de 0,29. Este valor se encuentra entre el corrimiento de Ir^{+I} (0,47) y el corrimiento nulo de Ir⁰ (energía de referencia).

Tabla IV.19: Corrimiento químico de Ir-L3 a diferentes temperaturas de reducción.

Temperatura (°C)	Punto Inflexión (eV)	Corrimiento Químico (eV)
-18	11208,66	0,30
27	11208,66	0,30
140	11208,65	0,29
165	11208,57	0,21
190	11208,51	0,15
215	11208,44	0,08
240	11208,36	0
265	11208,36	0
350	11208,36	0

La Fig. IV.23-A muestra los espectros XANES en la región del borde L₃ del Re del catalizador Ir-Re/TiO₂ a las distintas temperaturas de reducción y los espectros de los compuestos de Re utilizados como estándares: Re metálico, ReO₂ y NH₄ReO₄. Al comienzo de la experiencia, antes de comenzar a reducir, el estado de oxidación del Re es menor a +VII y se encontraría en un valor cercano a +IV. Los espectros se desplazan a menores valores de energía y el máximo disminuye al incrementar la temperatura de reducción indicando la disminución del estado de oxidación del Re en el catalizador. Sin embargo, aún a temperaturas de reducción de 350°C se encuentran diferencias con el espectro correspondiente al Re en estado metálico,

es decir que el Re no se encuentra totalmente reducido aún luego del tratamiento a 350°C. Se puede realizar un análisis similar al realizado con Ir calculando el corrimiento de los espectros con respecto al Re metálico que se toma como referencia (*Tabla IV.20*). En la *Fig. IV.23- B* se grafican los valores encontrados para la muestra de Ir-Re/TiO₂ y los estándares de Re (NH₄ReO₄, ReO₃, ReCl₅, ReO₂, ReCl₃ y Re⁰).

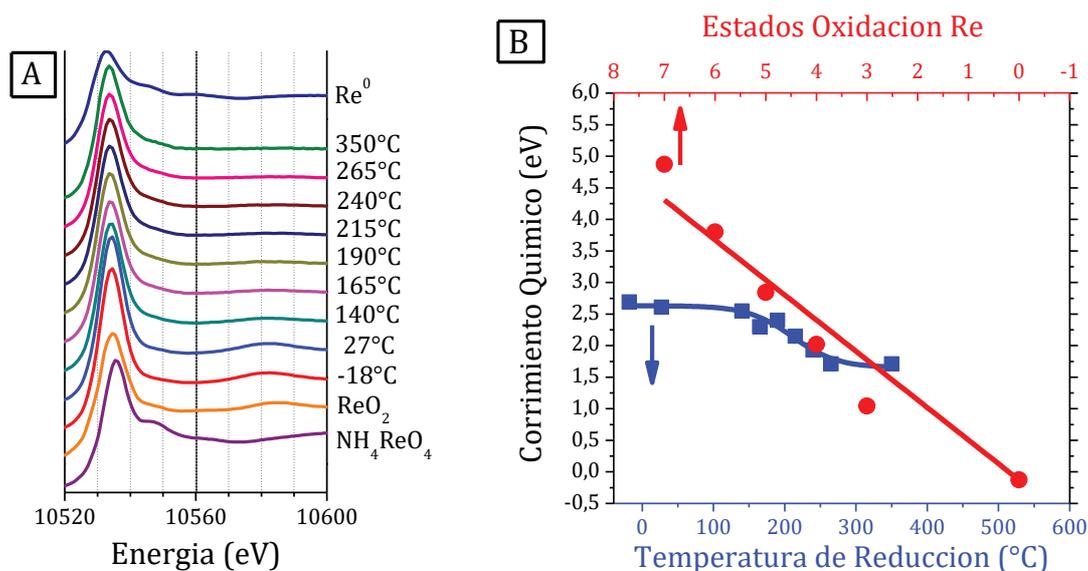


Figura IV.23: (A) Espectros XANES Re-L₃ y (B) Corrimiento químico vs estados de oxidación y temperaturas de reducción del catalizador Ir-Re/TiO₂.

El espectro del catalizador Ir-Re/TiO₂ reducido a 140°C muestra un corrimiento de 2,55 eV respecto a Re⁰, que se compara con el corrimiento medido para los estados de oxidación +IV (2,00) y +V (2,97). El corrimiento va disminuyendo gradualmente debido a la reducción de las especies de Re hasta llegar a un valor constante de corrimiento desde 265°C a 350°C. Este valor final se halla entre los valores correspondientes a estados de oxidación +IV y +III de Re. Por lo tanto, en el caso de las especies de Re, éstas no se reducen a estado metálico como se encontró con las especies de Ir. Estos resultados concuerdan con los valores obtenidos durante el estudio de catalizadores Ir-Re/SiO₂ o Re-Pd/CeO₂ [8,28], donde se reducen los metales como Ir o Pd a estado metálico y el Re se reduce parcialmente a estados intermedios entre +VII y 0 dependiendo el soporte utilizado.

Tabla IV.20: Corrimiento químico de $Re-L_3$ a diferentes temperaturas de reducción.

Temperatura (°C)	Punto Inflexión (eV)	Corrimiento Químico (eV)
-18	10530,80	2,69
27	10530,72	2,61
140	10530,66	2,55
165	10530,45	2,34
190	10530,51	2,40
215	10530,26	2,15
240	10530,04	1,93
265	10529,82	1,71
350	10529,82	1,71

Los resultados XPS del catalizador Ir-Re/TiO₂ mostraban que, al reducir a 140°C, el Ir se encontraba en un estado de oxidación medio de 1,4 (14% Ir^{+IV}, 29% Ir^{+III} y 57% Ir⁰), y el Re en estado Re^{+IV} predominantemente (80%). Estos valores concuerdan con los resultados obtenidos del análisis de la zona XANES a 140°C, donde el Ir se encontraba en un estado medio de 0,9 y el Re en estado 4,6.

También es posible analizar la segunda zona del espectro denominada EXAFS, la cual brinda información específica del entorno químico de un elemento. La función EXAFS es la suma de las ondas individuales debida a los diferentes tipos de átomos vecinos o a la distancia de los mismos respecto al átomo analizado. La frecuencia de cada onda EXAFS depende de la distancia entre el átomo absorbente y el vecino, mientras que la amplitud de cada onda depende del número y del poder de retrodispersión del átomo vecino, así como de su enlace y distancia del absorbedor. Las determinaciones estructurales a través de EXAFS dependen de la viabilidad de resolver los datos en ondas individuales correspondientes a los diferentes tipos de vecinos del átomo absorbente. Esto se puede lograr mediante técnicas de ajuste de curvas o transformadas de Fourier. El ajuste de curvas

implica un mejor ajuste de los datos con una suma de ondas individuales modeladas por algunas ecuaciones empíricas o utilizando datos obtenidos con muestras de referencia.

Por otro lado, la técnica de la transformada de Fourier (*Sección III.3.8*), que permite convertir los datos al espacio R, proporciona un perfil de dispersión de fotoelectrones en función de la distancia radial desde el absorbedor. En tal función de distribución radial, las posiciones de los picos están relacionadas con la distancia entre el absorbedor y los átomos vecinos, mientras que los tamaños de los picos están relacionados con los números y tipos de los átomos vecinos.

A continuación, se muestran las transformadas de Fourier (FT) de las zonas EXAFS del catalizador Ir-Re/TiO₂, en distintas condiciones de reducción y los estándares de Ir y Re para Ir-L₃ (*Fig. IV.24-A*) y para Re-L₃ (*Fig. IV.24-B*).

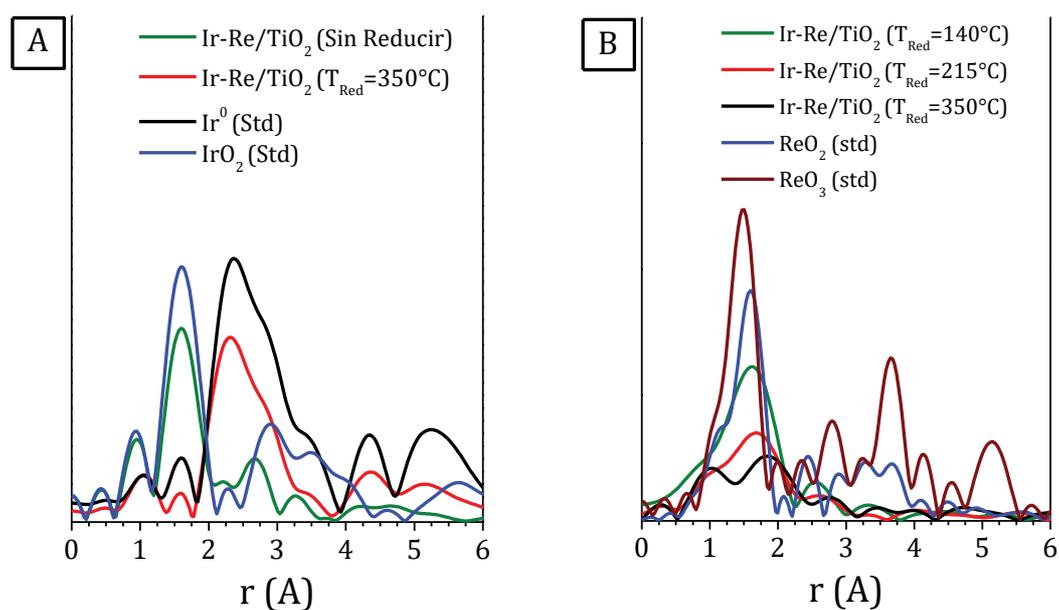


Figura IV.24: Transformada de Fourier (distancias interatómicas) de zona EXAFS (A) Ir-L₃ y (B) Re-L₃.

Las distancias interatómicas del catalizador reducido y sin reducir se pueden comparar con las obtenidas con los estándares y así conocer las distancias Ir-O (IrO₂) e Ir-Ir (Ir⁰). Al analizar la *Fig. IV.24* se observa que el IrRe/TiO₂ no reducido dio espectros de FT similares al IrO₂, donde se detecta principalmente la

contribución Ir-O ($r \approx 1,6 \text{ \AA}$) aunque con menor intensidad lo que puede explicarse por una alta dispersión del óxido en el soporte^[8]. Luego de la reducción a 350°C, se detectó principalmente la contribución del enlace Ir-Ir/Re ($r \approx 2,4 \text{ \AA}$) lo que se atribuye a una reducción total del metal. Cabe aclarar que en este sistema es muy difícil distinguir entre Ir y Re como átomo que produce la retrodispersión.

El análisis del Re es más complejo que el de Ir, debido a que existe una mayor cantidad de estados de oxidación, a partir de la FT de las muestras de Re utilizados como referencia se concluyó que la longitud del enlace Re-O se incrementa al disminuir el estado de oxidación de $\approx 1,5 \text{ \AA}$ para Re^{+VII} a $\approx 1,9 \text{ \AA}$ para Re^{+IV} . En la *Fig. IV.24* se muestran tres temperaturas de reducción: 140, 215 y 350°C. El análisis muestra que a medida que aumenta la temperatura de reducción disminuye la intensidad ubicada a $\approx 1,6 \text{ \AA}$, y se produce un corrimiento a $\approx 1,9 \text{ \AA}$. Estas modificaciones indican la reducción del Re, aunque no a su estado metálico, sino a un estado oxidado, coincidente con lo encontrado en el análisis de la región XANES. Además, en el rango entre 2 y 3 \AA , la señal ubicada en 2,5 \AA presenta un corrimiento a 2,75 \AA al aumentar la temperatura. En la *Fig. IV.24* también se encuentran los estándares Re^0 , ReO_2 y NH_4ReO_4 , que se emplearán para determinar las distancias interatómicas Re-Re, Re-O y Re=O, respectivamente.

El análisis de la región EXAFS fue complementado realizando una combinación lineal de los espectros para ambas regiones (Ir-L₃ y Re-L₃) que se muestra en la *Fig. IV.25*. Las combinaciones lineales se realizaron con el espectro de Ir-Re/ TiO₂ luego de reducir a 350°C y en la zona del Ir-L₃ los espectros de Ir⁰ y IrO₂, mientras que en la zona del Re-L₃ se utilizaron los espectros de Re⁰ y ReO₂. En forma similar a lo encontrado en el análisis de la zona XANES se observó que el Ir, que inicialmente se encuentra aproximadamente en un 90% en estado +IV, se reduce al incrementar la temperatura en presencia de H₂ llegando a un 100% en estado metálico (Ir⁰) para 215°C. En cambio, el Re se reduce, pero su estado de oxidación se estabiliza a 190°C en un estado representado por combinación de un 80% de Re^{IV} (ReO₂) y 20% de Re⁰ corroborando lo hallado por XANES y XPS y también informado por otros autores^[29], que el Re no se reduce totalmente cuando está soportado sobre TiO₂ permaneciendo en un estado de oxidación intermedio cercano a +IV.

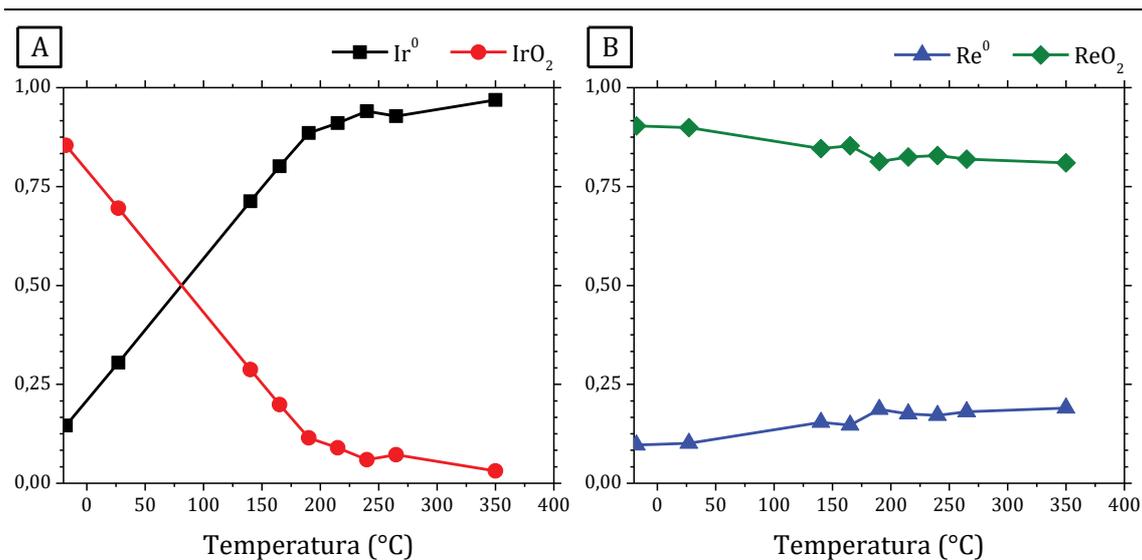


Figura IV.25: LCF (Ajuste de Combinación Lineal) de la Transformada de Fourier (FT) de zona EXAFS (A) Ir- L_3 y (B) Re- L_3 .

Tabla IV.21: Ajustes EXAFS Ir- L_3 y Re- L_3 para el catalizador Ir-Re/TiO₂ reducido.

Muestra	Shell	N° Coordinación	R (Å)
Re ⁰	Re-Re	12	2,75
ReO ₂	Re-O	6	1,99
Ir-Re/TiO ₂	Re-O	3,7	1,81
	Re-Re/Ir	5,3	2,75
	Ir-Ir/Re	8,3	2,31
IrO ₂	Ir-O	6	1,58
Ir ⁰	Ir-Ir	12	2,35

Finalmente se realizó un ajuste del espectro Ir-Re/TiO₂ luego de reducir a 350°C mediante la utilización del software Athena. En la *Tabla IV.21* se detallan el número de coordinación y la distancia interatómica del catalizador junto a los valores del estándar de Ir y de Re. En el borde del Ir sólo se encontró contribuciones de los enlaces Ir-Ir (o Ir-Re) como era previsible por hallarse totalmente reducido a esta temperatura, el número de coordinación fue de 8,3

(aunque incluye las contribuciones de Ir-Re) que se corresponden con el tamaño de partícula menor a 3 nm observado por TEM (*Sección IV.7.2*). Por otra parte, en el borde del Re se encontraron las contribuciones de las interacciones Re-O y Re-Re (o Ir) coincidente con Re oxidado, la distancia Re-O encontrada fue de 1,81, algo menor que el encontrado en ReO₂ correspondiente a un algo menor estado de oxidación y Re-Re (o Ir) con un número de coordinación de 5,3.

El análisis hecho mediante la técnica XAFS corrobora lo hallado por otras técnicas como XPS, TPR y TEM.

IV.7. DISPERSIÓN DE Ir Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

IV.7.1. Dispersión de Ir

La medición de dispersión de los catalizadores de Ir se realizó mediante quimisorción de gases empleando monóxido de carbono (CO).

Los catalizadores bimetálicos utilizados en esta tesis contienen Ir y Re, los óxidos de Re no adsorben la molécula de CO^[37], por lo que la medida de dispersión mediante esta técnica será respecto al Ir⁰.

En la *Fig. IV.26* se muestran las isothermas de adsorción de CO total y reversible para los seis catalizadores. La isoterma total involucra las moléculas de CO adsorbidas débil y fuertemente, mientras que la isoterma reversible se debe a la adsorción multicapa que es débil. La diferencia entre la isoterma total y la isoterma reversible da como resultado la cantidad de moléculas de CO adsorbidas irreversiblemente, es decir, la cantidad quimisorbida sobre Ir.

En los catalizadores bimetálicos de SiO₂ y ZrO₂ las isothermas se encuentran más cerca una de la otra y la intersección con el eje y (volumen adsorbido) es bajo. Mientras que Ir-Re soportados en CA, CeO₂ y TiO₂ muestran mayor diferencia entre la isoterma total y la reversible, mostrando una mayor cantidad de moléculas adsorbidas irreversiblemente.

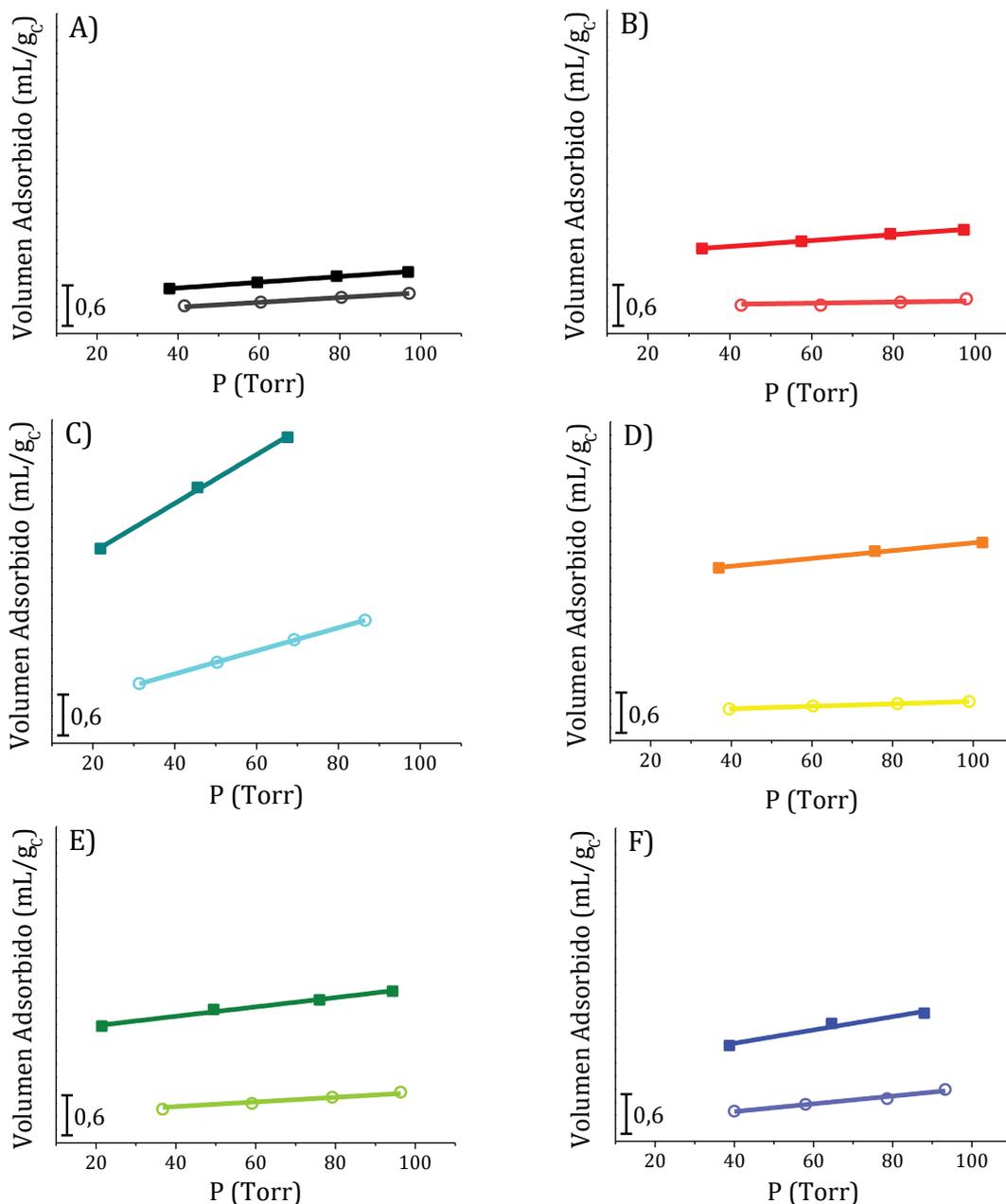


Figura IV.26: *Isotermas de adsorción de CO de catalizadores Ir-Re/soporte.*

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.
(cuadrado lleno) *Isoterma total* y (círculo vacío) *Isoterma reversible*.

A partir de la cantidad de CO quimisorbido es posible calcular la dispersión de Ir. Los catalizadores que presentan la menor dispersión de Ir son los soportados sobre sílice y zirconia (Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/ZrO₂), mientras que la mayor dispersión se obtuvo para Ir-Re/CeO₂. Una posible causa de la baja adsorción de CO en estos catalizadores es que el Re puede encontrarse sobre los átomos de Ir impidiendo la adsorción de CO y de esta manera el cálculo del tamaño de partícula a partir del Ir

expuesto estaría sobredimensionado^[38]. En la *Tabla IV.22* se presentan los valores de dispersión de medidos para cada catalizador bimetálico Ir-Re soportado.

Tabla IV.22: Dispersión de Ir en catalizadores Ir-Re soportados.

Catalizador	D _{CO} (%) ^a
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	14
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	40
<i>Ir-Re/CA</i>	50
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	76
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	56
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	18

^a Dispersión metálica empleando quimisorción de CO

IV.7.2. Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula puede determinarse utilizando dos técnicas: microscopía electrónica de transmisión (TEM) y quimisorción de gases (CO). La primera consiste en generar diferentes imágenes con un microscopio, luego hacer un recuento y medición de partículas, para finalmente construir el histograma. En la segunda técnica se calcula el tamaño de partícula conociendo la carga de metal y la dispersión del mismo (*Sección IV.6.1*).

Se obtuvieron las imágenes TEM de los seis catalizadores bimetálicos que se muestran en la *Fig. IV.27*. Las muestras observadas fueron previamente tratadas en H₂ hasta la temperatura empleada en la reducción del catalizador antes de usarse en reacción (reducción de IrO₂ a Ir⁰).

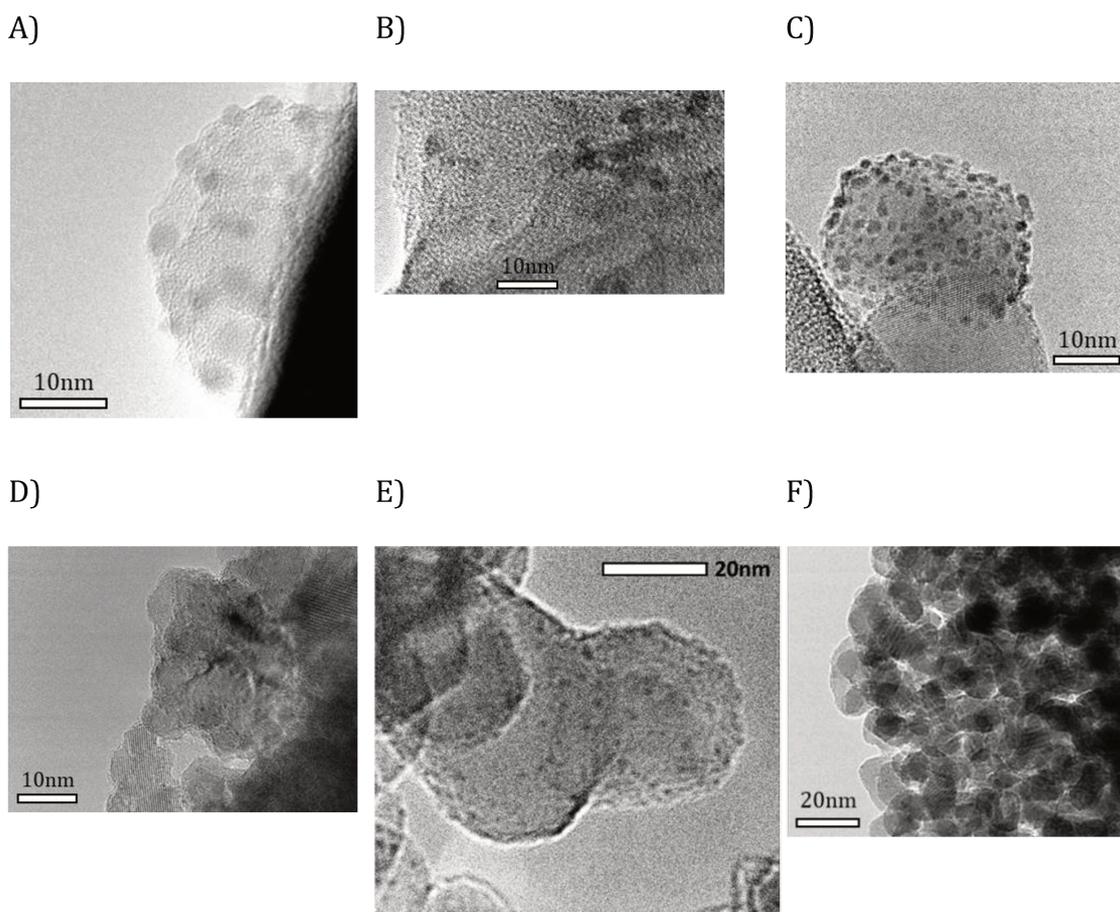


Figura IV.27: Imágenes TEM de catalizadores Ir-Re/Soporte.

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.

Las imágenes TEM de los catalizadores muestran tamaños de partículas pequeños, inferiores a 10 nm. En la *Fig. IV.28* se encuentran los histogramas obtenidos luego de la medición de más de 100 partículas en cada sólido. Según el catalizador, las partículas presentan mayor o menor dispersión de tamaños de partículas. En los catalizadores de Ir-Re/CeO₂ e Ir-Re/TiO₂ los histogramas tienen rangos muy acotados, con partículas de tamaños inferiores a 3nm. En los demás sólidos, como Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/ZrO₂ la distribución de tamaños es más amplia.

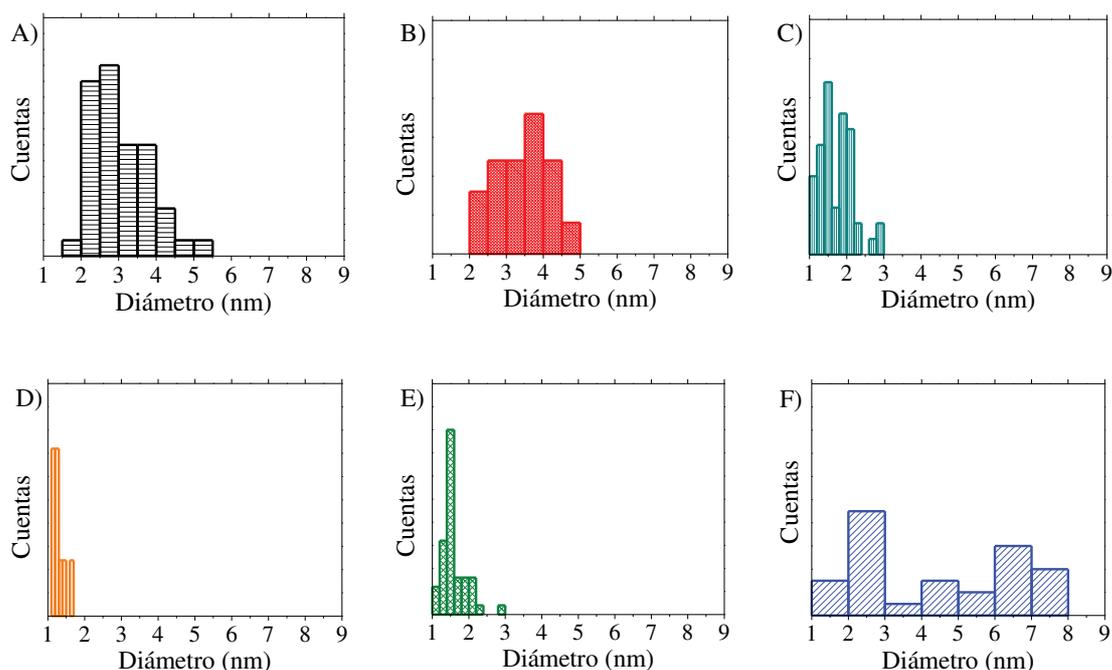


Figura IV.28: Histogramas de Tamaños Partículas de catalizadores Ir-Re/Soporte.

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.

En la *Tabla IV.23* se detallan los tamaños de partículas calculados por las dos técnicas utilizadas (quimisorción de CO y TEM).

Tabla IV.23: Tamaños de partículas promedio de los catalizadores Ir-Re soportados.

Catalizador	dp CO (nm) ^a	dp TEM (nm) ^b
Ir-Re/SiO ₂	7,8	3,1
Ir-Re/Al ₂ O ₃	2,7	3,2
Ir-Re/CA	2,1	1,7
Ir-Re/CeO ₂	1,4	1,2
Ir-Re/TiO ₂	1,9	1,6
Ir-Re/ZrO ₂	6,0	4,4

^a Calculado a partir de Quimisorción con CO

^b Calculado a partir de Imágenes TEM

Para los catalizadores soportados sobre titanía y ceria se obtuvieron tamaños de partículas cercanas a 1,5 nm, coincidiendo los valores calculados por ambos métodos. Tamaños de partículas similares determinados con TEM han sido informado por otros autores para Rh-Re/TiO₂ e Ir-Re/TiO₂-rutilo [29,39,40]. Además, se ha encontrado que las partículas Rh-Re soportadas en ZrO₂ eran más grandes que las soportadas en TiO₂[39], y un comportamiento similar se observa en nuestros catalizadores Ir-Re al comparar los soportes ZrO₂ y TiO₂. En el catalizador Ir-Re/SiO₂ se observa que el diámetro de partícula calculado mediante quimisorción es el doble que el valor de TEM. Esta discrepancia puede atribuirse a un cubrimiento significativo de Ir con átomos de Re, lo que disminuye la accesibilidad a los átomos de Ir^[8]. Esto puede observarse en menor medida en otros catalizadores como el soportado en ZrO₂ o en CA.

Además, se realizó un mapeo EDS sobre el catalizador Ir-Re/TiO₂, y se encontró que la relación Re/Ir en la superficie es de 1,11. Este valor es similar al obtenido mediante XPS para este catalizador. En la *Fig. IV.29* se muestra el mapeo EDS del catalizador bimetalico soportado en titanía, donde puede observarse una muy buena distribución de ambos metales en la superficie del soporte.

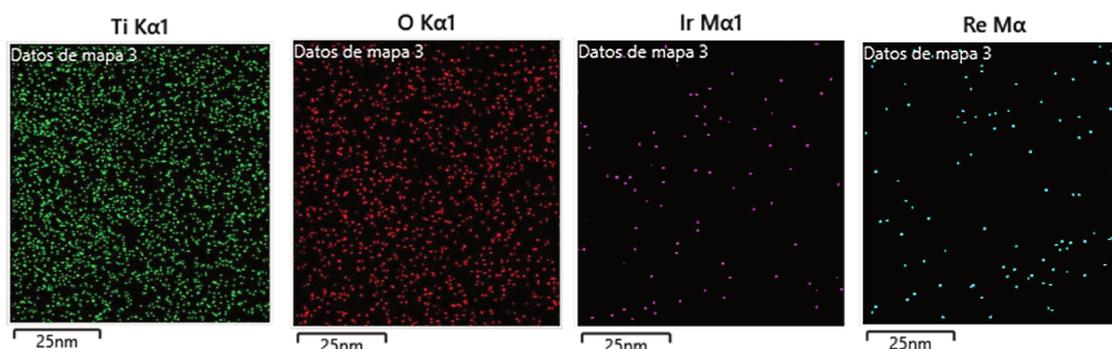


Figura IV.29: Mapeo EDS del catalizador Ir-Re/TiO₂.

En la *Sección IV.6.3* se estudiará el cubrimiento superficial de Ir con átomos de Re, teniendo en cuenta la dispersión, el tamaño de partícula y la reducibilidad de los metales.

IV.7.3. Cubrimiento superficial de Ir con Re

El cubrimiento superficial de átomos de Ir con átomos de Re (γ) ha sido previamente estudiado por otros autores y se ha encontrado que puede estimarse partir de la dispersión de Ir y la cantidad de sitios de Ir metálico presentes en la superficie del catalizador [29]. La siguiente expresión permite el cálculo del cubrimiento:

$$\gamma = \left(1 - \frac{D_{CO} \times Ir^0}{\frac{1.1}{d_{P_{TEM}}}} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. IV.1}$$

Donde:

- ❖ γ : Cubrimiento superficial (%).
- ❖ D_{CO} : Dispersión de Ir medida con quimisorción de CO (%).
- ❖ Ir^0 : Cantidad de Ir metálico medido con XPS.
- ❖ $d_{P_{TEM}}$: Diámetro de partícula calculado con TEM (nm).

Los valores de cubrimiento calculado para cada catalizador se muestran en la *Tabla IV.24*.

Tabla IV.24: Cubrimiento de Ir con átomos de Re.

Catalizador	γ (%)
<i>Ir-Re/SiO₂</i>	68
<i>Ir-Re/Al₂O₃</i>	41
<i>Ir-Re/CA</i>	39
<i>Ir-Re/CeO₂</i>	38
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	42
<i>Ir-Re/ZrO₂</i>	51

El cubrimiento fue de 38-42% para Ir-Re soportado en Al₂O₃, CA, CeO₂ y TiO₂ mientras que fue 51% y 68% para Ir-Re/ZrO₂ e Ir-Re/SiO₂ respectivamente. Por lo tanto, valores altos de cubrimiento, como en Ir-Re/SiO₂ sugieren la presencia de mayores cantidades de especies de Re sobre partículas metálicas de Ir que en los catalizadores con menor cubrimiento.

IV.8. CONCLUSIONES PARCIALES Y MODELOS DE SUPERFICIES DE CATALIZADORES Ir-Re/Soporte

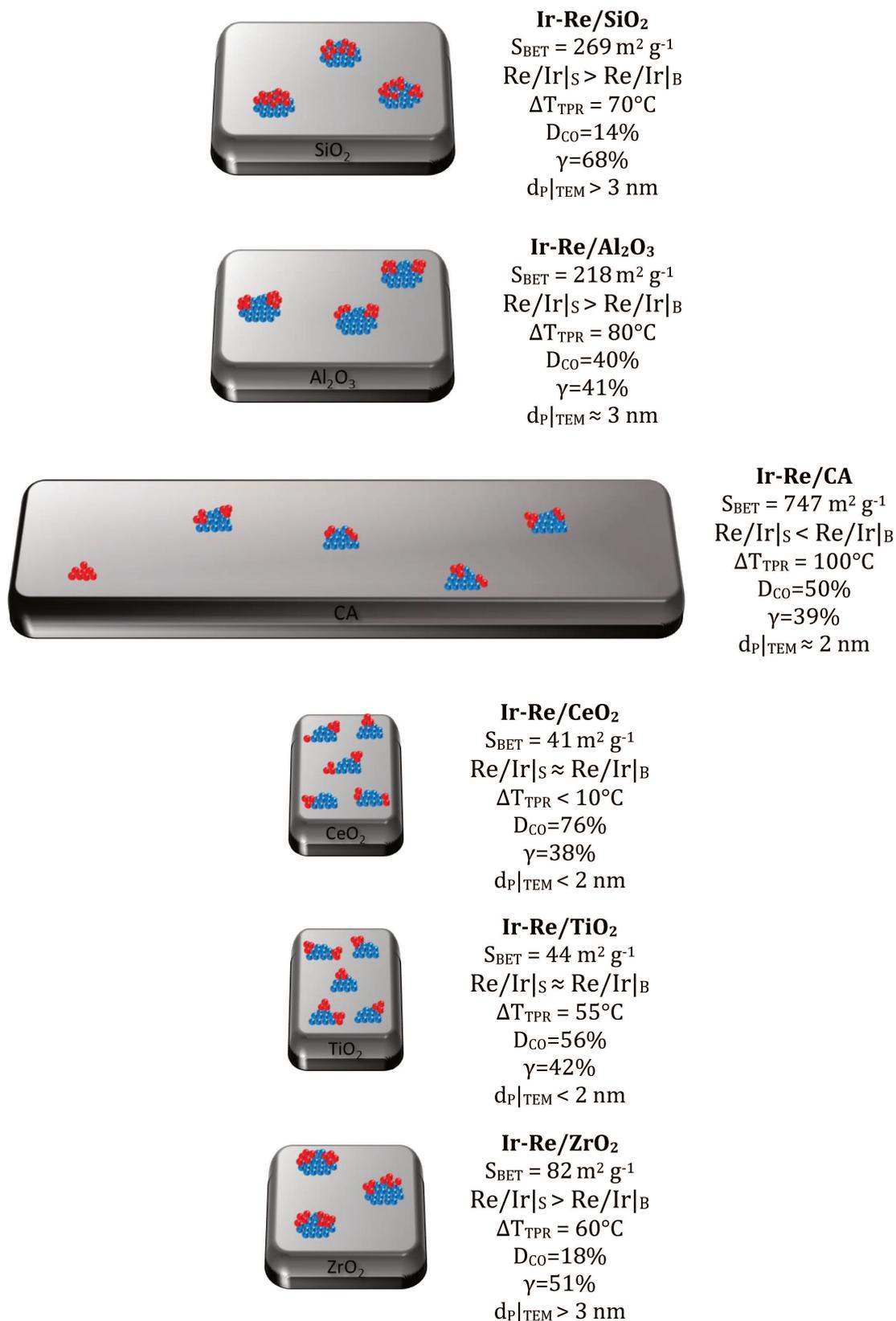
Las diferentes propiedades superficiales de los catalizadores de Ir-Re soportados sobre sólidos con características bien diferenciadas se pueden resumir teniendo en cuenta los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización utilizadas: área específica (S_{BET}), relación Re/Ir bulk y superficial ($Re/Ir|_B$ y $Re/Ir|_S$), dispersión de Ir (D_{CO}), reducibilidad de los metales, tamaños de partículas ($d_{P|CO}$ y $d_{P|TEM}$) y estado de oxidación de Ir y Re. En el *Esq. IV.3* se proponen modelos de distribución de Ir y Re para cada uno de los seis soportes considerando los resultados de las técnicas de caracterización discutidas anteriormente y la información disponible en literatura^[8,10].

El catalizador Ir-Re/CA mostró la mayor área superficial ($747 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), seguido de Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/Al₂O₃ con área superficial intermedia (269 y $218 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente). Los catalizadores con soportes reducibles (CeO₂, TiO₂ y ZrO₂) presentan áreas superficiales menores a $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Los resultados de XPS sugirieron que algunas superficies de catalizadores se encontraban enriquecidas con Re: Ir-Re en Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂, donde $Re/Ir|_S > Re/Ir|_B$. No se observó un enriquecimiento superficial de Re importante en Ir-Re/CeO₂ e Ir-Re/TiO₂ donde $Re/Ir|_S$ era similar a $Re/Ir|_B$, y en Ir-Re/CA donde $Re/Ir|_S < Re/Ir|_B$. Por lo tanto, si $(Re/Ir|_S)/(Re/Ir|_B) > 1$, algunos átomos de Re probablemente estarían cubriendo átomos de Ir (cubrimiento $> 50\%$, catalizadores soportados en SiO₂ y ZrO₂)^[37]. Por el contrario, la presencia de algunas especies de Re segregadas causaría $(Re/Ir|_S)/(Re/Ir|_B) < 1$ como en el caso de Ir-Re/CA, concordando con el perfil de TPR de este catalizador ($\Delta T_{TPR} \approx 100^\circ\text{C}$).

El contacto cercano entre Ir y Re en CeO₂, TiO₂ y ZrO₂ también se puede deducir de la proximidad de sus picos asignados de reducción en los perfiles de TPR ($\Delta T_{\text{TPR}} < 60^\circ\text{C}$).

Por otro lado, los resultados de quimisorción de CO y TEM mostraron la mayor dispersión de Ir y, en consecuencia, el menor diámetro de partícula en Ir-Re/CeO₂; se detectaron partículas inferiores a 2 nm para Ir-Re en TiO₂, Al₂O₃ y CA, mientras que las partículas fueron superiores a 3 nm para Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/ZrO₂. La diferencia entre los diámetros de partícula estimados por quimisorción de CO y TEM para Ir-Re/SiO₂ y elevado cubrimiento de Ir con átomos de Re sugiere fuertemente que átomos de Ir no son accesibles probablemente porque están cubiertos por Re.



Esquema IV.3: Distribución especial de átomos de Ir y Re en cada soporte.

(●) Ir, (●) Re y () Soporte: SiO₂, Al₂O₃, CA, CeO₂, TiO₂ o ZrO₂.

Partículas Ir-Re soportadas en SiO₂ ():

- ❖ Tamaño de partícula grande (>3nm) como Ir-Re sobre Al₂O₃ y ZrO₂.
- ❖ Mediante XPS se muestra mayor cantidad de átomos de Re que de Ir superficial.
- ❖ El cubrimiento y la dispersión demuestran que existe Re cubriendo al Ir.

Partículas Ir-Re soportadas en Al₂O₃ ():

- ❖ Tamaño de partícula grande (≈3nm) como Ir-Re sobre SiO₂ y ZrO₂.
- ❖ Mediante XPS se observa que existe enriquecimiento en Re superficial.
- ❖ Menor cubrimiento que en SiO₂ y mayor dispersión de Ir (accesible).

Partículas Ir-Re soportadas en CA ( y ):

- ❖ Tamaño de partículas medio (≈2nm).
- ❖ Cubrimiento bajo y buena dispersión de Ir (50%), átomos de Ir fácilmente accesible.
- ❖ Análisis XPS muestra baja relación Re/Ir superficial, y TPR indica que el Re se reduce a temperaturas más altas, existiendo partículas de Re aisladas.

Partículas Ir-Re soportadas en CeO₂ ():

- ❖ Tamaño de partículas pequeñas (<2nm) como en Ir-Re/TiO₂.
- ❖ Muy buena dispersión (76%) con cubrimiento bajo (≈40%).
- ❖ Átomos de Ir fácilmente accesibles y poco cubiertos por Re. Además, se espera átomos de Re dispersos en el soporte.

Partículas Ir-Re soportadas en TiO₂ ():

- ❖ Partículas pequeñas (<2nm) como en Ir-Re/CeO₂.

- ❖ Buena dispersión (56%), con cubrimiento bajo (40%).
- ❖ Relación Re/Ir superficial coincide con “*bulk*”, siendo la relación deseada en la reacción en estudio.

Partículas Ir-Re soportadas en ZrO₂ ():

- ❖ Partículas de mayor tamaño (>3nm) como en SiO₂ y Al₂O₃.
- ❖ Presenta baja dispersión (18%) de Ir, con cubrimiento medio, por lo tanto, hay menos Re cubriendo los átomos de Ir que en SiO₂.

IV.9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ciftci, D. A. J. M. Ligthart, A. O. Sen, A. J. F. Van Hoof, H. Friedrich, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2014**, *311*, 88–101.
- [2] M. Chia, Y. J. Pag, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [3] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *105*, 117–127.
- [4] E. Sanchez, T. Lopez, R. Gomez, A. Morales, O. Novaro, *J. Solid State Chem.* **1996**, *314*, 309–314.
- [5] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735–758.
- [6] P. Fornasiero, T. Montini, M. Graziani, J. Kašpar, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, J. C. Conesa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 149–159.
- [7] M. Gu, L. Liu, Y. Nakagawa, C. Li, M. Tamura, Z. Shen, X. Zhou, Y. Zhang, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 489.
- [8] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23503–23514.
- [9] B. J. Kip, J. Van Grondelle, J. H. A. Martens, R. Prins, *Appl. Catal.* **1986**, *26*, 353–373.
- [10] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *353*, 127–162.
- [11] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2876–2924.
- [12] S. Tazawa, N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6393–6397.
- [13] A. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Letters* **1996**, *38*, 143–147.
- [14] A. B. Dongil, C. Rivera-Carcamo, L. Pastor-Perez, A. Sepulvado-Escribano, P. Reyes, *Catal. Today* **2014**, *249*, 72–78.
- [15] Y. Huang, A. Wang, L. Li, X. Wang, D. Su, T. Zhang, *J. Catal.* **2008**, *255*, 144–152.
- [16] A. Trovarelli, *Catal. Rev.* **2006**, *38*, 439–520.

- [17] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1-5.
- [18] G. Munuera, A. Fernandez, A. Gonzalez-Elipe, *Catal. Automot. Pollut. Control II* **1991**, *71*, 207-219.
- [19] L. Tournayan, N. R. Marcilio, R. Frety, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 31-43.
- [20] O. Hernández-Cristóbal, G. Díaz, A. Gómez-Cortés, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 10097-10104.
- [21] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 263-285.
- [22] J. Lin, H. Song, X. Shen, B. Wang, S. Xie, W. Deng, D. Wu, Q. Zhang, Y. Wang, *ChemCommun* **2019**, *55*, 11017-11020.
- [23] H. Rojas, J. Martinez, P. Reyes, *Kinetic Behavior in the Hydrogenation of Furfural over Ir Catalysts Supported on TiO₂*, **2010**.
- [24] A. V. H. Soares, J. B. Salazar, D. D. Falcone, F. A. Vasconcellos, R. J. Davis, F. B. Passos, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *415*, 27-36.
- [25] M. Peuckert, *Surf. Sci.* **1984**, *144*, 451-464.
- [26] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, **1992**.
- [27] W. Banerjee, S. Maikap, T. Tien, W. Li, J. Yang, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 74309 (1-8).
- [28] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3213-3226.
- [29] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10913-10930.
- [30] M. Cohen Sagiv, N. Eliaz, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 240-250.
- [31] W. T. Tysoe, F. Zaera, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, *200*, 1-14.
- [32] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191-194.
- [33] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *Angew. Chemie -*

- Int. Ed.* **2015**, *54*, 1897–1900.
- [34] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *22*, 13–21.
- [35] D. R. Mullins, S. H. Overbury, D. R. Huntley, *Surf. Sci.* **1998**, *409*, 307–319.
- [36] E. Bêche, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant, *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*, 264–267.
- [37] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *112*, 27–37.
- [38] Y. Amada, S. Koso, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 728–736.
- [39] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [40] A. Sadier, N. Perret, D. Da, S. Perez, M. Besson, C. Pinel, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *586*, 117213.

CAPÍTULO
V

ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO V:

ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

ÍNDICE GENERAL

V.1. INTRODUCCIÓN.....	V-1
V.2. CONCEPTOS RELACIONADOS A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA	V-1
V.2.1. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA INTERFASE GAS/LÍQUIDO.....	V-3
V.2.2. TRANSFERENCIA DE MATERIA EN LA INTERFASE LÍQUIDO/SÓLIDO	V-6
V.2.2.1. <i>Difusividad de H₂ en Agua</i>	V-9
V.2.2.2. <i>Difusividad de ERY en Agua</i>	V-12
V.2.3. TRANSFERENCIA DE MATERIA DENTRO DEL SÓLIDO Y REACCIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL.....	V-13
V.2.4. ESTUDIO EN REACTORES “SLURRY”	V-16
V.3. ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....	V-21
V.3.1. CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA GAS/LÍQUIDO	V-22
V.3.2. CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA LÍQUIDO/SÓLIDO (EXTRAPARTÍCULA).....	V-23
V.3.3. CRITERIOS DE LIMITACIONES EN LA TRANSFERENCIA DE MATERIA INTRA-PARTÍCULA.....	V-26
V.3.3.1. <i>Criterio de Weisz-Prater</i>	V-26
V.3.3.2. <i>Criterio de Ramachandran</i>	V-27
V.3.4. EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA TRANSFERENCIA DE MASA.....	V-28
V.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS	V-29
V.4.1. ANÁLISIS CUALITATIVO DE LA FASE LÍQUIDA Y FASE GAS	V-30
V.4.1.1. <i>Identificación de reactivos y productos en Fase Líquida</i>	V-30
V.4.1.2. <i>Identificación de productos en Fase Gas</i>	V-33
V.4.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA FASE LÍQUIDA.....	V-35
V.4.2.1. <i>Determinación de Factores de Respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC)</i>	V-35
V.5. PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY	V-37
V.5.1. RESULTADOS DE REACCIÓN EN AUSENCIA DE CATALIZADOR SÓLIDO	V-38
V.5.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO LOS SOPORTES SELECCIONADOS.....	V-40
V.6. CONCLUSIONES PARCIALES	V-42
V.7. BIBLIOGRAFÍA	V-44

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA V.1: ESQUEMA DE LAS ETAPAS DE TRANSPORTE INVOLUCRADAS EN EL PROCESO CATALÍTICO HETEROGÉNEO GLOBAL DE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	V-2
FIGURA V.2: HUECO COMPUESTO DE 6 MOLÉCULAS DE B CON UNA MOLÉCULA DE A EN MEDIO.....	V-11
FIGURA V.3: REACTOR “SLURRY” DISCONTINUO CON AGITACIÓN MECÁNICA.....	V-17
FIGURA V.4: VELOCIDAD DE REACCIÓN VS INVERSA DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR EN REACTOR “SLURRY” CON D_p CONSTANTE.....	V-20
FIGURA V.5: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN EN LA R_{GL} EN REACTOR “SLURRY” DISCONTINUO.....	V-21
FIGURA V.6: PARÁMETROS CONSTRUCTIVOS Y OPERATIVOS DEL REACTOR PARR 4565 (100ML).....	V-22
FIGURA V.7: VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN CON LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	V-29
FIGURA V.8: CROMATOGRAMA HPLC DE UNA MEZCLA LÍQUIDA DE REACCIÓN DE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY TÍPICA EMPLEANDO LAS CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS DESCRIPTAS EN LA TABLA V.7.....	V-31
FIGURA V.9: CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS INICIALES UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS GASEOSAS DE REACCIÓN EN GC AGILENT 6850 CON COLUMNA HP-5.....	V-33
FIGURA V.10: CROMATOGRAMA GC AGILENT 6850 DE LA SEPARACIÓN OPTIMIZADA DE UNA MEZCLA GASEOSA DE REACCIÓN DE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY TÍPICA.....	V-34
FIGURA V.11: CURVA DE CALIBRACIÓN PARA ERY, GLY Y 23BDO.....	V-36
FIGURA V.13: ACTIVIDAD CATALÍTICA CON ÁCIDO EN AUSENCIA DE CATALIZADOR SÓLIDO..	V-39
FIGURA V.14: DESHIDRATACIÓN DE ERY EN PRESENCIA DE SITIOS ÁCIDOS.....	V-39
FIGURA V.15: ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO SOPORTES.....	V-41

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA V.1: VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE REACTORES “SLURRY”.....	V-16
TABLA V.2: PARÁMETROS CONSTRUCTIVOS Y OPERATIVOS DEL REACTOR PARR 4565 (100ML).....	V-22
TABLA V.3: PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE H_2 EN LA INTERFASE GAS/LÍQUIDO.....	V-23
TABLA V.4: PARÁMETROS DE TRANSPORTE DE H_2 Y ERY PARA EL CÁLCULO DE DIFUSIVIDADES EN AGUA.....	V-24
TABLA V.5: CRITERIO DE MEARS PARA AUSENCIA DE LIMITACIONES DIFUSIONALES LÍQUIDO/SÓLIDO DE AMBOS REACTIVOS (H_2 Y DE ERY).....	V-25
TABLA V.6: CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS DE REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	V-31

TABLA V.7: TIEMPOS DE RETENCIÓN (TPO. RET.) CROMATOGRÁFICOS DE LOS COMPONENTES DE UNA MUESTRA LÍQUIDA DE REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO LAS CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS DESCRIPTAS EN LA TABLA V.7. V-32

TABLA V.8: CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS UTILIZADAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS GASEOSAS DE REACCIÓN..... V-33

TABLA V.9: TIEMPOS DE RETENCIÓN (TPO. RET.) CROMATOGRÁFICOS DE LOS COMPONENTES DE UNA MUESTRA GASEOSA DE REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY. V-35

V.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo de tesis se evaluará la presencia de limitaciones difusionales bajo las condiciones de reacción empleadas con un catalizador bimetalico soportado durante la hidrogenólisis de eritritol (*Sección V.2* y *Sección V.3*). Además, se explicará cómo se llevó a cabo la identificación y cuantificación de reactivos y productos de reacción (*Sección V.4*). Finalmente, se mostrarán los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción en ausencia de catalizador y empleando solamente los materiales elegidos como soportes de los catalizadores metálicos utilizados en esta tesis (*Sección V.5*).

V.2. CONCEPTOS RELACIONADOS A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA

Los procesos catalíticos heterogéneos se caracterizan por la presencia de una o más fases donde se encuentran los reactivos y productos, además de un catalizador en fase sólida; la reacción química catalítica ocurre sobre la superficie del sólido. El proceso global de reacción involucra un conjunto de etapas, algunas de las cuales ocurren en serie. Las mismas comprenden el transporte de los reactivos desde la fase en que se encuentran hasta la superficie del sólido, y en el caso de los sólidos porosos también la difusión al interior de los poros, donde están los sitios activos sobre los cuales se lleva a cabo la reacción para formar los productos deseados. Posteriormente los productos formados deben realizar el camino inverso, es decir, desorberse del sólido y migrar hacia una de las fases fluidas.

En reacciones de hidrogenólisis en fase acuosa catalizadas por sólidos existen 3 fases:

- ❖ Fase Gas: el H_2 se alimenta en fase gas y debe difundir hasta la superficie del sólido pasando a través de la fase acuosa.
- ❖ Fase Líquida: fase acuosa, donde se encuentra el segundo reactivo, que en esta tesis es el eritritol (ERY).
- ❖ Fase Sólida: catalizador sólido finamente dividido disperso en la fase líquida.

El transporte de H_2 hacia la superficie del sólido involucra más etapas que el ERY para llegar a los sitios activos del catalizador poroso. En la *Fig. V.1* se muestran los perfiles de concentración y las etapas que resultan de tener en cuenta cada proceso de transferencia de materia de reactivos hasta el interior de la partícula sólida. El H_2 difunde desde el seno de la fase gas ($C_{A|G}$) hasta la interfase Gas/Líquido ($C_{A|Gi}$) y hasta el seno de la fase líquida ($C_{A|L}$). Ambos reactivos (H_2 y ERY) presentes en la fase líquida ($C_{A|L}$ y $C_{B|L}$), difunden hasta la interfase Líquido/Sólido ($C_{A|L}^S$ y $C_{B|L}^S$) y luego en el interior de la partícula porosa hasta llegar a los sitios activos donde se adsorben y se produce la reacción química superficial ($C_{A|S}$ y $C_{B|S}$). Después de la reacción, los productos formados deben difundir hacia el exterior de la partícula sólida y luego hasta el seno del líquido.

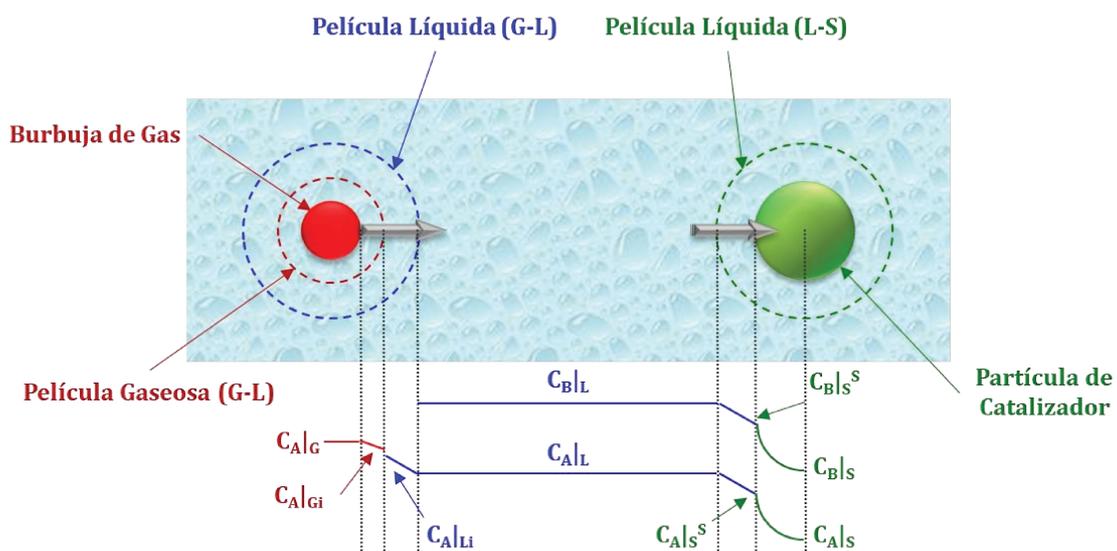


Figura V.1: Esquema de las etapas de transporte involucradas en el proceso catalítico heterogéneo global de la hidrogenólisis de ERY.

En las siguientes secciones se estudiará cada una de las etapas involucradas en este proceso.

V.2.1. *Transferencia de Materia en la interfase Gas/Líquido*

Cuando se ponen en contacto dos fases se genera una interfase a través de la cual una sustancia puede ser transferida de una a otra fase, existiendo una resistencia a la transferencia de materia en cada fase y produciendo un gradiente de concentración. La *Teoría de la Doble Película* es el modelo más utilizado para describir los fenómenos que ocurren cuando una fase gaseosa es puesta en contacto con una líquida^[1]. Una de las consideraciones más importantes de esta teoría es que existe una película estanca muy delgada a ambos lados de la interfase que se encuentra en estado estacionario. Suponiendo que en la interfase se alcanza el equilibrio fisicoquímico de la especie A, se satisface la ley de Henry (*Ec. V.1*):

$$P_A^i = H \cdot C_A^i \quad \text{Ec. V.1}$$

Donde:

P_A^i : Presión parcial de A en la interfase (atm).

H : Constante de Henry ($\text{m}^3 \text{ atm mol}^{-1}$).

C_A^i : Concentración de A en la interfase (mol m^{-3}).

En el caso de sistemas donde la concentración de la especie que se transfiere es baja en ambas fases (gaseosa y líquida), la velocidad con que se transfiere es proporcional a la diferencia entre la concentración en el seno de cada fase y la correspondiente a la interfase Gas/Líquido. Además, muchas veces es difícil determinar con exactitud el área interfacial que es efectiva para la transferencia de masa. En estos casos se emplean las velocidades de transferencia observadas experimentalmente en términos de coeficientes de transferencia basados en unidades volumétricas del equipo.

Es decir que se puede definir la velocidad de transferencia de materia (N_A - *Ec. V.2*) designando coeficientes de transferencia como K_{GAG} , K_{LAG} , etc., donde el factor a_G representa el área interfacial por unidad de volumen del equipo:

$$\begin{aligned} N_A &= k_G \cdot a_G \cdot (P_A - P_A^i)/H = K_G \cdot a_G \cdot (P_A - P_A^0)/H \\ &= k_L \cdot a_G \cdot (C_A^i - C_A) = K_L \cdot a_G \cdot (C_A^0 - C_A) \end{aligned} \quad \text{Ec. V.2}$$

Donde:

N_A : Velocidad de transferencia de materia de A ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

P_A : Presión parcial de A en la fase gaseosa (atm).

P_A^i : Presión parcial de A en la interfase del lado de la fase gaseosa (atm).

P_A^0 : Presión parcial de A en fase gas en equilibrio con x_A (atm).

C_A^i : Concentración de A en la interfase del lado del líquido (mol m^{-3}).

C_A : Concentración de A en la fase líquida (mol m^{-3}).

C_A^0 : Concentración de A en fase líquida en equilibrio con y_A (mol m^{-3}).

a_G : Área interfacial por unidad de volumen del reactor ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$).

k_G : Coeficiente de transferencia superficial en la fase gas (m s^{-1}).

K_G : Coeficiente global de transferencia de materia superficial referido al gas (m s^{-1}).

k_L : Coeficiente de transferencia superficial en la fase líquida (m s^{-1}).

K_L : Coeficiente global de transferencia de materia superficial referido al líquido (m s^{-1}).

El cálculo de los coeficientes globales a partir de los coeficientes volumétricos individuales se hace por medio de las ecuaciones:

$$\frac{1}{K_G a_G} = \left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{m}{k_L a_G} \right) \quad \text{Ec. V.3}$$

$$\frac{1}{K_L a_G} = \left(\frac{1}{k_L a_G} + \frac{1}{m k_G a_G} \right) \quad \text{Ec. V.4}$$

siendo m la pendiente de la curva de equilibrio entre fases, en el caso Gas/Líquido considerado sería la constante de Henry. Agrupando las ecuaciones anteriores llegamos a:

$$N_A = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{H}{k_L a_G}\right)} \cdot (P_A - H \cdot C_A) \quad \text{Ec. V.5}$$

La resistencia a la transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido (R_{GL}) se define:

$$R_{GL} = \left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{H}{k_L a_G}\right) \quad \text{Ec. V.6}$$

En el caso particular de este trabajo de tesis, el gas reactivo es H_2 , el cual se alimenta puro y a presiones superiores a la presión de vapor del solvente, por lo que se puede considerar que la fase gaseosa presente en el sistema es prácticamente pura. Además, debido a la baja solubilidad del gas y que la difusividad del mismo en la fase líquida es mucho menor que en la fase gaseosa ($D_{LH_2} \ll D_{GH_2}$), es comúnmente aceptado que la mayor resistencia en la transferencia de masa se encuentra en la película líquida de la interface, y así la resistencia de la fase gaseosa generalmente puede ser despreciada ($1/k_G a_G \gg H/k_L a_L$). Finalmente, la resistencia a la transferencia de masa en la interfase Gas/Líquido la definiremos como:

$$R_{GL} = \frac{H}{k_L a_G} \quad \text{Ec. V.7}$$

Existen diferentes correlaciones empíricas para estimar los coeficientes de transferencia que dependen del tipo de reactor empleado y las fases presentes. *Chaudhari et al.*^[2] propusieron una expresión para calcular el coeficiente $k_L a_G$ (s^{-1}) en reactores trifásicos (Gas/Líquido/Sólido) agitados, discontinuos en cada fase, como el empleado en esta tesis. La expresión propuesta se presenta a continuación:

$$k_L a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot N^{2,18} \cdot \left(\frac{V_G}{V_L}\right)^{1,88} \cdot \left(\frac{D_I}{D_R}\right)^{2,16} \cdot \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{1,16} \quad \text{Ec. V.8}$$

Donde:

N : Velocidad de agitación (s^{-1}).

V_G : Volumen de Gas en el reactor (m^3).

V_L : Volumen de Líquido en el reactor (m^3).

D_I : Diámetro del agitador (m).

D_R : Diámetro interno del reactor (m).

h_1 : Altura de la turbina al fondo (m).

h_2 : Altura de líquido dentro del reactor (m).

Esta expresión se obtuvo para reactores con ciertas dimensiones y variables operativas:

❖ N mayor a $8,33 s^{-1}$

❖ $\frac{D_I}{D_R}$ mayor a 0,5

❖ $\frac{V_G}{V_L}$ mayor a 1

❖ $\frac{h_1}{h_2}$ mayor a 0,3

Del análisis de las expresiones presentadas, se puede concluir que para lograr disminuir la resistencia a la transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido se debería aumentar la velocidad de agitación. Además, es importante notar que la resistencia en la interfase Gas/Líquido no depende del tamaño de las partículas del catalizador^[3].

V.2.2. Transferencia de Materia en la interfase Líquido/Sólido

Cuando los reactivos se encuentran en el seno de la fase líquida y la reacción se da en los sitios activos de la superficie del catalizador, es necesario que las moléculas difundan hacia la interfase Líquido/Sólido. Al igual que en la sección anterior, existirá un coeficiente de transferencia de materia (k_C) que nos indicará la velocidad con que este proceso se lleva a cabo. Además, conociendo k_C podremos determinar la importancia de la resistencia a la transferencia Líquido/Sólido (R_{LS}) respecto a la resistencia de transferencia global del sistema.

Análogamente a la definición empleada en la transferencia de materia Gas/Líquido, se considera que toda la resistencia se encuentra localizada en una película de líquido inmóvil que rodea las partículas de catalizador. Partiremos de la siguiente expresión de velocidad de transferencia de materia:

$$N_A = k_C \cdot a_C \cdot m_C \cdot (C_A - C_A^S) \quad \text{Ec. V.9}$$

Donde:

N_A : Velocidad de Transferencia de Materia en la interfase Líquido/Sólido ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

k_C : Coeficiente de Transferencia de Materia en la interfase Líquido/Sólido (m s^{-1}).

a_C : Área externa del sólido por unidad de masa de catalizador ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

m_C : Concentración de catalizador (g m^{-3}).

C_A : Concentración de la especie A en el seno del Líquido (mol m^{-3}).

C_A^S : Concentración de la especie A en la superficie del catalizador (mol m^{-3}).

De esta forma, la expresión para la resistencia a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido queda expresada:

$$R_{LS} = \frac{1}{k_C a_C m_C} \quad \text{Ec. V.10}$$

Si se considera que las partículas son esféricas, al área externa específica de las partículas catalíticas se puede expresar en función del diámetro de partícula y de la densidad de las mismas:

$$a_C = \frac{6}{d_P \rho_P} \quad \text{Ec. V.11}$$

Reemplazando la expresión de a_C en la ecuación de la R_{LS} :

$$R_{LS} = \frac{d_P \rho_P}{6 k_C m_C} \quad \text{Ec. V.12}$$

El coeficiente de transferencia de materia k_c , puede estimarse empleando la correlación de Sano^[4] (Ec. V.13).

$$k_c|_i = \frac{Sh_i \cdot D_i}{d_p} \quad \text{Ec. V.13}$$

Donde:

Sh_i : Número de Sherwood para reactivo "i".

D_i : Difusión de reactivo "i" en fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

d_p : Diámetro de partícula del catalizador (m).

El número de Sherwood es un parámetro que representa la relación entre la transferencia de masa por convección y el transporte de masa por difusión. Existen diversas correlaciones para su determinación, siempre función de otros dos números adimensionales: número de Reynolds de partícula (Re) y número de Schmidt (Sc)^[5,6].

$$Sh_i = 2 + 0,6 \cdot \sqrt{Re} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Ec. V.14}$$

El número de Reynolds es un parámetro que permite conocer el régimen de flujo en un tanque, teniendo en cuenta la velocidad de agitación y la geometría del tanque y se calcula según la siguiente expresión:

$$Re = \frac{N \cdot D \cdot \rho_L}{\mu_L} \quad \text{Ec. V.15}$$

Donde:

D : Diámetro del agitador (m).

N : Velocidad de agitación (r.p.s.).

ρ_L : Densidad del líquido (kg m^{-3}).

μ_L : Viscosidad del líquido ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Valores de $Re > 10^4$ son necesarios para alcanzar un régimen completamente turbulento en todo el tanque, mientras que $Re < 10$ dan flujos laminares. Se produce una amplia región de transición entre flujo laminar y turbulento en el rango de $10 < Re < 10^4$.

El número de Schmidt relaciona la cantidad de movimiento con la difusión de materia de una especie dada:

$$Sc_i = \frac{\nu_L}{D_i} \quad \text{Ec. V.16}$$

Donde:

ν_L : Viscosidad cinemática del fluido ($m^2 s^{-1}$).

D_i : Difusividad de la especie "i" en el fluido ($m^2 s^{-1}$).

El número de Schmidt para soluciones acuosas suele ser del orden de 10 dependiendo de la temperatura. Las expresiones empleadas en la determinación de las difusividades de las especies reactivas (H_2 y ERY) en medio acuoso se desarrollan en las siguientes subsecciones (*Secciones V.2.2.1 y V.2.2.2*).

V.2.2.1. Difusividad de H_2 en Agua

La Difusividad de la especie "i" en el medio está definido por la siguiente expresión la cual se basa en la teoría desarrollada por *Eyring et. al.*^[7] y modificada por *Gainer*^[8,9]:

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_A \cdot \mu_B} \cdot \frac{\lambda_{1B}}{\lambda_{2B} \cdot \lambda_{3B}} \cdot \frac{F_{BB}}{F'_{BB}} \cdot \frac{F'_{AB}}{F_{AB}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_{\mu B} - E_D)}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. V.17}$$

Donde:

k : Constante de Boltzman.

T : Temperatura.

ε_A : Número de moléculas vecinas alrededor de molécula central de reactivo A.

μ_B : Viscosidad del solvente B.

$\lambda_{1B}, \lambda_{2B}, \lambda_{3B}$: Distancia entre moléculas en cada plano.

F_{AB} : Función de partición para la difusión de A en B en equilibrio.

F'_{AB} : Función de partición para la difusión de A en B en estado activado.

F_{BB} : Función de partición para la viscosidad de B en B en equilibrio.

F'_{BB} : Función de partición para la viscosidad de B en B en estado activado.

$E_{\mu B}$: Energía de activación para viscosidad.

E_D : Energía de activación para difusión.

R : Constante de gases ideales.

Para el caso del H₂ que es una molécula pequeña de gas disuelto en un líquido se emplea la correlación de Akgerman-Gawer^[10] que es más exacta que la expresión de Wilke-Chang^[11] para moléculas livianas. En su desarrollo Akgerman asume que:

$$\lambda_{1B} = \lambda_{2B} = \lambda_{3B} = \left(\frac{V_B}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Ec. V.18}$$

Donde:

V_B : Volumen molar normal.

N : Número de Avogadro.

En trabajos previos se asume que la relación de las funciones de partición es igual a la unidad^[8,9]. Sin embargo, Akgerman asume que las contribuciones rotacionales y vibratorias se cancelan^[12]. Dado que varios gases son ligeramente solubles en muchos disolventes, se puede suponer que $x_A = 0$ y $x_B = 1.0$ (x_i fracción molar especie i). Por tanto, la relación de funciones de partición difusivas y viscosas puede calcularse como la relación de pesos moleculares (PM) entre el reactivo disuelto (A) y el medio (B).

$$\frac{F_{BB}}{F'_{BB}} \cdot \frac{F'_{AB}}{F_{AB}} = \left(\frac{PM_B}{PM_A}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. V.19}$$

El parámetro geométrico ε_A es la configuración geométrica de la molécula en difusión y sus vecinas más cercanas o, simplemente, es el número de moléculas de disolvente en un plano que rodea a la molécula de soluto. *Gainer y Metzner*^[8] propusieron calcular ε_A a partir de datos de auto-difusión. Sin embargo, este método parece tener dos defectos. Primero, implica que el número de vecinos más cercanos alrededor de una molécula central depende únicamente del tamaño de la molécula central. En segundo lugar, la expresión de auto-difusión no es aplicable a los solutos gaseosos que se encuentran en una fase diferente en su estado general.

Akgerman, en cambio, plantea un enfoque puramente geométrico. Primero, supone que una molécula pequeña como el helio (He) o el hidrógeno (H₂) al difundir a través de un medio de moléculas grandes como el tetracloruro de carbono (CCl₄) tiene un número diferente de vecinos cercanos que al difundir a través de un medio con moléculas pequeñas como el agua (H₂O)^[10]. De manera similar, una molécula de soluto grande como el butano (C₄H₁₀) debería dar como resultado un valor ε_A diferente, ya sea que difunda en H₂O o en CCl₄. Además, suponen que los líquidos contienen *huecos* en su estructura^[7,13] y las moléculas de soluto se mueven dentro de estos *huecos* en el proceso de difusión.

Considerando un *hueco* formado por seis moléculas y suponiendo que las moléculas se tocan entre sí, formarían un hexágono con cada lado igual a $2R_B$ y la diagonal $2 \cdot (2R_B \cdot \cos(60^\circ) + 2R_B)$ (*Fig. V.2*). Por lo tanto, el tamaño de la molécula más grande que podría caber en el orificio viene dado por:

$$R_A = \frac{(2 \cdot (2R_B \cdot \cos(60^\circ) + 2R_B)) - 2R_B}{2} = R_B \quad \text{Ec. V.20}$$

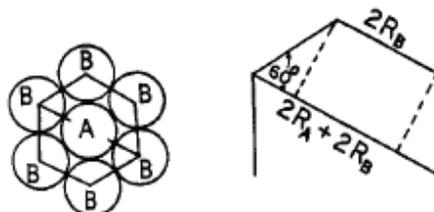


Figura V.2: Hueco compuesto de 6 moléculas de B con una molécula de A en medio.

Entonces, si $0,414R_B \leq R_A \leq R_B$, $\varepsilon_A=6$. De manera similar, si los huecos están formados por moléculas de 5, 7, 8, 9, 10, etc., se puede calcular el tamaño de la molécula más grande que puede caber en el mol y se puede calcular la relación de R_A/R_B . Finalmente, si se ajusta una curva a través de los valores resultantes de ε_A vs. R_A/R_B y se aproxima $R_i \approx (V_i)^{1/3}$, se obtiene:

$$\varepsilon_A = 6 \cdot \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\frac{1}{6}} \quad \text{Ec. V.21}$$

Por lo tanto, el coeficiente de difusión del H₂ en agua queda definido por la siguiente ecuación:

$$D_{AB} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \mu_B} \cdot \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(\frac{N}{V_B}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{PM_B}{PM_A}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{(E_{\mu_B} - E_D)}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. V.22}$$

V.2.2.2. Difusividad de ERY en Agua

El ERY (C₄H₁₀O₄) es una molécula de mayor de tamaño que el H₂, por lo que el cálculo de la difusividad D_{ERY} puede realizarse empleando la expresión propuesta por Wilke-Chang^[11], para especies difundiendo en medios líquidos:

$$D_{ERY} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{2,26 \cdot PM_{ERY} \cdot T}}{\mu_{AGUA} \cdot V_{ERY}^{0,6}} \quad \text{Ec. V.23}$$

Donde:

D_{ERY} : Difusividad de ERY en solvente Agua (cm² s⁻¹).

PM_{ERY} : Peso Molecular de ERY (g cm⁻³).

T : Temperatura (K).

μ_{AGUA} : Viscosidad de la solución (cP).

V_{ERY} : Volumen molar ERY en el punto de ebullición normal (cm⁻³ mol⁻¹).

V.2.3. Transferencia de Materia dentro del sólido y reacción química superficial

Como observamos anteriormente en la *Fig. V.1*, cuando se llevan a cabo reacciones heterogéneas, los reactivos deben atravesar distintas resistencias desde el seno de la fase en la que se encuentran hasta llegar a los sitios activos en la superficie del catalizador. Cuando los catalizadores son porosos, como los empleados en este trabajo de tesis, los reactivos al llegar a la interfase Líquido/Sólido, deben difundir dentro de los poros del catalizador. Este proceso de difusión “intra-partícula” puede disminuir la velocidad de reacción global.

La existencia de limitaciones difusionales dentro de los poros de catalizador genera perfiles de concentración parabólicos, obteniéndose en el centro de la partícula la menor concentración de las especies reactivas.

Considerando el flujo dentro de la partícula como difusivo y expresando el flujo de A (N_A) mediante la Ley de Fick:

$$\frac{N_A}{4\pi r^2} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad \text{Ec. V.24}$$

Donde:

D_{ef} : Difusividad efectiva de la especie A ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

C_A : Concentración de la especie A función de la posición r (mol m^{-3}).

r : Variable radial (m).

N_A : Velocidad de Transferencia de Materia en interior de la partícula ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Teniendo en cuenta que en este caso los fenómenos de difusión y reacción no pueden considerarse en serie, sino que se dan en forma conjunta en el interior de los poros, se plantea la ecuación de continuidad del reactivo A en la partícula catalítica considerada esférica, en estado estacionario y asumiendo la difusividad constante:

$$\frac{dN_A}{dr} + r_A \rho_P 4\pi r^2 = 0 \quad \text{Ec. V.25}$$

Donde:

r_A : Velocidad de reacción másica de la especie A ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$).

ρ_P : Densidad de partícula del catalizador (g cm^{-3}).

Uniendo las dos ecuaciones anteriores (Ec. V.24 y Ec. V.25):

$$\frac{d(-4\pi r^2 D_{ef} \frac{dC_A}{dr})}{dr} + r_A \rho_P 4\pi r^2 = 0 \quad \text{Ec. V.26}$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} + \frac{r_A \rho_P}{D_{ef}} = 0 \quad \text{Ec. V.27}$$

Si la velocidad de reacción puede expresarse mediante Ley de Potencia, la ecuación anterior puede resolverse analíticamente considerando simetría en el centro de la partícula:

$$\text{Si } r = 0 \rightarrow C_A = \text{valor finito} \quad \text{Ec. V.28}$$

$$\text{Si } r = R \rightarrow C_A = C_{A_S}$$

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$r^* = \frac{r}{R} \quad \text{Ec. V.29}$$

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A_S}}$$

Reemplazando:

$$\frac{d^2 C_A^*}{dr^{*2}} + \frac{2}{r^*} \frac{dC_A^*}{dr^*} - \frac{R^2 k C_{A_S}^{n-1} \rho_P}{D_{ef}} C_A^{*n} = 0 \quad \text{Ec. V.30}$$

Existe un parámetro ampliamente utilizado, denominado Módulo de Thiele (φ), el cual se obtiene de la expresión *Ec. V.30*:

$$\varphi = \frac{R_P}{3} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{kC_{AS}^{n-1}\rho_P}{D_{ef}}} \quad \text{Ec. V.31}$$

Este parámetro relaciona la velocidad de reacción máxima en la superficie con la velocidad de difusión. Si se obtienen valores altos de Módulo de Thiele, el proceso es controlado por la difusión, ya que la máxima velocidad de reacción superficial \gg transporte de masa interno. En casos donde el Módulo de Thiele es chico, la velocidad de reacción \ll transporte de masa, por lo que el proceso será controlado por la reacción química. En este último caso se desprecia la resistencia a la transferencia de masa “intra-partícula” y no existe un perfil de concentración radial ($C_A^* = \frac{C_A}{C_{AS}} \approx 1$).

La difusividad efectiva (*Ec. V.32*) tiene en cuenta que la difusividad de una especie en el interior de los poros es afectada por la geometría del poro, los cuales no son rectos ni cilíndricos, sino tortuosos con cambios en la sección y con restricciones.

$$D_{ef} = D_A \frac{\theta\sigma}{\tau} \quad \text{Ec. V.32}$$

La difusividad definida anteriormente, es afectada por: el Factor de Tortuosidad (τ), la Porosidad (θ) y el Factor de Constricción (σ).

La Porosidad es definida como la relación de volumen hueco respecto al volumen de la partícula. Es decir que el volumen hueco + volumen sólido = volumen de partícula.

La Constricción representa los cambios en la sección de los poros.

La Tortuosidad tiene en cuenta los cambios de dirección en el eje de los poros:

$$\tau = \frac{\text{distancia real entre 2 puntos}}{\text{distancia más corta entre 2 puntos}} \quad \text{Ec. V.33}$$

Generalmente suelen aproximarse los valores de τ y σ teniendo en cuenta la porosidad:

$$\frac{\sigma}{\tau} = \theta \quad \text{Ec. V.34}$$

Finalmente, la difusividad efectiva se estima como:

$$D_{ef} = D_A \theta^2 \quad \text{Ec. V.35}$$

V.2.4. Estudio en Reactores “Slurry”

Existen fundamentalmente dos tipos de reactores trifásicos (Gas/Líquido/Sólido): los reactores con sólido en suspensión o “Slurry”, y los reactores de lecho fijo comúnmente denominados “Trickle-bed”. En la presente tesis se empleó un Reactor trifásico con el catalizador sólido en suspensión (“Slurry”).

En la *Tabla V.1* se detallan las principales ventajas y desventajas del empleo de reactores Slurry:

Tabla V.1: Ventajas y Desventajas de Reactores “Slurry”.

Ventajas	Desventajas
Elevada eficiencia	Mayor consumo de catalizador que en reactores lecho fijo
Fácil control de Temperatura (evitándose puntos calientes)	Dificultad en la separación del catalizador al final del proceso discontinuo
Buena transferencia de masa y calor por la agitación	Consumo de energía por agitación
Fácil carga y manipulación del catalizador	Rotura de partículas de catalizador debido a la agitación

Algunas aplicaciones industriales de este tipo de reactores son:

- ❖ Hidrogenación e hidroformilación de olefinas, metilsorbato.
- ❖ Hidrogenación de sustancias poliméricas.
- ❖ Hidrogenación de nitrobenzeno, ácido sulfónico, nitrofenoles.
- ❖ Hidrogenación de grasas insaturadas, α -celulosa, nitrilos.
- ❖ Oxidación de glicol isobutileno o de glucosa.
- ❖ Síntesis de Fischer-Tropsch.
- ❖ Deshidrogenación de alcoholes secundarios.

Dentro de los reactores tipo “*Slurry*” se encuentran los reactores agitados con burbujeo de reactivo gaseoso en la fase líquida, donde el catalizador sólido se encuentra suspendido por acción del agitador mecánico.

En este trabajo de tesis se empleó un reactor “*Slurry*” discontinuo en la fase líquida, con agitación mecánica, en el cual se mantuvo la presión del reactivo gaseoso (H_2) constante durante el transcurso de la reacción.

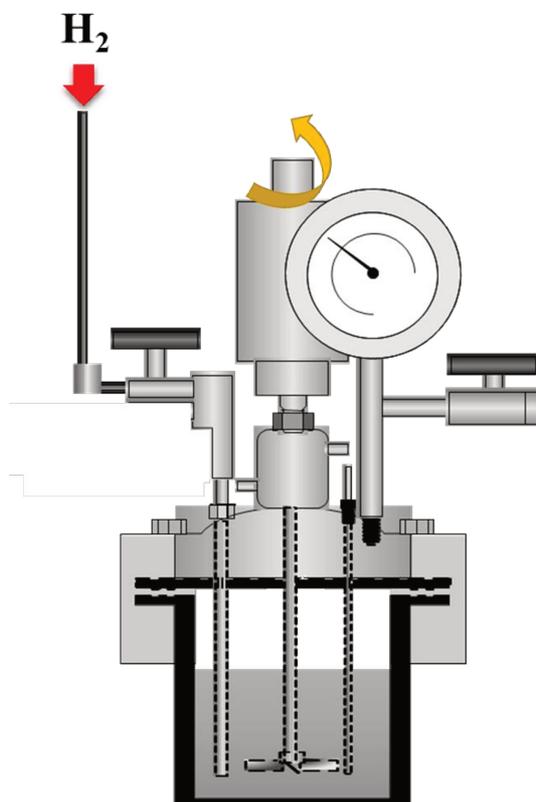


Figura V.3: Reactor “*Slurry*” discontinuo con agitación mecánica.

Antes de analizar las etapas involucradas, se asumen las siguientes hipótesis para el sistema de reacción utilizado en la presente tesis:

- ❖ El reactivo ERY no es volátil, no existiendo transferencia a la fase gaseosa.
- ❖ Sistema isotérmico.
- ❖ Es aplicable la teoría de las dos películas en las interfases.
- ❖ El catalizador sólido se encuentra suspendido en la fase líquida.
- ❖ Partículas de catalizador esféricas.
- ❖ Reacción irreversible.
- ❖ La solubilidad del H₂ permanece constante durante el transcurso de la reacción, e ingresa puro en la alimentación.

A continuación, se plantean las ecuaciones que gobiernan cada una de las etapas involucradas:

Etapas 1: Difusión de H₂ desde la fase Gas a la Interfase Gas/Líquido

$$r_1(\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}) = k_g a_g (C_{Ag} - C_{Agi}) \quad \text{Ec. V.36}$$

Etapas 2: Difusión de H₂ desde la Interfase Gas/Líquido a la fase Líquida

$$r_2(\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}) = k_L a_g (C_{ALi} - C_{AL}) \quad \text{Ec. V.37}$$

Etapas 3: Difusión de H₂ desde la fase Líquida a través de la Interfase Líquido/Sólido

$$r_3(\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}) = k_c a_c m_c (C_{AL} - C_{AS}) \quad \text{Ec. V.38}$$

Etapas 4-5: Difusión de H₂ en el interior de la partícula más reacción química superficial

$$r_{4-5} (\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-3}) = m_c \hat{r} \quad \text{Ec. V.39}$$

Considerando estas etapas en Estado Estacionario y relacionando las concentraciones y presiones parciales en la interfase Gas/Líquido mediante la Ley de Henry:

$$r_1 = r_2 = r_3 = r_{4-5} \quad \text{Ec. V.40}$$

Se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$r_A = \frac{C_{AG}/H}{\frac{1}{a_g} \left[\frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_L} \right] + \frac{1}{m_c} \frac{1}{k_c a_c} + \frac{1}{m_c} \frac{1}{\hat{r}}} \quad \text{Ec. V.41}$$

Recordando las expresiones de las Resistencias a la Transferencia de Masa definidas en secciones anteriores:

$$R_{GL} = \frac{1}{a_g} \left[\frac{1}{Hk_g} + \frac{1}{k_L} \right] \quad \text{Ec. V.42}$$

$$R_{LS} = \frac{1}{m_c} \frac{1}{k_c a_c} \quad \text{Ec. V.43}$$

$$R_{DR} = \frac{1}{m_c} \frac{1}{\hat{r}} \quad \text{Ec. V.44}$$

y reemplazando estas expresiones de las resistencias en la Ec. V.41 se obtiene:

$$\frac{C_{AG}}{H \cdot r_A} = R_{GL} + \frac{1}{m_c} (R_{LS} + R_{DR}) \quad \text{Ec. V.45}$$

Graficando la velocidad de reacción $C_{AG}/(H \cdot r_A)$ vs. la inversa de la concentración de catalizador $(\frac{1}{m_c})$ se obtiene una recta con pendiente $R_{LS} + R_{DR}$ y ordenada al origen R_{GL} :

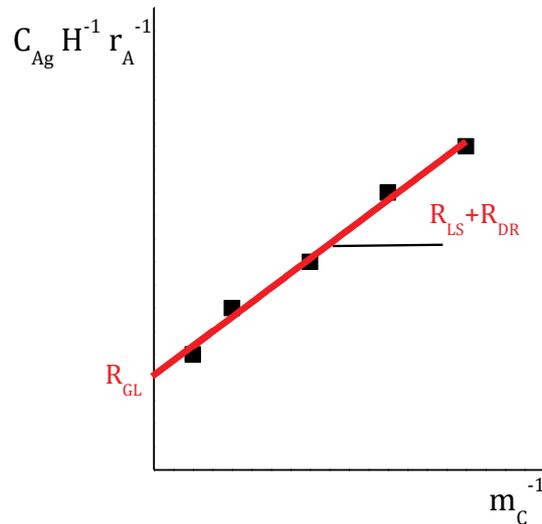


Figura V.4: Velocidad de Reacción vs inversa de la concentración de catalizador en Reactor "Slurry" con d_p constante.

Cuando la $R_{GL} \gg R_{LS} + R_{DR}$, existen importantes limitaciones difusionales en la interfase Gas/Líquido, si $R_{LS} + R_{DR} \gg R_{GL}$ las limitaciones difusionales en la interfase Gas/Líquido son despreciables frente a las otras dos resistencias.

Al aumentar la velocidad de agitación, manteniendo las demás condiciones constantes, es posible disminuir la R_{GL} :

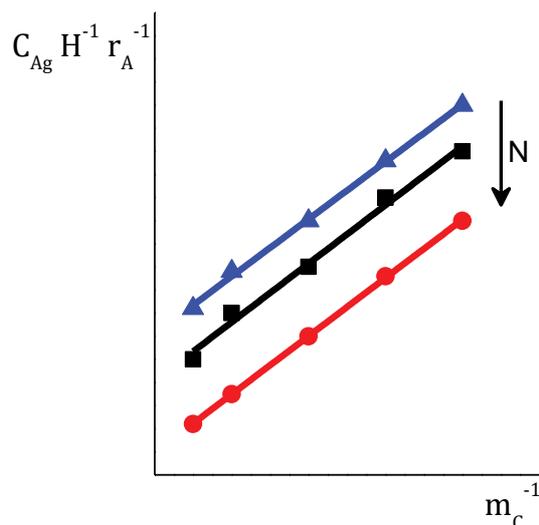


Figura V.5: Efecto de la velocidad de agitación en la R_{GL} en Reactor "Slurry" discontinuo.

(●) N_1 , (■) N_2 y (▲) N_3 , siendo $N_1 > N_2 > N_3$.

V.3. ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY SOBRE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

El estudio de limitaciones en la transferencia de materia de especies entre las distintas fases se llevó a cabo utilizando un catalizador bimetálico de Ir-Re soportado sobre óxido de titanio.

Se llevaron a cabo distintas experiencias con este catalizador de modo de obtener los valores de parámetros específicos en la reacción de hidrogenólisis de una solución acuosa de eritritol en presencia de H_2 , y así aplicar criterios que aseguren la ausencia de estas limitaciones difusionales. Por tanto:

- ❖ Fase Gas: Reactivo H_2 .
- ❖ Fase Líquida: Solución acuosa que contiene el reactivo ERY.
- ❖ Fase Sólida: catalizador poroso Ir-Re/ TiO_2 .

V.3.1. Criterios de limitaciones en la transferencia de materia Gas/Líquido

Para determinar el valor de k_{LAG} mediante la Ec. V.8, se utilizaron los siguientes datos del reactor PARR 4565 de 100 ml de capacidad (Fig. V.6) que es utilizado en los experimentos de actividad catalítica:

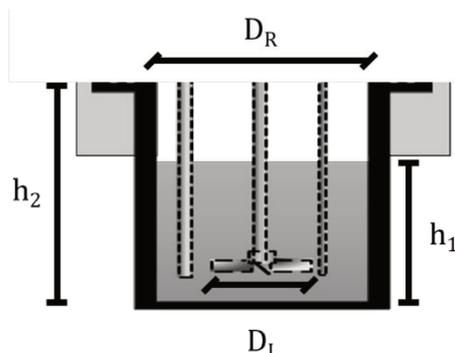


Figura V.6: Parámetros constructivos y operativos del reactor PARR 4565 (100mL).

Tabla V.2: Parámetros constructivos y operativos del Reactor PARR 4565 (100mL).

Parámetro	Abreviación	Valor
Diámetro Interno Reactor	D_R	5,1 cm
Diámetro Agitador	D_I	3,5 cm
Altura del Agitador respecto al fondo del Reactor	h_1	0,8 cm
Altura de Líquido en el Reactor	h_2	1,97 cm
Velocidad de Agitación Estándar	N	660 rpm - 11 s ⁻¹

Reemplazando en la Ec. V.8 los valores de la Tabla V.2 se puede estimar el valor de $k_L a_G$ ^[2]:

$$k_L a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot (11 \text{ s}^{-1})^{2,18} \cdot \left(\frac{6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}\right)^{1,88} \cdot \left(\frac{0,035 \text{ m}}{0,051 \text{ m}}\right)^{2,16} \cdot \left(\frac{0,008 \text{ m}}{0,0197 \text{ m}}\right)^{1,16}$$

$$k_L a_G = 0,092 \text{ s}^{-1} = 5,52 \text{ min}^{-1}$$

Utilizando el valor del coeficiente k_{LaG} calculado, la velocidad de reacción observada (r^0_{ERY}) en estas condiciones (200°C, 12,5 g L⁻¹ y 0,4M_{ERY}), la presión de H₂ empleada (25bar_{H2}) y la constante de Henry (ver *Anexo A.2*), se puede calcular el coeficiente α_1 , que indica la existencia o no de limitaciones a la transferencia de masa Gas/Líquido.

El parámetro α_1 se utiliza como criterio^[14] y asegura que no existen limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido si:

$$\alpha_1 = \frac{H \cdot r^0_{ERY}}{P_{H_2}} \frac{1}{k_L a_G} < 0,1 \quad \text{Ec. V.46}$$

Tabla V.3: Parámetros de transporte de H₂ en la interfase gas/líquido.

Parámetro	Valor
k_{LaG}	5,52 min ⁻¹
P_{H_2}	25 atm
H	689,65 L atm mol _{H2} ⁻¹
r^0_{ERY}	$9,89 \cdot 10^{-4}$ mol _{ERY} L ⁻¹ min ⁻¹
α_1	0,005

Los resultados de la *Tabla V.3* muestran que en las condiciones de trabajo puede considerarse que no existen limitaciones para el transporte de H₂ en la interfase Gas/Líquido.

V.3.2. Criterios de limitaciones en la transferencia de materia Líquido/Sólido (Extrapartícula)

El análisis del transporte de materia en la interfase Líquido/Sólido fue realizado teniendo en cuenta la presencia de H₂ y ERY en fase líquida.

El criterio de Mears se emplea para conocer la presencia o ausencia de limitaciones de difusión en la interfase Líquido/Sólido^[15]. El mismo indica que si se cumple que la relación entre velocidad de reacción química y la velocidad de

transferencia de masa es menor a 0,15 no hay problemas de difusión extrapartícula.

$$C_M = \frac{r_{i\text{obs}} \cdot \rho_L \cdot R_P}{k_{C_i} \cdot C_i} < 0,15 \quad \text{Ec. V.47}$$

Donde:

$r_{i\text{obs}}$: Velocidad de reacción química observada para el reactivo "i" ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

ρ_L : Densidad del líquido (agua) (g cm^{-3}).

R_P : Radio de la partícula de catalizador (cm).

k_{C_i} : Coeficiente de Transferencia de masa líquido/sólido para el reactivo "i" (cm min^{-1}).

C_i : Concentración del reactivo "i" (mol cm^{-3}).

Recordando la correlación de *Sano et al.* (Ec. V.13) para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa $k_{C|H_2}$ y $k_{C|ERY}$, es necesario conocer la difusividad de cada especie, calculadas mediante las ecuaciones Ec. V.22 (D_{H_2}) y Ec. V.23 (D_{ERY}):

Tabla V.4: Parámetros de transporte de H_2 y ERY para el cálculo de difusividades en Agua.

Parámetro	Valor
T	473 K
μ_{AGUA}	0,15 cP
V_{AGUA}	18,7 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_{H_2}	14,3 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$E_\mu - E_D$	2928,8 cal mol^{-1}
V_{ERY}	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

Las difusividades de cada especie, a partir de los valores de los parámetros en la *Tabla V.G*, son $D_{H_2} = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $D_{ERY} = 9,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Para determinar si existen limitaciones a la transferencia de masa en la interfase Líquido/Sólido mediante el Criterio de Mears, es necesario conocer en primer lugar los valores de los coeficientes de transferencia de masa ($k_{C|H_2}$ y $k_{C|ERY}$) y las velocidades de reacción observadas para cada reactivo los cuales se informan en la *Tabla V.5*.

En ambos reactivos se cumple que el valor de C_{MH_2} y C_{MERY} calculado según *Ec. V.48* es menor a 0,15. Podemos concluir que no existen limitaciones a la transferencia de masa Líquido/Sólido para ninguno de los dos reactivos empleados en la hidrogenólisis de ERY.

Tabla V.5: Criterio de Mears para ausencia de limitaciones difusionales Líquido/Sólido de ambos reactivos (H_2 y de ERY).

H₂		ERY	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k_{CH_2}	4,86 cm s ⁻¹	k_{CERY}	2,02 cm s ⁻¹
Sc_{H_2}	4,78	Sc_{ERY}	17,70
Re	$5,6 \cdot 10^4$	Re	$5,6 \cdot 10^4$
Sh_{H_2}	240,65	Sh_{ERY}	371,01
$r_{H_2 \text{ obs}}$	$2,95 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$r_{ERY \text{ obs}}$	$8,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
ρ_{AGUA}	0,86 g cm ⁻³	ρ_{AGUA}	0,86 g cm ⁻³
R_p	$8,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$	R_p	$8,85 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$
C_{H_2}	$3,63 \cdot 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$	C_{ERY}	$4,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$
C_{MH_2}	$2,12 \cdot 10^{-5}$	C_{MERY}	$1,24 \cdot 10^{-5}$

V.3.3. Criterios de limitaciones en la transferencia de materia Intra-partícula

Se estudió el transporte de reactivos (H_2 y ERY) en el interior de la partícula de catalizador a través de dos criterios: Criterio de Weisz-Prater^[16] y Criterio de Ramachandran^[14].

V.3.3.1. Criterio de Weisz-Prater

Este criterio indica que, si la relación entre velocidad de reacción química y la velocidad a la transferencia de masa es menor a 1, entonces no hay problemas de difusión intra-partícula, caso contrario los problemas difusionales serán significativos causando una disminución en la velocidad de reacción. El Criterio de Weisz-Prater^[16] suponiendo que la cinética de la reacción es de primer orden es:

$$C_{WP} = \frac{r_{i\,obs} \cdot \rho_P \cdot R_P^2}{D_{i\,ef} \cdot C_i} < 1 \quad \text{Ec. V.48}$$

Donde:

$r_{i\,obs}$: Velocidad de reacción química observada para el reactivo "i" ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

ρ_P : Densidad de la partícula de catalizador (g cm^{-3}).

R_P : Radio de la partícula de catalizador (cm).

$D_{i\,ef}$: Difusividad Efectiva del reactivo "i" ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

C_i : Concentración del reactivo "i" (mol cm^{-3}).

Cuando no se conoce el orden de reacción, se puede emplear este criterio y si el valor obtenido es $\ll 1$, entonces se puede despreciar el error de considerar primer orden de reacción en caso de que este no sea el orden real^[17].

La difusividad de cada especie en agua fue calculada en la *Sección V.3.1.3*: $D_{H_2} = 3,58 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ y $D_{ERY} = 9,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, pero es necesario recordar que en el interior de los poros del catalizador la difusividad se ve afectada por la

geometría y tortuosidad de los mismos. Según la *Ec. V.33*, conociendo los parámetros de: Tortuosidad, Constricción y Porosidad, se puede afectar la difusividad y obtener el valor efectivo:

$$D_{ef} = D_i \frac{\theta \sigma}{\tau} = D_i \cdot \theta^2 = D_i \cdot 0,42^2 \quad \text{Ec. V.33}$$

De este modo, las difusividades efectivas para H₂ y ERY son: $D_{H_2 ef} = 6,19 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_{ERY ef} = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De acuerdo a la *Ec. V.49* se puede entonces calcular $C_{WP H_2} = 0,073$ y $C_{WP ERY} = 0,066$. En ambos casos este valor es $\ll 1$, mostrando la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa intra-partícula.

V.3.3.2. Criterio de Ramachandran

El criterio de Ramachandran es similar al de Weisz-Prater y asegura la ausencia de limitaciones difusivas internas si el parámetro C_{RC} es menor a 0,2^[14]:

$$C_{RC} = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{r_{i obs} \cdot \rho_P}{m_{cat} \cdot D_{i Efec} \cdot C_i}} < 0,2 \quad \text{Ec. V.49}$$

Reemplazando los valores de los diferentes parámetros se obtiene: $C_{RC H_2} = 0,090$ y $C_{RC ERY} = 0,085$.

Estos resultados indican que, bajo las condiciones de reacción empleadas en los experimentos, no existen limitaciones al transporte de materia en el interior de la partícula de catalizador.

De esta forma, aplicando ambos criterios se llega a la misma conclusión probando así la ausencia de limitaciones difusionales en el interior del catalizador.

V.3.4. Evaluación experimental de la influencia de la velocidad de agitación en la transferencia de masa

La agitación en reactores tipo “*Slurry*” es muy importante, ya que ayuda a uniformar la distribución de partículas de catalizador suspendidas y actúa sobre las resistencias de transferencia entre las distintas fases (*Sección V.2.4*). El transporte del H₂ (reactivo gaseoso) a través de la interfase Gas/Líquido y de ambos reactivos hacia la superficie del catalizador depende, entre otros parámetros, de la velocidad de agitación. El aumento de la velocidad de agitación, produce un aumento tanto de los coeficientes peliculares de transferencia como del área interfacial Gas/Líquido mejorando así la transferencia del reactivo gaseoso al seno de la fase líquida.

Con el objetivo de minimizar las limitaciones a la transferencia de masa en la interfase Gas/Líquido, se llevaron a cabo experiencias a distintas velocidades de agitación utilizando el catalizador de Ir-Re/TiO₂. Las condiciones operativas estándar seleccionadas para llevar a cabo estas experiencias fueron:

- ❖ Presión de Hidrógeno (P_{H2}) = 25bar
- ❖ Temperatura de Reacción (T_{RXN}) = 200°C
- ❖ Concentración Inicial de ERY (C⁰_{ERY}) = 0,4 M
- ❖ Masa de Catalizador (m_{CAT}) = 0,5 g
- ❖ Volumen de Líquido en Reactor (V_L) = 40 mL
- ❖ Volumen de Gas en Reactor (V_G) = 60 mL

Se trabajó en un rango de velocidades de agitación de 390-1375 rpm. Se analizaron las concentraciones de reactivos y productos y a partir de la variación temporal de dichas concentraciones se calculó la velocidad inicial de ERY (r_{ERY}^0 , mol_{ERY} g⁻¹ min⁻¹). Como se muestra en la *Fig. V.7*, la velocidad de reacción aumenta al incrementarse la velocidad de agitación, pero para velocidades de agitación superiores a las 660rpm la velocidad inicial de reacción de ERY se mantiene constante (0,081 mmol_{ERY} g⁻¹ min⁻¹).

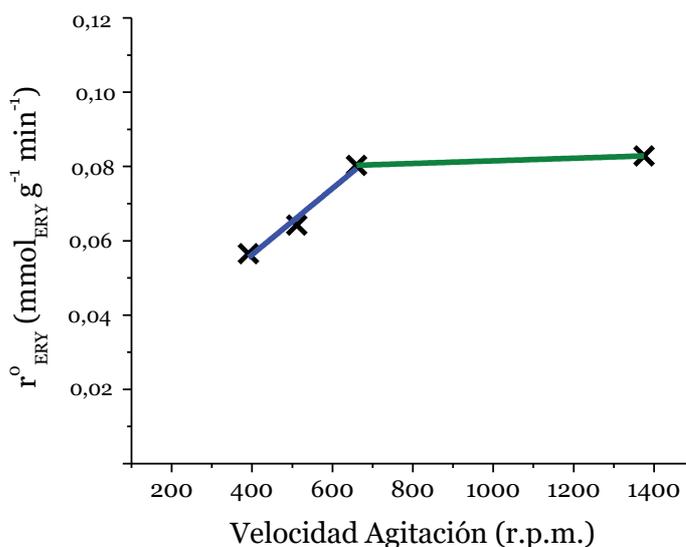


Figura V.7: Variación de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación.

De esta figura, podemos concluir que, si la velocidad de agitación es inferior a 660rpm, la velocidad inicial de reacción depende de las r.p.m. utilizadas debido a la presencia de limitaciones a la transferencia de Hidrógeno en la interfase Gas/Líquido. Por tal motivo, y para asegurar un suministro suficiente de H_2 desde la fase gaseosa a la líquida es que se adoptó una velocidad de agitación de 660rpm para los ensayos catalíticos posteriores.

V.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

El reactor empleado es un reactor trifásico donde las tres fases involucradas son:

- ❖ Fase Líquida (solución acuosa),
- ❖ Fase Gas donde se encuentra el reactivo H_2 ,
- ❖ Fase Sólida (catalizador) donde se lleva a cabo la reacción heterogénea.

En la Fase Líquida se encuentran reactivos y productos que se desorben de la superficie del catalizador, el análisis cualitativo y cuantitativo de esta fase se desarrollará en las *Secciones V.4.1.1 y V.4.2.1* respectivamente.

En la Fase Gas se encuentran el H₂ y algunos productos que pasan a esta fase dependiendo de la volatilidad de los mismos y la temperatura y presión de operación (*Secciones V.4.1.2 y V.4.2.2*).

V.4.1. Análisis Cualitativo de la Fase Líquida y Fase Gas

V.4.1.1. Identificación de reactivos y productos en Fase Líquida

El análisis de las muestras líquidas se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (high performance liquid chromatography, HPLC), utilizando un cromatógrafo HPLC Shimadzu 20A equipado con una columna de intercambio protónico (Aminex HPX-87H, longitud total: 30 cm y diámetro: 7,8 mm), empleando un detector de índice de refracción (RID).

A continuación, se detalla el método cromatográfico optimizado que se obtuvo para la separación de los compuestos presentes en una mezcla de reacción (*Tabla V.7*).

En la *Figura V.8* se muestra un cromatograma típico para una mezcla de reacción de hidrogenólisis de ERY bajo las condiciones de análisis anteriores (*Tabla V.6*). En la figura se observa una buena resolución de todas las especies, no evidenciándose problemas en la separación entre los compuestos. La identificación de los compuestos presentes en la muestra de reacción se llevó a cabo inyectando patrones cromatográficos. La selección de los compuestos inyectados se basó en los antecedentes bibliográficos de reacciones hidrogenolíticas de polioles y de ERY. A partir del análisis se identificó cada especie y se determinó el tiempo de retención. Los mismos se detallan en la *Tabla V.7*.

Tabla V.6: Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras líquidas de reacción de hidrogenólisis de ERY.

Columna	Aminex HPX-87H
Muestra	Fase Acuosa
Fase Móvil	H ₂ SO _{4(aq)} 5mM
Velocidad Flujo	0,60 mL min ⁻¹
Detector	RID
Temperatura Detector	40°C
Temperatura Horno	55°C
Tiempo Análisis	40 min

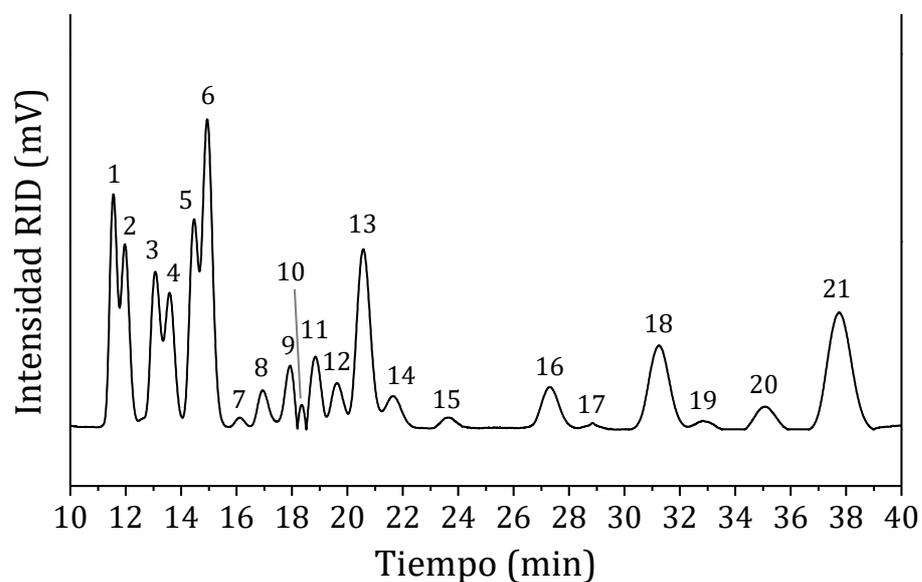


Figura V.8: Cromatograma HPLC de una mezcla líquida de reacción de la hidrogenólisis de ERY típica empleando las condiciones cromatográficas descritas en la Tabla V.7.

Tabla V.7: *Tiempos de retención (Tpo. Ret.) cromatográficos de los componentes de una muestra líquida de reacción de hidrogenólisis de ERY empleando las condiciones cromatográficas descritas en la Tabla V.7.*

N°	Nombre	Abreviación	Tpo. Ret.
1	Eritritol	ERY	11.55
2	Treitol	TRE	11.95
3	Glicerol	GLY	13.08
4	1,2,3-Butanotriol	123BTO	13.56
5	1,2,4-Butanotriol	124BTO	14.47
6	1,4-AnhidroEritritol	14AE	14.93
7	Etilenglicol	EG	16.11
8	1,2-Propanodiol	12PDO	16.96
	1,3-Propanodiol	13PDO	17.21
9	2,3-Butanodiol	23BDO	17.91
11			18.86
10	1,3-Butanodiol	13BDO	18.34
12	3-Hidroxitetrahidrofurano	3O THF	19.64
13	1,2-Butanodiol	12BDO	20.58
14	1,4-Butanodiol	14BDO	21.68
15	2-Propanol	IPA	23.63
16	n-Propanol	nPrOH	27.38
17	2-Butanona	2BuO	28.97
18	2-Butanol	2BuOH	31.35
19	Butanal	BuO	33.03
20	Tetrahidrofurano	THF	35.15
21	n-Butanol	nBuOH	37.84

V.4.1.2. Identificación de productos en Fase Gas

Al finalizar la reacción se tomó una muestra de la fase gas en el reactor, para lo cual se despresurizó lentamente el reactor y mediante una jeringa para gases se recolectó la muestra gaseosa. El análisis se llevó a cabo empleando un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 6850 equipado con una columna capilar (HP-5, longitud total: 30 m, diámetro interno: 0,32 mm y espesor del film: 0,25 μm) y provisto de un detector de ionización de llama (FID).

A continuación, se detalla el método cromatográfico optimizado para la separación de los compuestos presentes en la muestra (*Tabla V.8*).

Tabla V.8: Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras gaseosas de reacción.

Inyector (Split)	Horno	Detector (FID)
<p><u>Modo:</u> Split</p> <p><u>Temperatura:</u> 240°C</p> <p><u>Relación de Split:</u> 136</p> <p><u>Flujo:</u> 96,5 mL min⁻¹</p> <p>Gas: N₂</p>	<p><u>Modo:</u> Rampa Temp.</p> <p><u>Temp. Inicial:</u> 35°C (5 min)</p> <p><u>Temp. Final:</u> 80°C (1 min)</p> <p><u>Velocidad:</u> 15°C min⁻¹</p> <p><u>Tiempo Total:</u> 9 min</p> <p><u>Gas Portador:</u> N₂</p> <p><u>Flujo Gas por columna:</u> 1,44 mL min⁻¹</p>	<p><u>Temperatura:</u> 300°C</p> <p><u>Flujo H₂:</u> 40 mL min⁻¹</p> <p><u>Flujo Aire:</u> 450 mL min⁻¹</p> <p><u>Gas Auxiliar:</u> N₂</p> <p><u>Flujo Gas Auxiliar:</u> 30 mL min⁻¹</p>

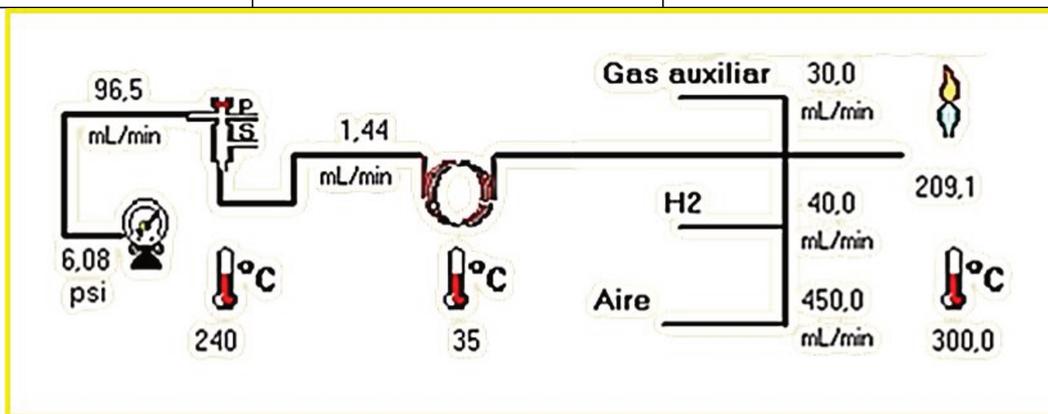


Figura V.9: Condiciones cromatográficas iniciales utilizadas para el análisis de las muestras gaseosas de reacción en GC Agilent 6850 con columna HP-5.

La identificación de los componentes en las muestras gaseosas se llevó a cabo empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo Scientific ISQQD) equipado con una columna HP-5 (longitud total: 30 m y diámetro: 0,25 mm, espesor del film: 0.25 μm). El gas portador utilizado fue Helio (flujo por columna: 1.5 mL min^{-1}).

La rampa de temperatura fue similar a la utilizada en el GC Agilent 6850 (*Tabla V.9*): etapa isotérmica inicial a 35°C por 5 min, seguida de calentamiento a 15°C min^{-1} hasta 80°C, luego otra etapa isotérmica a esa temperatura (1min), y después a 25°C min^{-1} hasta 200°C. Se observaron señales hasta los 8,66min, es decir, que no se separaron compuestos a temperaturas mayores a 80°C en las condiciones de trabajo (ver *Anexo A.1*).

Por último, la identificación se hizo mediante comparación de los espectros de masa obtenidos con datos espectroscópicos disponibles en la biblioteca NIST.

A partir de la identificación por espectrometría de masas, se asignaron las identidades de cada pico sobre el cromatograma gaseoso de la muestra gaseosa de reacción de hidrogenólisis de ERY (*Figura V.10*). Además, en la *Tabla V.9*, se muestran los tiempos de retención de los componentes de la muestra gaseosa, empleando el método cromatográfico descrito en la *Tabla V.9*.

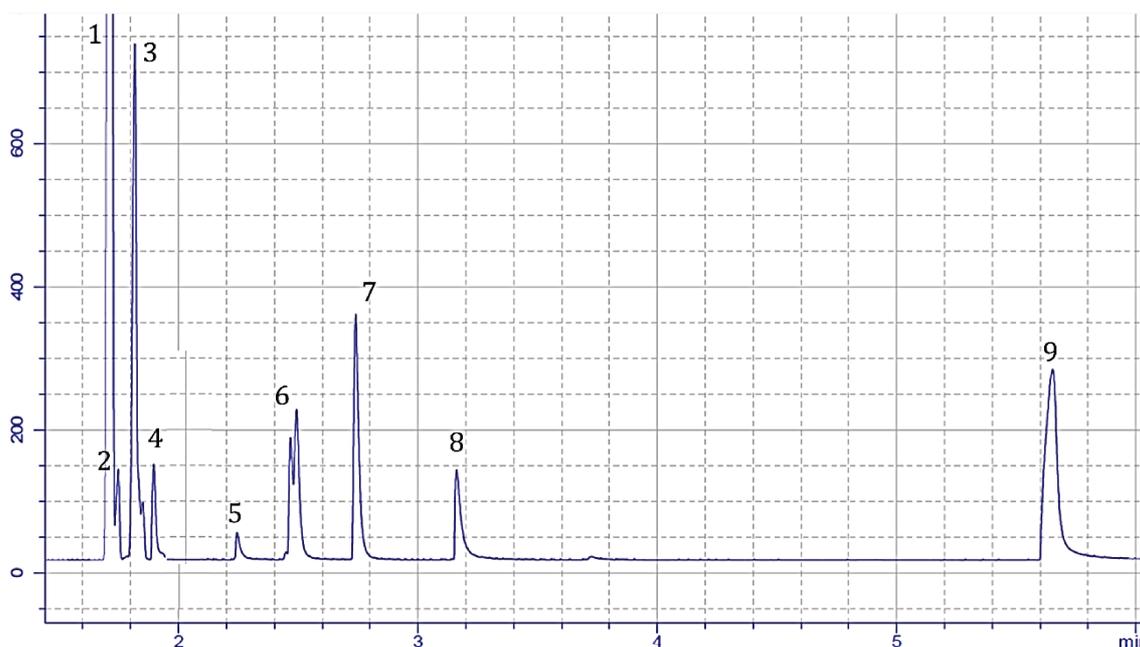


Figura V.10: Cromatograma GC Agilent 6850 de la separación optimizada de una mezcla gaseosa de reacción de la hidrogenólisis de ERY típica.

Tabla V.9: *Tiempos de retención (Tpo. Ret.) cromatográficos de los componentes de una muestra gaseosa de reacción de hidrogenólisis de ERY.*

Nº	Compuesto	Tpo. Ret. GC Agilent 6850	Tpo. Ret. GC-MS
1	Metano	1,71	1,14
2	Propano	1,74	1,17
3	Butano	1,80	1,22
4	Isobutanol	1,92	1,29
5	2-Butanona	2,23	1,51
6	Propanol	2,47	1,67
7	2-Butanol	2,74	1,69
8	Tetrahidrofurano	3,18	1,86
9	Butanol	5,65	2,13

V.4.2. Análisis Cuantitativo de la Fase Líquida

V.4.2.1. Determinación de Factores de Respuesta empleados en Cromatografía Líquida (HPLC)

La cuantificación de reactivos y productos presentes en la mezcla líquida de reacción se llevó a cabo a partir de la determinación del área del pico correspondiente a cada especie. Para poder relacionar el área del pico con la concentración en la mezcla de reacción de la especie, fue necesario realizar curvas de calibración previamente al análisis.

Por tanto, una vez identificados todos los picos, se realizaron curvas de calibración para cada compuesto. Se escogieron tres concentraciones: 0,02M, 0,4M y 0,8M para realizar la calibración y se este modo el factor obtenido podrá ser empleado bajo las condiciones operativas de reacción donde la concentración

inicial de reactivo estándar es 0,4M. Así, la concentración del producto i puede calcularse según:

$$C_i = f_i \cdot A_i \quad \text{Ec. V.50}$$

Donde:

C_i : Concentración de la especie "i" (mol L^{-1}).

f_i : Factor de calibración de la especie "i" ($\text{mol L}^{-1} \text{mV}^{-2}$).

A_i : Área de pico correspondiente a la especie "i" (mV^2).

En la *Figura V.11* se muestran las curvas de calibración para tres compuestos (eritritol, glicerol y 2,3butanodiol), donde la pendiente de la recta es el factor de calibración y la ordenada al origen es nula, ya que cuando la especie no se encuentra en el medio de reacción el mismo no aparece en el cromatograma.

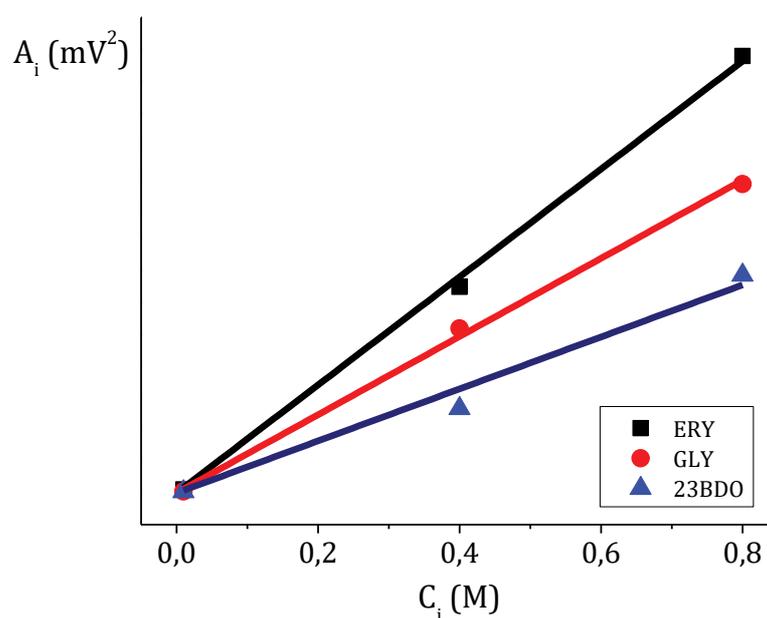


Figura V.11: Curva de Calibración para ERY, GLY y 23BDO.

V.5. PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY

Previo al ensayo catalítico de los catalizadores preparados y caracterizados conteniendo un metal hidrogenolítico (Ir, Rh y Ru) y un promotor oxoflórico (Re) depositados sobre diferentes soportes, se estudiará la reacción de hidrogenólisis de ERY en los seis soportes seleccionados sin ningún metal impregnado, de manera de conocer la actividad de los mismos.

Se divide el estudio en dos secciones, en la *Sección V.5.1* se estudiará la reacción en fase homogénea en un reactor bifásico Gas/Líquido, es decir en ausencia de sólido. En la *Sección V.5.2* se evaluará la reacción heterogénea con los seis soportes seleccionados.

A continuación, se definirán parámetros que se emplearán durante el trabajo de tesis para comparar los resultados de actividad catalítica:

Conversión de ERY ($X_{ERY|t}$) a un determinado tiempo t :

$$X_{ERY|t}(\%) = \frac{n_{ERY}^0 - n_{ERY|t}}{n_{ERY}^0} \cdot 100 = \frac{C_{ERY}^0 - C_{ERY|t}}{C_{ERY}^0} \cdot 100 \quad \text{Ec. V.58}$$

Donde:

n_{ERY}^0 : moles de ERY alimentados (mol).

$n_{ERY|t}$: moles de ERY a tiempo t (mol).

C_{ERY}^0 : concentración de ERY inicial (mol L⁻¹).

$C_{ERY|t}$: concentración de ERY a tiempo t (mol L⁻¹).

El Rendimiento al compuesto i ($\eta_{i|t}$) para un determinado tiempo t :

$$\eta_{i|t}(\%) = \frac{n_{i|t}}{n_{ERY}^0} \cdot \frac{a_{C,i}}{a_{C,ERY}} \cdot 100 = \frac{C_{i|t}}{C_{ERY}^0} \cdot \frac{a_{C,i}}{4} \cdot 100 \quad \text{Ec. V.59}$$

Donde:

$n_{i|t}$: moles de i a tiempo t (mol).

$a_{C,i}$: número de átomos de carbono del compuesto i (átomos de C).

$a_{C,ERY}$: número de átomos de carbono de ERY (4 átomos de C).

$C_i|_t$: concentración de i a tiempo t (mol L⁻¹).

El Balance de Carbono (BC) se calcula como la cantidad total de átomos de C medidos a tiempo t comparados con los átomos de C alimentados:

$$BC|_t(\%) = \left(\frac{n_{ERY}|_t}{n_{ERY}^0} + \sum \frac{n_i|_t a_{C,i}}{n_{ERY}^0 a_{C,ERY}} \right) \cdot 100$$

Ec. V.60

$$BC|_t(\%) = \left(\frac{C_{ERY}|_t}{C_{ERY}^0} + \sum \frac{C_i|_t a_{C,i}}{C_{ERY}^0 a_{C,ERY}} \right) \cdot 100$$

La Productividad al compuesto i ($P_i|_t$) para un determinado tiempo t :

$$P_i|_t(\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}) = \frac{n_i|_t}{m_M \cdot t}$$

Ec. V.59

Donde:

$n_i|_t$: moles de i a tiempo t (mol).

m_M : masa de metal M (Ir, Rh o Ru) empleado (g).

t : tiempo de reacción (h).

V.5.1. Resultados de reacción en ausencia de catalizador sólido

En primera instancia se evaluó la estabilidad del poliol en solución acuosa y bajo condiciones estándares de reacción en ausencia de catalizador. Se cargó la solución conteniendo 0,4M de ERY en el reactor y se calentó hasta 200°C agregándose el hidrógeno (25bar_{H2}), y durante las 6h la concentración se mantuvo constante y no se observó la presencia de ningún otro compuesto.

De los antecedentes bibliográficos en el *Capítulo II* se observó que el agregado de una pequeña cantidad de H₂SO₄ en el medio de reacción promovía la hidrogenólisis de polioles cuando se emplean catalizadores bimetálicos y, reducía el *leaching* de los metales al medio de reacción.

El ácido sulfúrico aporta sitios ácidos al medio acuoso, por tanto, estos sitios podrían llevar a cabo la deshidratación del ERY en fase homogénea. Por este motivo se estudió el efecto del agregado de H_2SO_4 en ausencia de catalizador sólido. En la *Figura V.13* se muestran los resultados de actividad catalítica para una solución acuosa de ERY 0,4M con el agregado de 1,5 μ l de ácido, a 200°C, 660rpm y 25bar H_2 .

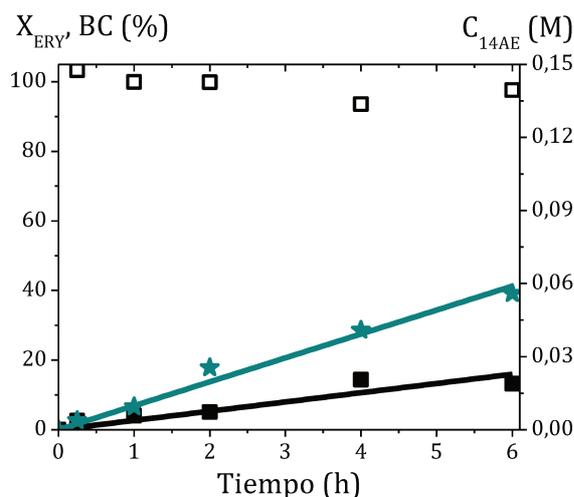


Figura V.13: Actividad catalítica con ácido en ausencia de catalizador sólido.

(■) X_{ERY} , (□) BC, (★) C_{14AE} . [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

Al finalizar las 6h de reacción se obtuvo una conversión del 13% de ERY con un muy buen balance de carbono (BC =99%). El único producto formado durante la reacción fue el 1,4-anhidroeritritol (14AE). Este compuesto se produce por la reacción de deshidratación interna del ERY, como se muestra en la *Figura V.14*:

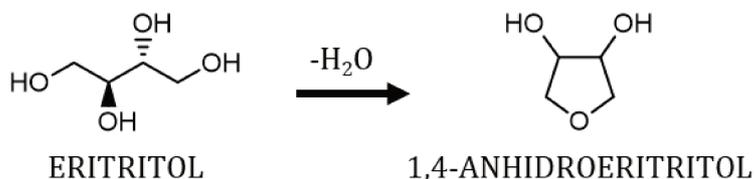


Figura V.14: Deshidratación de ERY en presencia de sitios ácidos

De esta forma se puede concluir 14AE es el único producto que puede formarse a partir de ERY en presencia de pequeñas cantidades de H_2SO_4 y que no obstante, las cantidades formadas no fueron muy elevadas.

V.5.2. Resultados de actividad catalítica empleando los soportes seleccionados

En la presente sección se evaluará la actividad catalítica de los sólidos empleados como soportes en los catalizadores metálicos empleados en la tesis: SiO_2 , Al_2O_3 , CA, CeO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , en las condiciones estándares de reacción: solución acuosa de ERY 0,4M, 200°C, 660rpm, 25bar H_2 y 12,5 g_{cat}/L .

La *Fig. V.15* muestra los resultados catalíticos obtenidos con cada soporte. La conversión de ERY en los catalizadores, con excepción del CA, fue inferior al 10% con buenos balances de carbono ($\approx 96\%$) y en todos estos casos se observa una baja formación de 14AE como único producto ($< 5mM$). En el caso de CA, se obtuvo una conversión elevada ($X_{ERY}=50\%$) luego de 6h de reacción y un pobre balance de carbono ($BC=50\%$); el análisis de la fase líquida muestra la disminución de la concentración de ERY, pero su desaparición no está asociada a la formación de productos, ya que la concentración del único producto formado, 14AE, es muy baja. De esta forma, este comportamiento puede atribuirse a la fuerte adsorción de ERY sobre la superficie del CA cuya S_{BET} es elevada y presenta una gran cantidad de grupos funcionales.

Estos resultados permiten concluir que en ningún caso el soporte empleado favoreció la hidrogenólisis de ERY ya que el único producto detectado, y en bajas concentraciones, fue 14AE formado por deshidratación del ERY. Este comportamiento concuerda con los resultados previamente informados en literatura y discutidos en el Capítulo II donde se remarca la necesidad de incorporar un metal hidrogenolítico, junto con un promotor oxofílico, para promover la ruptura de enlaces C-O y poder así favorecer la formación de BDO mediante C-O hidrogenólisis.

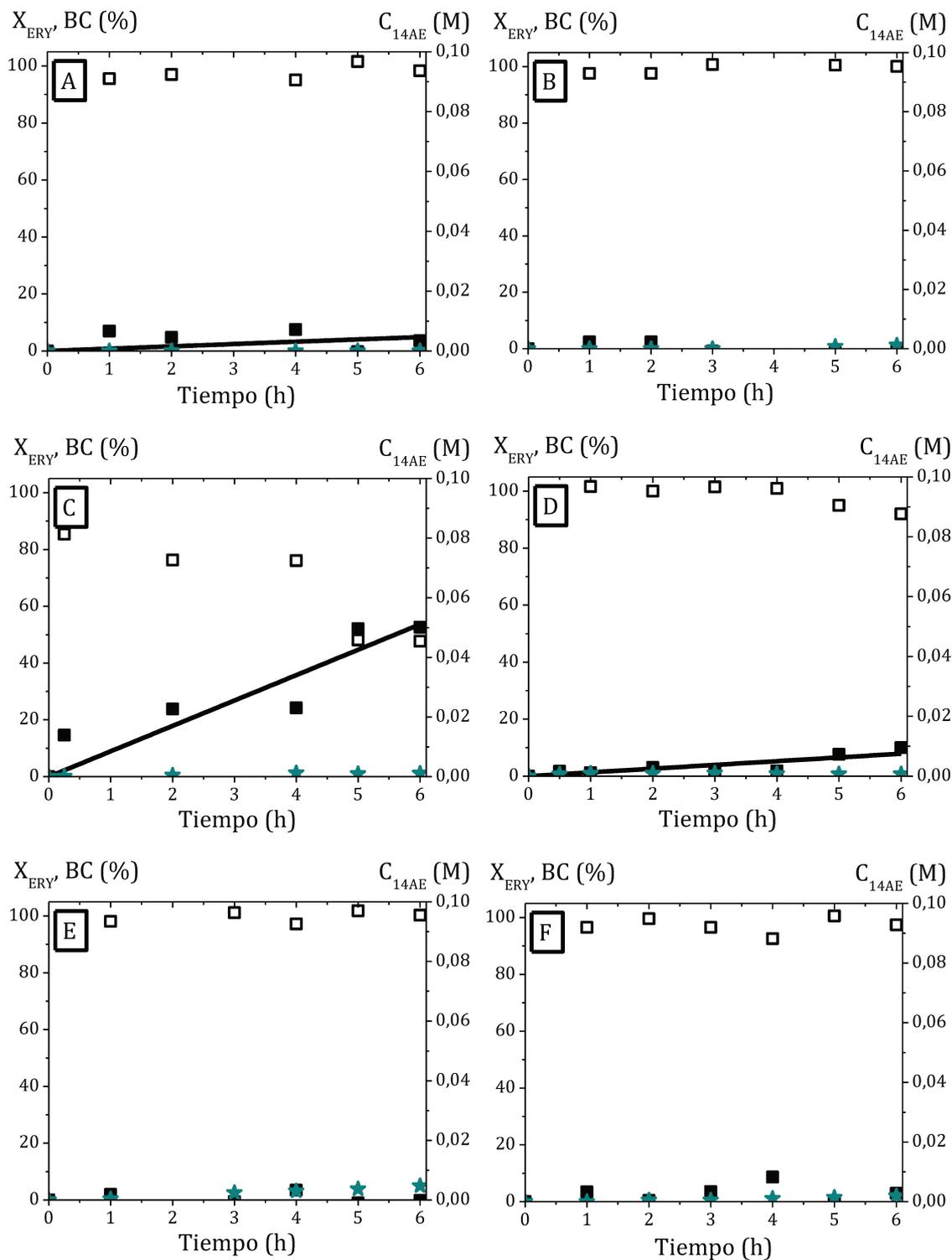


Figura V.15: Actividad catalítica empleando soportes.

(A) SiO₂, (B) Al₂O₃, (C) CA, (D) CeO₂, (E) TiO₂ y (F) ZrO₂.

(■) X_{ERY}, (□) BC, (★) C_{14AE}.

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{cat}=12,5g L⁻¹]

V.6. CONCLUSIONES PARCIALES

En las primeras secciones de este Capítulo se descartó la existencia de las limitaciones en la transferencia de masa empleando distintos criterios y realizando ensayos catalíticos variando la velocidad de agitación:

- ❖ La variación de la velocidad de agitación mostró que a velocidades iguales o superiores a 660rpm se obtiene una velocidad de reacción inicial constante con lo cual se descarta la presencia de limitaciones difusionales en el sistema de reacción.
- ❖ Se descartó la presencia de limitaciones difusionales para el H₂ en la interfase Gas/Líquido (el parámetro α_1 para evaluar la resistencia a la transferencia de H₂ en la interfase Gas/Líquido fue inferior a 0,1).
- ❖ Las limitaciones a la transferencia de masa en la interfase Líquido/Sólido para ambos reactivos (ERY e H₂) se estudió mediante el Criterio de Mears, que indicó que la resistencia difusiva Líquido/Sólido no es importante.
- ❖ El cálculo de los parámetros involucrados en los Criterios de Weisz-Prater y Ramachandrán mostraron la ausencia de limitaciones intrapartícula.

En la *Sección V.4* se logró identificar y cuantificar los reactivos y productos en ambas fases mediante cromatografía líquida y gaseosa. Se separaron con buena resolución los 21 productos de la reacción de hidrogenólisis de ERY por HPLC y se identificaron 9 productos en fase gas por GC.

Finalmente, se estudió la conversión de una solución acuosa de ERY en presencia de H₂ en ausencia de catalizador sólido, con un pequeño agregado de H₂SO₄ y empleando sólo los soportes elegidos. La adición de una mínima cantidad de ácido formó pequeñas cantidades de 14AE mientras que las reacciones empleando los soportes mostraron conversión de ERY menor al 10% luego de 6h de reacción observándose que el único producto en fase líquida fue 1,4-anhidroeritritol generado por la deshidratación del reactivo. Sólo en el caso de CA se observó que gran parte del ERY queda adsorbido debido a la elevada área

superficial de dicho sólido y la presencia de numerosos grupos funcionales lo cual resultó en un bajo balance de carbono luego de 6 h de reacción.

V.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. K. Lewis, W. G. Whitman, *Ind. Eng. Chem.* **1924**, *16*, 1215–1220.
- [2] R. V. Chaudhari, R. V. Gholap, G. Emig, H. Hofmann, *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, *65*, 744–751.
- [3] R. H. Perry, D. W. Green, *Chemical Engineers' Handbook*, **1997**.
- [4] Y. Sano, N. Yamaguchi, T. Adachi, *J. Chem. Eng. Japan* **1974**, *7*, 255–261.
- [5] F. Di Natale, R. Nigro, F. Scala, in *Fluid. Bed Technol. Near-Zero Emiss. Combust. Gasif.*, **2013**, pp. 177–253.
- [6] A. N. Hayhurst, *Combust. Flame* **2000**, *121*, 679–688.
- [7] F. Ree, T. Ree, H. Eyring, *Ind. Eng. Chem.* **1958**, *50*, 1036–1040.
- [8] J. L. Gainer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1970**, *9*, 381–383.
- [9] D. R. Olander, *AIChE J.* **1963**, *9*, 207–210.
- [10] A. Akgerman, J. L. Gainer, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, *11*, 373–379.
- [11] C. R. Wilke, P. Chang, *AIChE J.* **1955**, *1*, 264–270.
- [12] A. Akgerman, J. L. Gainer, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 372–377.
- [13] M. S. Jhon, H. Eyring, *A Model of the Liquid State. Three Phase Partition Functions*, **1978**.
- [14] P. A. Ramachandran, R. V. Chaudhari, *Three-Phase Catalytic Reactors*, **1983**.
- [15] D. E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1971**, *10*, 541–547.
- [16] P. B. Weisz, C. D. Prater, *Adv. Catal.* **1954**, *6*, 143–196.
- [17] J. J. Carberry, A. Varma, *Chemical Reaction and Reactor Engineering*, **1987**.

CAPÍTULO
VI

HIDROGENÓLISIS DE ERITRITOL CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ir-Re SOPORTADOS

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO VI:

HIDROGENÓLISIS DE ERITRITOL CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ir-Re SOPORTADOS

ÍNDICE GENERAL

VI.1. INTRODUCCIÓN.....	VI-1
VI.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS.....	VI-6
VI.2.1. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES DE Ir/SOPORTE.....	VI-6
VI.2.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES DE Re/SOPORTE	VI-13
VI.3. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS IR-RE SOPORTADOS.....	VI-20
VI.3.1. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES Ir-Re/SOPORTE	VI-20
VI.3.2. VELOCIDAD INICIAL DE FORMACIÓN DE PRODUCTOS	VI-28
VI.3.3. COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS.....	VI-33
VI.3.4. RELACIÓN DE LA ACTIVIDAD CON LAS PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS	VI-34
VI.3.5. ANÁLISIS DE LA RUTA C-O HIDROGENÓLISIS.....	VI-36
VI.4. CONCLUSIONES PARCIALES	VI-44
VI.5. BIBLIOGRAFÍA	VI-46

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA VI.1: DIASTEREOISÓMEROS TETRITOLES (POLIOLES C ₄).....	VI-1
ESQUEMA VI.1: ESQUEMA DE REACCIÓN DURANTE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.	VI-2
ESQUEMA VI.2: REACCIONES DE 14AE EN PRESENCIA DE H ₂	VI-3
FIGURA VI.2: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS IR/SOPORTE.	VI-8
FIGURA VI.3: DISTRIBUCIÓN DE PL Y BALANCE DE CARBONO (X _{ERY} =40%) EMPLEANDO CATALIZADORES IR/SOPORTE.....	VI-10
ESQUEMA VI.3: ISOMERIZACIÓN DE POLIOLES C ₄ EN PRESENCIA DE H ₂ Y METALES NOBLES.	VI-10
FIGURA VI.4: DISTRIBUCIÓN DE ISÓMEROS BDOS (X _{ERY} =40%) EMPLEANDO CATALIZADORES IR/SOPORTE.	VI-11
FIGURA VI.5: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FASE GAS (PG) CON CATALIZADORES IR/SOPORTE.	VI-12
FIGURA VI.6: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS RE/SOPORTE.	VI-13
FIGURA VI.7: DISTRIBUCIÓN DE PL Y BALANCE CARBONO (X _{ERY} =40%) CATALIZADORES RE/SOPORTE.	VI-15
ESQUEMA VI.4: DESHIDRATACIÓN DE ERY CATALIZADA POR ESPECIES RE-OH.	VI-16
FIGURA VI.8: MECANISMO DE REACCIÓN DODH DE UN DIOL GENÉRICO CON CATALIZADORES DE RE ^[19]	VI-17
ESQUEMA VI.5: HIDRODEOXIGENACIÓN DE ERY A BDOS ^[21]	VI-18
FIGURA VI.9: DISTRIBUCIÓN DE ISÓMEROS BDOS (X _{ERY} =40%) EMPLEANDO CATALIZADORES RE/SOPORTE.	VI-19
FIGURA VI.10: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FASE GAS (PG) EMPLEANDO CATALIZADORES RE/SOPORTE.	VI-19
FIGURA VI.11: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE IR-RE/SOPORTE.	VI-21
FIGURA VI.12: DISTRIBUCIÓN PL Y BALANCE CARBONO (X _{ERY} =40%) EN CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.	VI-25
FIGURA VI.13: DISTRIBUCIÓN PL Y BALANCE DE CARBONO (X _{ERY} =65%) EMPLEANDO CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.	VI-26
FIGURA VI.14: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FASE GAS (PG) CON CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE A 30 H DE REACCIÓN.	VI-28
ESQUEMA VI.6: ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY AGRUPANDO PRODUCTOS POR RUTAS.	VI-29
FIGURA VI.15: RENDIMIENTO A C-O HIDROGENÓLISIS PARA T=8H CON CATALIZADORES DE IR Y RE MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS.	VI-33
FIGURA VI.16: VELOCIDAD INICIAL A PRODUCTOS CÍCLICOS VS CONCENTRACIÓN SITIOS ÁCIDOS EN CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.	VI-35

ESQUEMA VI.7: RUTA DE FORMACIÓN DE BTOS Y BDOS A PARTIR DE LA C-O HIDROGENÓLISIS DE ERY.VI-37

FIGURA VI.17: EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LAS CONCENTRACIONES DE ISÓMEROS BTOS Y BDOS CON CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-38

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA VI.1: RESUMEN DE LOS PRINCIPALES ANTECEDENTES EN HIDROGENÓLISIS DE ERY.VI-5

TABLA VI.2: PALETA DE COLORES Y SÍMBOLOS EMPLEADOS.VI-7

TABLA VI.3: BALANCE DE CARBONO Y CONVERSIÓN DE ERY A 8H DE REACCIÓN CON CATALIZADORES IR/SOPORTE.VI-9

TABLA VI.4: BALANCE DE CARBONO Y CONVERSIÓN DE ERY A 8H DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADORES RE/SOPORTE.VI-14

TABLA VI.5: CONVERSIÓN ERY, CONCENTRACIÓN PRODUCTOS Y BALANCE DE CARBONO A 30H DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-27

TABLA VI.6: VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIAL CON CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-30

TABLA VI.7: TURNOVER FREQUENCY A LAS RUTAS C-O Y C-C HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-32

TABLA VI.8: RENDIMIENTO MÁXIMO Y RELACIÓN DE VELOCIDAD INICIAL A BTOS OBTENIDO CON CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-39

TABLA VI.9: VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL A BTOS Y BDOS CON CATALIZADORES IR-RE/SOPORTE.VI-41

TABLA VI.10: RENDIMIENTO MÁXIMO A BDOS Y DISTRIBUCIÓN DE ISÓMEROS CON CATALIZADORES IR-RE.VI-43

VI.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudiará la reacción de C-O hidrogenólisis de eritritol (ERY), empleando catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados de Ir y de Re. El término hidrogenólisis se refiere a la reacción química donde un enlace simple entre dos átomos de carbono (C-C) o un átomo de C con un heteroátomo, como oxígeno (O), nitrógeno (N) o azufre (S), se rompe por acción del H₂. Cuando la escisión es del enlace C-O se hace referencia a una C-O hidrogenólisis.

El ERY es un poliol de cadena lineal con 4 átomos de carbono y con relación OH/C=1. Presenta un único isómero estructural (diastereoisómero): treitol (TRE), el cual se diferencia por la disposición espacial de los grupos hidroxilos, no siendo imágenes especulares entre sí:

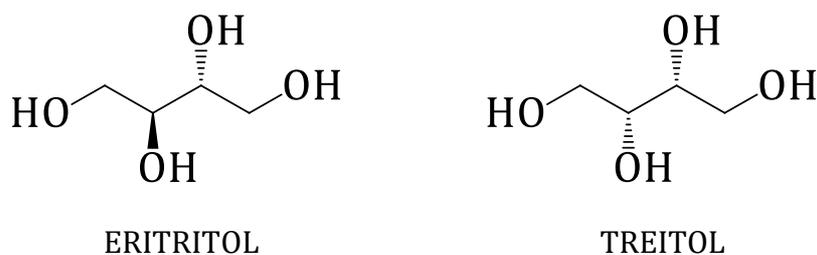
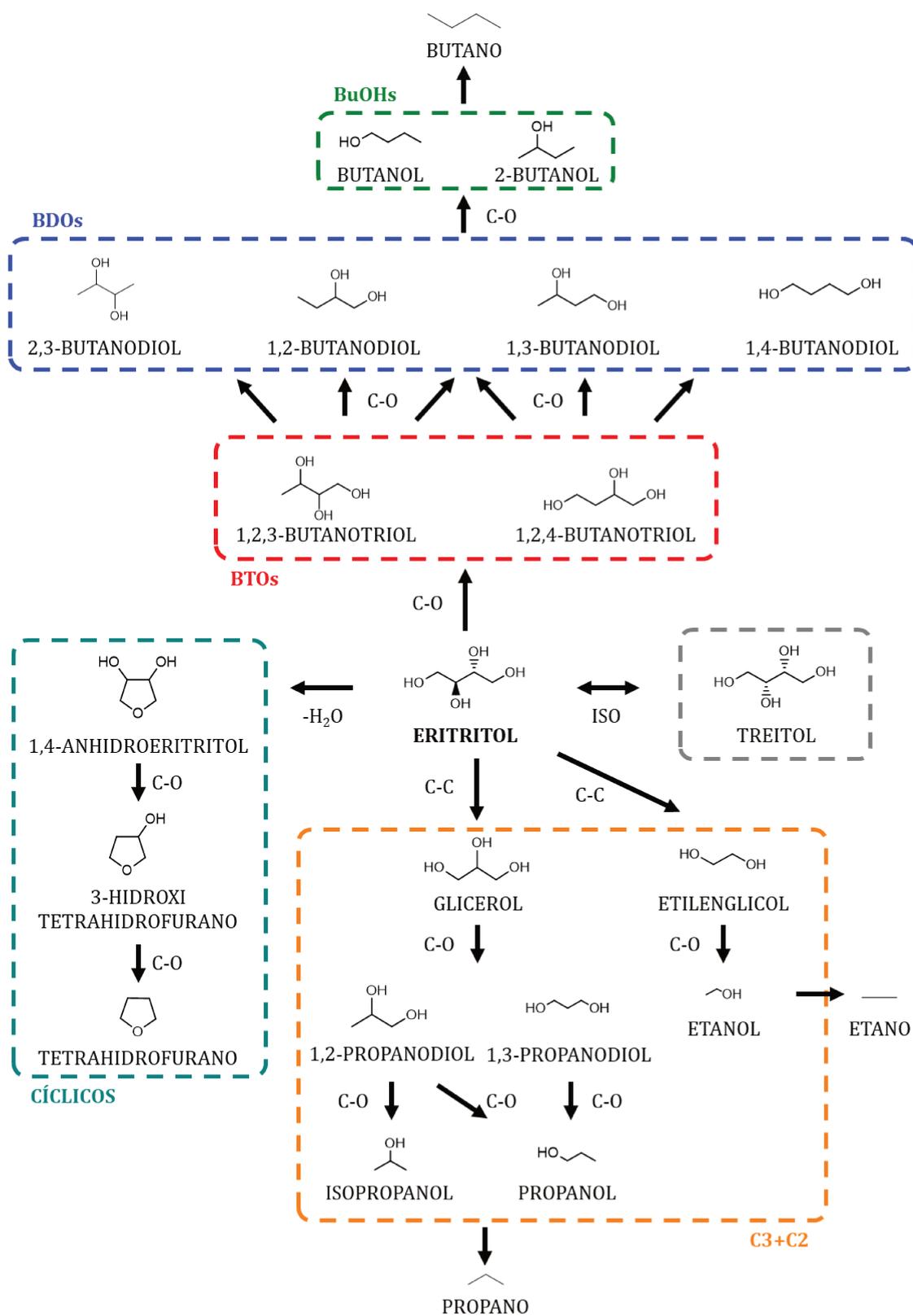


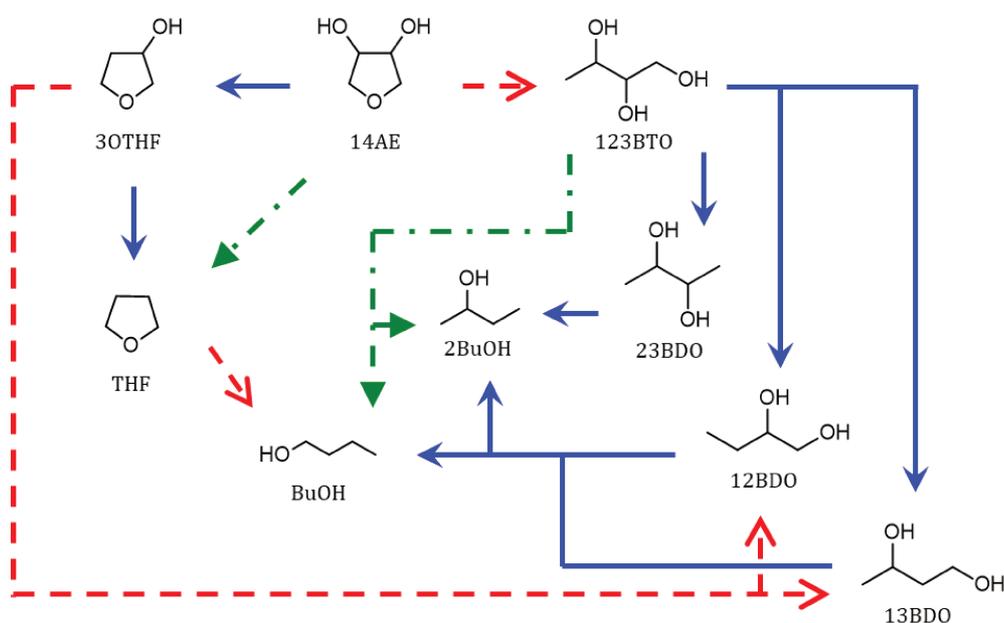
Figura VI.1: Diastereoisómeros Tetrítoles (polioles C₄).

El esquema de reacción propuesto durante la hidrogenólisis de ERY en solución acuosa a temperaturas mayores a 150°C y presiones de H₂ en el rango de 15 a 35 bar se detalla en el *Esq. VI.1*. Se pueden distinguir cuatro vías principales de reacción a partir de ERY: *i-* isomerización a TRE, *ii-* deshidratación a compuestos cíclicos, *iii-* C-O hidrogenólisis y *iv-* C-C hidrogenólisis. La vía de deshidratación de ERY usualmente ocurre en presencia de sitios ácidos, produciendo el cierre de la molécula formando 1,4-anhidroeritritol (14AE)^[1]. Además, el ERY puede sufrir dos tipos de hidrogenólisis: una C-O hidrogenólisis hacia butanotrioles (BTOs) o una C-C hidrogenólisis para formar compuestos de menor número de átomos de C en su estructura (glicerol o etilenglicol).



Esquema VI.1: Esquema de reacción durante la hidrogenólisis de ERY.

Existen dos isómeros BTOs según la disposición de los grupos OH en la molécula: 1,2,3-butanotriol (123BTO) y 1,2,4-butanotriol (124BTO) que pueden formarse a partir de ERY mediante la pérdida de un grupo OH terminal o secundario, respectivamente, y la selectividad hacia uno u otro BTO es función de varios factores como: la temperatura de reacción (T), la presión de H₂ (P_{H2}), el soporte, entre otros^[2]. Estos BTOs pueden sufrir la pérdida de otro grupo OH, conduciendo a la formación de los cuatro isómeros butanodiolos (BDOs): 1,2-butanodiol (12BDO), 1,3-butanodiol (13BDO), 1,4-butanodiol (14BDO) y 2,3-butanodiol (23BDO). La selectividad hacia cada uno de estos cuatro BDOs dependerá en primera instancia de los BTOs producidos en la ruta de C-O hidrogenólisis, ya que el 123BTO conduce a la formación de los isómeros 12BDO, 13BDO y 23BDO, mientras que a partir del 124BTO se produce 12BDO, 13BDO y 14BDO (Ver Esq. VI.1). Además, dependerá de la facilidad para perder un OH terminal o uno secundario. La C-O hidrogenólisis de los BDOs forma n-butanol (nBuOH) y 2-butanol (2BuOH). Por último, los butanoles (BuOHs) reaccionan para formar butano, el cual es un compuesto gaseoso (ver Anexo A.1).



Esquema VI.2: Reacciones de 14AE en presencia de H₂.

(\longrightarrow) Simple C-O hidrogenólisis, (\dashrightarrow) Doble C-O hidrogenólisis y (\dashrightarrow) Apertura de anillo.

El 14AE formado por deshidratación del ERY, posee 3 átomos de oxígeno y dos grupos OH en su molécula. La pérdida de estos hidroxilos lleva a la formación del 3-hidroxitetrahydrofurano (3O THF) y el tetrahydrofurano (THF), según pierda uno o dos grupos OH respectivamente. También puede ocurrir una apertura de anillo, formando 123BTO, 12BDO, 13BDO y nBuOH, según ocurra en 14AE, 3O THF y THF respectivamente (*Esq. VI.2*).

Por último, la C-C hidrogenólisis conduce a la formación de compuestos con tres y dos átomos de carbono (C₃+C₂). La ruptura del enlace entre el C₁ y C₂ forma glicerol (GLY) y formaldehído (CH₂O). Ambos compuestos pueden sufrir transformaciones, en el caso del GLY, mediante escisión C-O forma los isómeros 1,2 (12PDO) y 1,3-propanodiol (13PDO), los cuales continúan reaccionando llevando a la formación de los propanoles: 1-propanol (PrOH) y 2-propanol (IPA). Al igual que con los butanoles, los propanoles reaccionan para dar propano, el cual también se encuentra en fase gaseosa (ver *Anexo A.1*). En el caso del formaldehído, puede ser posteriormente transformado en metano (fase gas). Por otra parte, si la ruptura C-C se da entre el C₃ y C₂ del ERY se forman dos moléculas de etilenglicol (EG); el mismo produce finalmente etanol (EtOH) y etano por la pérdida de sus OH.

A modo resumen de lo expuesto en la *Sección II.3.2* de la presente tesis en la *Tabla VI.1* se detallan los trabajos más importantes en la hidrogenólisis de ERY. En estos trabajos se han empleado catalizadores bimetálicos de Ir-Re (sobre SiO₂ y TiO₂)^[3,5] y Rh-Re (sobre ZrO₂ y TiO₂)^[4,6] con temperaturas en el rango de 100°C a 200°C, y presiones de H₂ superiores a 80bar. El uso de estos catalizadores en la hidrogenólisis de ERY mostraron conversión elevada (entre 74% y 80%) y rendimiento a BDOs inferiores al 35%, además de requerir elevados tiempos de reacción (≈24h).

Tabla VI.1: Resumen de los principales antecedentes en hidrogenólisis de ERY.

Catalizador	M ^a (%P/P)	Re/M	T (°C)	P _{H2} (bar)	t (h)	X _{ERY} (%)	η _{BDO} ^b (%)	Ref.
Ir-Re/SiO ₂	4	1,00	100	80	24	74	35	[3]
Rh-Re/ZrO ₂	4	0,50	200	120	-	80	23	[4]
Rh-Re/TiO ₂	4	0,40	200	80	25	80	29	[4]
Ir-Re/TiO ₂	4	0,25	100	80	24	74	24	[5]

^aM: metal hidrogenolítico (Ir o Rh), ^bEl rendimiento informado se refiere a la suma de todos los isómeros 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butanodiol (12BDO, 13BDO, 14BDO y 23BDO).

Estos antecedentes sugieren que se requiere la presencia conjunta de un metal hidrogenolítico como el Ir o el Rh, y un promotor óxido para favorecer la C-O hidrogenólisis de ERY. Por otra parte, se destaca que se necesitan presiones de H₂ moderadas-altas, temperaturas entre 100-200°C y prolongados tiempos de reacción. No obstante, los rendimientos máximos a BDOs obtenidos no fueron muy elevados (<40%), con productividades <30mmol_{Ir} g⁻¹ h⁻¹ empleando catalizadores de Ir.

En este capítulo se ensayarán catalizadores Ir y Re soportados sobre sólidos de diferente naturaleza en la reacción de hidrogenólisis de ERY, estudiando particularmente el efecto que tiene la elección del soporte sobre la actividad y selectividad en dicha reacción. En primer lugar, se seleccionaron seis soportes diferentes: tres del tipo reducibles (TiO₂, ZrO₂ y CeO₂) y tres no reducibles (SiO₂, Al₂O₃ y Carbón Activado), los cuales se caracterizaron previamente (*Capítulo IV*). Se eligió trabajar con un contenido de Ir del 2%P/P y una relación molar Re/Ir = 1 (contenido de Re≈2%P/P). En base a los estudios previos informados en literatura y experiencias preliminares, se seleccionaron las condiciones estándares de reacción que se detallan a continuación:

- ❖ Temperatura de reacción: 200°C
- ❖ Presión de H₂: 25 bar

- ❖ Concentración inicial de ERY: 0,4 M
- ❖ Velocidad de agitación: 660 rpm
- ❖ Masa de catalizador: 0,5 g
- ❖ Agregado de H₂SO₄: 1,5 µL

VI.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS SOPORTADOS

En primera instancia se estudiaron en reacción catalizadores monometálicos de Ir y de Re sobre los seis soportes seleccionados, que se sintetizaron especialmente con el fin de comparar sus características fisicoquímicas y comportamiento catalítico con los correspondientes catalizadores bimetálicos. En todos los casos el contenido de los metales fue aproximadamente del 2%P/P. Los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas informadas en el *Capítulo IV*.

En las siguientes subsecciones se discutirán los resultados catalíticos empleando catalizadores de Ir (*Sección IV.2.1*) y catalizadores de Re (*Sección IV.2.2*). En la *Sección VI.3*, se presentarán los resultados obtenidos empleando los catalizadores bimetálicos Ir-Re/Soporte.

VI.2.1. Resultados de actividad catalítica empleando catalizadores de Ir/Soporte

El Ir ha sido estudiado en numerosas hidrogenaciones tanto en catálisis homogénea como en catálisis heterogénea. Su rol principal es el de disociar fácilmente la molécula de H₂ formando Ir-H que es una especie activa para lograr el ataque hidrogenolítico^[7].

Los seis catalizadores monometálicos de Iridio soportados se ensayaron bajo las condiciones estándares de reacción.

La paleta de colores y símbolos que se emplean en toda la tesis son:

Tabla VI.2: Paleta de colores y símbolos empleados.

Eritritol	ERY	■	Conversión	X_{ERY}	[%]
Treitol	TRE	●	Concentración	C_{TRE}	[M]
Butanotrioles	BTOs	⬠	Concentración	C_{BTOs}	[M]
Butanodioles	BDOs	▲	Concentración	C_{BDOs}	[M]
Butanoles	BuOHs	▶	Concentración	C_{BuOHs}	[M]
Cíclicos	Cíclicos	★	Concentración	$C_{Ciclicos}$	[M]
Carbonos 3 y 2	C_3+C_2	⊗	Concentración	C_{C3C2}	[M]

En la *Fig. VI.2* se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores de Ir como la variación temporal de la conversión de ERY (X_{ERY} [%], en eje ordenado izquierdo) y de las concentraciones de productos líquidos (C_{PL} [M] en eje ordenado derecho).

Todos los catalizadores de Ir permiten alcanzar una conversión de ERY de aprox. el 65% al final de la reacción ($t=8h$), con excepción de Ir/SiO₂ el cual presentó la menor actividad ($X_{ERY}=40\%$ a 8h). Durante las primeras 2h de reacción, la conversión sobre los catalizadores Ir/CA, Ir/TiO₂ e Ir/ZrO₂ fue mayor que para los demás catalizadores, mostrando además que luego de ese tiempo disminuye la velocidad de reacción.

Los productos de isomerización (C_{TRE}) y deshidratación ($C_{Ciclicos}$) fueron los mayoritarios en casi todos los catalizadores, con excepción de Ir/TiO₂ en el cual la concentración de BDOs (C_{BDOs}) fue mayor a los demás compuestos desde las 4h de reacción.

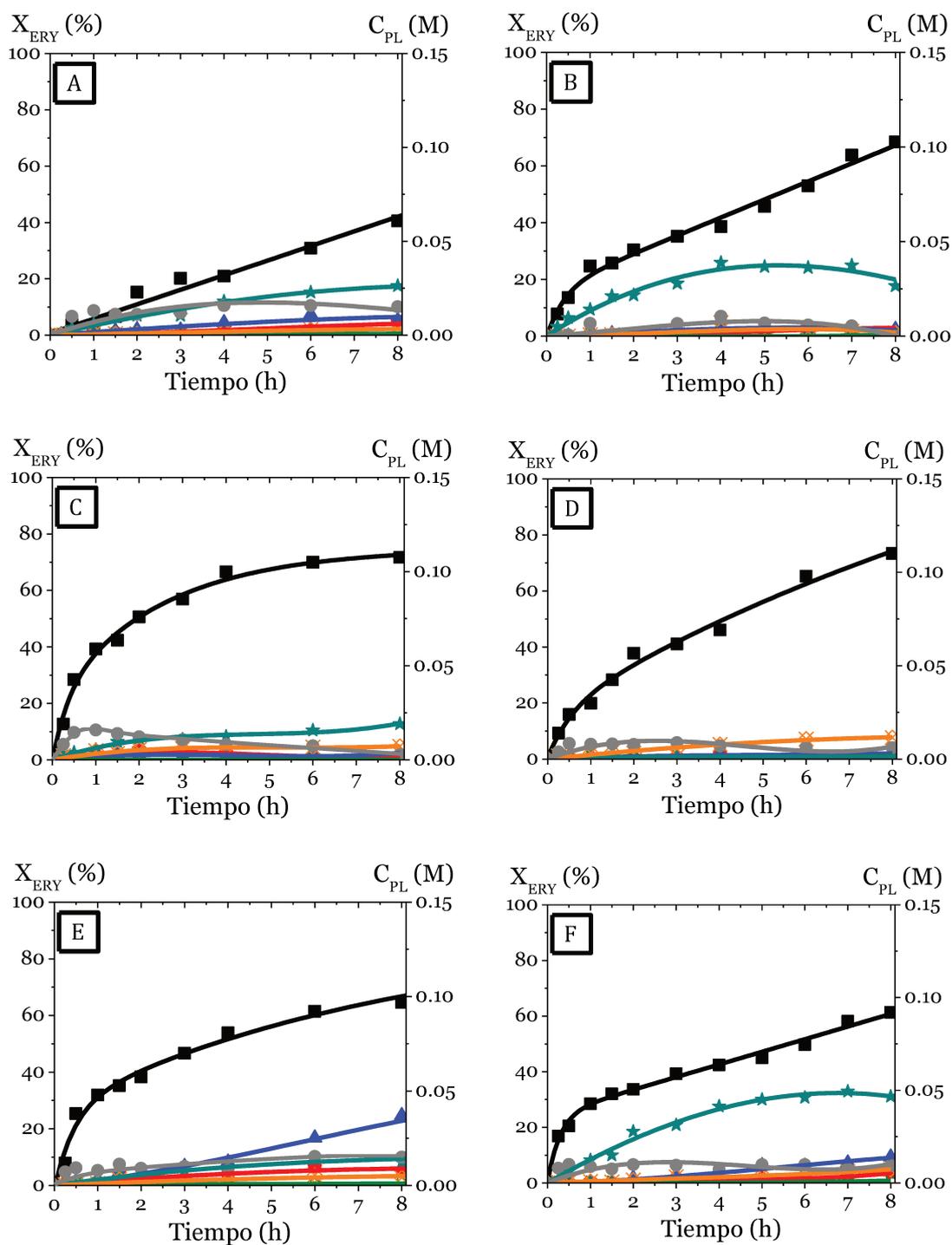


Figura VI.2: Actividad catalítica de catalizadores monometálicos Ir/soporte.

(A) Ir/SiO₂, (B) Ir/Al₂O₃, (C) Ir/CA, (D) Ir/CeO₂, (E) Ir/TiO₂ y (F) Ir/ZrO₂.

(■) ERY, (●) TRE, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (✕) C3+C2, (◆) BTOs, (○) TRE.

[$C_{ERY^0}=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}\approx 2\%P/P$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

El BC observado al final de la reacción (8h) osciló entre 49 y 73% para los seis catalizadores (*Tabla VI.3*).

Tabla VI.3: Balance de carbono y conversión de ERY a 8h de reacción con catalizadores Ir/soporte.

Catalizador	X _{ERY} (%)	BC (%)
Ir/SiO ₂	41	73
Ir/Al ₂ O ₃	64	57
Ir/CA	71	52
Ir/CeO ₂	69	49
Ir/TiO ₂	63	50
Ir/ZrO ₂	61	56

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2%P/P, V_{H₂SO₄}=1,5μL]

Para realizar un análisis más riguroso, se comparan los resultados de actividad catalítica a isoconversión del 40% (X_{ERY}=40%) en la *Fig. VI.3*. En el eje ordenado se encuentra la distribución de productos líquidos (D_{PL} [%]) y balance de carbono (BC [%]). El balance de carbono (BC [%]) se encuentra entre el 65% y 70%, indicando que existe alrededor de un 30% de ERY que permaneció fuertemente adsorbido sobre la superficie o se ha transformado en compuestos gaseosos (ver *Anexo A.1*), y, por lo tanto, no es detectable en la fase líquida analizada mediante HPLC.

La formación de TRE y Cíclicos es importante cuando la conversión de ERY es del 40% en los seis catalizadores. El TRE es el producto principal cuando se emplea Ir/CA, Ir/CeO₂ e Ir/TiO₂, mientras que los Cíclicos lo son en Ir/SiO₂, Ir/Al₂O₃ e Ir/ZrO₂. También se puede destacar la mayor proporción de los productos C₃+C₂ que se obtienen empleando Ir/CeO₂. Finalmente, sobre Ir/TiO₂ se forma la mayor proporción de BTOs y BDOs.

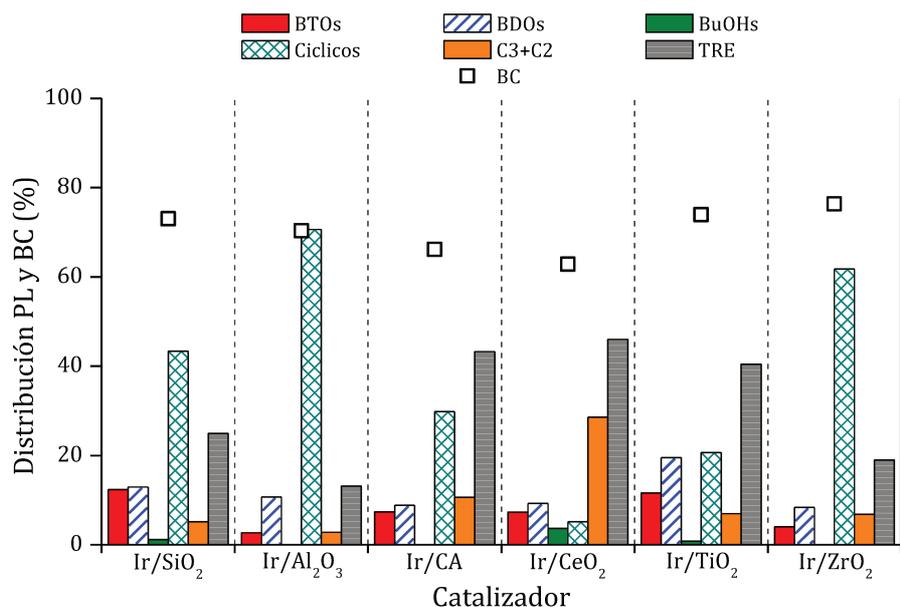
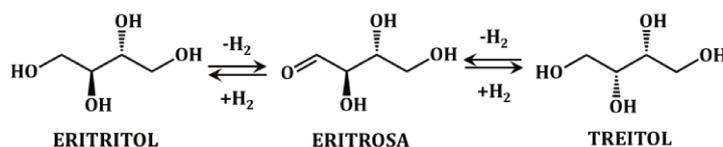


Figura VI.3: Distribución de PL y balance de carbono ($X_{ERY}=40\%$) empleando catalizadores Ir/soporte.

$[C_{ERY^0}=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Ir}=2\%P/P, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$.

Se observa que el Ir es capaz de catalizar la reacción de isomerización de ERY a TRE, la cual ocurriría a través de un mecanismo similar a lo previamente informado para xilitol que incluye una primera etapa de deshidrogenación, luego una isomerización y por último una etapa de hidrogenación^[8].



Esquema VI.3: Isomerización de polioles C4 en presencia de H₂ y metales nobles.

Sin embargo, tal como se observa en la Fig. VI.2, la C_{TRE} presenta un máximo y comienza a disminuir cuando los valores de conversión de ERY son altos, probablemente debido a la reversibilidad de la interconversión $ERY \leftrightarrow TRE$, que cuando la C_{ERY} disminuye, el equilibrio se desplaza hacia ERY, el cual es más reactivo que su isómero TRE^[9].

Por otro lado, previamente se había detectado que la deshidratación de ERY a 14AE podía ocurrir aún en presencia de algunos soportes sin metal depositado (*Sección V.5.2*). En los catalizadores Ir/soporte también se observó la formación de 14AE por deshidratación de ERY. Esta ruta probablemente se ve favorecida por la acción del soporte, como así también por la acidez debida tanto al ácido sulfúrico en solución como a la que puede ser incorporada al soporte durante la preparación del catalizador con la solución H_2IrCl_6 . Algunos autores también han informado que el ácido o la auto-ionización del agua ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) a altas temperaturas pueden catalizar la deshidratación intramolecular de polioles^[1,10].

Las rutas hidrogenolíticas (C-C y C-O) proceden por el agregado del metal al soporte, ya que el Ir es el sitio activo para llevar a cabo estas rupturas. Además, se ve que la naturaleza del soporte afecta la selectividad C-C vs C-O debido a la interacción Ir-soporte. En Ir/CeO₂ se favorecen los productos de rupturas C-C, mientras que en Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ predominan los productos de C-O.

A continuación, en la *Fig. VI.4* se analizan la proporción de cada isómero BDO formado durante la reacción con los seis monometálicos de Ir soportados.

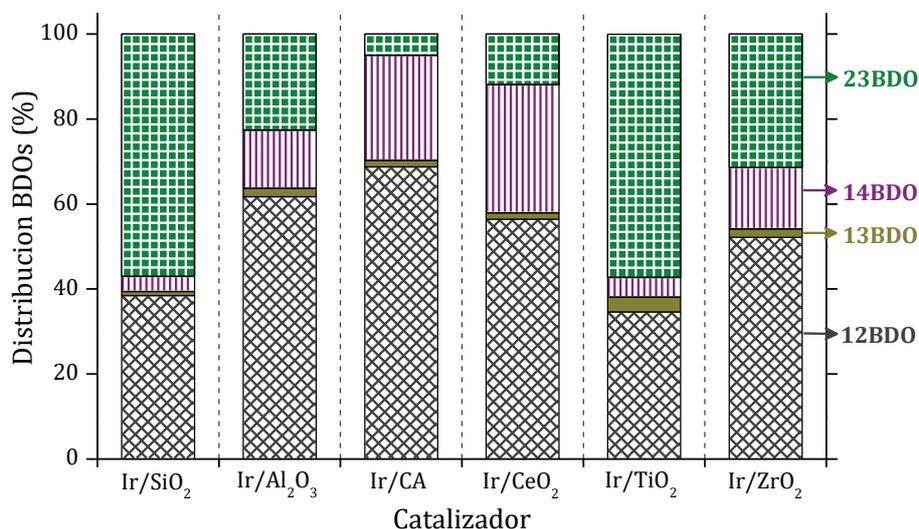


Figura VI.4: Distribución de isómeros BDOs ($X_{ERY}=40\%$) empleando catalizadores Ir/soporte.

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Ir}=2\%P/P, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$

En todos los casos se forman los cuatro isómeros BDOs durante la reacción, siendo el 13BDO el menos favorecido en todos los casos. Además, el 12BDO representa más del 35% en los seis catalizadores, y los isómeros 14BDO y 23BDO varían según el sólido entre el 5 y 50%.

Finalmente, luego de 8 h de reacción se tomaron muestras de la fase gaseosa y se analizaron mediante cromatografía gaseosa (Fig. VI.5 - ver Anexo A.1). Los principales productos fueron los BuOHs, seguidos por metano o propanol según el catalizador. En el caso de los BuOHs y PrOHs estos pueden encontrarse en ambas fases (líquida y gas) bajo las condiciones de reacción (200°C y 25 bar_{H2}).

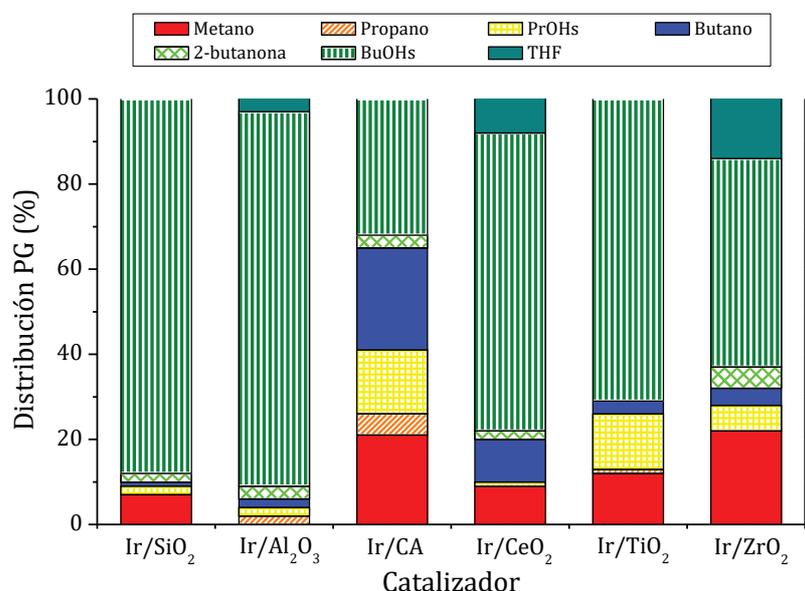


Figura VI.5: Distribución de productos en fase gas (PG) con catalizadores Ir/soporte.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%P/P$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

Se observó la presencia de BuOHs (nBuOH y 2BuOH) en fase gas en todos los catalizadores. Entre los compuestos cíclicos detectados en fase gaseosa se encuentra el THF, que al igual que los BuOHs presenta un bajo punto de ebullición y está presente en ambas fases. Estos resultados sugieren que el bajo BC observado en fase líquida durante la reacción se debe a la transferencia de productos a fase gaseosa.

VI.2.2. Resultados de actividad catalítica empleando catalizadores de Re/Soporte

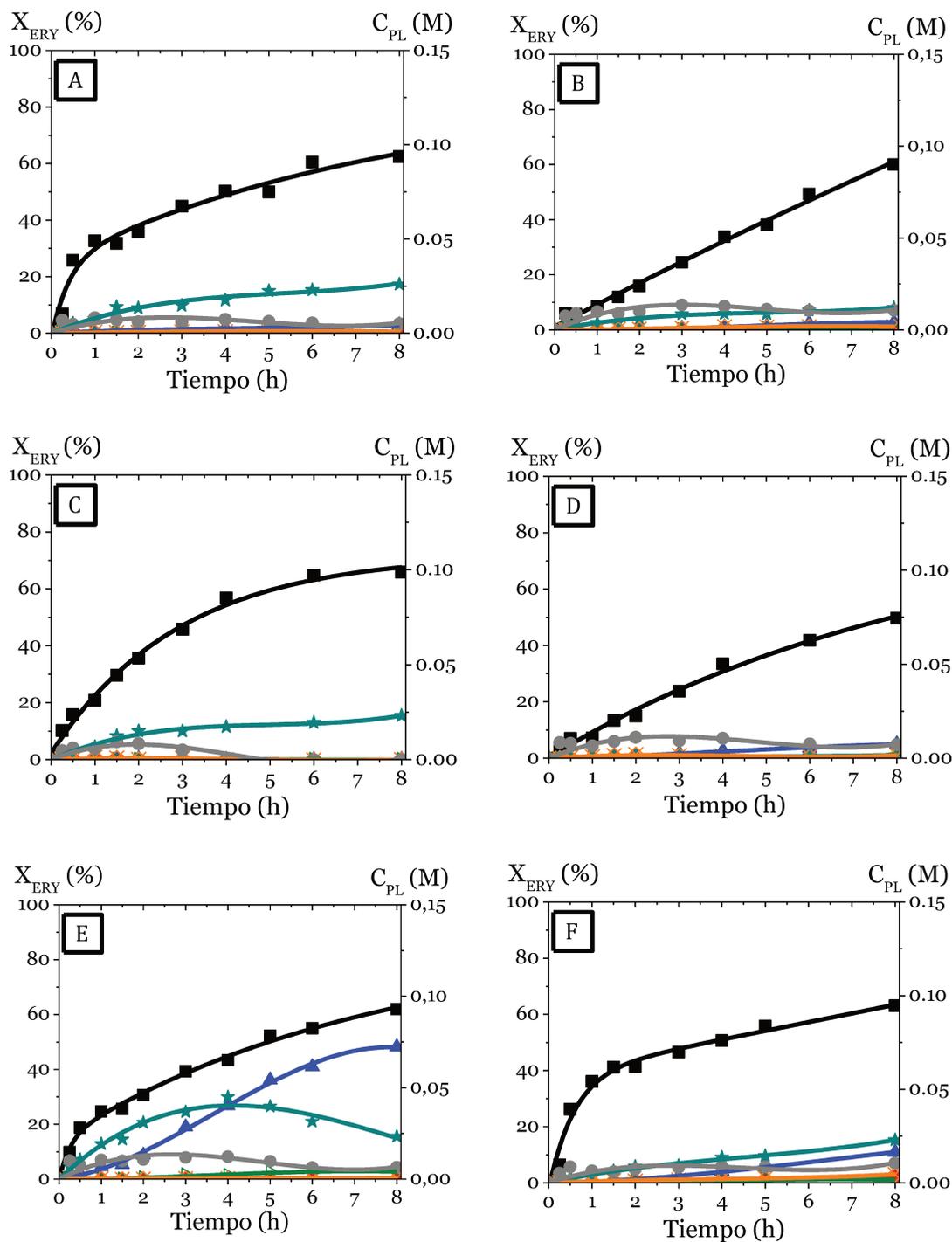


Figura VI.6: Actividad Catalítica de catalizadores monometálicos Re/soporte.

(A) Re/SiO₂, (B) Re/Al₂O₃, (C) Re/CA, (D) Re/CeO₂, (E) Re/TiO₂ y (F) Re/ZrO₂.

(■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Re}=2\%P/P$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Los catalizadores de Re se han empleado en numerosas reacciones, en catálisis homogénea y heterogénea, debido a la importante actividad catalítica que presentan sus especies oxidadas. A diferencia de lo expuesto en los catalizadores de Ir, donde el Ir metálico es el responsable de disociar el H₂ y generar el ataque hidrogenolítico, el Re actúa a través de sus estados oxidados, siendo el oxígeno enlazado al renio el responsable de adsorber la molécula de reactivo^[11-13].

Los seis catalizadores monometálicos de Re fueron tratados en flujo de H₂ previo a la reacción entre 300°C y 400°C según el catalizador (*ver Sección IV.4*), se evaluaron catalíticamente en la reacción de ERY y los resultados se presentan en la *Fig. VI.6*.

Estos catalizadores fueron activos alcanzando aprox. una X_{ERY}≈60% al final de la reacción (t=8h). Es evidente que la $\sum C_{PL}$ es baja a pesar de que la X_{ERY} es alta, resultando en BC con valores por debajo del 70% como se evidencia en la *Tabla VI.4*.

Tabla VI.4: Balance de carbono y conversión de ERY a 8h de reacción empleando catalizadores Re/soporte.

Catalizador	X _{ERY} (%)	BC (%)
Re/SiO ₂	62	50
Re/Al ₂ O ₃	59	60
Re/CA	66	40
Re/CeO ₂	50	55
Re/TiO ₂	60	68
Re/ZrO ₂	63	57

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹,
N=660rpm, C_{Re}=2%P/P, V_{H₂SO₄}=1,5μL]

Este BC bajo sugiere que existe una fuerte adsorción de ERY sobre los óxidos de Re y/o el soporte o que se forman productos gaseosos (ver *Anexo A.1*) similarmente a lo observado en la reacción con catalizadores Ir/soporte.

En casi todos los catalizadores de Re/soporte se observa que los productos mayoritarios son los de isomerización (C_{TRE}) y deshidratación ($C_{Ciclicos}$). Por el contrario, sobre Re/TiO₂ los BDOs son los productos predominantes después de 5h de reacción. Este resultado es muy interesante ya que la formación de BTOs es nula durante las 8h de reacción, y sin embargo la C_{BDOs} es importante, lo cual hace suponer que existe otra ruta de obtención de estos BDOs diferente a la mostrada en el *Esq. VI.1*.

A modo de ampliar el análisis, al igual que en Ir/Soporte, se compara la distribución hacia los diferentes productos y el BC a isoconversión del 40% ($X_{ERY}=40\%$) en la *Fig. VI.7*.

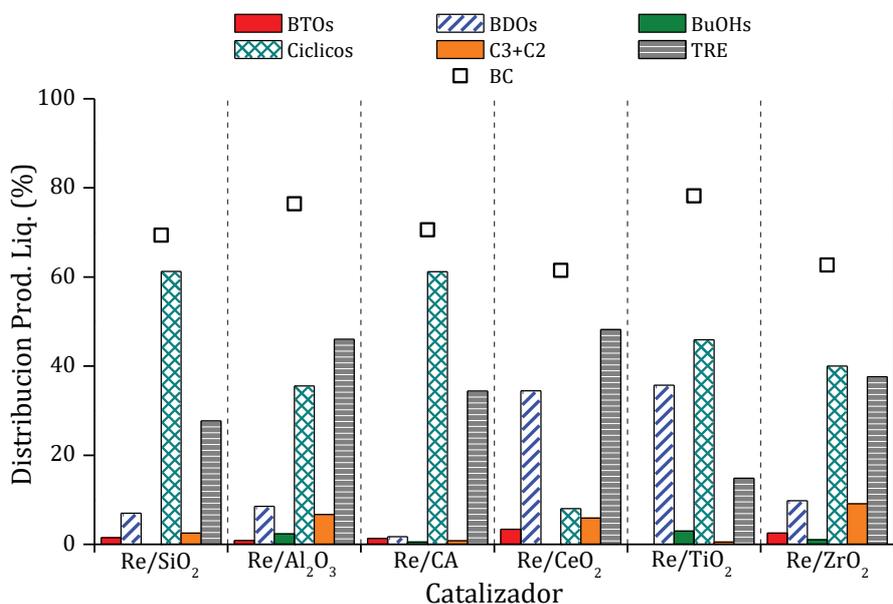


Figura VI.7: Distribución de PL y Balance carbono ($X_{ERY}=40\%$) catalizadores Re/Soporte.

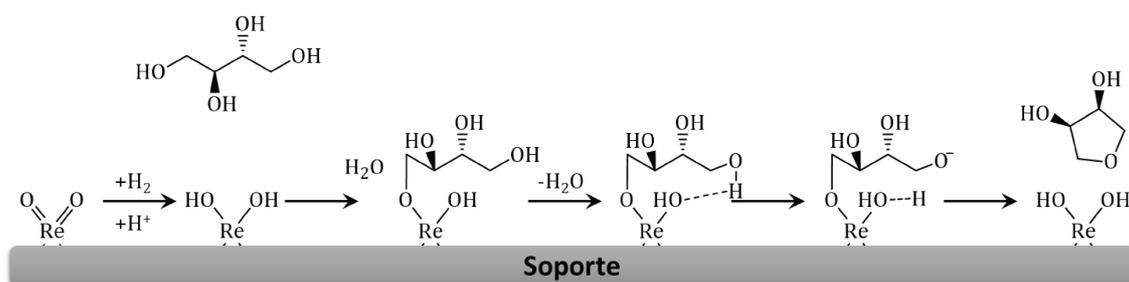
[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Re}=2\%P/P$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Al comparar $X_{ERY}=40\%$, el BC obtenido se encuentra entre el 60% y el 80% para los seis catalizadores. Estos valores son mayores a los obtenidos al final de la reacción (*Tabla VI.3*), por lo tanto, un bajo valor de BC estaría más relacionado con

la formación de productos presentes en fase gas que con una fuerte adsorción del ERY.

La distribución de PL muestra que los productos TRE y Cíclicos son mayoritarios a $X_{ERY}=40\%$ en los catalizadores de Re soportados sobre SiO_2 , Al_2O_3 , CA y ZrO_2 , mientras que en Re/ CeO_2 representan menos del 10%.

Ha sido estudiado que la deshidratación puede llevarse a cabo sobre sitios Re-OH presentes en catalizadores Rh-Re/carbón, donde estos sitios presentan una acidez fuerte del tipo Brønsted similar a zeolitas y HPAs^[14]. La protonación de las especies Re=O para formar los sitios ácidos Re-OH puede ocurrir debido a la presencia de H_2 molecular, H_2SO_4 y/o los H^+ que provienen de la auto-ionización del H_2O . La deshidratación de ERY sobre los sitios ácidos Re-OH se esquematiza en el *Esq. VI.4*.



Esquema VI.4: Deshidratación de ERY catalizada por especies Re-OH.

La isomerización, en cambio, requiere la combinación de deshidrogenaciones e hidrogenaciones, y recientemente se ha informado que Re metálico muestra actividad a la hidrogenación de ácidos carboxílicos^[15]. Es posible que parte del Re se encuentre reducido, resultando en sitios activos a la isomerización de ERY a TRE.

Tal como se mencionó anteriormente, al comparar a 40% de conversión se observa que la proporción de BDOs en fase líquida es mucho mayor a la de BTOs en los seis catalizadores ensayados, por lo tanto, los BDOs no solo se formarían a partir de los BTOs, existiendo contribución de otra ruta. Una posible explicación es que la formación de BDOs ocurra mediante reacciones de deoxodeshidratación

(DODH), ampliamente informadas en literatura para reacciones en fase homogénea o heterogénea empleando catalizadores de óxido de Re. En estas reacciones es necesario que la molécula de reactivo presente dos grupos hidroxilos, grupos carbonilos (aldehído o cetona) o grupos carboxilos adyacentes, ya que la adsorción se da a través de los átomos de oxígeno^[7,16,17]. La reacción de DODH para cualquier diol se da en tres etapas (*Fig. VI.8*):

- i) reducción de especies de Re altamente oxidadas con H₂ u otro agente reductor,
- ii) coordinación del sustrato a través de grupos OH vecinos con la especie activa de Re (etapa rápida), y
- iii) eliminación del alqueno formado por oxidación del centro activo (etapa lenta)^[18].

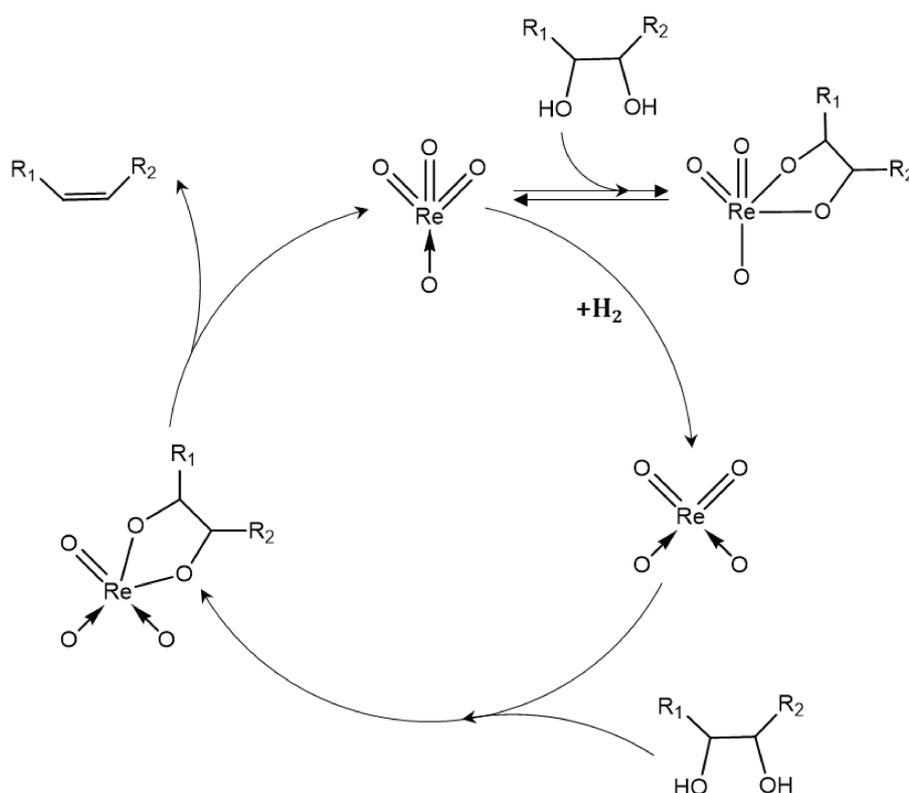


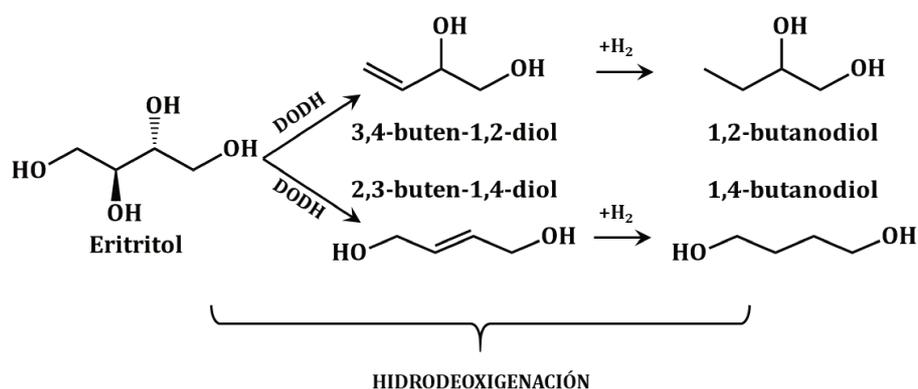
Figura VI.8: Mecanismo de reacción DODH de un diol genérico con catalizadores de Re^[19].

Para llevar a cabo la ruptura de enlace C-O y formación del alqueno correspondiente, es necesario que el Re se oxide. Por lo tanto, si el Re se coordina

con el sustrato en su estado +VII no será activo, debido a que se encuentra en su mayor estado de oxidación posible. Esta molécula adsorbida sobre este renio muy oxidado quedará adsorbida sin reaccionar, mientras que las especies Re^{+IV} y Re^{+V} serían capaces de catalizar esta ruta de reacción.

Se ha informado que catalizadores de Re en atmósferas de H_2 son efectivos en hidroxigenación, es decir, la DODH seguida de una hidrogenación de la insaturación generada^[3,20] (Sección II.2.2).

El ERY presenta cuatro grupos hidroxilos, por tanto, puede adsorberse a través de dos OH sobre sitios de Re parcialmente oxidados. La reacción de DODH de ERY con posterior hidrogenación de la insaturación conduce a la formación de dos isómeros BDOs solamente: 1,2-butanodiol (12BDO) y 1,4-butanodiol (14BDO) (Esq. IV.5).



Esquema VI.5: Hidroxigenación de ERY a BDOs^[21].

El análisis de los isómeros BDOs formados durante la reacción de ERY con catalizadores de Re soportados en presencia de H_2 , se muestra en la Fig. VI.8. Los únicos isómeros BDOs producidos durante la reacción fueron 12BDO y 14BDO; de este modo, la formación de BDOs ocurriría a través de la reacción de DODH de ERY seguida de una hidrogenación de la insaturación generada.

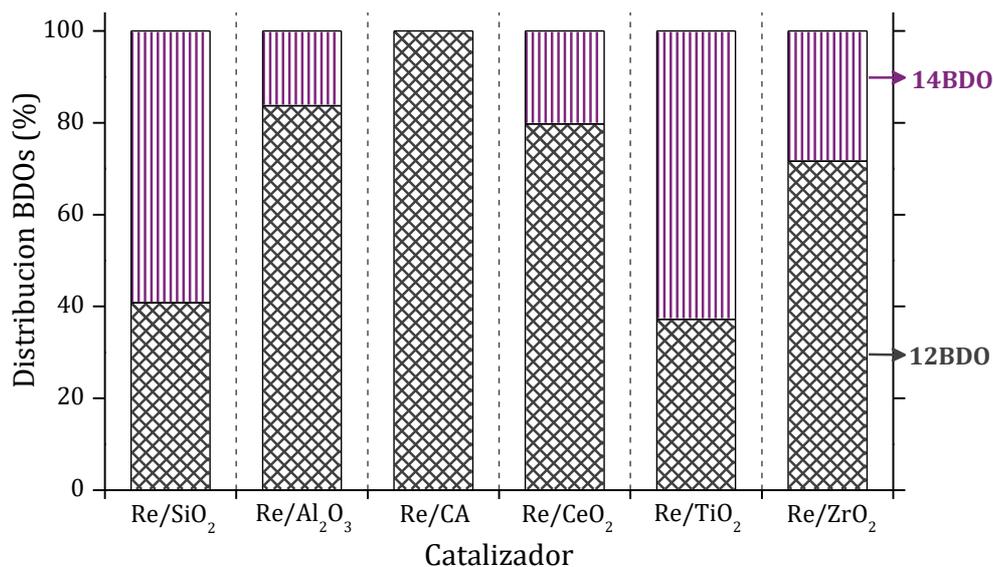


Figura VI.9: Distribución de isómeros BDOs ($X_{ERY}=40\%$) empleando catalizadores *Re*/soporte.

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Re}=2\%P/P, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$

Recordemos que el BC no es alto en estas reacciones y se sugiere la presencia de productos en fase gas como se observa en reacciones con Ir/soporte. En la Fig. VI.10 se detallan los productos obtenidos por análisis de la muestra gaseosa a 8h de reacción:

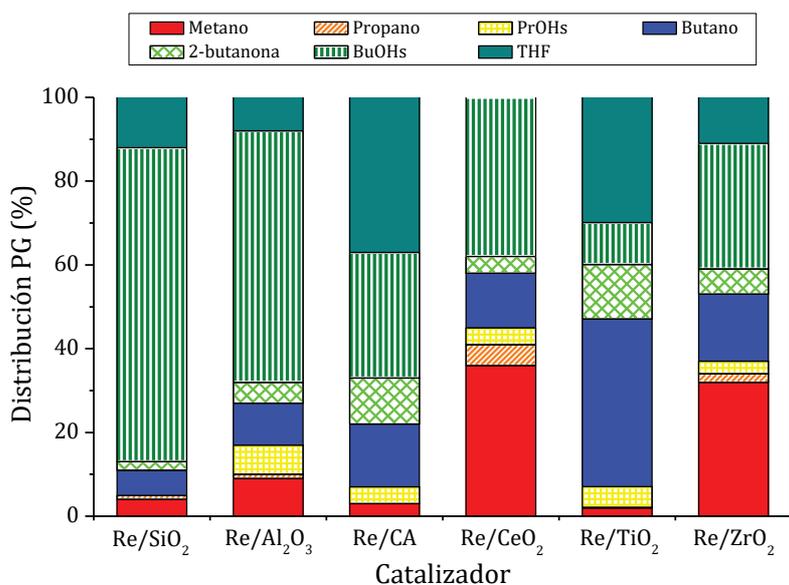


Figura VI.10: Distribución de productos en fase gas (PG) empleando catalizadores *Re*/soporte.

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Re}=2\%P/P, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$

La distribución de productos en fase gas al final de la reacción muestra que los BuOHs son los principales productos para Re/SiO₂ y Re/Al₂O₃, metano en Re/CeO₂ y Re/ZrO₂, THF en Re/CA y butano en el catalizador Re/TiO₂.

La elevada proporción de butano en Re/TiO₂ puede asociarse a que este catalizador mostró ser activo en la reacción de hidrodeoxigenación. Los BDOs se producirían directamente desde ERY por la pérdida de dos grupos OH vecinos, de este modo el 12BDO es el único de estos dos isómeros que puede transformarse en butano mediante hidrodeoxigenación, ya que el 14BDO presenta sus hidroxilos en carbonos no adyacentes, explicando la menor proporción de 12BDO en fase líquida.

La proporción de compuestos cíclicos en fase líquida fue mayor cuando se empleó Re soportado sobre CA, SiO₂, ZrO₂ y TiO₂ (*Fig. VI.6*), lo cual se relaciona con una mayor proporción de THF en fase gas. La reacción de hidrodeoxigenación de 14AE produce THF a través de la eliminación de los dos grupos OH presentes^[22].

VI.3. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ir-Re SOPORTADOS

En la *Sección VI.2* se mostró que los catalizadores de Ir y de Re fueron activos en la transformación de ERY bajo las condiciones de reacción definidas en la *Sección VI.1*. A continuación, se estudia la reacción de hidrogenólisis de ERY empleando catalizadores bimetálicos Ir-Re utilizando los mismos seis soportes de los catalizadores monometálicos. Además, se relacionan las propiedades fisicoquímicas, estudiadas en el *Capítulo IV*, con los resultados experimentales que se obtienen durante la hidrogenólisis de ERY.

VI.3.1. Resultados de actividad catalítica empleando catalizadores Ir-Re/soporte

Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando los seis catalizadores de Ir-Re soportados de manera de promover un efecto sinérgico entre el metal hidrogenolítico (Ir) y un óxido que adsorba el ERY (óxidos de Re).

En la Fig. VI.11 se muestran los resultados de actividad catalítica a 200°C y 25 bar H₂ con catalizadores Ir-Re/Soporte.

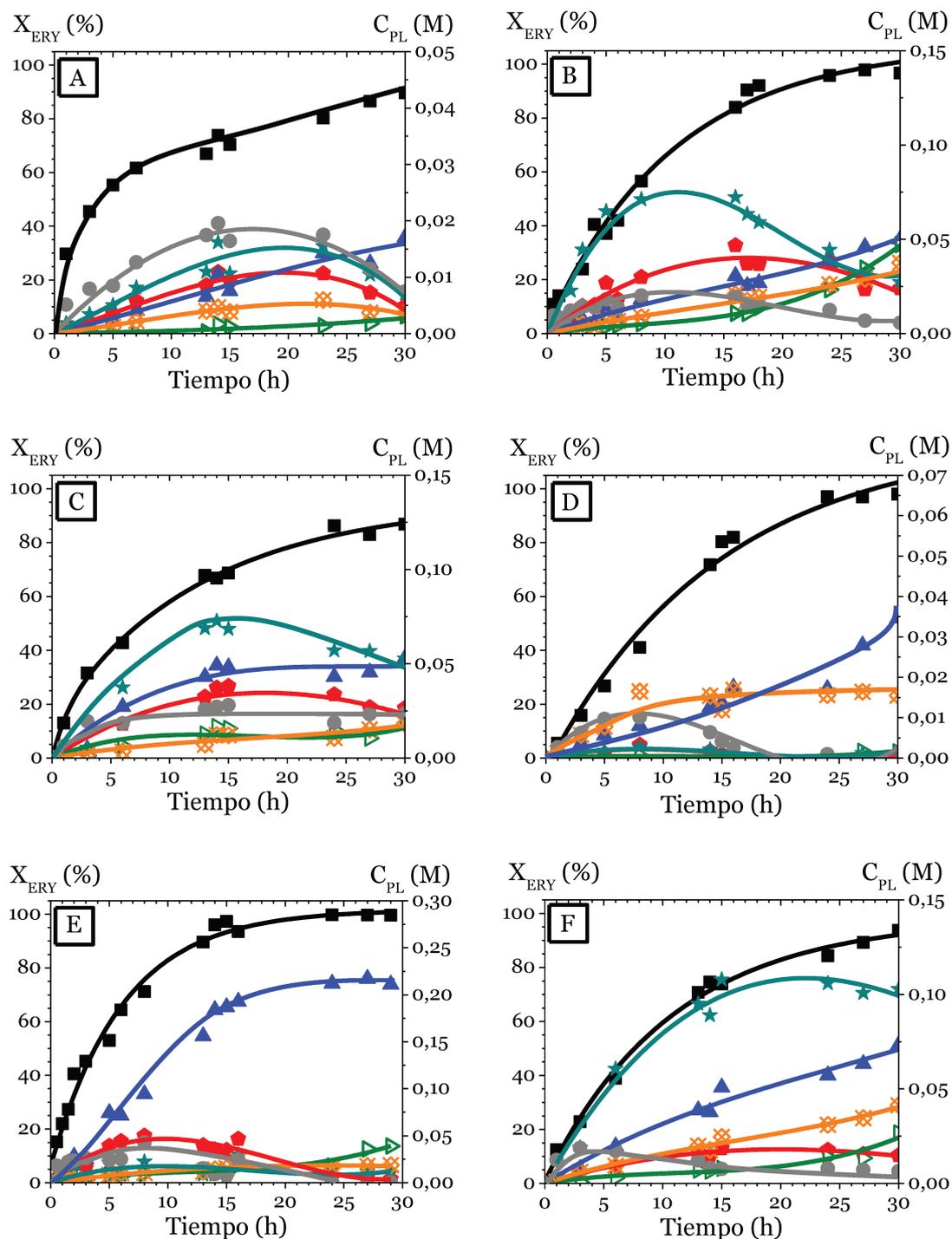


Figura VI.11: Actividad Catalítica de catalizadores bimetálicos de Ir-Re/soporte.

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.

(■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2%P/P, Re/Ir=1, V_{H2SO4}=1,5μL].

La evolución temporal de la conversión de ERY indica que estos seis catalizadores bimetalicos fueron activos alcanzando por lo menos un 90% de conversión a 30h de reacción. El catalizador más activo fue Ir-Re/TiO₂, mostrando conversión completa a 16h.

La distribución de productos en fase líquida varía significativamente al cambiar el soporte. Es importante tener en cuenta que las concentraciones totales de productos líquidos (C_{PL}) en los catalizadores Ir-Re soportados en titania, alúmina, carbón y zirconia fue mayor que en los soportados en sílice y ceria (eje y derecho). A continuación, se hará un análisis en detalle para cada catalizador.

El catalizador Ir-Re/SiO₂ presenta baja acidez y un soporte inerte. Los principales productos observados durante las primeras 20 h de reacción (*Fig. VI.11-A*) fueron TRE, Cíclicos, BTOs y BDOs. A partir de la pendiente positiva a t=0 de la curva de concentración de TRE se deduce que el mismo se formó directamente a partir de ERY y su concentración alcanza un máximo a las 15h. Debido a que el TRE es menos reactivo que el ERY^[4], la disminución de su concentración luego de ese tiempo puede atribuirse a su interconversión a ERY, debido al alto consumo del reactivo en otras reacciones, como ha sido previamente informado en la isomerización de otros polioles en reacciones de hidrogenólisis^[9]. La formación de productos Cíclicos (14AE, 3OTHF y THF) también se favoreció sobre este catalizador a pesar de su baja acidez (22,9 μmol_{NH3} g⁻¹), y la curva de C_{Cíclicos} presenta un máximo a 20h. Los BTOs se formaron como productos primarios por la primera C-O hidrogenólisis de ERY y luego se transformaron en BDOs, como sugiere el máximo en la curva de C_{BTOs} a 20h, mediante una nueva C-O hidrogenólisis. La C_{BDOs} aumenta monótonamente hasta el final de la reacción (30h) y no presenta un máximo, sin embargo, se observó la formación de los BuOHs (productos de triple C-O hidrogenólisis de ERY). Finalmente, algunos productos de la escisión de enlaces C-C (C₂+C₃) como GLY, EG y 13PDO, se formaron en bajas concentraciones.

El catalizador Ir-Re/TiO₂ fue el catalizador más activo alcanzando conversión completa de ERY a 16h de reacción. Los BDOs fueron los productos con mayor concentración en fase líquida durante toda la reacción (*Fig. VI.11-E*). La curva de C_{BTOs} muestra un máximo, al igual que se observa con el catalizador de sílice, pero a

menores tiempos (8h), con un rendimiento de 9,6% (η_{BTOs}). La curva de BDOs muestra un punto de inflexión al mismo tiempo que los BTOs se encuentran en su valor de máxima concentración. A diferencia del catalizador bimetálico de sílice, la formación de BDOs fue claramente predominante, alcanzando una concentración máxima de 0,21 M después de 24 h de reacción que permaneció casi constante hasta 30 h. Esta C_{BDOs} corresponde a un rendimiento del 53% (η_{BDOs}), siendo el valor más alto informado en la bibliografía hasta ahora. Además, se observa una pendiente inicial positiva en la curva C_{BDOs} vs tiempo; de hecho, la C_{BDOs} durante las primeras 5h de reacción fue mayor que la C_{BTOs} , incluso cuando la $X_{ERY} < 20\%$. Esto sugiere una contribución de una ruta directa de formación de BDOs a partir de ERY. Los BDOs pueden formarse a través de diversas rutas:

- ❖ a partir de BTOs por simple escisión de enlace C-O,
- ❖ a partir de ERY por doble escisión de enlaces C-O^[4], y
- ❖ a partir de ERY mediante reacción de hidrodeoxigenación (Re/Soporte).

Más adelante (*Sección VI.3.6*), se realizará un análisis más detallado de los BDOs formados para identificar las rutas que pueden contribuir a una formación de BDOs a partir de ERY.

La concentración de BuOHs aumentó gradualmente hasta alcanzar un máximo de 0,04 M a 30h de reacción. Por último, la formación de TRE, C₃+C₂ y Cíclicos fue baja en este catalizador.

Los principales productos formados en los catalizadores Ir-Re/Al₂O₃, Ir-Re/CA e Ir-Re/ZrO₂ (*Fig. VI.11-B, -C y -F*) fueron los Cíclicos, provenientes de la reacción de deshidratación de ERY. Es bien sabido que los sitios ácidos promueven reacciones de deshidratación y los resultados de TPD de NH₃ muestran que los catalizadores de alúmina y carbón son los que presentan mayor concentración de sitios ácidos (350,8 y 200,2 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{gC}^{-1}$ respectivamente), mientras que Ir-Re/ZrO₂ tiene una acidez moderada (101,0 $\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{gC}^{-1}$). El 14AE, formado por la pérdida de una molécula de agua del ERY, es el producto más abundante entre los Cíclicos para los tres catalizadores. La $C_{\text{Cíclicos}}$ muestra un máximo a 10h (0,08 M),

15h (0,08 M) y 20h (0,11 M) para Ir-Re sobre alúmina, carbón y zirconia respectivamente, indicando su transformación en otros productos como BTOs, BDOs y BuOHs (*Esq. VI.2*), o bien la presencia de un máximo podría indicar que el producto final de esta ruta (THF) no se encuentra en la fase líquida porque se transfiere a la fase gas debido a su bajo punto de ebullición. En efecto, el THF se encontró presente en fase gas en las reacciones realizadas con Ir/Soporte y Re/Soporte. En los tres catalizadores se observó la formación de BTOs y BDOs, y la curva C_{BDOs} presenta valores mayores que la de C_{BTOs} ; mientras el máximo correspondiente a la curva C_{BTOs} vs tiempo se alcanzó aproximadamente a las 15h. Por otra parte, sobre estos catalizadores también se detectaron productos formados por escisión de C-C, TRE y BuOHs, pero en bajas concentraciones.

Finalmente, el catalizador Ir-Re/CeO₂ formó principalmente productos de ruptura de enlaces C-C (C₂+C₃) para tiempos de reacción inferiores a 18h y luego, predominó la formación de BDOs. De manera similar a otros catalizadores, la concentración de la curva de TRE pasó por un máximo y se volvió cero después de 20h.

Para una mejor comparación del comportamiento catalítico de los seis catalizadores bimetálicos se muestran los resultados obtenidos a dos valores de conversión de ERY: $X_{ERY}=40\%$ y 65% .

En la siguiente figura (*Fig. VI.12*) se muestran la distribución de productos líquidos (PL) y el balance de carbono (BC) para $X_{ERY} = 40\%$. El balance de carbono fue cercano al 80% sobre los seis sólidos cuando la X_{ERY} fue del 40%. La ruta de isomerización fue la más importante ($\approx 50\%$) a bajas conversiones de ERY para Ir-Re/SiO₂. En los catalizadores Ir-Re soportados en Al₂O₃ y ZrO₂ la ruta deshidratación fue la más significativa, representando el 58% y 51% de PL respectivamente. Sobre Ir-Re/CA, los productos de deshidratación significaron un 34% del total, aunque también fue importante la ruta de la C-O hidrogenólisis (46%). Sobre Ir-Re/CeO₂, la C-O y C-C hidrogenólisis se favorecen con 37% y 36% del total de los PL. Por último, en Ir-Re/TiO₂ se observa que la proporción de TRE (35%) y BDOs (33%) fue similar, pero la suma de los productos obtenidos mediante la ruta C-O hidrogenólisis (BTOs, BDOs y BuOHs) representó más del 55% de PL.

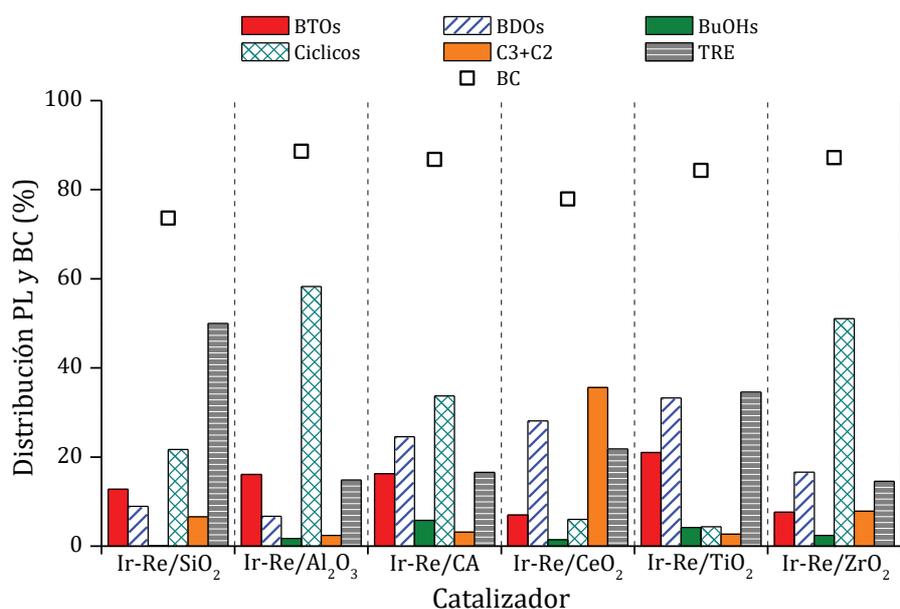


Figura VI.12: Distribución PL y Balance carbono ($X_{ERY}=40\%$) en catalizadores Ir-Re/soporte.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%P/P$, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

En la Fig. VI.13 se detallan la distribución PL y el BC a una conversión de ERY mayor ($X_{ERY}=65\%$). Se puede ver que el balance de carbono fue $<60\%$ en los catalizadores de Ir-Re soportado sobre SiO_2 y CeO_2 , mientras que en los demás estuvo por encima de 70% . En Ir-Re/ SiO_2 la proporción de TRE dentro de los productos líquidos sigue siendo mayoritaria, aunque disminuyó de un 50% ($X_{ERY}=40\%$) a un 39% ($X_{ERY}=65\%$). Los compuestos Cíclicos también representan una proporción importante de PL en este catalizador (23%). Los catalizadores bimetálicos soportados sobre Al_2O_3 y ZrO_2 siguen mostrando a la ruta deshidratación como la más favorecida, a los que se suma el catalizador Ir-Re/CA, donde la proporción a dichos productos aumenta desde 33% a 39% con el aumento de la conversión de ERY. Sobre Ir-Re/ CeO_2 se observa una mayor proporción de C_3+C_2 (40%) que se puede relacionar con el menor balance de carbono obtenido, ya que estos compuestos presentan puntos de ebullición bajos. Sobre titania, los productos formados mediante rupturas C-O superaron el 70% de los productos líquidos, mientras que los formados por isomerización disminuyeron hasta un 15% .

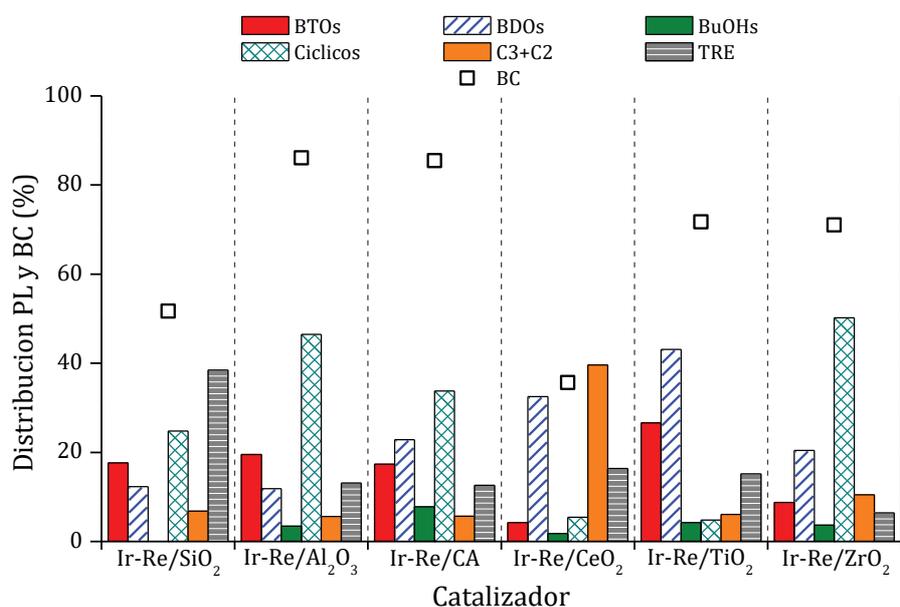


Figura VI.13: Distribución PL y Balance de carbono ($X_{ERY}=65\%$) empleando catalizadores Ir-Re/soporte.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%P/P$, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Tal como se mostró en la Fig. VI.11, al final de la reacción ($t=30h$) todos los catalizadores alcanzaron por lo menos un 85% de conversión de ERY. En la Tabla VI.5 se encuentran detallados la conversión de ERY, el balance de carbono y la concentración de cada producto en fase líquida, obtenidos a ese tiempo:

Luego de 30 h de reacción se observó que la concentración hacia los productos deseados (C_{BDOs}) fue máxima para Ir-Re/TiO₂ y mínima para Ir-Re/SiO₂:

$$Ir-Re/TiO_2 \gg Ir-Re/ZrO_2 > Ir-Re/Al_2O_3 \approx Ir-Re/CA > Ir-Re/CeO_2 > Ir-Re/SiO_2$$

Se puede concluir que el catalizador Ir-Re/TiO₂ produce una marcada diferencia respecto a los demás sólidos, obteniéndose una concentración máxima de BDOs de 211mM, la cual es tres veces el superior a la obtenida con Ir-Re/ZrO₂ (71mM) que es el segundo catalizador más selectivo a BDOs. El rendimiento a BDOs obtenido con Ir-Re/TiO₂ es el más alto informado hasta el momento: $\eta_{BDOs}=53\%$.

Tabla VI.5: Conversión ERY, concentración productos y balance de carbono a 30h de reacción empleando catalizadores Ir-Re/soporte.

Catalizador	X _{ERY} (%)	BC (%)	C _{BTos} (mM)	C _{BDOs} (mM)	C _{BuOHs} (mM)	C _{Cíclicos} (mM)	C _{C3+C2} (mM)	C _{TRE} (mM)
Ir-Re/SiO ₂	90	21	5	17	3	7	4	8
Ir-Re/Al ₂ O ₃	97	80	24	50	57	27	38	6
Ir-Re/CA	87	62	26	53	19	53	18	24
Ir-Re/CeO ₂	98	20	0	35	2	1	17	1
Ir-Re/TiO ₂	100	71	4	211	39	10	19	0
Ir-Re/ZrO ₂	94	73	5	71	31	100	37	8

X_{ERY}: Conversión ERY, BC: Balance Carbono, C_i: Concentración de "i" en fase líquida.
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2%P/P, Re/Ir=1, V_{H2SO4}=1,5μL]

Por otro lado, el BC luego de 30 h de reacción informado en la *Tabla VI.4* varió entre 60-80%, excepto para Ir-Re/CeO₂ e Ir-Re/SiO₂ cuyos balances, si bien fueron superiores al 80% durante las primeras 6h, luego disminuyeron rápidamente hasta ≈20% a las 30h. Valores similares para el balance de carbono se informaron previamente en la literatura para una presión de H₂ de 30 bar con Ir-Re/SiO₂ a tiempos de residencia elevados^[2]. Los bajos valores del balance de carbono, calculado a partir de las concentraciones de productos en la fase líquida, pueden deberse a la formación de productos que se transfieran a la fase gas. En efecto, la formación de productos gaseosos no puede ignorarse especialmente cuando la conversión de ERY es alta como se ha mostrado previamente al emplear catalizadores monometálicos de Ir y de Re.

La fase gaseosa luego de 30 h de reacción fue analizada para tres catalizadores que se seleccionaron porque presentan diferencias en sus propiedades fisicoquímicas y muestran diferencias significativas en los resultados catalíticos: Ir-Re/Al₂O₃, Ir-Re/CeO₂ e Ir-Re/TiO₂. La distribución de productos en fase gas se informa en la *Fig. VI.14*. La formación de metano y BuOH fue aproximadamente 30-

40% y 20-30%, respectivamente, del total de productos gaseosos mientras que THF se formó en baja concentración. Como era de esperar, se detectó un 20% de butano (producto de C-O hidrogenólisis) formado a partir del BuOH en TiO_2 y Al_2O_3 , pero en proporción minoritaria en CeO_2 ; los productos de la escisión de C-C como el propanol sólo fueron significativos en Ir-Re/ CeO_2 .

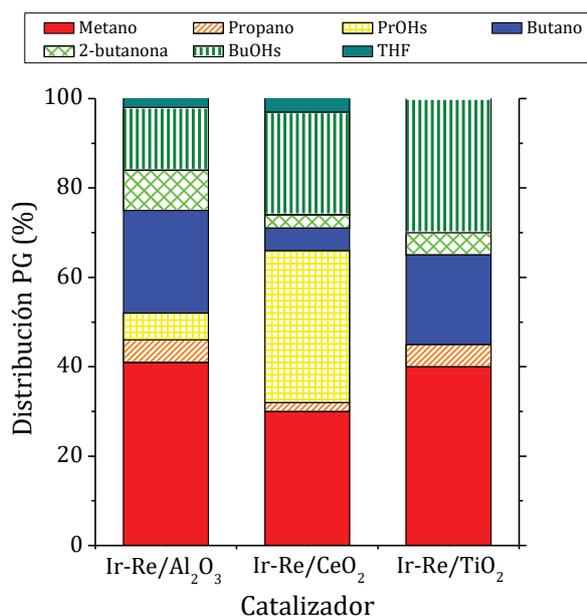


Figura VI.14: Distribución de productos en fase gas (PG) con catalizadores Ir-Re/soporte a 30 h de reacción.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%P/P$, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

A pesar de la formación de algunos productos gaseosos, la fuerte adsorción del reactivo (ERY) o de los productos en la superficie del catalizador no debe descartarse como una posible causa de BC bajos. La fuerza de esta interacción depende de la naturaleza y las propiedades de la superficie de los catalizadores, ya que podrían interactuar con el soporte o los óxidos de Re.

VI.3.2. Velocidad inicial de formación de productos

Se han evaluado los resultados de actividad catalítica empleando los seis sólidos, analizando las variaciones temporales de los productos y la distribución a

determinadas conversiones de reactivo (ERY). A modo de realizar una comparación más completa del desempeño catalítico de las distintas funciones presentes en los catalizadores estudiados, en esta sección se determinan las velocidades iniciales obtenidas hacia cada ruta.

La velocidad de reacción inicial de cada ruta (r_i^0) expresada en $\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ se calculó según:

$$r_i^0 = \frac{1}{C_{cat}} \frac{dC_i}{dt} = [\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}] \quad \text{Ec. VI.1}$$

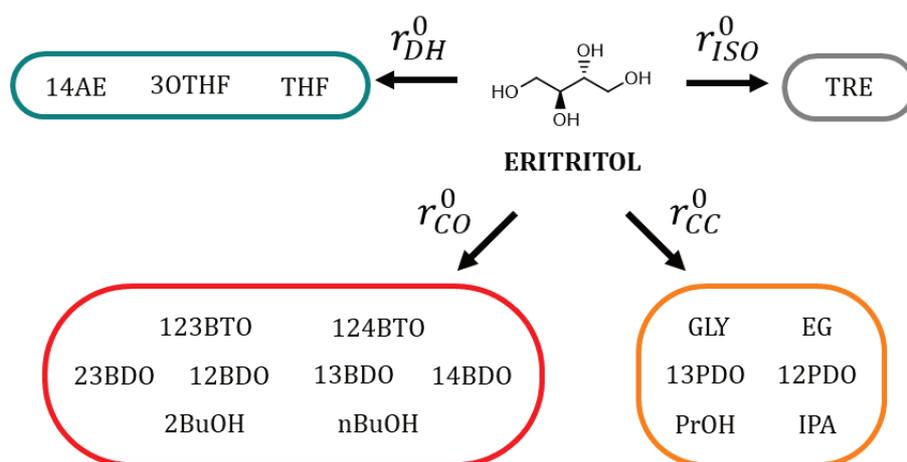
Donde:

C_{cat} : Concentración de catalizador (g L^{-1}).

C_i : Concentración total de productos de ruta i (mol L^{-1}).

t : Tiempo de reacción (min).

Se puede calcular la r_i^0 para cada una de las rutas agrupando los productos, como se muestra en el *Esq. VI.6*, y a partir de la derivada de la curva de concentración (C_i) vs tiempo (t) para $t=0$.



Esquema VI.6: Esquema de reacción de la hidrogenólisis de ERY agrupando productos por rutas.

La velocidad inicial de reacción de ERY se calcula como la suma de las cuatro rutas de productos formados:

$$r_{ERY}^0 = \sum_{i=1}^4 r_i^0 = r_{CO}^0 + r_{CC}^0 + r_{DH}^0 + r_{ISO}^0 \quad \text{Ec. VI.2}$$

donde cada subíndice se refiere a cada ruta: CO es C-O hidrogenólisis, CC es C-C hidrogenólisis, DH es deshidratación e ISO es isomerización. En la *Tabla VI.6* se muestran los valores de velocidad inicial obtenidos para cada catalizador.

Las velocidades iniciales de conversión de ERY oscilaron entre 10,7 y 70,4 $\mu\text{mol}_{ERY} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, siendo Ir-Re/TiO₂ el catalizador sobre el cual se logró la mayor velocidad inicial y los sólidos Ir-Re/SiO₂ y Ir-Re/CeO₂ fueron los menos activos; los restantes tres catalizadores mostraron un valor de r_{ERY}^0 cercanos a 40 $\mu\text{mol}_{ERY} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. En el caso de Ir-Re/TiO₂ el mayor aporte se debe a las rutas de isomerización y C-O hidrogenólisis.

Tabla VI.6: Velocidades de reacción inicial con catalizadores Ir-Re/soporte.

Catalizador	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
Ir-Re/SiO ₂	10,7	2,3	2,0	0,6	5,8
Ir-Re/Al ₂ O ₃	45,1	10,7	21,4	1,4	11,7
Ir-Re/CA	34,5	13,0	9,9	1,0	10,5
Ir-Re/CeO ₂	11,9	3,3	0,8	3,3	4,6
Ir-Re/TiO ₂	70,4	33,1	6,6	1,9	28,8
Ir-Re/ZrO ₂	40,2	9,1	11,0	2,1	18,1

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^\circ C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Ir}=2\%P/P, Re/Ir=1, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$

Las velocidades iniciales hacia la ruta que conduce a la formación de los productos buscados en esta tesis, la de ruptura C-O, muestran que Ir-Re/TiO₂ fue el catalizador más activo hacia estos productos, con la mayor velocidad de formación inicial (33,1 μmol_{CO} g⁻¹ min⁻¹), seguido de Ir-Re/Al₂O₃, Ir-Re/CA y Ir-Re/ZrO₂, donde la velocidad se aproxima a 10 μmol_{CO} g⁻¹ min⁻¹. Los catalizadores bimetálicos soportados sobre de SiO₂ y CeO₂, presentan $r_{CO}^0 < 4 \mu\text{mol}_{CO} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

La mayor velocidad de reacción inicial hacia los productos cíclicos (ruta de deshidratación) se obtuvo con el catalizador Ir-Re/Al₂O₃ (21,4 μmol_{DH} g⁻¹ min⁻¹) y la menor con Ir-Re/CeO₂ (0,8 μmol_{DH} g⁻¹ min⁻¹). Los catalizadores de Ir-Re/TiO₂ y Ir-Re/SiO₂ también presentaron velocidades bajas, y los catalizadores de Ir-Re/CA y Ir-Re/ZrO₂ valores intermedios.

Sobre todos los catalizadores se obtuvieron velocidades iniciales bajas a la ruta de C-C hidrogenólisis. Es importante destacar que la mayor velocidad hacia esta ruta se obtuvo con el catalizador Ir-Re/CeO₂, siendo sobre este catalizador la ruta principal (la mayor velocidad inicial), por lo tanto, la que más contribuye a la velocidad de reacción de ERY (28%).

Finalmente, las velocidades de isomerización se encuentran entre 4,6 y 28,8 μmol_{ISO} g⁻¹ min⁻¹. El catalizador con mayor velocidad inicial hacia esta ruta es el Ir-Re/TiO₂, aunque es inferior a la r_{CO}^0 registrada con este catalizador. Sobre Ir-Re soportado en ZrO₂, se obtuvo la segunda velocidad más alta a la isomerización, y esta ruta fue la principal a bajos tiempos de reacción ($r_{ISO}^0 = 18,1 \mu\text{mol}_{ISO} \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

El análisis se ampliará haciendo foco en las rutas hidrogenolíticas, empleando el parámetro denominado “*turnover frequency*” (TOF), que es una medida de la velocidad expresada por moles superficiales de metal, que en este caso es Ir (mol_{Ir,s}) y el cual cumple el papel de metal hidrogenolítico. De esta manera se puede realizar una comparación más rigurosa entre las velocidades obtenidas sobre cada catalizador.

$$Ir|_s = \frac{C_{Ir} \cdot D_{CO}}{PA_{Ir}} \quad \text{Ec. VI.3}$$

Donde:

$Ir|_s$: moles de Ir superficial por gramo de catalizador (mol_{Ir,s} g⁻¹).

C_{Ir} : Contenido de Ir en el catalizador ($\text{g}_{Ir} \text{g}^{-1}$).

D_{CO} : Dispersión de Ir medida mediante quimisorción de CO ($\text{mol}_{Ir,S} \text{mol}_{Ir,B}^{-1}$).

PA_{Ir} : Peso atómico de Ir ($\text{mol}_{Ir} \text{g}_{Ir}^{-1}$).

Los valores del TOF, con unidades de $\text{mmol}_i \text{mol}_{Ir,S}^{-1} \text{min}^{-1}$, de las rutas hidrogenolíticas catalizadas por Ir se muestran en la *Tabla VI.7*, donde $\text{TOF}|_{CO}$ y $\text{TOF}|_{CC}$ se refieren a la velocidad hacia la ruta de C-O hidrogenólisis y C-C hidrogenólisis, respectivamente.

Tabla VI.7: Turnover frequency a las rutas C-O y C-C hidrogenólisis de ERY empleando catalizadores Ir-Re/Soporte.

Catalizador	$\text{TOF} _{CO}^a$ ($\text{mmol}_{CO} \text{mol}_{Ir,S}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$\text{TOF} _{CC}^b$ ($\text{mmol}_{CC} \text{mol}_{Ir,S}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$\frac{\text{TOF} _{CO}}{\text{TOF} _{CC}}$
Ir-Re/SiO ₂	226,5	58,0	3,9
Ir-Re/Al ₂ O ₃	432,2	20,0	21,6
Ir-Re/CA	190,8	16,0	11,9
Ir-Re/CeO ₂	39,4	43,0	0,9
Ir-Re/TiO ₂	499,1	29,5	16,9
Ir-Re/ZrO ₂	573,2	133,7	4,3

^a CO: C-O Hidrogenólisis, ^b CC: C-C Hidrogenólisis

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu\text{L}$]

La ruta que implica escisiones C-O resultó claramente promovida en Ir-Re soportado en ZrO₂, TiO₂ y Al₂O₃ con valores de $\text{TOF}|_{CO}=573,2$, $499,1$ y $432,2$ $\text{mmol}_{CO} \text{mol}_{Ir,S}^{-1} \text{min}^{-1}$ respectivamente. Ir-Re/ZrO₂ muestra el TOF más alto para las reacciones que implican rupturas de enlaces entre carbonos ($133,7$ $\text{mmol}_{CC} \text{mol}_{Ir,S}^{-1} \text{min}^{-1}$). Las relaciones entre el TOF calculado para ambos tipos de hidrogenólisis ($\text{TOF}|_{CO} / \text{TOF}|_{CC}$) también se informan en la *Tabla VI.7*; esta relación es especialmente alta para Ir-Re/TiO₂ e Ir-Re/Al₂O₃ ($16,9$ y $21,6$

respectivamente) mientras que fue inferior a 1 en Ir-Re/CeO₂ indicando que las rupturas de C-C ocurren preferencialmente sobre este catalizador.

VI.3.3. Comparación entre catalizadores monometálicos y bimetálicos

En esta sección, con el objetivo de analizar el efecto del promotor oxófilo (Re) sobre el metal noble, se compararán los resultados obtenidos con catalizadores monometálicos de Ir y de Re junto a los obtenidos con los catalizadores bimetálicos Ir-Re. Los catalizadores son comparados a igual tiempo de reacción (8h) bajo las mismas condiciones, y los rendimientos obtenidos se informan en la Fig. VI.15.

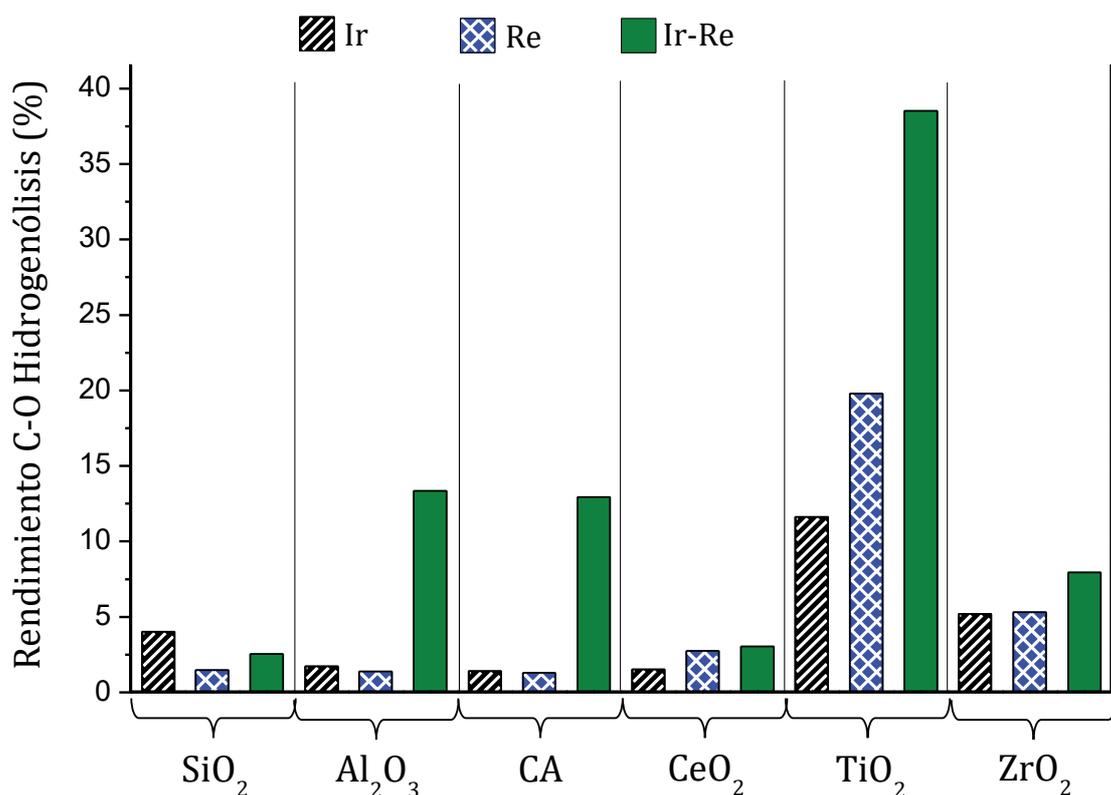


Figura VI.15: Rendimiento a C-O hidrogenólisis para $t=8h$ con catalizadores de Ir y Re monometálicos y bimetálicos soportados.

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{Cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$

Cuando se emplean soportes reducibles (CeO₂, TiO₂ y ZrO₂), el rendimiento a esta ruta sigue el siguiente orden: Ir < Re < Ir-Re, es decir, que el agregado de Re al

catalizador de Ir favorece la C-O hidrogenólisis^[23-25]. Además, los catalizadores monometálicos de Re formaron más productos de la ruta C-O (principalmente BDOs) que los de Ir/Soporte, lo cual fue previamente atribuido a la reacción de hidrodeoxigenación que favorece la formación de productos desoxigenados (*Sección VI.2.2*).

Por el contrario, cuando se emplean soportes no reducibles como Al₂O₃ y CA, el rendimiento sigue el orden: Re < Ir < Ir-Re. Al igual que con los soportes reducibles, la sinergia entre Ir y Re favorece más las rupturas C-O que en el caso donde el Ir está solo. Sin embargo, los catalizadores monometálicos de Re son menos activos que los de Ir cuando el soporte es no reducible. También, se obtuvo un mayor rendimiento a BDO con el catalizador Ir/SiO₂ que con Ir-Re/SiO₂, y esto se puede atribuir al elevado cubrimiento de los sitios de Ir con átomos de Re en el catalizador bimetalico tal como se informó en la *Sección IV.6.3*. que hace que los átomos de Ir sean menos accesibles, dificultando el ataque hidrogenolítico.

Se puede concluir que el Re en contacto íntimo con el Ir, son necesarios para promover la reacción de C-O hidrogenólisis como se observa al comparar los seis catalizadores monometálicos de Ir con los bimetalicos de Ir-Re^[20].

VI.3.4. Relación de la actividad con las propiedades fisicoquímicas

Las diferencias en los resultados catalíticos de los catalizadores bimetalicos Ir-Re soportados sobre sólidos con características bien diferenciadas se puede explicar teniendo en cuenta los modelos de superficie propuestos en el *Capítulo IV*, y que se resumen a continuación.

El catalizador Ir-Re/Al₂O₃ mostró una elevada superficie específica y una gran densidad de sitios ácidos que están mayormente expuestos, lo que promueve la ruta de deshidratación de ERY^[26]. Además, los óxidos de Re podrían aumentar la acidez del soporte como se informó anteriormente para Re soportado en Al₂O₃ (*Sección IV.2*). El óxido de renio se depositaría preferentemente en los sitios débiles de Lewis y esta deposición los convierte en sitios de Lewis más fuertes^[27]. También, se ha informado que los óxidos de Re (Re=O) son protonados generando acidez fuerte de Brønsted (sitios Re-OH) por la presencia de H₂, ácidos y medio

acuoso^[14,28]. Por lo tanto, la formación de 14AE podría tener lugar en sitios ácidos que pueden ser tanto del soporte como del Re. Ir-Re/ZrO₂ también promovió selectivamente la reacción de deshidratación como se menciona en secciones anteriores. Sin embargo, Ir-Re/ZrO₂ y Ir-Re/TiO₂ presentan concentraciones similares de sitios ácidos, con diferencias en el área superficial y la dispersión de Ir, y esto sugiere que los sitios ácidos de ZrO₂ o especies Re ácidas serían más accesibles que en TiO₂, favoreciendo las reacciones de deshidratación. En la *Fig. VI.16* se grafican las velocidades de reacción inicial a deshidratación vs. la concentración de sitios ácidos. Efectivamente se observa que los catalizadores más ácidos favorecieron las reacciones de deshidratación mientras que sobre los sólidos menos ácidos tales como Ir-Re/SiO₂ o Ir-Re/CeO₂, la formación de estos compuestos fue mucho menor.

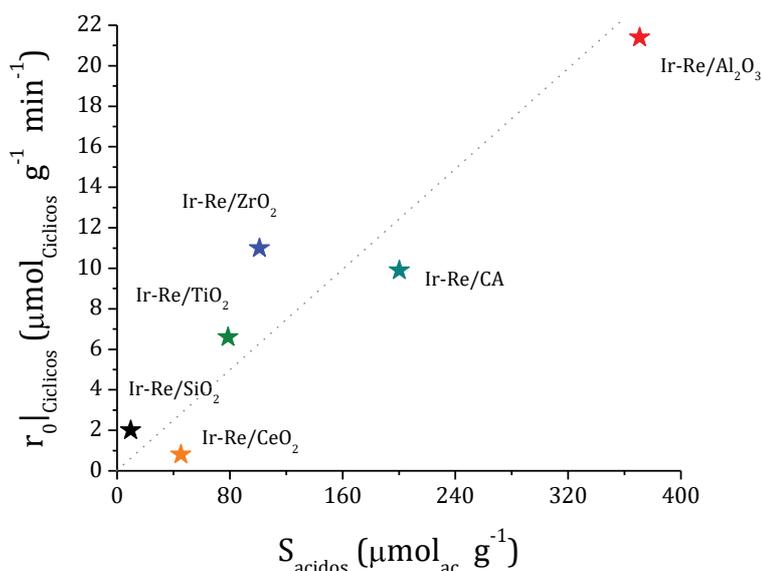


Figura VI.16: Velocidad inicial a productos cíclicos vs concentración sitios ácidos en catalizadores Ir-Re/soporte.

$[C_{\text{ERY}}^0=0,4M, T=200^\circ\text{C}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1,5\mu\text{L}]$

Por otra parte, se observó una mayor formación de productos C₃+C₂ en Ir-Re/ZrO₂ cuando se compara con Ir-Re/TiO₂, lo cual podría deberse al tamaño de partícula mayor para Ir-Re/ZrO₂ que favorecería la reacción de C-C hidrogenólisis

que es sensible a la estructura^[29,30]. Aunque el Ir⁰ es necesario para activar el H₂ implicado en la C-O hidrogenólisis, las partículas metálicas de gran tamaño no serían apropiadas para producir selectivamente BDOs ya que se favorecería la ruptura indeseable de enlaces C-C.

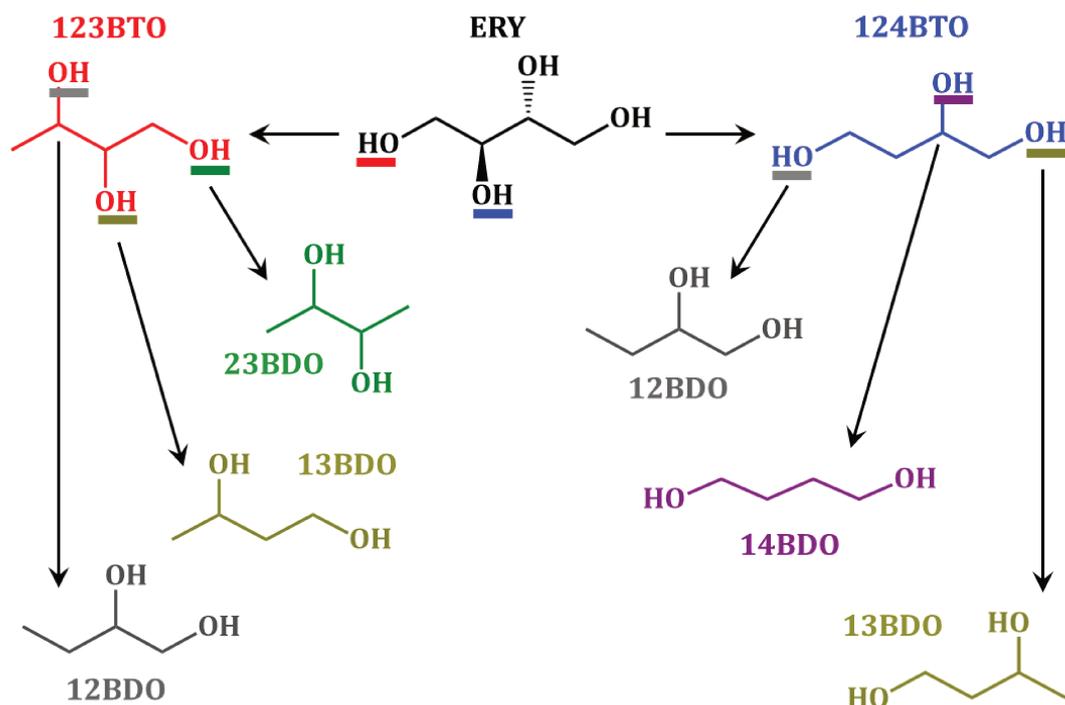
Las bajas concentraciones de productos líquidos obtenidas en Ir-Re/SiO₂ e Ir-Re/CeO₂ también podrían explicarse considerando la fuerte adsorción de ERY o de productos de reacción en “clústeres” de óxidos de Re o sobre el soporte, principalmente en CeO₂, y la formación de productos gaseosos por hidrogenólisis, resultando en un balance de carbono deficiente para tiempos de reacción elevados.

Finalmente, el catalizador más activo y selectivo hacia la formación de BDOs fue Ir-Re/TiO₂ ($\eta_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}=53\%$ a 24h) y este comportamiento particular se atribuiría a la moderada acidez y área superficial de TiO₂, además de un estrecho contacto entre Ir⁰ y Re parcialmente oxidado, principalmente presente como Re^{+IV}. Estos resultados permiten concluir que la formación de BDO requiere la presencia de Ir⁰, pero también es necesario que el Re se encuentre parcialmente oxidado en contacto íntimo con los “clusters” de Ir. Re metálico o especies Re más oxidadas no condujeron selectivamente a la ruta deseada, como es el caso de CeO₂, SiO₂, CA y Al₂O₃.

VI.3.5. Análisis de la ruta C-O hidrogenólisis

En esta sección se estudiará en profundidad la ruta C-O hidrogenólisis haciendo foco en la formación de los diferentes isómeros de BTOs y BDOs

En el *Esq. VI.1* se muestra que la pérdida de un grupo OH a partir de ERY, genera 123BTO y 124BTO dependiendo si es terminal o secundario, respectivamente. Luego, estos BTOs pueden reaccionar y generar los distintos isómeros BDOs mediante una segunda C-O hidrogenólisis. En el siguiente esquema se muestra en detalle la ruta de formación de cada isómero BDO desde ERY con los BTOs como intermediarios (*Esq. VI.7*):



Esquema VI.7: Ruta de formación de BTOs y BDOs a partir de la C-O Hidrogenólisis de ERY.

Ruta con 123BTO como intermediario:

1. La pérdida de un OH terminal de ERY lleva a la formación de 123BTO que presenta un OH terminal, mientras que dos son secundarios.
2. La pérdida del restante OH terminal permite obtener 23BDO.
3. La pérdida del OH secundario enlazado al segundo C da lugar a la formación del 13BDO.
4. Si se pierde el OH secundario pero enlazado al tercer C se genera 12BDO.

Ruta con 124BTO como intermediario:

1. La pérdida de un OH secundario de ERY lleva a la formación de 124BTO, que presenta dos OH terminales y uno secundario.
2. La pérdida del OH terminal enlazado al primer C forma 13BDO.
3. La pérdida del OH secundario produce 14BDO.

4. Si pierde el otro OH terminal enlazado al cuarto C genera 12BDO.

A modo resumen, el 23BDO solo proviene del 123BTO, mientras que el 14BDO solo se forma con 124BTO como intermediario. Los otros dos isómeros (12BDO y 13BDO) pueden generarse a partir de ambos BTOs.

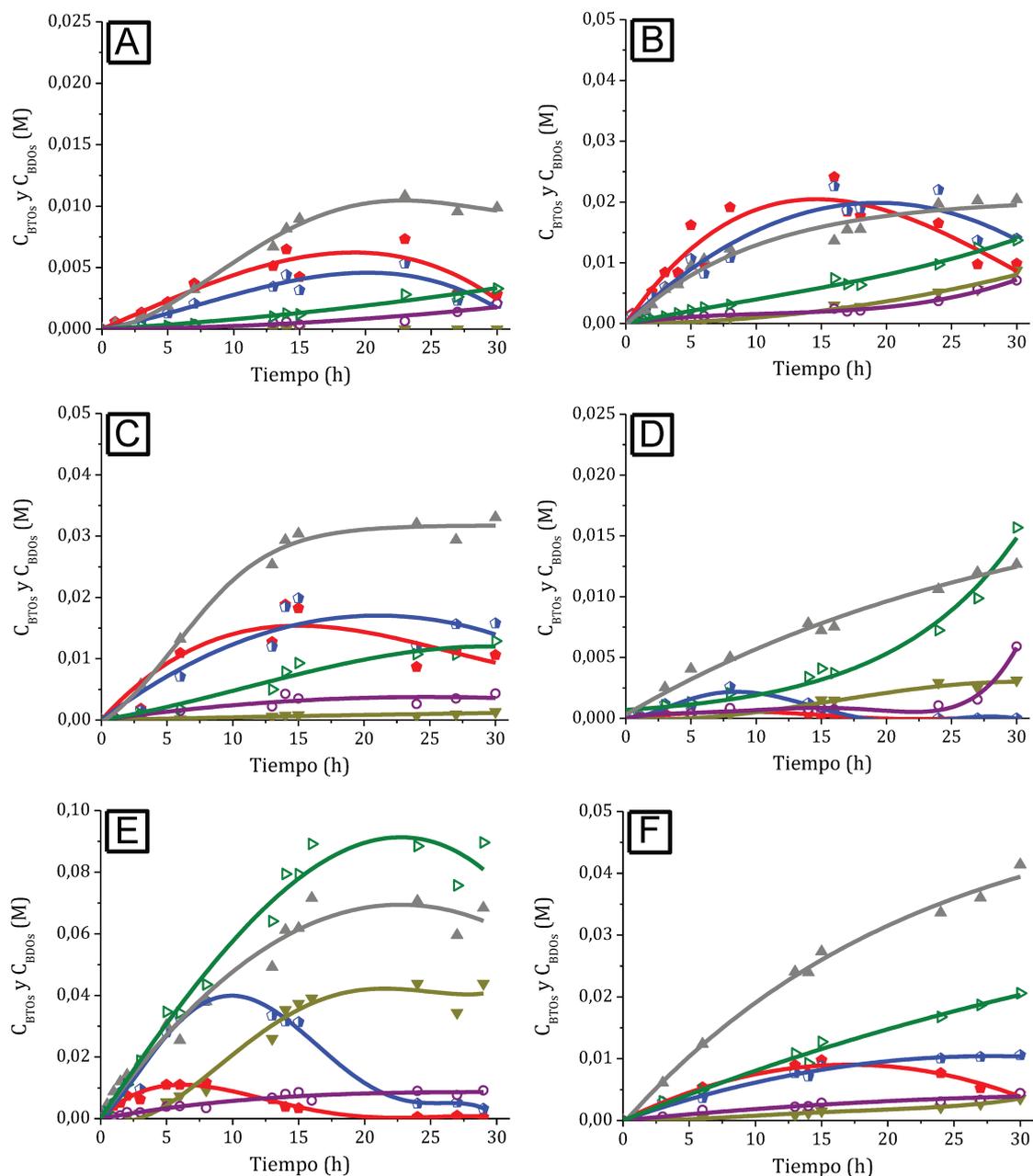


Figura VI.17: Evolución temporal de las concentraciones de isómeros BTOs y BDOs con catalizadores Ir-Re/Soporte.

(A) Ir-Re/SiO₂, (B) Ir-Re/Al₂O₃, (C) Ir-Re/CA, (D) Ir-Re/CeO₂, (E) Ir-Re/TiO₂ y (F) Ir-Re/ZrO₂.
 (●) 123BTO, (■) 124BTO, (▲) 12BDO, (▼) 13BDO, (○) 14BDO y (▴) 23BDO.
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, V_{H₂SO₄}=1,5μL].

La evolución temporal de las concentraciones de isómeros BTOs y BDOs se muestra en la *Fig. VI.17*. Las curvas de concentración de 123BTO y 124BTO fueron similares para cualquier tiempo de reacción empleando catalizadores Ir-Re soportados en SiO₂, Al₂O₃, CA y ZrO₂ mientras que la formación de 124BTO fue significativamente mayor que la de 123BTO sobre TiO₂ y CeO₂. Sin embargo, la velocidad de formación inicial de ambos isómeros BTOs es casi idéntica ($r_{123BTO}^0/r_{124BTO}^0 \approx 1$, *Tabla VI.8*) para Ir-Re/TiO₂, lo que sugiere que no hay eliminación preferencial entre grupos OH primarios o secundarios de ERY, al igual que se informó previamente utilizando Rh-Re/TiO₂^[2].

Además, en la *Tabla VI.8* se informa el tiempo y el rendimiento máximo obtenido a BTOs con los seis catalizadores bimetálicos soportados. Los catalizadores Ir-Re sobre CeO₂ y TiO₂ alcanzan el máximo rendimiento a bajos tiempos de reacción (8h), mientras que Ir-Re/SiO₂ lo hace a elevados tiempos (23h). Por el contrario, los catalizadores con una mayor cantidad de sitios ácidos (Ir-Re sobre Al₂O₃, CA y ZrO₂) obtienen rendimientos máximos en tiempos intermedios en 15h aprox.

Tabla VI.8: Rendimiento máximo y relación de velocidad inicial a BTOs obtenido con catalizadores Ir-Re/Soporte.

Catalizador	Tiempo (h)	η Máx BTOs (%)	$r_{123BTO}^0/r_{124BTO}^0$
Ir-Re/SiO ₂	23	3,2	1,22
Ir-Re/Al ₂ O ₃	16	11,7	1,24
Ir-Re/CA	15	9,3	1,14
Ir-Re/CeO ₂	8	1,0	0,34
Ir-Re/TiO ₂	8	11,2	0,90
Ir-Re/ZrO ₂	15	4,6	1,31

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

En los resultados discutidos en la *Sección VI.3.1 (Fig. VI.11)* se puede ver que la curva de concentración de BTOs presenta un máximo que indica su posterior conversión a BDOs. En las curvas de concentraciones de isómeros BTOs y BDOs (*Fig. VI.17*), el tiempo para alcanzar el máximo es siempre menor para la curva 123BTO que para 124BTO, lo que probablemente indicaría una mayor reactividad de 123BTO explicando también las menores concentraciones durante la reacción a pesar de tener una velocidad inicial de formación similar al 124BTO. Sin embargo, otros autores realizaron experimentos utilizando ambos trioles como reactivos con catalizadores Rh-Re soportados en TiO₂ a 200°C y 80 bar_{H₂}^[2] e Ir-Re sobre SiO₂ a 120°C y 120 bar_{H₂}^[3] e indicaron que la hidrogenólisis de 124BTO era más rápida que la reacción de 123BTO bajo las mismas condiciones. Esto se atribuyó a la capacidad de 124BTO para formar éteres cíclicos como 3OTHF y THF, mientras que 123BTO no se puede deshidratar para formar estos compuestos^[2].

En cuanto a los isómeros BDOs se puede apreciar que el 12BDO se formó predominantemente, seguido de 23BDO excepto sobre Ir-Re/TiO₂ sobre el cual la formación de 23BDO fue mayoritaria. Al mismo tiempo las concentraciones de 13BDO y 14BDO siempre fueron bajas, con excepción de Ir-Re/TiO₂ que mostró una formación significativa de 13BDO. La formación preferencial de los isómeros 12BDO y 23BDO también fue informada empleando catalizadores de Ru modificados con azufre a 240°C y 40 bar H₂^[31] y usando Rh-Re/TiO₂ a 200°C y 80 bar H₂^[2]. Sin embargo, *Gu et al.*^[5] han informado la formación selectiva de 14BDO empleando catalizadores Ir-Re (aprox. 4%P/P) soportados sobre sílice o TiO₂-rutilo a 100°C y en el rango 80-120bar_{H₂}, y en menor medida de 13BDO. Otros autores sugieren que esta discrepancia en la distribución del isómeros podría estar relacionada con las diferentes temperaturas de reacción^[2].

Además de las diferencias en la distribución de isómeros, se puede observar que las concentraciones a bajos tiempos de reacción muestran variaciones al cambiar el soporte empleado. Esto indicaría que las velocidades iniciales de formación de BTOs y BDOs son afectadas por la composición del catalizador. La *Tabla VI.9* resume las velocidades iniciales de formación (r^0) de BTOs y BDOs durante la reacción de hidrogenólisis de ERY con catalizadores bimetálicos Ir-Re soportados.

Tabla VI.9: Velocidad de reacción inicial a BTOs y BDOs con catalizadores Ir-Re/Soporte.

Catalizador	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	
	BTOs	BDOs
Ir-Re/SiO ₂	2,0	0,3
Ir-Re/Al ₂ O ₃	10,1	0,6
Ir-Re/CA	12,2	0,9
Ir-Re/CeO ₂	1,0	2,1
Ir-Re/TiO ₂	15,4	16,2
Ir-Re/ZrO ₂	3,7	5,2

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu\text{L}$]

Las velocidades iniciales de formación de BTOs oscilaron entre 1,0 y 15,4 $\mu\text{mol}_{\text{BTOs}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$. La menor velocidad se obtuvo sobre Ir-Re/CeO₂, catalizador que fue selectivo a las rupturas de enlaces C-C ($r_{CC}^0 = 3,3 \mu\text{mol}_{CC} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) y la mayor sobre Ir-Re/TiO₂.

Además, se observan diferencias en las velocidades iniciales de formación de BDOs, que se encuentran en el rango 0,3 a 16,2 $\mu\text{mol}_{\text{BDOs}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$. Los soportes del tipo no reducibles (SiO₂, Al₂O₃ y CA) mostraron velocidades iniciales a BDOs prácticamente despreciables; ésto indicaría que los BDOs se forman a partir de ERY con BTOs como intermediarios. En el caso de los soportes reducibles (CeO₂, TiO₂ y ZrO₂), se observó que la r_{BDOs}^0 no fue nula y fue incluso mayor a la r_{BTOs}^0 lo que sugiere que parte de los BDOs se producen directamente desde ERY, o que la transformación de BTOs \rightarrow BDOs es muy rápida.

Similares conclusiones se obtienen en el análisis de la evolución temporal de las concentraciones de BTOs y BDOs de la Fig. VI.17. La velocidad inicial de formación de 12BDO es prácticamente nula para Ir-Re sobre SiO₂, Al₂O₃ y CA, y, por lo tanto, se formaría a partir de los BTOs: 123BTO o 124BTO. Por el contrario, 12BDO se formó rápidamente desde el comienzo de la reacción en Ir-Re soportado en CeO₂, TiO₂ y ZrO₂, lo que sugiere alguna contribución de una ruta directa de

ERY. Además, alguna contribución a la formación de 12BDO a partir de 14AE según el *Esq. VI.2* no puede descartarse en catalizadores que formaron significativamente este producto de deshidratación a partir de ERY.

La formación de 23BDO también fue significativa sobre todos los sólidos; sin embargo, su velocidad inicial fue nula para todos los catalizadores excepto para Ir-Re/TiO₂. Dado que se ha afirmado que la reactividad del grupo OH terminal en la posición 1 del 123BTO es mayor que la del grupo OH secundario^[2], el 23BDO sería el producto principal a partir de 123BTO. En el caso de Ir-Re soportado en TiO₂, considerando que: no se puede formar 23BDO a partir de 124BTO, que la concentración de 123BTO es baja durante la reacción y que la pendiente de la curva de C_{23BDO} vs tiempo es distinta de cero, se debe considerar una ruta directa desde ERY (doble C-O hidrogenólisis) aunque no se descarta la rápida conversión del isómero 123BTO.

La formación de 13BDO solo es apreciable en Ir-Re/TiO₂, donde la curva de C_{13BDO} muestra una pendiente inicial nula, con un punto de inflexión cuando la curva de C_{124BTO} alcanza la concentración máxima. Esto indicaría que el 13BDO se forma principalmente por la eliminación de un grupo OH primario de 124BTO.

Finalmente, el 14BDO es el isómero menos abundante para cualquier catalizador, probablemente porque su formación implica la eliminación menos favorecida, que es un grupo OH secundario en 124BTO.

Las vías de formación de 13BDO y 14BDO propuestas aquí son consistentes con los resultados catalíticos en Rh-Re/TiO₂ a 200°C^[2] pero difieren de los resultados anteriores sobre Ir-Re/SiO₂^[3] e Ir-Re/TiO₂ (fase rutilo)^[5] a 100°C, ya que temperaturas bajas de reacción favorecerían la formación preferencial de 13BDO y 14BDO a partir de 123BTO y 124BTO respectivamente.

A continuación, se muestran los rendimientos máximos a BDOs obtenidos y la distribución de isómeros en la reacción de ERY en presencia de H₂ con catalizadores bimetálicos Ir-Re soportados (*Tabla VI.10*).

Tabla VI.10: Rendimiento máximo a BDOs y distribución de isómeros con catalizadores Ir-Re

Catalizador	Tiempo (h)	η Máx BDOs (%)	Distribución BDOs en Máximo (%)			
			$\eta_{12\text{BDO}}$	$\eta_{13\text{BDO}}$	$\eta_{14\text{BDO}}$	$\eta_{23\text{BDO}}$
Ir-Re/SiO ₂	30	3,8	2,47	0,03	0,5	0,8
Ir-Re/Al ₂ O ₃	30	12,5	5,1	2,2	1,8	3,4
Ir-Re/CA	30	12,9	8,3	0,35	1,05	3,2
Ir-Re/CeO ₂	30	8,7	3,2	0,1	1,5	3,9
Ir-Re/TiO ₂	24	53,0	17,7	11,0	2,2	22,1
Ir-Re/ZrO ₂	30	17,5	10,3	0,9	1,1	5,2

$$[C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}, T=200^\circ\text{C}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{Cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1,5\mu\text{L}]$$

Es interesante mencionar que 23BDO y 12BDO fueron los principales isómeros formados en los seis catalizadores probados en esta tesis, de acuerdo con los resultados de los catalizadores basados en Rh a la misma temperatura de reacción^[4]. De hecho, después de 24 h de reacción a 200°C sobre Ir-Re/TiO₂, el rendimiento de cada isómero BDOs individual fue 23BDO: 22,1%, 12BDO: 17,7%, 13BDO: 11,0% y 14BDO: 2,2%, mientras que en los catalizadores Rh-Re los rendimientos máximos informados fueron 12,3% de 12BDO, 14,1% de 23BDO, 2,6% de 14BDO y 0% de 13BDO^[4]. Por el contrario, *Gu et al.*^[5], informaron que a 100°C y 80bar_{H2} con Ir_(4%)-Re_(1%)/TiO₂ el BDOs principal obtenido fue 14BDO, alcanzando después de 24h de reacción un rendimiento máximo del 23% (rendimiento total de BDOs del 25%). Además, la productividad máxima informada para Ir_(4%)-Re_(1%)/TiO₂ en las condiciones mencionadas fue de 25,5 mmol_{BDOs} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹ a 4 h de reacción (productividad 14BDO: 20 mmol_{14BDO} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹)^[5], mientras que la productividad máxima obtenida en esta tesis fue 60 mmol_{BDOs} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹ a 5h de reacción (24,6 mmol_{12BDO} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹, 28,2 mmol_{23BDO} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹, 4,2 mmol_{13BDO} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹ y 3 mmol_{14BDO} g_{Ir}⁻¹ h⁻¹).

VI.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Se estudió la hidrogenólisis de una solución acuosa de eritritol en catalizadores monometálicos de Ir, de Re y en bimetálicos Ir-Re soportados en seis sólidos de distintas naturalezas. Las propiedades fisicoquímicas, redox y ácidas de los soportes influyeron notablemente en la dispersión del metal, la reducibilidad de las especies y los tamaños de partícula y, en consecuencia, el rendimiento catalítico también se vio afectado. La acidez del soporte cataliza reacciones de deshidratación, y por lo tanto, se logró una alta concentración de productos Cíclicos en Ir-Re soportado en Al_2O_3 , CA y ZrO_2 .

Ir-Re/ TiO_2 promovió selectivamente la C-O hidrogenólisis frente a las demás rutas competitivas que incluyen escisiones C-C, deshidrataciones e isomerizaciones. Se alcanzó un rendimiento máximo a BDOs del 53% a 24h de reacción y una productividad de $60\text{mmol}_{\text{Ir}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ a 5h. Estos resultados son superiores a los obtenidos en literatura de 35% rendimiento a 24h (Ir-Re/ SiO_2 con 4%P/P Ir) y $25,5\text{mmol}_{\text{Ir}} \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de productividad a 4h (Ir-Re/ TiO_2 -rutilo con 4%wt Ir).

Los resultados de caracterización mostrados en el *Capítulo IV*, como quimisorción de CO, XPS y TPR permitieron explicar los resultados catalíticos al determinar que el pequeño tamaño de partícula, la accesibilidad a los átomos metálicos de Ir y el contacto íntimo entre las especies de Ir y Re, con Re principalmente como $\text{Re}^{+\text{IV}}$, sobre Ir-Re/ TiO_2 promovieron selectivamente la ruta C-O hidrogenólisis. Así, el papel del soporte redox, especialmente cuando se utiliza TiO_2 , sería prevenir una sobre-reducción de especies Re por la interacción entre Re y la superficie de TiO_2 favoreciendo así la adsorción de ERY sobre especies Re en contacto estrecho con Ir metálico.

El isómero 12BDO fue el predominante sobre todos los catalizadores, excepto en Ir-Re/ TiO_2 que favoreció la formación 23BDO. Los resultados catalíticos utilizando Ir-Re/ TiO_2 sugieren que el 23BDO puede formarse mediante una rápida C-O hidrogenólisis del 123BTO, cuya formación está altamente favorecida en este catalizador o directamente de ERY por doble C-O hidrogenólisis simultánea. En cambio, el 12BDO puede producirse a través de una ruptura de enlace C-O de ambos BTOs, directamente del ERY mediante doble C-O hidrogenólisis, y en menor

medida por hidrogenólisis de ERY. El 13BDO y el 14BDO se forman mediante hidrogenólisis de BTOs. No se descarta una contribución a la formación de BDOs a partir de 14AE en catalizadores soportados sobre Al_2O_3 , CA y ZrO_2 donde los productos de deshidratación se formaron en cantidades significativas.

VI.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Yamaguchi, N. Muramatsu, N. Mimura, M. Shirai, O. Sato, *B. Sciences*, **2016**.
- [2] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [3] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1991–1999.
- [4] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [5] M. Gu, L. Liu, Y. Nakagawa, C. Li, M. Tamura, Z. Shen, X. Zhou, Y. Zhang, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 489.
- [6] A. Sadier, N. Perret, D. Da, S. Perez, M. Besson, C. Pinel, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *586*, 117213.
- [7] K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 1041–1054.
- [8] P. J. C. Hausoul, L. Negahdar, K. Schute, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3323–3330.
- [9] M. Rivière, N. Perret, D. Delcroix, A. Cabiac, C. Pinel, **n.d.**, 1–10.
- [10] G. Flèche, M. Huchette, *Starch - Stärke* **1986**, *38*, 26–30.
- [11] K. Tomishige, M. Tamura, Y. Nakagawa, *Chem. Rec.* **2014**, 1041–1054.
- [12] L. Sandbrink, E. Klindtworth, H. Islam, A. M. Beale, R. Palkovits, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 677–680.
- [13] S. Raju, J. T. B. H. Jastrzebski, M. Lutz, R. J. M. Klein Gebbink, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1673–1680.
- [14] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [15] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1071–1077.
- [16] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2876–2924.
- [17] C. Boucher-jacobs, K. M. Nicholas, **2013**, 597–599.

- [18] J. R. Dethlefsen, P. Fristrup, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 767–775.
- [19] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 1–5.
- [20] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3213–3226.
- [21] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, **2014**, 1–5.
- [22] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, **2016**, DOI 10.1021/acscatal.6b00491.
- [23] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23503–23514.
- [24] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191–194.
- [25] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *353*, 127–162.
- [26] G. Hudson, R. Barker, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3650–3658.
- [27] X. Xiaoding, J. C. Mol, C. Boelhouwer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *82*, 2707–2718.
- [28] A. Ciftci, D. A. J. M. Ligthart, A. O. Sen, A. J. F. Van Hoof, H. Friedrich, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2014**, *311*, 88–101.
- [29] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *J. Catal.* **2006**, *240*, 213–221.
- [30] E. S. Vasiliadou, T. M. Eggenhuisen, P. Munnik, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *145*, 108–119.
- [31] C. Montassier, J. C. Mnczo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1991**, *70*, 99–110.

CAPÍTULO
VII

OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO Ir-Re/TiO₂

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO VII:

OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA CATALÍTICO Ir- Re/TiO₂

ÍNDICE GENERAL

VII.1.INTRODUCCIÓN.....	VII-1
VII.2.PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR	VII-1
VII.3.EFECTO DEL CO-CATALIZADOR ÁCIDO	VII-3
VII.3.1. EFECTO DEL AGREGADO DE ÁCIDO SULFÚRICO.....	VII-3
VII.3.2. EFECTO DEL AGREGADO DE SÓLIDOS ÁCIDOS	VII-6
VII.4.VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR.....	VII-9
VII.5.EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO	VII-11
VII.5.1. EFECTO DEL CONTENIDO DE IR Y DE LA RELACIÓN MOLAR RE/IR	VII-12
VII.5.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE RE Y DE LA RELACIÓN MOLAR RE/IR.....	VII-18
VII.6.MODIFICACIÓN EN LA SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.....	VII-23
VII.7.EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN.....	VII-25
VII.8.ESTUDIO DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR	VII-28
VII.8.1. CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR USADO EN REACCIÓN	VII-30
VII.8.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CADA CICLO	VII-34
VII.9.CONCLUSIONES PARCIALES	VII-35
VII.10. BIBLIOGRAFÍA.....	VII-38

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA VII.1: EFECTO DEL PRETRATAMIENTO “IN SITU” EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE Ir-Re/TiO ₂	VII-2
FIGURA VII.2: ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY CON DISTINTOS VOLÚMENES DE H ₂ SO ₄ AGREGADOS.	VII-4
FIGURA VII.3: ACTIVIDAD CATALÍTICA EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY CON DISTINTOS SÓLIDOS ÁCIDOS.	VII-7
ESQUEMA VII.1: TRANSFORMACIÓN DE BDOS A nBuOH VÍA DESHIDRATACIÓN.....	VII-8
FIGURA VII.4: RENDIMIENTO A PRODUCTOS DE C-O HIDROGENÓLISIS DE ERY PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Ir-Re/TiO ₂	VII-10
FIGURA VII.5: EFECTO DEL CONTENIDO DE Ir EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	VII-13
FIGURA VII.6: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS LÍQUIDOS A X _{ERY} =45% CON CATALIZADORES Ir-Re/TiO ₂ CON DIFERENTES CONTENIDOS DE Ir.....	VII-14
FIGURA VII.7: EFECTO DEL CONTENIDO DE Ir EN LA FORMACIÓN DE ISÓMEROS BTO _s Y BDOS EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	VII-17
FIGURA VII.8: EFECTO DEL CONTENIDO DE Re EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	VII-19
FIGURA VII.9: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS LÍQUIDOS A X _{ERY} =45% CON CATALIZADORES Ir-Re/TiO ₂ CON DIFERENTES CONTENIDOS DE Re.....	VII-20
FIGURA VII.10: EFECTO DEL CONTENIDO DE Re EN LA FORMACIÓN DE ISÓMEROS BTO _s Y BDOS EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	VII-22
FIGURA VII.11: EFECTO DE LA SECUENCIA DE IMPREGNACIÓN EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS Ir Y Re SOBRE TiO ₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.	VII-24
FIGURA VII.12: EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	VII-26
FIGURA VII.13: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS LÍQUIDOS A X _{ERY} =45% CON CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ REDUCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	VII-27
FIGURA VII.14: PERFIL TPO DEL CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ USADO 30h.....	VII-29
FIGURA VII.15: DIFRACTOGRAMAS DRX DEL CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ FRESCO (A) Y USADO (B).....	VII-31
FIGURA VII.16: ESPECTRO RAMAN (A) 100-1200cm ⁻¹ Y (B) 500-1100cm ⁻¹ DE Ir-Re/TiO ₂ FRESCO, USADO Y USADO+REDUCIDO.....	VII-32
FIGURA VII.17: ESPECTRO RAMAN ZONA DE COQUE DE Ir-Re/TiO ₂ FRESCO, USADO Y USADO+REDUCIDO.....	VII-33
FIGURA VII.18: IMAGEN TEM E HISTOGRAMA DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE Ir-Re/TiO ₂ USADO+REDUCIDO.....	VII-34

FIGURA VII.19: CONVERSIÓN DE ERY Y DISTRIBUCIÓN PL A $X_{ERY}=70\%$ DEL CATALIZADOR Ir-Re/TiO₂ FRESCO Y USADO+REDUCIDO VII-35

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA VII.1: EFECTO DEL AGREGADO DE H₂SO₄ SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL.
..... VII-6

TABLA VII.2: CANTIDAD DE SITIOS ÁCIDOS (n_A) Y MASA ($m_{SÓLIDO}$) DE SÓLIDOS ÁCIDOS AGREGADAS COMO CO-CATALIZADORES..... VII-7

TABLA VII.3: EFECTO DEL AGREGADO DE CO-CATALIZADORES ÁCIDOS SÓLIDOS SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL..... VII-9

TABLA VII.4: RENDIMIENTO A $t=12H$ Y PRODUCTIVIDAD MÁXIMA A BDOs PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Ir-Re/TiO₂..... VII-11

TABLA VII.5: EFECTO DEL CONTENIDO DE Ir SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO₂. VII-15

TABLA VII.6: TURNOVER FREQUENCY A LAS RUTAS C-O Y C-C HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO₂ CON DISTINTO CONTENIDO DE Ir. VII-16

TABLA VII.7: EFECTO DEL CONTENIDO DE Re SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO₂. VII-21

TABLA VII.8: TURNOVER FREQUENCY A LAS RUTAS C-O Y C-C HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO₂ CON DISTINTO CONTENIDO DE Re..... VII-21

TABLA VII.9: EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DE Ir-Re/TiO₂ SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN INICIAL. VII-28

VII.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se buscará optimizar las condiciones de reacción empleando Ir-Re/TiO₂, el cual fue el catalizador más activo entre los catalizadores basados en Ir y Re, estudiados en el *Capítulo VI*. A continuación, se resumen los resultados más importantes encontrados con este catalizador:

- ❖ Fue activo y selectivo a la formación de BDOs a partir de ERY (ver *Fig. VI.10-E*).
- ❖ Alcanzó una conversión del 60% en solo 5h de reacción y conversión completa a 15h.
- ❖ Los BDOs fueron los productos de mayor concentración durante la reacción, mostrando un rendimiento del 53% (24h) que se asocia a una $C_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}=220$ mM.
- ❖ La productividad máxima a BDOs fue de $60 \text{ mmol}_{\text{BDOs}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ obtenida para $t=5\text{h}$.
- ❖ Los principales BDO formados fueron (ver *Sección VI.3.6*) el 23BDO y el 12BDO, los cuales además de ser obtenidos vía BTOs, podrían ser productos primarios de la hidrogenólisis de ERY mediante la pérdida de dos grupos OH en simultáneo.

Se estudiará el efecto de las diferentes variables como: tratamiento “*in situ*” del catalizador, el empleo de co-catalizadores ácidos, concentración, contenido de metales (Ir y Re), metodología de síntesis y temperatura de reducción del catalizador sobre la actividad, el rendimiento y productividad a los productos deseados (BDOs).

VII.2. PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR

Los catalizadores Ir-Re/suporte se han evaluado catalíticamente bajo condiciones estándares de reacción, con sólidos reducidos “*ex situ*” e “*in situ*”. La reducción “*ex situ*” se llevó a cabo en un reactor de vidrio con flujo continuo de H₂ hasta la temperatura de reducción determinada mediante la técnica de TPR. Sin embargo, se ha informado que una reducción del catalizador en el ambiente de

reacción sin reactivo (reducción *in situ*) de catalizadores Ir-Re/SiO₂ evita la lixiviación de los metales al medio^[1].

Se llevaron a cabo dos reacciones con el catalizador de Ir-Re/TiO₂: una donde se redujo únicamente *ex situ* (Fig. VII.1-B) y otra donde el catalizador posteriormente a la reducción *ex situ* fue nuevamente reducido dentro del reactor en atmósfera de H₂ a igual temperatura (Fig. VII.1-A).

Las dos reacciones muestran resultados similares de actividad, con conversiones de ERY de 40% a 3h y del 76% a 8h (final de la reacción). Esto sugiere que el catalizador no se modifica durante la reacción, ya que la actividad sin el pretratamiento *in situ* no disminuye.

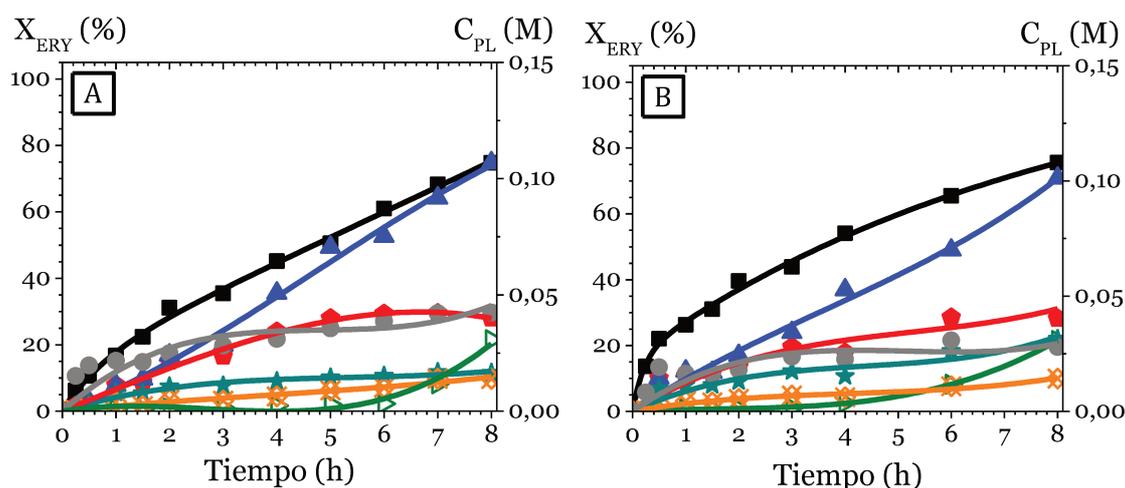


Figura VII.1: Efecto del pretratamiento *in situ* en la actividad catalítica de Ir-Re/TiO₂.

(A) Con pretratamiento *in situ*, (B) Sin pretratamiento *in situ*.

(■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, Re/Ir=1, V_{H2SO4}=1,5μL].

Por otra parte, la distribución de productos tampoco es afectada durante las 8h de reacción. Inicialmente se favorece la formación de TRE, producto de la isomerización, y de los BTOs y BDOs que provienen de la ruta de C-O hidrogenólisis. La formación de Cíclicos y de C3+C2 muestra concentraciones muy bajas a lo largo de la reacción. Sin embargo, se observan diferencias a bajos tiempos de reacción que probablemente se deban a que quede H₂ adsorbido al pretratar *in situ* el catalizador, sin afectar los rendimientos a 8h. La curva de C_{BDOs}

vs tiempo es similar en ambas condiciones de reacción, siendo la concentración máxima obtenida a 8h de 105 mM, que representa un rendimiento (η_{BDOs}) del 26,5%.

El contenido de metal en los catalizadores después de ser empleados en reacción se analizó mediante ICP corroborándose que en ningún caso hubo lixiviación de los metales al medio de reacción durante la hidrogenólisis de ERY.

Debido que no se detectaron mejoras al realizar este pretratamiento, se decidió no realizar la reducción “*in situ*” en el estudio de las siguientes variables operativas,

VII.3. EFECTO DEL CO-CATALIZADOR ÁCIDO

Se ha informado en literatura que la presencia de co-catalizadores ácidos o básicos afectan la actividad y selectividad de las reacciones hidrogenolíticas. En específico, se ha probado que el agregado de ácidos en la reacción de hidrogenólisis de glicerol (GLY) con catalizadores bimetálicos (Ir-Re) soportados en SiO₂ mejora significativamente la conversión de GLY, la selectividad a productos de rupturas de enlaces C-O y disminuye la lixiviación de los metales^[2]. Empleando Ir-Re/SiO₂, la hidrogenólisis de GLY se promueve mediante la adición de varios tipos de ácidos como: zeolitas, SiO₂-Al₂O₃ (SA), resinas de intercambio (Amberlyst-70) y ácido sulfúrico (H₂SO₄). Por otra parte, la presencia de co-catalizadores sólidos-ácidos favorecería el proceso de purificación final del producto respecto al uso de H₂SO₄. Sin embargo, estos co-catalizadores sólidos-ácidos no evitarían la lixiviación de los metales como en el caso del ácido sulfúrico.

VII.3.1. Efecto del agregado de Ácido Sulfúrico

En primer lugar, se investigó el efecto del agregado de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico como co-catalizador ácido en la hidrogenólisis de ERY catalizada por Ir-Re/TiO₂. En la *Fig. VII.2* se muestran las curvas de conversión de ERY y concentración de productos en fase líquida durante 8h de reacción empleando dos volúmenes distintos de ácido sulfúrico 1,5 μ L (0,6 mM - *Fig. VII.2-B*) y 6 μ L (2,7 mM - *Fig. VII.2-C*), y también sin agregado de ácido sulfúrico (*Fig. VII.2-A*).

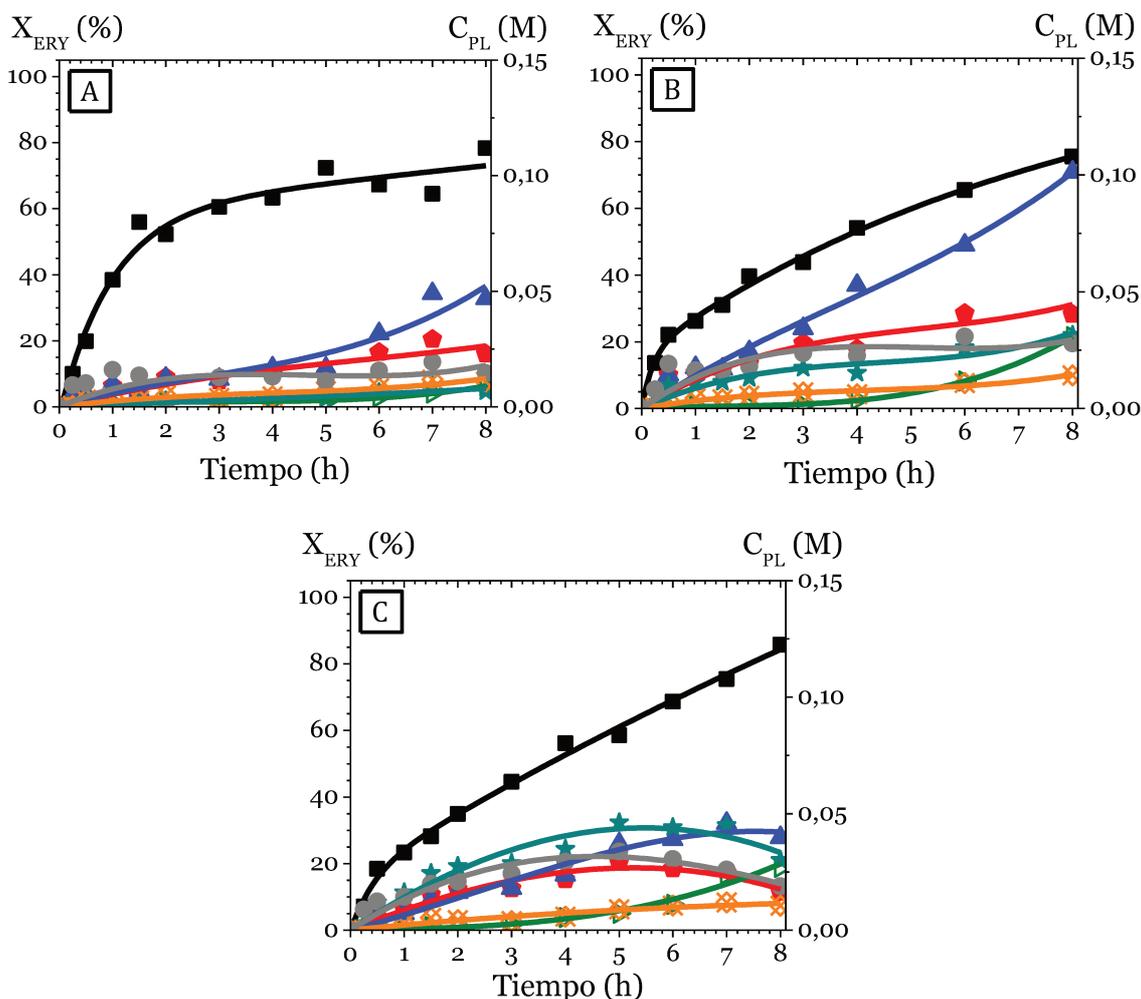


Figura VII.2: Actividad catalítica empleando catalizador Ir-Re/TiO₂ en la hidrogenólisis de ERY con distintos volúmenes de H₂SO₄ agregados.

(A) 0 μL , (B) 1,5 μL y (C) 6 μL .
 (■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}$, $C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_{\text{I}}=2\%$ P/P, $\text{Re}/\text{Ir}=1$].

El catalizador Ir-Re/TiO₂ muestra conversiones elevadas de ERY sin agregado de ácido, obteniéndose valores de conversión altos a bajos tiempo de reacción: $X_{\text{ERY}}=60\%$ a 2h. Sin embargo, después de 3h se observa que la curva X_{ERY} (Fig. VII.2-A) se aplana, alcanzando solo 74% de conversión a 8h. En las Fig. VII.2-B y Fig. VII.2-C se muestra la evolución temporal de la conversión cuando se agregó 1,5 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ y 6 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ respectivamente, siendo $X_{\text{ERY}}<40\%$ para $t\leq 2\text{h}$ en ambas condiciones de reacción. A 8h de reacción la conversión se incrementa con el agregado de ácido: 76% con 1,5 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ y 86% con 6 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. La concentración de

productos en fase líquida es menor en la reacción sin ácido a pesar de la elevada conversión de ERY, con balances de carbono (BC) de 65% a $t < 1$ h de reacción. Por el contrario, cuando se trabaja con ácido los valores de BC a esos tiempos son del $\approx 90\%$, por lo tanto, la ausencia de ácido y la alta conversión a bajos tiempos estaría relacionada con una fuerte adsorción de reactivo o productos en la superficie del catalizador.

En las tres condiciones operativas, los BDOs fueron los productos de mayor concentración en fase líquida a 8h: 47 mM (sin ácido), 105 mM ($1,5\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) y 64 mM ($6\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$). La adición de pequeñas cantidades de ácido permitió la formación de mayores cantidades de BDOs; sin embargo, el agregado de ácido en exceso ($6\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$) no promueve la formación de estos productos ya que se favorece la ruta de deshidratación.

Efectivamente, la concentración de productos Cíclicos, que se forman por la deshidratación de ERY, aumenta con la cantidad de ácido en el medio de reacción. Algunos autores han mencionado que la protonación de óxidos de renio: $\text{Re}=\text{O} \rightarrow \text{Re}-\text{OH}$, genera sitios de Brønsted fuertes que catalizan reacciones de deshidratación^[3]. Por lo tanto, a mayor concentración de ácido en el medio de reacción, la ruta de deshidratación compite con las rutas de C-O hidrogenólisis. Además, en el *Capítulo V* se observó que la presencia de ácido en solución también cataliza la formación de productos Cíclicos, aunque con bajos rendimientos.

En la *Tabla VII.1* se detallan los valores de velocidad de reacción inicial a cada ruta de reacción. Debido al bajo valor de BC en la reacción sin ácido, se calcula la velocidad de reacción inicial de ERY (r_{ERY}^0), como la suma de las velocidades de productos en fase líquida. La misma aumenta desde 50,6 a más de 70 $\mu\text{mol}_{\text{ERY}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ cuando se agrega 1,5 μL o 6 μL ácido. Además, la velocidad a la ruta DH también aumenta con la presencia de H₂SO₄, siendo 5,2 $\mu\text{mol}_{\text{DH}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ en ausencia de ácido y 14,4 $\mu\text{mol}_{\text{DH}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ con 6 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Por último, se observó que con una cantidad de ácido de 1,5 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ se obtienen mayores rendimientos hacia la ruta C-O hidrogenólisis que con 0 o 6 $\mu\text{L}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, favoreciéndose preferencialmente la formación de BDOs (105 mM a 8h).

Tabla VII.1: Efecto del agregado de H_2SO_4 sobre la velocidad de reacción inicial.

H_2SO_4 (μL)	r_i^0 ($\mu mol_i g^{-1} min^{-1}$)				
	ERY	ISO	CC	CO	DH
0	50,6	18,2	4,0	23,2	5,2
1,5	71,7	28,8	1,9	33,1	7,9
6	77,5	27,6	6,3	29,2	14,4

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación.
 $[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^\circ C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Ir}=2\% P/P, Re/Ir=1]$.

VII.3.2. Efecto del agregado de sólidos ácidos

En la Sección VII.3.1 se demostró que la adición de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico mejora la obtención selectiva de BDOs. Por lo tanto, resulta interesante investigar el efecto de la adición de sólidos ácidos en lugar del ácido sulfúrico. Se seleccionaron dos sólidos ácidos con diferencias en el tipo y fuerza de los sitios, como así también en el tamaño de poros: HBeta ($H\beta$) y $SiO_2-Al_2O_3$ (SA).

Las reacciones se llevaron a cabo con el catalizador de Ir-Re/ TiO_2 en condiciones estándares ($200^\circ C$, $25bar_{H_2}$ y $0,4M_{ERY}$) reemplazando el H_2SO_4 por el sólido ácido. En la sección anterior se determinó que un volumen de $1,5\mu L$ de ácido favorecía selectivamente la formación de BDOs a partir de ERY, además de mejorar el balance de carbono (BC) especialmente a bajos tiempos de reacción. Este volumen representa una cantidad de $55 \mu mol$ (Ec. VII.1) de sitios ácidos agregados:

$$[H^+] = \frac{1,5\mu L_{H_2SO_4}}{1000 \frac{\mu L}{mL}} \cdot 1,8 \frac{g_{H_2SO_4}}{mL} \cdot \frac{1}{98} \frac{mol_{H_2SO_4}}{g_{H_2SO_4}} \cdot \frac{2 mol_{H^+}}{1 mol_{H_2SO_4}} \cdot 10^6 \frac{\mu mol}{mol} \quad \text{Ec. VII.1}$$

$$[H^+] = 55 \mu mol$$

Al reemplazar el H_2SO_4 por el sólido ácido se buscó mantener la cantidad de sitios ácidos añadidos en la reacción. En la Tabla VII.2 se detallan la cantidad de sitios ácidos de cada sólido determinada mediante TPD de NH_3 y la masa usada en reacción.

Tabla VII.2: Cantidad de sitios ácidos (n_A) y masa ($m_{sólido}$) de sólidos ácidos agregadas como co-catalizadores.

Co-catalizador	n_A ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	$m_{sólido}$ (mg)
H β	498,4	110
SA	378,8	145

Las evoluciones temporales de conversión de ERY y concentración de productos empleando los dos sólidos ácidos se muestran en la *Fig. VII.3*. La conversión del reactivo al emplear ambos co-catalizadores sólidos fue comparable a la obtenidas con ácido sulfúrico ($X_{ERY}=76\%$), obteniendo valores de conversiones de ERY del 84% y 75% empleando H β y SA respectivamente, al final de la reacción. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores en la hidrogenólisis de GLY con catalizador de Ir-Re/SiO₂[2].

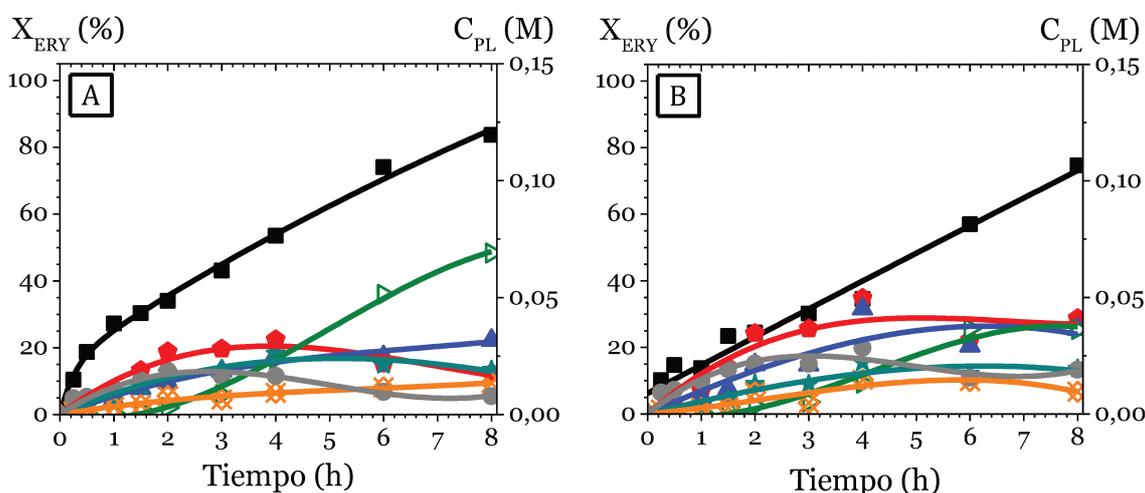
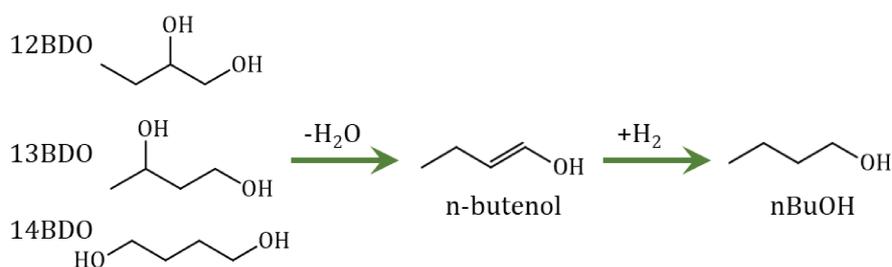


Figura VII.3: Actividad catalítica empleando catalizador Ir-Re/TiO₂ en la hidrogenólisis de ERY con distintos sólidos ácidos.

(A) 110mg H β y (B) 145mg SA
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▽) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2 (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%$ P/P, $Re/Ir=1$].

Sin embargo, las evoluciones temporales de las concentraciones de productos en fase líquida muestran diferencias significativas. En el caso de H β , los BTOs fueron los productos mayoritarios hasta las 4h de reacción, luego de este tiempo los BuOHs se formaron en mayor concentración. Además, la concentración de Cíclicos obtenida a bajos tiempos de reacción (18 mM a 2h) fue mayor a la obtenida con el ácido en solución (10 mM a 2h), sugiriendo que la zeolita favorece más la deshidratación de ERY. Los BDOs se producen en baja proporción durante toda la reacción, siendo su $C_{BDOs}|_{M\acute{a}x}=32$ mM a 8h, mientras que se obtiene una C_{BuOHs} más alta (69 mM a 8h). Además, se obtiene un BC del 53% a 8h, que es inferior al observado con 1,5 μ LH $_2$ SO $_4$, por lo que los BuOHs podrían transferirse a fase gas o se transformarían en butano, mediante la reacción de deshidratación e hidrogenación, que también se encontraría en la otra fase.

Al emplear SA como co-catalizador se observó que los BTOs y los BDOs son los productos principales durante la reacción, incluso a bajos tiempos se observan elevadas concentraciones de ambos productos. Además, los BuOHs muestran un período de inducción de $t=2$ h, luego del cual crecen rápidamente hasta 8h. Las curvas de concentración de Cíclicos, C3+C2 y TRE son similares a lo observado con H $_2$ SO $_4$. En literatura se ha publicado que durante la hidrogenólisis de GLY con Ir-Re/SiO $_2$ y SA como co-catalizador se obtuvieron resultados similares que con H $_2$ SO $_4$. En nuestro caso, al reemplazar el ácido H $_2$ SO $_4$ por SA, la cantidad de BDOs formados es menor, pero aumentan los BuOHs, que según el *Esq. VII.1* propuesto, se forman a partir de ellos, probablemente debido a que la acidez de la SA favorece la deshidratación de BDOs a butenoles que se hidrogenan a BuOHs. En particular, se forma principalmente el nBuOH el cual puede proviene de los isómeros 12BDO, 13BDO o 14BDO (*Esq. VII.1*).



Esquema VII.1: Transformación de BDOs a nBuOH vía deshidratación.

En la *Tabla VII.3* se muestran las velocidades de reacción inicial a cada ruta con los tres co-catalizadores empleados. La ruta DH fue la que mostró mayores diferencias ya que se obtuvo una mayor velocidad inicial al emplear H β como co-catalizador.

Tabla VII.3: Efecto del agregado de co-catalizadores ácidos sólidos sobre la velocidad de reacción inicial.

Co-catalizador	r_i^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	ISO	CC	CO	DH
H ₂ SO ₄ (1,5 μL)	71,7	28,8	1,9	33,1	7,9
H β (110mg)	77,5	28,6	5,2	30,2	13,5
SA (145mg)	66,8	24,9	6,8	27,4	7,7

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, Re/Ir=1].

Se puede concluir que el efecto del co-catalizador ácido no es sólo debido a la presencia de sitios ácidos en el medio de reacción, sino que probablemente existe un efecto adicional sobre la superficie del catalizador Ir-Re/TiO₂ al agregar ácido sulfúrico. Posiblemente, la presencia de H₂SO₄ permita la formación de los grupos Re-OH que participan en el mecanismo de hidrogenólisis de enlaces C-O. El agregado de sitios ácidos, por parte de los sólidos ácidos, en cambio, no actúan sobre las especies superficiales del catalizador Ir-Re/TiO₂ y, por lo tanto, la velocidad a esta ruta es menor.

VII.4. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

En condiciones estándares se emplean 0,5 g (12,5 g L⁻¹) del catalizador Ir-Re/TiO₂, alcanzando un máximo rendimiento a BDOs del 53% en 24h de reacción. Además, la productividad máxima fue de 60 mmol g_{Ir}⁻¹ h⁻¹ a las 5h de reacción

(Capítulo VI). En esta sección se muestran los rendimientos y productividades a la ruta C-O hidrogenólisis (Fig. VII.4) y particularmente a los BDOs (Tabla VII.4) empleando diferentes concentraciones de catalizador.

La curva de rendimiento a productos formados mediante C-O hidrogenólisis para distintas concentraciones de catalizador aumenta a medida que la cantidad de catalizador es mayor en el medio de reacción. Además, se observa un aumento significativo desde $3,13 \text{ g L}^{-1}$ a $12,5 \text{ g L}^{-1}$ ($0,125 \text{ g}$ a $0,5 \text{ g}$), mientras que al aumentar de $12,5 \text{ g L}^{-1}$ a 25 g L^{-1} ($0,5 \text{ g}$ a $1,0 \text{ g}$) estos valores manifiestan un crecimiento menor en el rendimiento. Esto puede ser producto de que se favorezcan otras rutas de reacción a mayor cantidad de catalizador o a una mayor cantidad de productos en fase gas.

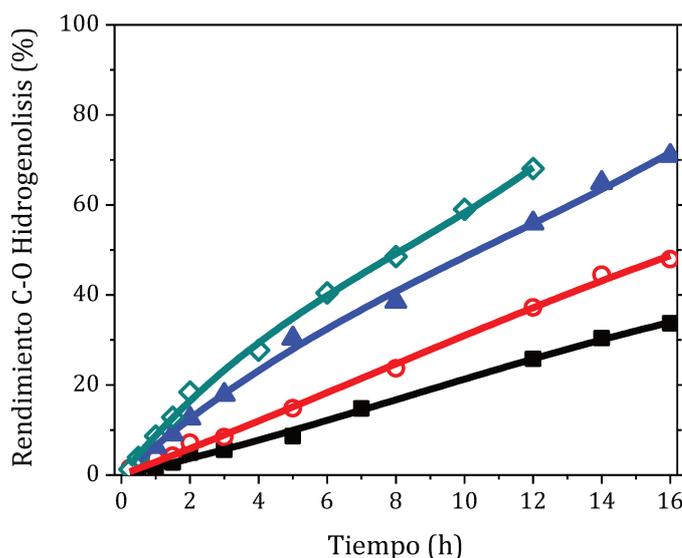


Figura VII.4: Rendimiento a productos de C-O hidrogenólisis de ERY para diferentes concentraciones de Ir-Re/TiO₂.

(■) $3,13 \text{ g L}^{-1}$, (○) $6,25 \text{ g L}^{-1}$, (▲) $12,5 \text{ g L}^{-1}$ y (◆) 25 g L^{-1} .
 $[C_{ERY}^0=0,4 \text{ M}, T=200^\circ\text{C}, P_{H_2}=25 \text{ bar}_{H_2}, N=660 \text{ rpm}, C_{Ir}=2\% \text{ P/P}, Re/Ir=1, V_{H_2SO_4}=1,5 \mu\text{L}]$.

En la Tabla VII.4 se detallan las concentraciones y los rendimientos a BDOs a igual tiempo de reacción ($t=12 \text{ h}$), y las productividades máximas a BDOs obtenidas para las distintas concentraciones de catalizador empleadas durante las reacciones.

Tabla VII.4: Rendimiento a $t=12h$ y productividad máxima a BDOs para diferentes concentraciones de Ir-Re/TiO₂.

Concentración Catalizador (g L ⁻¹)	Tiempo (h)	C _{BDOs} ^a (mM)	η _{BDOs} ^b (%)	Tiempo (h)	P _{BDOs} ^c (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
3,13	12	59	15,0	16	81,2
6,25	12	103	25,7	14	75,5
12,5	12	149	37,5	5	60,0
25,0	12	204	51,1	2	42,6

^aConcentración a BDOs para $t=12h$, ^bRendimiento a BDOs para $t=12h$,

^cProductividad máxima alcanzada durante la reacción.

[$C_{ERY^0}=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%$ P/P, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

Como es de esperar, una mayor concentración de catalizador permite obtener un mayor rendimiento y concentración de BDOs a igual tiempo de reacción, como también se observó en la Fig. VII.4. Por otro lado, es importante notar que el aumento de la concentración de catalizador permite obtener productividades máximas a menores tiempos, aunque al aumentar la cantidad de catalizador, el valor de las productividades disminuye, ya que los BDOs son transformados en BuOHs.

VII.5. EFECTO DEL CONTENIDO METÁLICO

El catalizador bimetálico Ir-Re/TiO₂ presenta un contenido de Ir, que es el metal hidrogenolítico, de 2%P/P. El contenido del promotor empleado se determinó de manera de que la relación molar Re/Ir sea 1, lo que representa una concentración de Re de 2%P/P también.

Se ha estudiado el efecto del contenido de Ir, Rh, Re y Mo en catalizadores bimetálicos soportados en SiO₂ y la hidrogenólisis de diversos polioles^[1,4-8], y la relación molar óptima entre metal hidrogenolítico y promotor para el caso Ir-Re fue 1, mientras que para Rh-Mo fue de 0,13. Esto sugiere que la relación óptima podría depender de diversos factores. En esta sección se estudiará el efecto de

ambos metales (contenido del metal hidrogenolítico y del promotor oxofílico), como así también la relación molar Re/Ir sobre la formación de BDOs seleccionando tres relaciones molares diferentes Re/Ir: 0,5, 1 y 2 para el catalizador Ir-Re/TiO₂

VII.5.1. Efecto del contenido de Ir y de la relación molar Re/Ir

El metal hidrogenolítico es el Ir y es el responsable de disociar el H₂, por lo tanto, se espera que al aumentar el contenido de Ir se vean favorecidas las reacciones que involucran hidrógeno como las hidrogenólisis de C-C y C-O, y la isomerización. El contenido de Ir se aumentó manteniendo constante la carga del promotor (Re), y por lo tanto se varían las relaciones molares entre ambos metales.

Se prepararon catalizadores con tres concentraciones de Ir diferentes: 1%P/P (Re/Ir=2), 2%P/P (Re/Ir=1) y 4%P/P (Re/Ir=0,5). En la *Fig. VII.5* se encuentran los resultados de actividad catalítica empleando estos catalizadores en la hidrogenólisis de ERY.

La conversión de ERY aumenta al aumentar la cantidad de metal hidrogenolítico, alcanzando un valor de 54% con 1%P/P y 80% con 4%P/P a 7h de reacción en ambos casos.

Los BTOs y BDOs fueron los productos mayoritarios en las tres condiciones de trabajo. Además, se puede ver que las concentraciones de ambos disminuyen a menores concentraciones de Ir, mostrando que el Ir es importante para llevar a cabo estas rupturas de enlaces C-O. Los BTOs son los productos primarios en la C-O hidrogenólisis de ERY y su formación se desfavorece a medida que el contenido de Ir disminuye debido a que este metal es el necesario para promover el ataque hidrogenolítico. Las $C_{BTOs}|_{Máx}$ obtenidas fueron de 21 mM (t=6h) y 54 mM (t=6h) para 1%P/P Ir y 4%P/P respectivamente, mostrando que a menor contenido de Ir, menor concentración de BTOs se alcanza. La formación de BDOs se favoreció sobre el catalizador de 4%P/P de Ir, alcanzándose a menores tiempos de reacción (t=6h) una C_{BDOs} similar a la obtenida con 2%P/P a t=8h. Además, en el catalizador con 4%P/P Ir se observa un máximo en la curva de BDOs que se relaciona con la

transformación en BuOHs. Finalmente, se aprecia un ligero aumento en la C_{BuOHs} al aumentar el contenido de Ir, siendo estos productos de la C-O hidrogenólisis de BDOs.

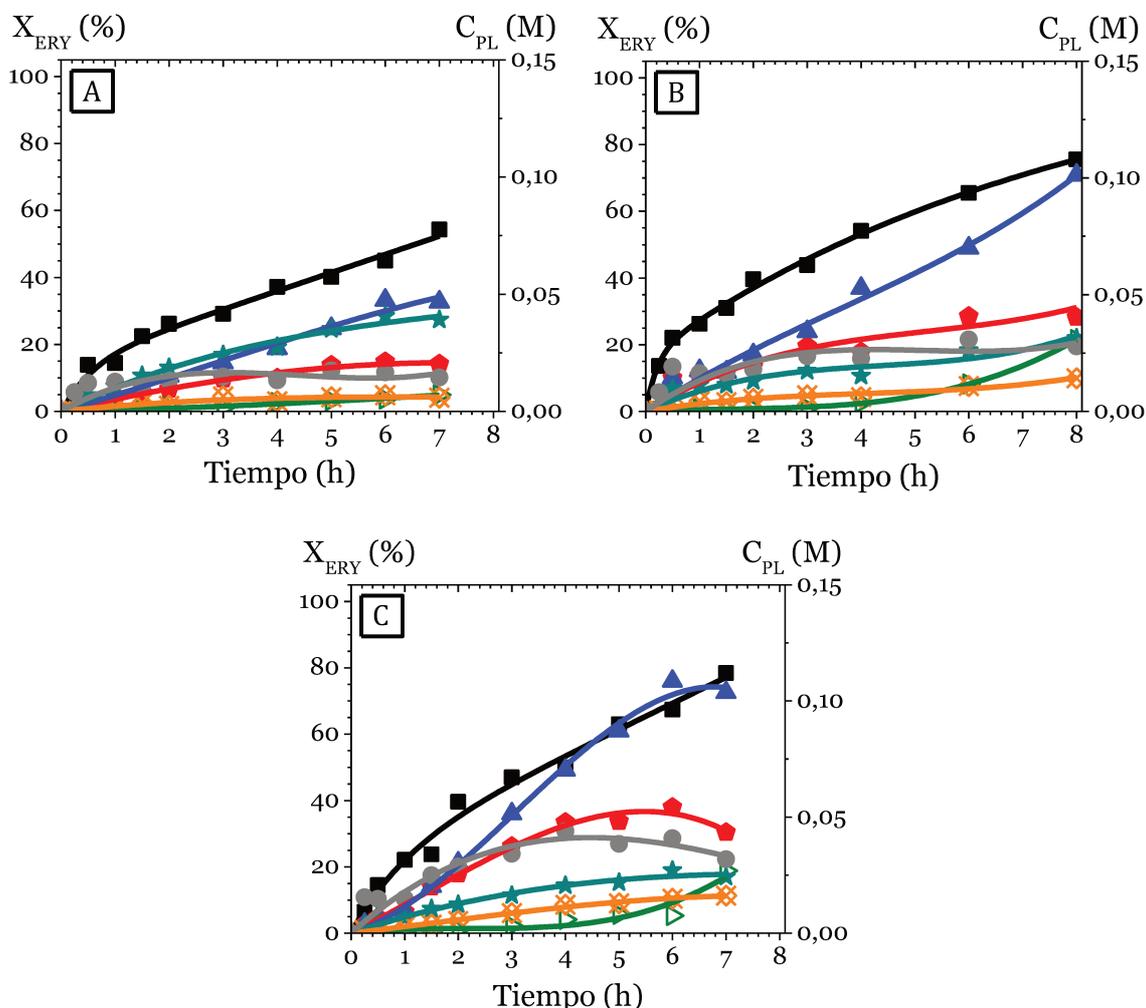


Figura VII.5: Efecto del contenido de Ir en la hidrogenólisis de ERY empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 1% P/P Ir (Re/Ir=2), (B) 2% P/P Ir (Re/Ir=1) y (C) 4% P/P Ir (Re/Ir=0,5).
 (■) ERY, (●) TRE, (▲) BDOs, (◆) BuOHs, (★) Cíclicos, (✕) C3+C2, (◆) BTOs.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g/L$, $N=660rpm$, $C_{Re}=2\%$ P/P, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Las curvas de concentraciones de los demás productos también muestran algunas diferencias. La concentración máxima de TRE, C_{TRE}|_{Máx} (ruta de isomerización) aumenta desde 17 mM para 1%P/P Ir hasta 44 mM para 4%P/P Ir. Esta ruta se favorece con el aumento del metal hidrogenolítico debido a que la

primera etapa de esta reacción es una deshidrogenación del poliol, por lo tanto, al existir una mayor disponibilidad de Ir puede deshidrogenarse con mayor facilidad.

Los productos Cíclicos, formados por deshidratación de ERY, también se ven afectados al variar la carga de Ir. A diferencia de lo obtenido con las demás rutas, se desfavorece al aumentar la carga de metal, debido a que el metal no interviene en la deshidratación. Además, en el *Capítulo VI* se concluyó que los catalizadores monometálicos Re/soporte favorecían las deshidrataciones por la presencia de sitios ácidos. Por lo tanto, en el catalizador con 1%P/P de Ir y con 2%P/P de Re, se favorece la formación de Cíclicos por la presencia de una relación sitios ácidos/metal superior: $C_{\text{Cíclicos}}|_{\text{Máx}}=41$ mM para Re/Ir=2, y $C_{\text{Cíclicos}}|_{\text{Máx}}=24$ mM para Re/Ir=0,5.

Las rupturas de enlaces C-C no fueron muy favorecidas sobre estos catalizadores bimetalicos, pero se observó un pequeño aumento de concentración de productos obtenidos mediante esta ruta al aumentar el contenido de Ir (desde 7 mM (1%P/P) hasta 16 mM (4%P/P) a $t=7$ h).

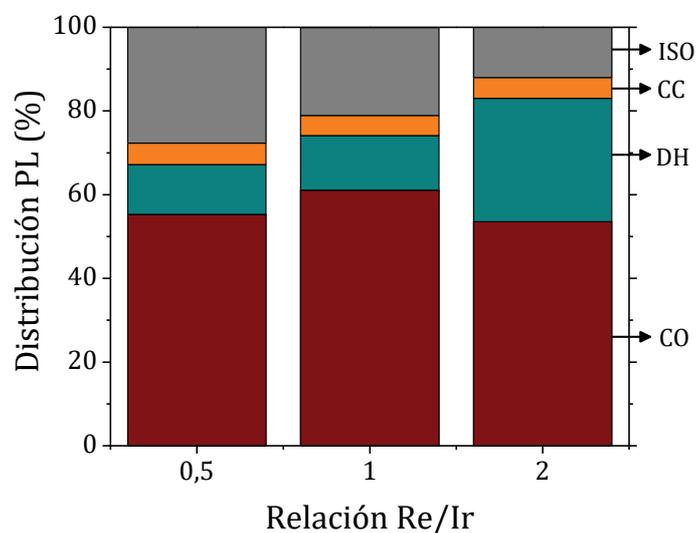


Figura VII.6: Distribución de productos líquidos a $X_{\text{ERY}}=45\%$ con catalizadores Ir-Re/TiO₂ con diferentes contenidos de Ir.

CO: C-O hidrogenólisis, DH: Deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: Isomerización.
 $[C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}, T=200^\circ\text{C}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{\text{Ir}}=2\% \text{ P/P}, V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1,5\mu\text{L}]$.

En la *Fig. VII.6* se encuentra la distribución de productos agrupados por rutas a isoconversión $X_{ERY}=45\%$. En la figura se aprecia que la distribución de productos es afectada por la relación Re/Ir, obtenida al variar el contenido del metal hidrogenolítico. Cuando la relación molar Re/Ir es 2, el contenido de Ir es del 1%P/P, y se observa que la ruta deshidratación representa un 30% del total de productos lo que está de acuerdo con una mayor cantidad de sitios ácidos que metálicos. Además, para esta relación se observa la mínima proporción de productos provenientes de las rutas que requieren H₂: isomerización e hidrogenólisis.

En la *Tabla VII.5* se muestran las velocidades de reacción inicial para los catalizadores con diferentes contenidos de Ir. La velocidad de conversión de ERY se ve ampliamente favorecida al emplear elevadas concentraciones de Ir, aumentando desde 61,2 (1%P/P) hasta 95,3 $\mu\text{mol}_{ERY} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ (4%P/P). En general, las rutas de reacción se vieron inicialmente favorecidas con el aumento del contenido de Ir, excepto la ruta de deshidratación debido a que esta última ruta no requiere de sitios metálicos. En la DH se mantiene la cantidad de sitios de Re (2% P/P) que parcialmente oxidados e hidrogenados generan sitios Re-OH con acidez fuerte de Brønsted. Por lo tanto, cuando disminuye la cantidad de Ir, esta ruta se ve favorecida inicialmente.

Tabla VII.5: Efecto del contenido de Ir sobre la velocidad de reacción inicial empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

C _{Ir} (%P/P)	Re/Ir	r _i ⁰ ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
		ERY	ISO	CC	CO	DH
1	2	61,2	29,2	1,8	16,6	13,6
2	1	72,5	28,8	2,7	33,1	7,9
4	0,5	95,3	46,1	3,4	39,4	6,4

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
 $[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^\circ\text{C}, P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}, C_{cat}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{Re}=2\% \text{ P/P}, V_{H_2SO_4}=1,5\mu\text{L}]$.

Además, en la *Tabla VII.6* se detallan los “turnover frequency” (TOF) obtenidos con cada catalizador. Al igual que se mencionó en la *Sección VI.3.3* el TOF se calcula en función de la cantidad de metal hidrogenolítico expuesto en la superficie, por lo que es necesario conocer la dispersión de Ir medida por Quimisorción de CO (*Sección IV.7.1*). La dispersión de Ir disminuyó al aumentar el contenido de Ir desde 66% para 1%P/P hasta 39% para 4%P/P, de modo que una mayor cantidad de Ir en el soporte favorece la formación de pequeños clusters de Ir. Los valores de TOF muestran que las rupturas C-O son más favorecidas que las de C-C para cualquier carga de Ir.

Tabla VII.6: Turnover frequency a las rutas C-O y C-C hidrogenólisis de ERY empleando catalizador Ir-Re/TiO₂ con distinto contenido de Ir.

C _{Ir} (%P/P)	D _{CO} (%)	d _{CO} (nm)	TOF (mmol _i mol _{Ir} ⁻¹ min ⁻¹)	
			CC	CO
1	66	1,6	52,4	483,4
2	56	1,7	46,3	499,1
4	39	2,7	41,9	485,4

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Re}=2% P/P, V_{H₂SO₄}=1,5μL].

La distribución de isómeros BTOs y BDOs se muestra en la *Fig. VII.9* para las tres cantidades de Ir empleadas. En todos los casos la formación de 124BTO fue más favorecida que la de su isómero 123BTO, y los principales BDOs formados fueron 12BDO y 23BDO. Sin embargo, se observaron diferencias no sólo en la concentración de los isómeros, sino también en la distribución. A bajas cargas de Ir se observa que el 12BDO es el principal producto de esta ruta, obteniéndose bajas concentraciones de los BTOs, mientras que a mayor contenido de Ir se observa una mayor concentración de 124BTO y 23BDO.

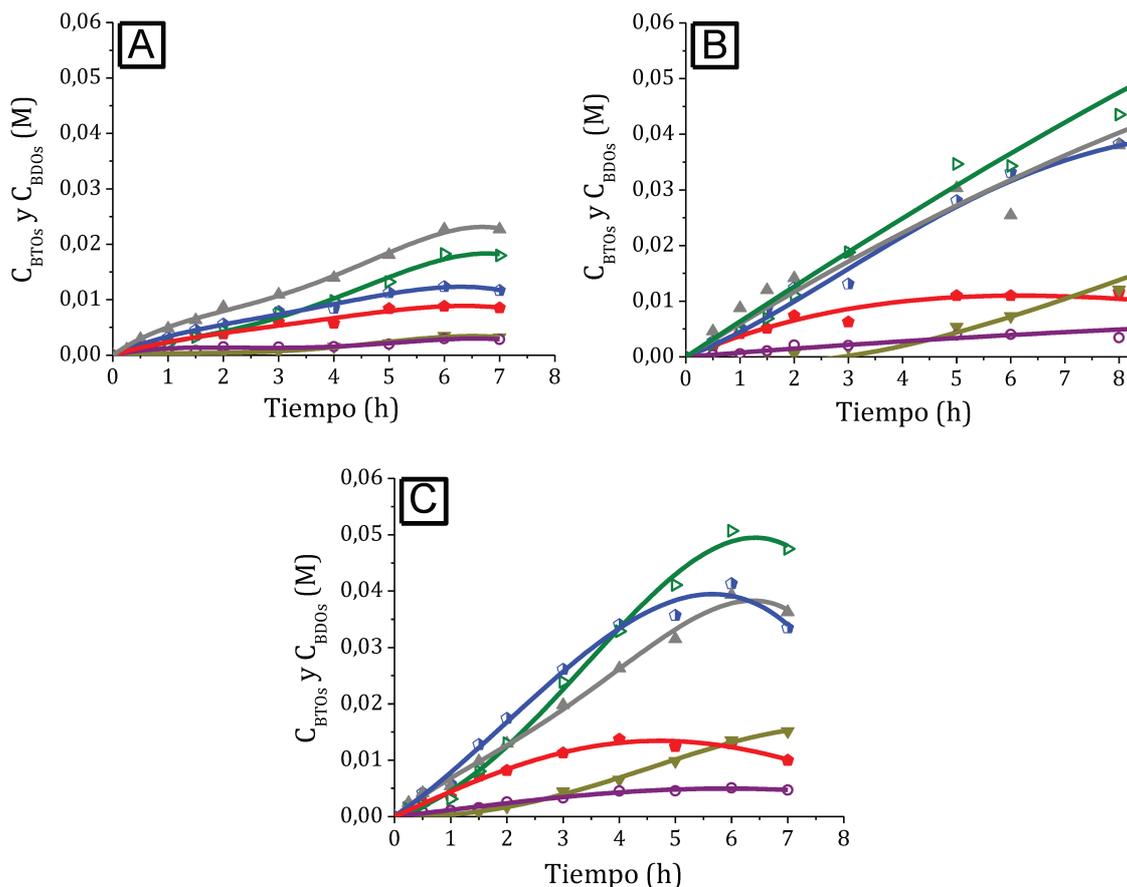


Figura VII.7: Efecto del contenido de Ir en la formación de isómeros BTOs y BDOs empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 1% P/P Ir (Re/Ir=2), (B) 2% P/P Ir (Re/Ir=1) y (C) 4% P/P Ir (Re/Ir=0,5).
 (■) 123BTO, (□) 124BTO, (▲) 12BDO, (▼) 13BDO, (●) 14BDO y (▶) 23BDO.
 [$C_{ERY^0}=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g/L$, $N=660rpm$, $C_{Re}=2\%$ P/P, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

En el *Capítulo VI* se encontró que:

- ❖ En el catalizador Re/TiO₂ se forma 12BDO y no se detecta la formación de BTOs. Por lo tanto, se concluyó que la formación de este isómero se lleva a cabo mediante la reacción de deoxodeshidratación + hidrogenación del doble enlace.
- ❖ El catalizador Ir/TiO₂ es activo y selectivo a la formación de BDOs en la hidrogenólisis de ERY, siendo los isómeros 12BDO y 23BDO los de mayor concentración.
- ❖ El catalizador Ir-Re/TiO₂ mostró una menor concentración de 123BTO que de 124BTO debido a su rápida conversión en 23BDO que es el BDO

mayoritario. Además, el 23BDO y el 12BDO mostraron velocidades iniciales de formación no nulas, lo cual sugiere que al menos parte de estos productos se forman directamente desde ERY mediante pérdida de dos grupos OH en simultáneo.

Con el catalizador Ir_(1%P/P)-Re_(2%P/P)/TiO₂ se observaron resultados similares a los obtenidos con el Re/TiO₂, en este caso se obtuvieron concentraciones bajas de los dos BTOs y el 12BDO es el compuesto de mayor concentración. Por lo tanto, el Re estaría favoreciendo la formación de 12BDO directamente a partir de ERY mediante la eliminación de dos grupos OH vecinos, y el Ir estaría catalizando la hidrogenólisis de ERY hacia los BTOs y su transformación en 23BDO, aunque parte del 12BDO también podría formarse a partir de esta ruta. A medida que aumenta el contenido de Ir, se observó que el 23BDO y el 124BTO fueron los compuestos predominantes. El 124BTO se genera en grandes cantidades mientras que la C_{123BTO} es baja debido a que presenta mayor reactividad. Por último, la C_{124BTO} muestra un máximo coincidente con el aumento de la C_{13BDO}, por lo que este último se formaría por la pérdida de un OH terminal del 124BTO.

VII.5.2. Efecto del contenido de Re y de la relación molar Re/Ir

El Re es el metal empleado como promotor, es decir, se añade al Ir para favorecer la C-O hidrogenólisis, debido a que los óxidos de Re son capaces de adsorber polioles mediante los átomos de oxígeno presentes en su estructura. La sinergia entre Ir-Re se debe a que los óxidos de Re permiten la adsorción del ERY mientras que el H₂ se disocia sobre el Ir metálico lo que permite llevar a cabo el ataque hidrogenolítico.

Se prepararon catalizadores con diferente contenido de Re, manteniendo constante la concentración del Ir (2%P/P) obteniendo así tres relaciones molares Re/Ir. En la *Fig. VII.8* se encuentran los resultados de actividad catalítica de la hidrogenólisis de ERY con diferentes cantidades de Re.

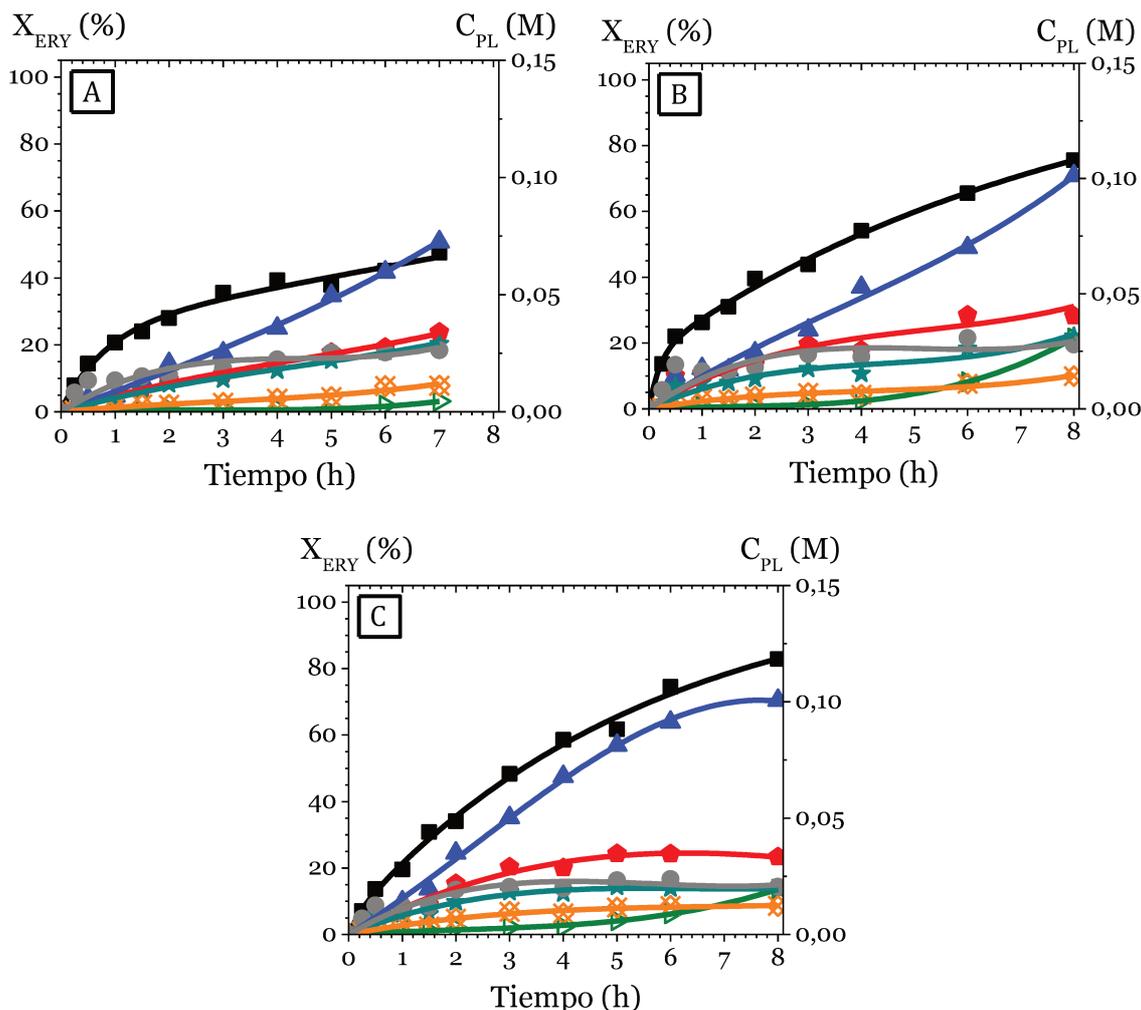


Figura VII.8: Efecto del contenido de Re en la hidrogenólisis de ERY empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 1% P/P Re (Re/Ir=0,5), (B) 2% P/P Re (Re/Ir=1) y (C) 4% P/P Re (Re/Ir=2)
 (■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▾) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\% P/P$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Para un mismo tiempo de reacción, la conversión de ERY se incrementó con el contenido de Re, siendo a 8h de 51%, 76% y 83% para 1%P/P, 2%P/P y 4%P/P de Re respectivamente.

Las concentraciones de productos no mostraron diferencias significativas, siendo los BDOs los productos mayoritarios, seguido por BTOs y Cíclicos. La $C_{BDOs}|_{Máx}$ alcanzada al final de la reacción fue de aproximadamente 100 mM en los tres casos. En la Fig. VII.9 se encuentra la distribución de productos agrupados por rutas a isoconversión $X_{ERY}=45\%$, donde se aprecia que esta distribución no es

afectada por la relación Re/Ir como ha sido informado en la literatura en reacciones similares con catalizadores bimetálicos^[1].

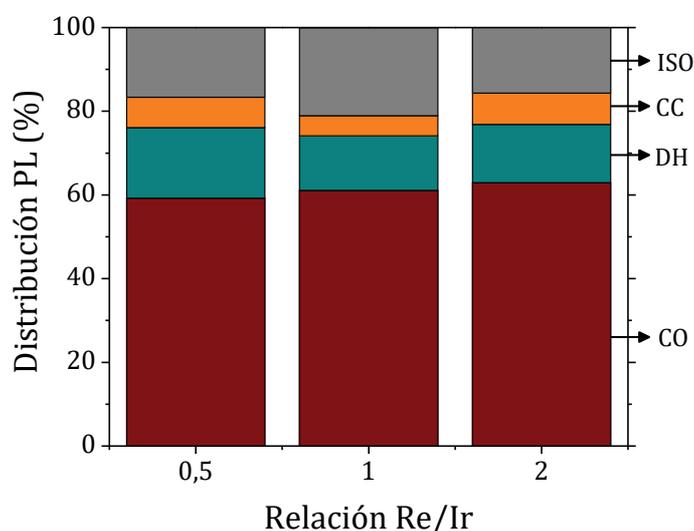


Figura VII.9: Distribución de productos líquidos a $X_{ERY}=45\%$ con catalizadores Ir-Re/TiO₂ con diferentes contenidos de Re.

CO: C-O hidrogenólisis, DH: Deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: Isomerización.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%$ P/P, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Si analizamos las velocidades de reacción iniciales hacia las diferentes rutas (Tabla VII.7), las conclusiones son similares. La isomerización y C-C hidrogenólisis se mantienen constantes al aumentar el contenido de Re, mientras que la C-O hidrogenólisis y la deshidratación aumentan. Este aumento en las rutas CO y DH provoca un ligero aumento en la velocidad de ERY. La ruta de DH aumenta desde 5,1 a 13,6 $\mu mol_{Ciclicos} g^{-1} min^{-1}$ probablemente por la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos provenientes de las especies de Re. Por otro lado, la velocidad inicial hacia las C-O hidrogenólisis aumentan desde 23,0 hasta 42,2 $\mu mol_{CO} g^{-1} min^{-1}$, sugiriendo que existe un contacto más cercano entre el Ir y el Re debido a que un mayor contenido de Re podría resultar en que ambos metales se encuentren en mayor cercanía. En menor medida la presencia de más átomos de Re en la superficie podría aumentar la cantidad de 12BDO formado por la reacción de deoxodeshidratación + hidrogenación.

Tabla VII.7: Efecto del contenido de Re sobre la velocidad de reacción inicial empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

C _{Re} (%P/P)	Re/Ir	r _i ⁰ (μmol _i g ⁻¹ min ⁻¹)				
		ERY	ISO	CC	CO	DH
1	0,5	60,3	30,1	2,1	23,0	5,1
2	1	72,5	28,8	2,7	33,1	7,9
4	2	83,6	32,6	3,2	34,2	13,6

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, V_{H2SO4}=1,5μL].

Tabla VII.8: Turnover frequency a las rutas C-O y C-C hidrogenólisis de ERY empleando catalizador Ir-Re/TiO₂ con distinto contenido de Re.

C _{Re} (%P/P)	D _{CO} (%)	d _{CO} (%)	TOF (mmol _i mol _{Ir} ⁻¹ s ⁻¹ min ⁻¹)	
			CC	CO
1	49	2,2	41,2	451,1
2	56	1,7	46,3	499,1
4	69	1,4	44,6	476,3

ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, V_{H2SO4}=1,5μL].

En la *Tabla VII.8* se encuentran los valores de TOF obtenidos con cada catalizador al igual que se calcularon en la *Sección VII.5.2* teniendo en cuenta la variación de Ir. La dispersión, medida por Quimisorción de CO, aumentó al aumentar la carga de Re desde 49% para 1%P/P de Re hasta 69% para 4%P/P de Re, sugiriendo que el agregado de ReO₄⁻ favorece la re-dispersión de los átomos de Ir en la superficie luego de la impregnación. Estos cambios en el contenido de Re y

la dispersión de Ir no resultaron en variaciones significativas en los TOF de las dos rutas hidrogenolíticas, siendo el $\text{TOF}|_{\text{Co}} \gg \text{TOF}|_{\text{CC}}$ para los tres catalizadores.

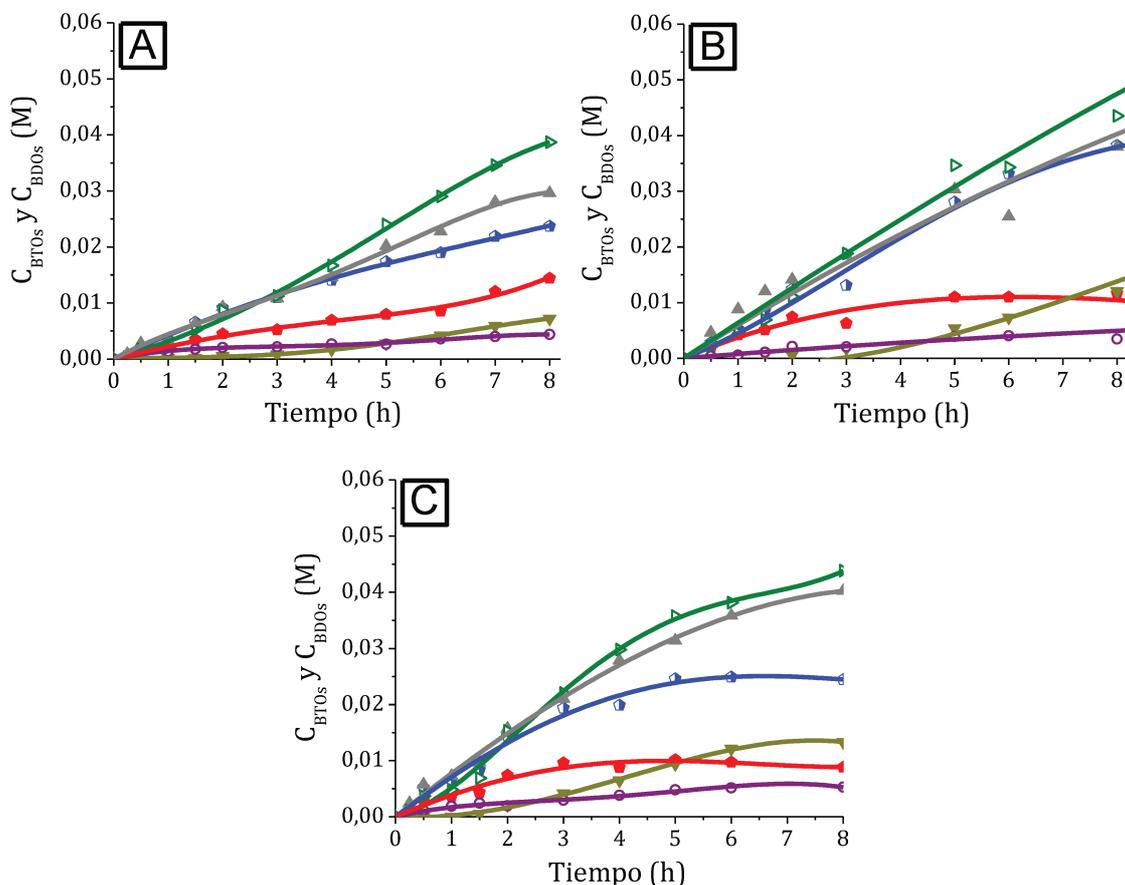


Figura VII.10: Efecto del contenido de Re en la formación de isómeros BTOs y BDOs empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 1% P/P Re, (B) 2% P/P Re y (C) 4% P/P Re.

(\blacklozenge) 123BTO, (\blacksquare) 124BTO, (\blacktriangle) 12BDO, (\blacktriangledown) 13BDO, (\bullet) 14BDO y (\blacktriangleright) 23BDO.

[$C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}$, $C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_{\text{Ir}}=2\%$ P/P, $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1,5\mu\text{L}$].

La distribución de isómeros BTOs y BDOs se muestra en la Fig. VII.10, para los diferentes contenidos de Re en Ir-Re/TiO₂. Sobre los tres catalizadores se obtuvieron los isómeros 23BDO y 12BDO como los mayoritarios de esta ruta. Además, la concentración de 124BTO fue mayor a la de 123BTO en todos los casos. Es de destacar que a medida que aumenta la carga de Re, el 124BTO registra un máximo a menor tiempo: cercano a 8h para 2%P/P y de 6h para 4%P/P de Re, mientras que en 1%P/P no se observa el máximo durante las 8h de reacción. Hemos concluido en el Capítulo VI, que el 13BDO se forma principalmente a partir

del 124BTO sobre el catalizador Ir-Re soportado en TiO₂, por lo que las curvas de concentraciones de estos dos productos, sugiere que a mayor contenido de Re se favorece esta transformación de 124BTO a 13BDO. Finalmente, en todos los casos la formación de 14BDO no fue favorecida.

VII.6. MODIFICACIÓN EN LA SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

Se ha encontrado que el efecto sinérgico entre Ir metálico y Re parcialmente oxidado permite obtener elevados rendimientos a la formación de BDOs a partir de ERY. El estado de oxidación del Re se encuentra estrechamente relacionado con la naturaleza del soporte, y el TiO₂ fue el mejor soporte entre los empleados en esta tesis debido a que presenta baja concentración de sitios ácidos, con un área superficial baja que facilita el contacto íntimo entre Ir y Re y mantiene al Re en un estado de oxidación adecuado para catalizar selectivamente la reacción deseada. En esta sección se evaluará si la secuencia de impregnación de los metales Ir y Re en el soporte TiO₂ afecta los resultados de actividad catalítica.

Se prepararon dos catalizadores bimetálicos con carga del 2%P/P de Ir y una relación Re/Ir de 1 modificando el orden de impregnación con respecto al método de síntesis empleado hasta ahora:

- ❖ Re-Ir/TiO₂: primero se impregnó con solución de Re y luego con Ir.
- ❖ (IrRe)₁/TiO₂: se preparó una solución que permita impregnar ambos metales de manera conjunta.

Ambos catalizadores se compararon con los resultados obtenidos con el catalizador Ir-Re/TiO₂ (ver *Fig. VII.11*):

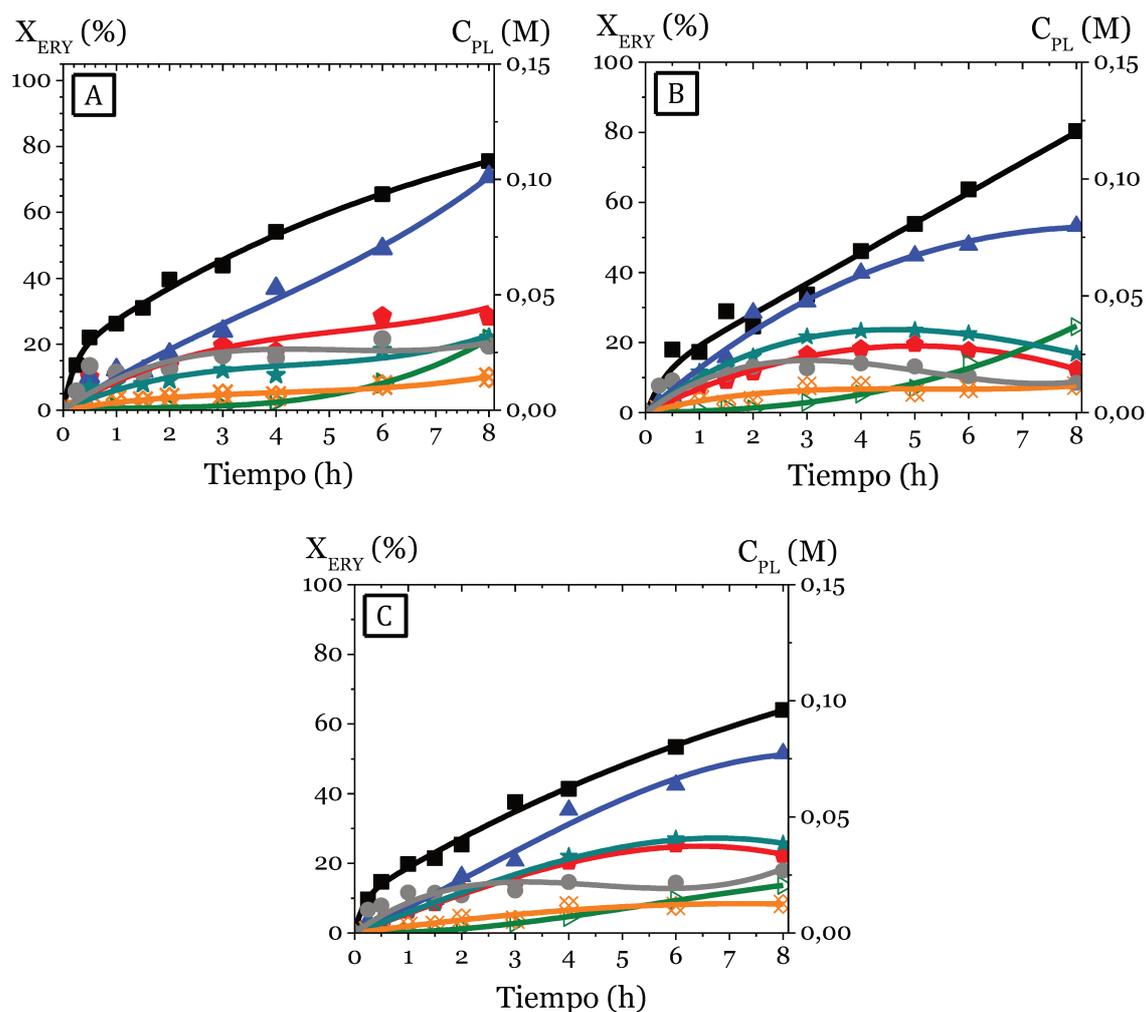


Figura VII.11: Efecto de la secuencia de impregnación en catalizadores bimetalicos Ir y Re sobre TiO_2 en la hidrogenólisis de ERY.

(A) Ir-Re/ TiO_2 , (B) Re-Ir/ TiO_2 y (C) $(Ir-Re)_I/TiO_2$.
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 $[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Ir}=2\% P/P, Re/Ir=1, V_{H_2SO_4}=1,5\mu L]$.

La evolución de la conversión de ERY en el tiempo sugiere que la actividad del catalizador se favorece al impregnar por separado los metales, siendo $X_{ERY}=64\%$ para $(IrRe)_I/TiO_2$ y mayor al 75% para Ir-Re y Re-Ir a $t=8h$.

Las curvas de concentración de productos en función del tiempo muestran que los BDOs fueron los productos de mayor concentración sin importar la secuencia de impregnación, y que el TRE, los BTOs y los C3+C2 presentaron concentraciones similares en los tres casos. Por otra parte, la formación de productos Cíclicos fue más favorecida en Re-Ir e $(IrRe)_I$ que en el caso de Ir-Re. Además, a 8h de reacción

se obtiene una mayor concentración de BDOs con Ir-Re que en el caso de los otros dos sólidos.

Sin embargo, son necesarios estudios de caracterización adicionales de estos sólidos para poder conocer en detalle la superficie del catalizador y poder relacionarlo con las diferencias observadas durante la reacción.

VII.7. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN

En esta sección se estudiará el efecto de la reducción de las especies de Ir y de Re en la actividad del catalizador Ir-Re/TiO₂ bajo condiciones estándares de reacción.

Los resultados XAFS (*Sección IV.5.6*) mostraron que a medida que aumenta la temperatura de reducción, el Re^{+VII} comienza a reducirse, sin embargo, desde T=260°C el estado de oxidación del Re permaneció invariable en un estado intermedio entre Re⁰ y Re^{+IV}, no reduciéndose completamente a Re metálico. En base a esta información seleccionamos dos temperaturas de reducción y también usamos el catalizador sin reducción previa:

- ❖ Ir-Re/TiO₂ sin reducir: metales completamente oxidados Ir^{+IV} y Re^{+VII}.
- ❖ Ir-Re/TiO₂ reducido a 140°C: análisis XPS y XAFS mostraron que más del 65% de Ir está como Ir⁰ y el Re mayormente como Re^{+IV} (estado promedio 4,1).
- ❖ Ir-Re/TiO₂ reducido a 350°C: 100% de Ir⁰ y Re en estado de oxidación promedio 3,2 (resultados XAFS, *Capítulo IV*).

Además, los resultados previos de caracterización nos permiten descartar interacciones del tipo “SMSI” (Fuerte Interacción Metal-Soporte) en el rango de temperaturas elegido.

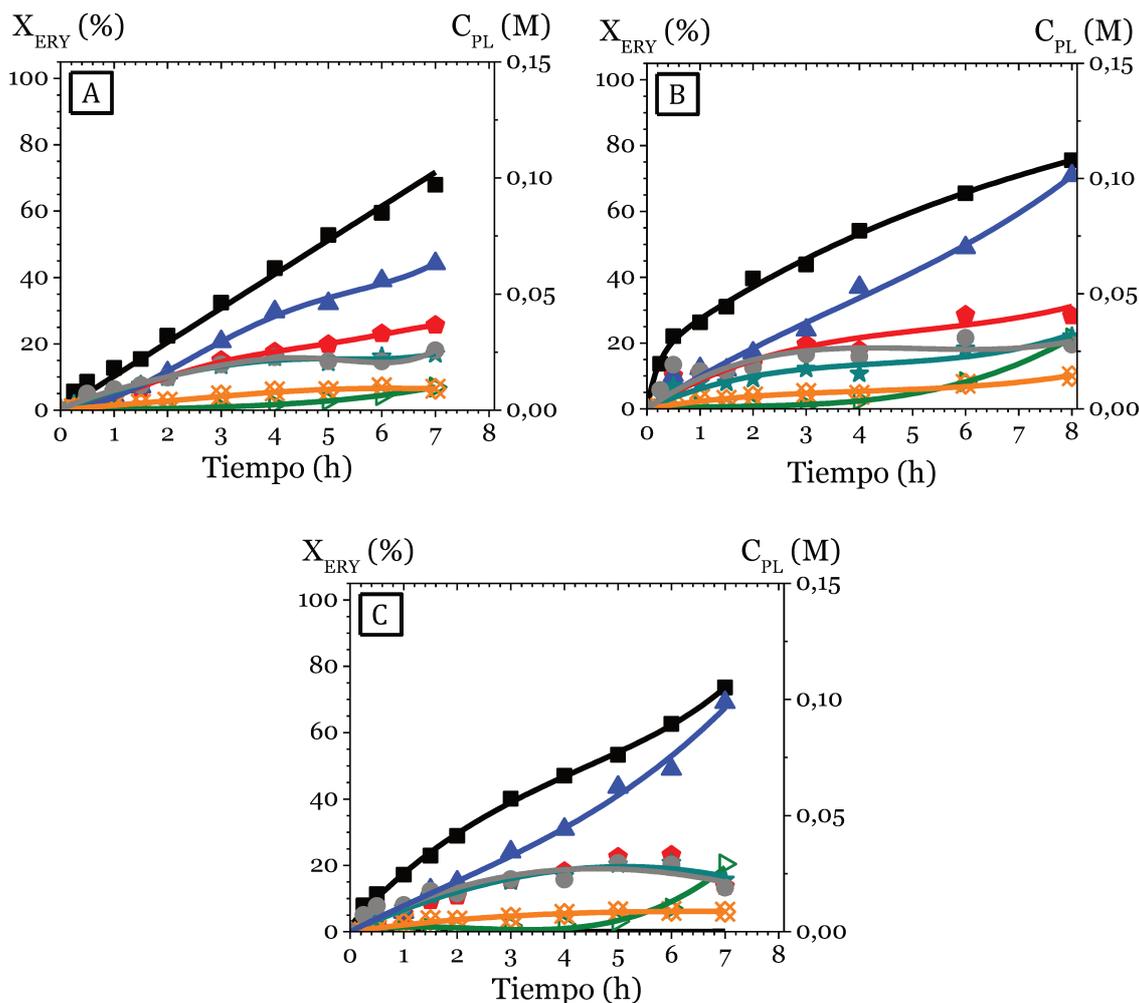


Figura VII.12: Efecto de la temperatura de reducción del catalizador Ir-Re/TiO₂ en la hidrogenólisis de ERY.

(A) Sin reducir, (B) Reducido a 140°C y (C) Reducido a 350°C.
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\%$ P/P, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

Los resultados de actividad catalítica con el catalizador sin reducir y empleando las dos temperaturas de reducción definidas se encuentran en la Fig. VII.12. El análisis de las curvas de conversión de ERY puede dividirse entre el catalizador sin reducir (Fig. VII.12-A) y el catalizador reducido a dos temperaturas diferentes (Fig. VII.12-B y C). El catalizador sin reducir presentó una relación lineal entre la conversión de ERY y el tiempo, mientras que el catalizador reducido mostró una función exponencial con el tiempo. Esto sugiere que la actividad del catalizador sin reducir a bajos tiempos es lenta posiblemente porque el catalizador

se reduce durante la reacción al encontrarse a 200°C y con una presión parcial de H₂ de 25bar.

Respecto de la distribución de los productos se puede observar que sin importar la temperatura de reducción el catalizador fue selectivo a la C-O hidrogenólisis de ERY, siendo los BDOs los productos de mayor concentración en fase líquida después de t=2h. En el caso del sólido sin reducir “*ex situ*”, la C_{BDOs} vs t presentó un período de inducción (t≈1h), que no se observó cuando el catalizador está reducido. Este período de inducción se podría relacionar con la reducción “*in situ*” de las especies de Ir necesarias para el ataque hidrogenolítico y la reducción de Re^{+VII} a Re^{+IV} que sería la forma activa del Re para catalizar eficientemente la C-O hidrogenólisis. Las curvas de concentración de productos no muestran diferencias importantes durante la reacción, es por esto que se analizará la distribución de productos líquidos a X_{ERY}=45% (Fig. VII.13) y las velocidades de reacción inicial a cada ruta (Tabla VII.10).

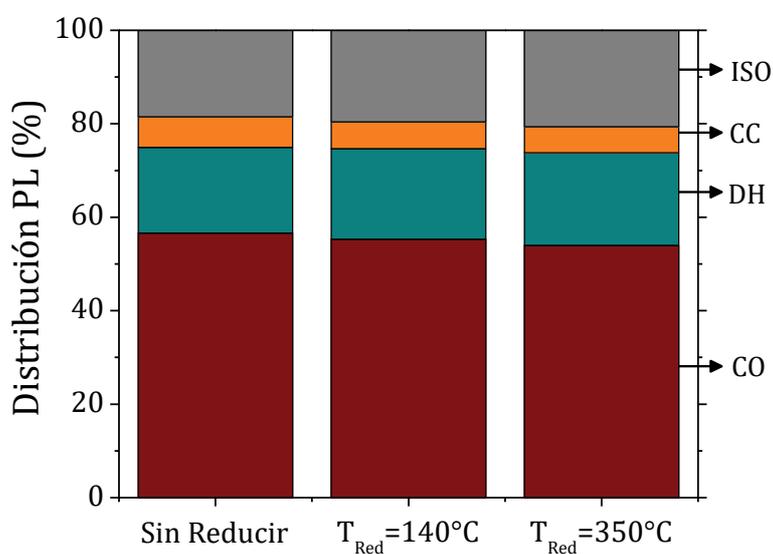


Figura VII.13: Distribución de productos líquidos a X_{ERY}=45% con catalizador Ir-Re/TiO₂ reducido a diferentes temperaturas.

CO: C-O hidrogenólisis, DH: Deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: Isomerización.
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, V_{H2SO4}=1,5μL].

La distribución de productos líquidos muestra que, para el catalizador sin reducir y reducido a distintas temperaturas, la ruta selectiva durante la reacción es

la C-O hidrogenólisis de ERY (>55%). A esta ruta le siguen la isomerización y la deshidratación, siendo la C-C hidrogenólisis la menos favorecida. Además, se observa que la reducción del catalizador en el rango de trabajo no modifica la distribución de productos a este valor de conversión.

Tabla VII.9: Efecto de la temperatura de reducción de Ir-Re/TiO₂ sobre la velocidad de reacción inicial.

Ir-Re/TiO ₂	r _i ⁰ (μmol _i g ⁻¹ min ⁻¹)				
	ERY	ISO	CC	CO	DH
Sin Reducir	68,1	30,5	3,3	21,3	13,0
T _{red} =140°C	72,5	28,8	2,7	33,1	7,9
T _{red} =350°C	75,7	33,5	3,8	29,0	9,4

T_{red}: T de reducción "ex situ", ISO: isomerización, CC: C-C hidrogenólisis, CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación
 [C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, Re/Ir=1, V_{H₂SO₄}=1,5μL].

La velocidad de reacción de ERY y la velocidad hacia la ruta isomerización no presentaron variaciones significativas al variar el tratamiento previo del catalizador, y la C-C hidrogenólisis fue siempre baja (Tabla VII.9), mientras que la C-O hidrogenólisis y la deshidratación mostraron leves cambios en la velocidad inicial. Cuando el Re se encuentra oxidado (Re₂O₇), existe una mayor cantidad de átomos de oxígeno enlazados al Re resultando en una mayor cantidad de especies de Re hidroxiladas que en el caso de Re parcialmente reducido (ReO₂). Ésto favorece la deshidratación de ERY por sobre la C-O hidrogenólisis, por lo que la velocidad inicial a DH es mayor comparada con el catalizador reducido.

VII.8. ESTUDIO DE REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR

El catalizador bimetálico Ir-Re/TiO₂ presentó elevada actividad y selectividad a la C-O hidrogenólisis, en particular a la formación selectiva de BDOs. En esta sección se estudiará la reutilización del catalizador. El sólido se recuperó luego de

ser usado durante la reacción de 30h, se lavó minuciosamente con agua desionizada y se secó a 100°C durante 16h previo a usarlo en un siguiente ciclo de 30 h de reacción.

Al catalizador recuperado además se lo sometió a distintos ensayos para:

- ❖ cuantificar el coque formado en el catalizador durante la reacción por oxidación a temperatura programada (TPO),
- ❖ analizar el contenido de metal por análisis ICP,
- ❖ investigar la estructura del sólido por DRX y Raman, y
- ❖ determinar el tamaño de partícula (TEM).

En la *Sección VII.8.1* se encuentran los resultados de caracterización y en la *Sección VII.8.2* se compara la actividad catalítica en el primer y segundo uso.

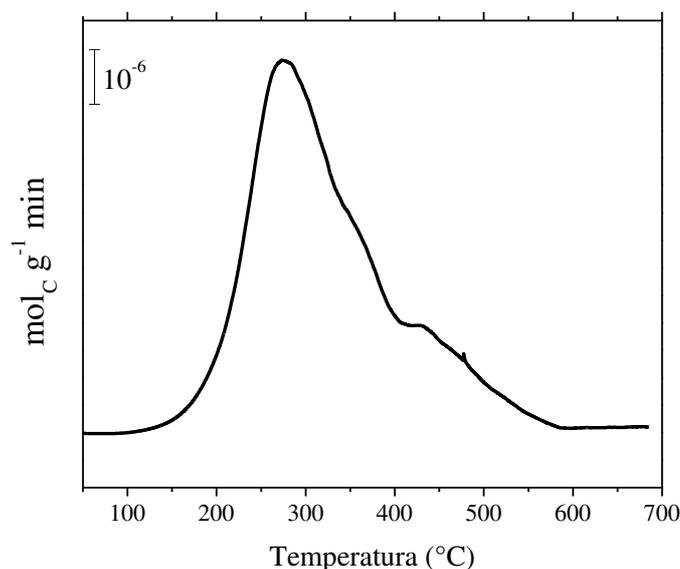


Figura VII.14: Perfil TPO del catalizador Ir-Re/TiO₂ usado 30 h [velocidad de calentamiento: 10°C min⁻¹].

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\% P/P$, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$]

VII.8.1. Caracterización del catalizador usado en reacción

En primer lugar, se analizó la cantidad de residuos carbonosos (coque) formados durante la reacción empleando la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO - *Sección III.3.6*). Una muestra del catalizador usado (10 mg) se calentó en una corriente de 2% de O₂ en N₂ desde 20°C a 800°C (10°C min⁻¹). La *Fig. VII.14* muestra el perfil de TPO de Ir-Re/TiO₂ usado durante 30 h de reacción. Se pueden detectar dos picos principales relacionados con dos tipos diferentes de coque en la superficie del catalizador. La cantidad de coque, determinada por deconvolución e integración del perfil TPO fue baja: 1,6%C, es decir, 1,6 g de carbón por 100 g de catalizador.

El contenido de Ir y Re en Ir-Re/TiO₂ usado en reacción, determinado por análisis ICP, fue de 2,31% Ir y 2,69% Re, mientras que para el catalizador fresco se informó un 2,36% y 2,77% para Ir y Re, respectivamente. Estos resultados indican que no se perdieron cantidades significativas de Ir o Re durante las 30 h de reacción, y que además la relación Re/Ir se mantuvo constante.

- ❖ Posteriormente, se realizó una caracterización más exhaustiva del catalizador Ir-Re/TiO₂ fresco, usado y usado+reducido: Fresco: catalizador sin usar.
- ❖ Usado: catalizador recuperado de reacción, lavado y secado en estufa a 100°C durante 16h.
- ❖ Usado+Reducido: catalizador “usado” reducido en flujo de H₂ a 145°C. La estructura del catalizador fresco y usado se compara en la *Fig. VII.15* (difractogramas DRX) y *Fig. VII.16* (espectros Raman). Los difractogramas DRX muestran que los picos atribuidos a anatasa (≈85%) y rutilo (≈15%) permanecen invariables cuando se comparan ambos catalizadores. Los picos correspondientes a los óxidos de Ir o Re, 28 ° (IrO₂), 24,3 ° (ReO₂), 29,1 ° (ReO₃) y 24,6 ° (Re₂O₇), no se observaron en la *Fig. VII.15*.

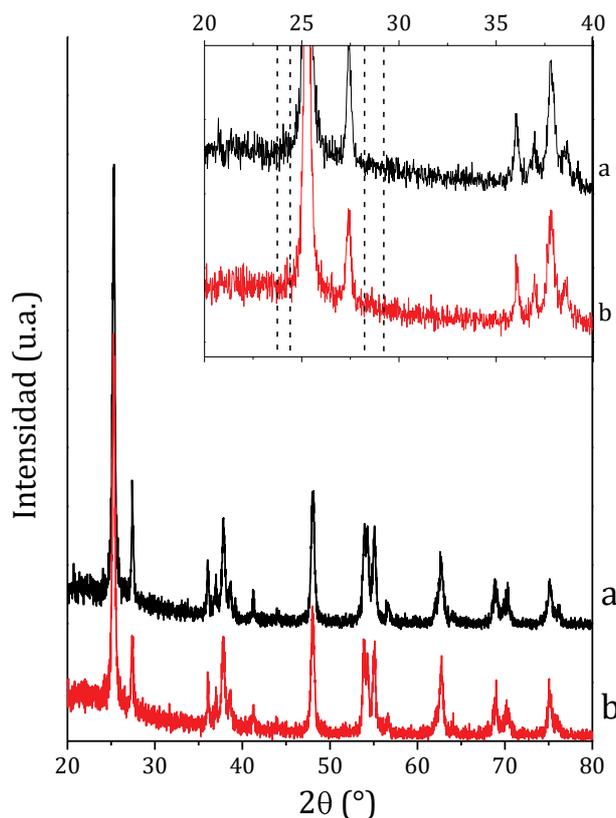


Figura VII.15: Difractogramas DRX del catalizador Ir-Re/TiO₂ fresco (a) y usado (b).

Los espectros Raman se adquirieron en un LabRam 800 (Horiba-Jobin-Yvon) utilizando un láser de estado sólido con bomba de diodo de 532 nm. El espectrómetro está equipado con un detector CCD enfriado a aproximadamente 203 K usando el efecto Peltier y una rejilla de difracción de 1800 líneas mm⁻¹. Los espectros Raman de las muestras fresca, usada y usada+reducida en la región de 100-1200cm⁻¹ se muestra en la *Fig. VII.16*. El espectro de TiO₂ exhibe cuatro bandas en 147, 398, 515 y 640 cm⁻¹. Las frecuencias de estas bandas están de acuerdo con las informadas para la fase de dióxido de titanio anatasa^[9] en concordancia con los resultados de DRX que indican que la anatasa es la fase principal. La banda de 147 cm⁻¹ es la más fuerte de todas las bandas observadas en anatasa y coincide con la de la fase de rutilo (144 cm⁻¹). Anteriormente se informó que el espectro de Ir/SiO₂ mostraba dos picos a 708 y 548 cm⁻¹ atribuidos a la fase IrO₂^[10]. Ninguno de estos picos se detectó en los espectros de Ir-Re/TiO₂ fresco y usado+reducido, y solo se observó un pico muy pequeño a aproximadamente 705 cm⁻¹ y un hombro a 544 cm⁻¹ el catalizador usado. Esto corrobora que no existe

óxido de Ir tanto en los catalizadores frescos como en el usado+reducido, pero probablemente esté presente en pequeñas cantidades como IrO₂ en el sólido usado antes del tratamiento de reducción.

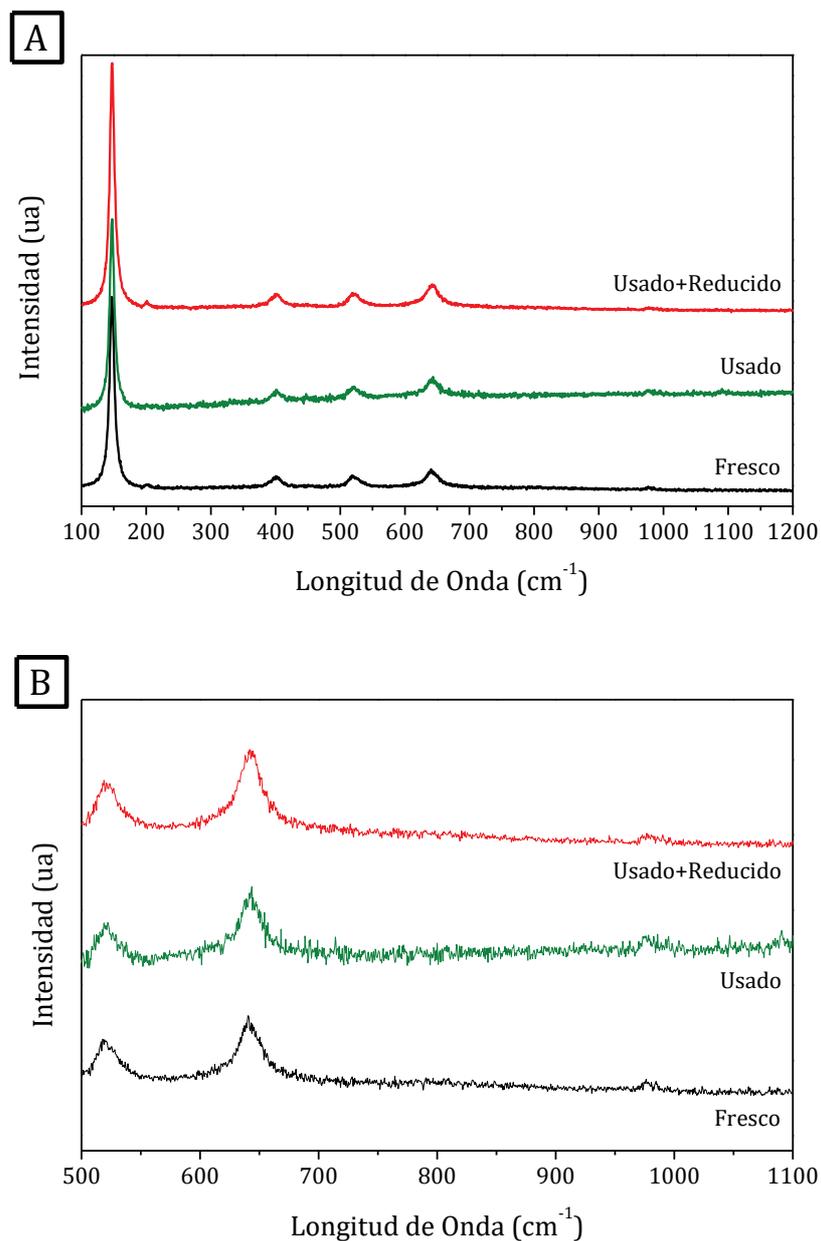


Figura VII.16: Espectro Raman (A) 100-1200 cm^{-1} y (B) 500-1100 cm^{-1} de Ir-Re/TiO₂ fresco, usado y usado+reducido.

Se ha informado en literatura^[10] que las bandas características del Re/SiO₂ aparecen a 953, 902 y 878 cm^{-1} , lo que sugiere que la especie Re tiene una forma

tetraédrica [ReO₄]⁻. Sin embargo, las bandas debidas a especies de Re en el rango por encima de 800cm⁻¹ para Ir-Re/SiO₂ (informadas a 1048, 983, 968 y 810 cm⁻¹) fueron claramente diferentes de las de Re/SiO₂^[10]. En nuestro caso, el espectro para Ir-Re/TiO₂ fresco mostró una pequeña banda en aproximadamente 980 cm⁻¹ debido a las especies Re-Re^[11] parcialmente oxidado que permaneció casi idéntico en los catalizadores usado y usado+reducido. Además, se observó una banda muy pequeña a 1040cm⁻¹ para el catalizador usado, lo que probablemente sugiere una ligera modificación de algunas especies de óxidos de Re (*Fig. VII.16*). No obstante, no existen diferencias estructurales en las especies de Re entre Ir-Re/TiO₂ fresco y usado+reducido según los resultados de Raman y DRX.

Finalmente, la región Raman entre 1100 y 1800cm⁻¹, que corresponde a las bandas de coque, fue graficada en la *Fig. VII.17*. Las bandas alrededor de 1590cm⁻¹ y 1370cm⁻¹ se asignan al coque gráfico y otros depósitos carbonosos desordenados respectivamente^[12]. Sin embargo, ninguna de estas bandas se detectó en los catalizadores usados o usados y reducidos en buena concordancia con el muy bajo contenido de coque según los resultados de TPO.

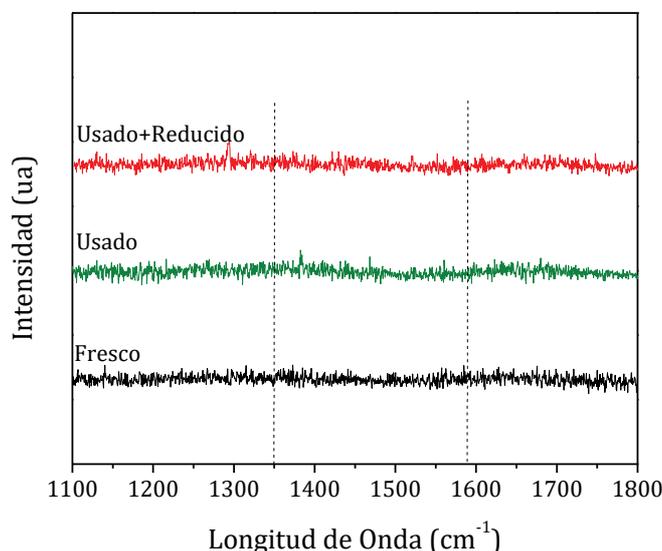


Figura VII.17: Espectro Raman zona de coque de Ir-Re/TiO₂ fresco, usado y usado+reducido.

La muestra de Ir-Re/TiO₂ usado+reducido se caracterizó mediante microscopía electrónica de transmisión. En la *Fig. VII.18* se encuentra una imagen TEM representativa y el histograma de distribución de tamaño de partícula de este

catalizador. El tamaño medio de partícula fue de 1,75 nm, que es muy similar al del catalizador fresco (1,6 nm).

Todos estos resultados de caracterización permiten concluir que el catalizador usado+reducido presenta propiedades estructurales y superficiales similares al catalizador fresco.

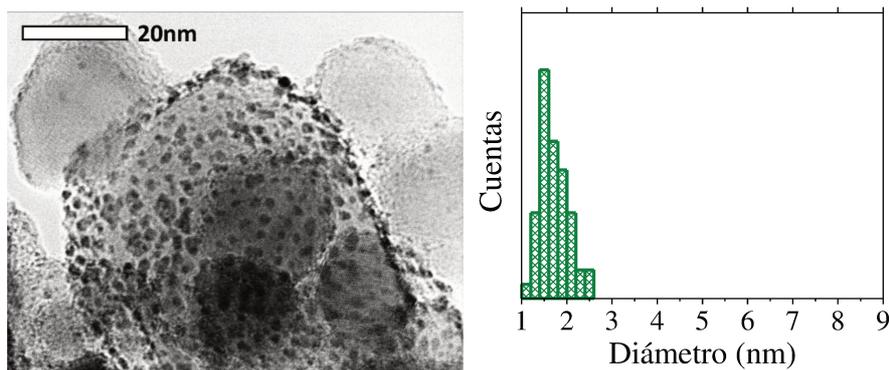


Figura VII.18: Imagen TEM e histograma de tamaño de partícula de Ir-Re/TiO₂ usado+reducido.

VII.8.2. Resultados de actividad catalítica en cada ciclo

Se llevaron a cabo dos reacciones consecutivas para estudiar la reutilización del catalizador Ir-Re/TiO₂. Los resultados de actividad catalítica durante el segundo ciclo (catalizador usado+reducido) se comparan con los resultados del catalizador fresco en la Fig. VII.19 a 30h de reacción y 70% de conversión.

La curva de conversión ERY en función del tiempo fue muy similar durante ambas reacciones que se llevaron a cabo durante 30 h. La distribución de PL fue ligeramente diferente; al comparar a un mismo nivel de conversión ($X_{ERY}=70\%$) la concentración de BTOs aumentó mientras que las concentraciones de BDOs y BuOHs disminuyeron levemente. La concentración de productos de C-C hidrogenólisis y de isomerización aumentó, mientras que la formación de productos de deshidratación disminuyó. Estos resultados sugieren que se produjeron pequeños cambios en la superficie del catalizador incluso cuando la caracterización del catalizador usado+reducido es casi idéntica a la del sólido

fresco. No obstante, durante este segundo ciclo de uso del catalizador se observó un elevado rendimiento a BDOs, similar a lo observado con el catalizador fresco.

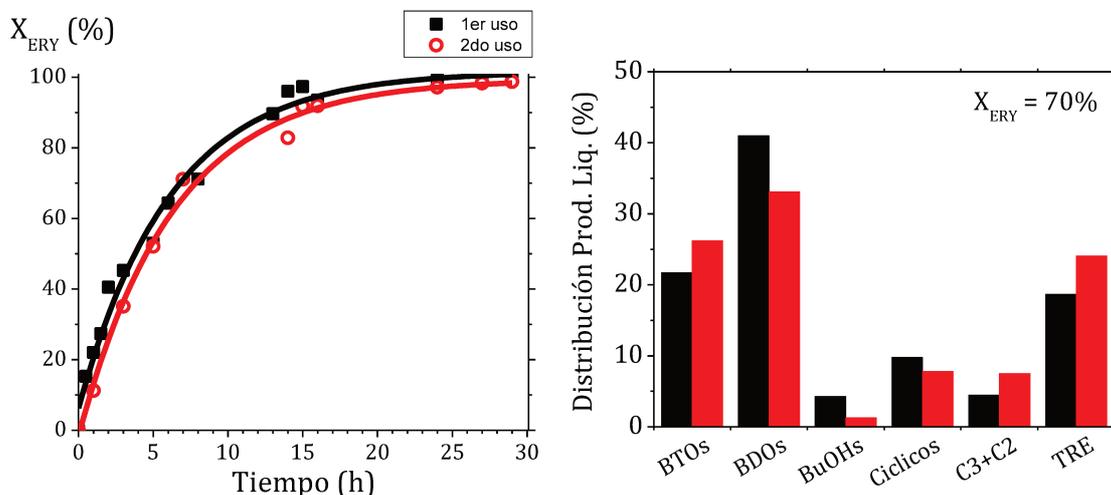


Figura VII.19: Conversión de ERY y Distribución PL a $X_{ERY}=70\%$ del catalizador Ir-Re/TiO₂ fresco y usado+reducido.

(■) 1er uso y (○) 2do uso.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\% P/P$, $Re/Ir=1$, $V_{H_2SO_4}=1,5\mu L$].

VII.9. CONCLUSIONES PARCIALES

Se estudió la hidrogenólisis de ERY empleando un catalizador bimetalico de Ir-Re/TiO₂ y diferentes condiciones operativas a modo de optimizar el sistema catalítico. Este sólido ha sido ampliamente estudiado en el *Capítulo IV* y *Capítulo VI* donde se determinaron sus propiedades fisicoquímicas y se evaluó catalíticamente en condiciones estándares.

Las modificaciones estudiadas en este Capítulo mostraron que:

- ❖ No son necesarios dos pretratamientos del catalizador, reduciendo el mismo en flujo de H₂ y dentro del reactor previo a la reacción.
- ❖ El agregado de una pequeña cantidad de ácido sulfúrico promueve la presencia de especies superficiales Re-OH que favorecen la formación selectiva de BDOs. En ausencia de ácido se observó una fuerte adsorción de reactivo a bajos tiempos con bajo balance de carbono y

cuando se reemplazó por sólidos ácidos se favoreció la deshidratación del poliol.

- ❖ Se encontró que con una cantidad de catalizador inferior a 0,5 g se alcanzan rendimientos a BDOs menores a 36% durante 16 h de reacción, mientras que el rendimiento obtenido con 0,5 g y 1 g es superior al 50% en 24 h y 12 h respectivamente.
- ❖ Al variar el contenido de ambos metales y la relación molar Re/Ir se observó que al trabajar con 1%P/P de Ir o Re la reacción se obtiene una baja conversión de reactivo a 8h de reacción y los resultados se asemejan a los obtenidos con los monometálicos de Ir y Re sobre TiO₂. Al aumentar el contenido de Ir a 4%P/P se alcanza una mayor conversión de ERY, pero se favorece la transformación BDOs → BuOHs, por lo tanto, la obtención selectiva de BDOs se limita. El catalizador con una relación Re/Ir=1 (2%Ir, 2% Re) resultó el más adecuado para la síntesis selectiva de BDOs.
- ❖ La secuencia de impregnación de metales juega un papel importante sobre la actividad del catalizador, ya que se observó que al impregnar sucesivamente ambos metales se lograron mejores resultados que con la impregnación en simultáneo. Sin embargo, se necesitan realizar estudios complementarios de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores para una mejor interpretación de los resultados.
- ❖ Se demostró que las especies superficiales de Ir deben estar mayormente en estado metálico mientras que el Re debe encontrarse parcialmente oxidado para favorecer las rupturas de enlaces C-O mediante hidrogenólisis. La presencia de Re^{+VII} favorece las reacciones de deshidratación mientras que Ir^{+IV} es poco activo. Sin embargo, es posible reducir el Ir oxidado a Ir⁰ en las condiciones de reacción, observándose un período de inducción de aproximadamente una hora durante el cual ocurriría la reducción del metal hidrogenolítico.
- ❖ Finalmente, se encontró que el catalizador se puede reusar sin perder actividad y siendo los BTOs y BDOs los productos de mayor

concentración en fase líquida durante la reacción, aunque, se observa una ligera disminución en BDOs con aumento en BTOs.

VII.10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1991–1999.
- [2] Y. Nakagawa, X. Ning, Y. Amada, K. Tomishige, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *434*, 128–134.
- [3] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [4] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *353*, 127–162.
- [5] Y. Nakagawa, K. Mori, K. Chen, Y. Amada, M. Tamura, K. Tomishige, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *468*, 418–425.
- [6] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *112*, 27–37.
- [7] L. Liu, T. Asano, Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10913–10930.
- [8] M. Gu, L. Liu, Y. Nakagawa, C. Li, M. Tamura, Z. Shen, X. Zhou, Y. Zhang, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 489.
- [9] U. Balachandran, N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 276–282.
- [10] Y. Amada, H. Watanabe, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23503–23514.
- [11] J. Mol, *Catal. Today* **1999**, *51*, 289–299.
- [12] S. R. Bare, F. D. Vila, M. E. Charochak, S. Prabhakar, W. J. Bradley, C. Jaye, D. A. Fischer, S. T. Hayashi, S. A. Bradley, J. J. Rehr, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1452–1461.

CAPÍTULO
VIII

**ESTUDIO DE LOS
SISTEMAS CATALÍTICOS
Rh-Re Y Ru-Re
SOPORTADOS SOBRE
TiO₂**

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO VIII:

ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS Rh-Re Y Ru-Re SOPORTADOS SOBRE TiO₂

ÍNDICE GENERAL

VIII.1. INTRODUCCIÓN	VIII-1
VIII.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN RH Y EN RU	VIII-1
VIII.2.1. PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS.....	VIII-2
VIII.2.2. PROPIEDADES ÁCIDAS.....	VIII-2
VIII.2.3. IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS.....	VIII-4
VIII.2.4. REDUCIBILIDAD DE LOS METALES SOPORTADOS	VIII-6
VIII.2.5. IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES SUPERFICIALES	VIII-9
VIII.2.6. TAMAÑO DE PARTÍCULA	VIII-13
VIII.3. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES SOPORTADOS EN TIO₂	VIII-16
VIII.3.1. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS M/TiO ₂	VIII-16
VIII.3.2. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES RH-RE Y RU-RE SOBRE TiO ₂	VIII-20
VIII.3.3. COMPARACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE BIMETÁLICOS M-RE/TiO ₂	VIII-21
VIII.3.4. COMPARACIÓN ENTRE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN TiO ₂	VIII-25
VIII.3.5. ANÁLISIS DE LA RUTA C-O HIDROGENÓLISIS CON CATALIZADORES DE TiO ₂	VIII-26
VIII.4. CONCLUSIONES PARCIALES	VIII-29
VIII.5. BIBLIOGRAFÍA	VIII-31

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA VIII.1: DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH ₃ DE CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	3
FIGURA VIII.2: ACIDEZ GENERADA POR LA IMPREGNACIÓN DE METALES (AGMI) VS CONTENIDO DE Re EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS M-Re/TiO ₂	4
FIGURA VIII.3: DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X DE (A) TiO ₂ , (B) Rh-Re/TiO ₂ Y (C) Ru-Re/TiO ₂	5
FIGURA VIII.4: PERFILES DE TPR DE CATALIZADORES DE (A) Rh/TiO ₂ , (B) Re/TiO ₂ Y (C) Rh-Re/TiO ₂ , (D) Ru/TiO ₂ Y (E) Ru-Re/TiO ₂	7
FIGURA VIII.5: ESPECTROS XPS EN LAS REGIONES: (A) Rh3d Y (B) Re4f PARA Rh-Re/TiO ₂ , Y (C) Ru3d Y (D) Re4f PARA Ru-Re/TiO ₂	11
FIGURA VIII.6: ESPECTROS XPS EN LAS REGIONES: (A) Ti2p Y (B) O1s.....	13
FIGURA VIII.7: IMÁGENES TEM DE LOS CATALIZADORES (A) Rh/TiO ₂ Y (B) Rh-Re/TiO ₂	14
FIGURA VIII.8: HISTOGRAMAS DE TAMAÑOS PARTÍCULAS DE (A) Rh/TiO ₂ Y (B) Rh-Re/TiO ₂	14
FIGURA VIII.9: IMÁGENES DE CAMPO OSCURO CON ANÁLISIS EDS DE Rh-Re/TiO ₂	15
FIGURA VIII.10: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE CO TOTAL Y REVERSIBLE DEL CATALIZADOR Ru-Re/TiO ₂	15
FIGURA VIII.11: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS M/TiO ₂	17
ESQUEMA VIII.1: ESQUEMA DE REACCIÓN DE LA RUTA C-C HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	18
FIGURA VIII.12: PRODUCTOS DE LA C-C HIDROGENÓLISIS DE ERY CON CATALIZADORES M/TiO ₂	19
FIGURA VIII.13: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS M-Re/TiO ₂	20
FIGURA VIII.14: DISTRIBUCIÓN DE PL Y BC A X _{ERY} =65% Y 99% CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	22
FIGURA VIII.15: ISÓMEROS BTOs Y BDOs CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	27

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA VIII.1: COMPOSICIÓN QUÍMICA Y SUPERFICIE ESPECÍFICA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS M-Re/TiO ₂	2
TABLA VIII.2: DENSIDAD DE SITIOS ÁCIDOS DE CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	3
TABLA VIII.3: PICOS PRINCIPALES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS ESPECIES DE Rh, Ru Y Re.....	5
TABLA VIII.4: TEMPERATURAS DE REDUCCIÓN Y CONSUMOS DE H ₂ DE CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	8
TABLA VIII.5: REGIONES XPS Y ENERGÍAS DE ENLACE (BE).....	10
TABLA VIII.6: DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL (%) DE ESPECIES SUPERFICIALES DE Rh, Ru Y Re EN CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	12

TABLA VIII.7: VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂ (M: Ir, Rh O Ru).....	23
TABLA VIII.8: RENDIMIENTOS Y PRODUCTIVIDADES MÁXIMAS OBTENIDAS EMPLEANDO CATALIZADORES M-Re/TiO ₂ (M: Ir, Rh O Ru).....	24
TABLA VIII.9: COMPARACIÓN DE VELOCIDADES INICIALES A RUTAS HIDROGENOLÍTICAS Y RENDIMIENTOS A 24H DE REACCIÓN CON CATALIZADORES M/TiO ₂ Y M-Re/TiO ₂	25

VIII.1. INTRODUCCIÓN

El catalizador Ir-Re/TiO₂, con 2%P/P de Ir y una relación molar Re/Ir=1, resultó activo y selectivo en la reacción de C-O hidrogenólisis de ERY como se informó en los *Capítulos VI y VII*. Los productos formados a partir de la ruptura de enlaces C-O fueron los de mayor proporción entre los productos en fase líquida alcanzando un máximo rendimiento a productos deseados (BDOs) del 53% en 24h. Además, se logró una elevada productividad a BDOs: 60 mmol_{BDOs} g⁻¹ h⁻¹ a las 5h con lo cual estos resultados fueron los más prometedores hasta el momento para la transformación selectiva de ERY en BDOs.

Como se ha mencionado en otros capítulos, es necesaria la acción conjunta de un metal hidrogenolítico y un promotor oxofílico. Además del Ir, algunos metales empleados usualmente en hidrogenólisis son: Rh, Ru y Pt. En este capítulo estudiaremos el uso de Rh y Ru como metales hidrogenolíticos (reemplazando al Ir) utilizando óxidos de Re como promotores y TiO₂ como soporte.

En primera instancia se estudian las propiedades fisicoquímicas superficiales de los catalizadores basados en Rh y en Ru, para luego evaluar catalíticamente estos sólidos en la reacción de hidrogenólisis de ERY en presencia de H₂. Además, los resultados serán comparados con los obtenidos con Ir-Re/TiO₂ bajo condiciones estándares de reacción.

VIII.2. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE CATALIZADORES BASADOS EN Rh Y EN Ru

Los catalizadores mono- y bimetálicos basados en Rh y Ru se prepararon siguiendo la metodología empleada para los catalizadores de Ir e Ir-Re soportados. El soporte TiO₂ fue tratado térmicamente a 450°C en flujo de aire (60 mL min⁻¹) durante 3h previo al agregado de los metales. La incorporación de los metales se realizó mediante impregnación sucesiva (primero el precursor de Rh o Ru y posteriormente el precursor del promotor) a humedad incipiente con soluciones acuosas conteniendo Rh, Ru y Re en cada caso. Para el agregado de Rh y de Ru se emplearon soluciones de RhCl₃ y RuCl₃ respectivamente, mientras que para Re se

usó NH_4ReO_4 (Capítulo III). La carga nominal de Rh y Ru fue de 2%P/P para poder comparar con el catalizador de Ir, y la relación molar Re/M fue 1 (M: Rh o Ru).

VIII.2.1. Propiedades Fisicoquímicas

El contenido de Rh, Ru y Re fue determinado mediante ICP y los valores se muestran en la *Tabla VIII.1*. Además, se detallan los valores de superficie específica (S_g) del soporte (TiO_2) y de los catalizadores monometálicos (Rh, Ru y Re) y bimetálicos (Rh-Re y Ru-Re) soportados.

Tabla VIII.1: Composición química y superficie específica de catalizadores bimetálicos M-Re/ TiO_2 .

Catalizador	$C_{\text{Metal}} (\% \text{ P/P})^a$		Re/M ($\text{mol}_{\text{Re}}/\text{mol}_{\text{M}}$)	$S_g (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})^c$
	M ^b	Re		
TiO_2	-	-	-	54,1
Re/ TiO_2	-	2,3	-	48,0
Rh/ TiO_2	1,8	-	-	49,1
Rh-Re/ TiO_2	2,2	3,5	0,89	51,2
Ru/ TiO_2	2,15	-	-	49,8
Ru-Re/ TiO_2	2,15	3,6	0,91	46,5

^aDeterminado por ICP, ^bM es metal hidrogenolítico (Rh o Ru),

^cMedido mediante fisiorción de N_2 .

Se observa que la impregnación de los metales junto con los tratamientos térmicos realizados, no produjeron cambios significativos en la superficie BET del soporte para ninguno de los tres catalizadores.

VIII.2.2. Propiedades Ácidas

La densidad y fuerza de sitios ácidos de los catalizadores bimetálicos de Rh-Re y Ru-Re soportados en TiO_2 se midió empleando la técnica de desorción a

temperatura programada de NH₃ (TPD_{NH3}) como se realizó con los catalizadores Ir-Re/soporte. La velocidad de desorción de amoníaco ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$) vs temperatura se muestra en la *Fig. VIII.1* para los dos catalizadores bimetalicos soportados en TiO₂ (Rh-Re y Ru-Re) y se incluye para comparación los datos para Ir-Re/ TiO₂.

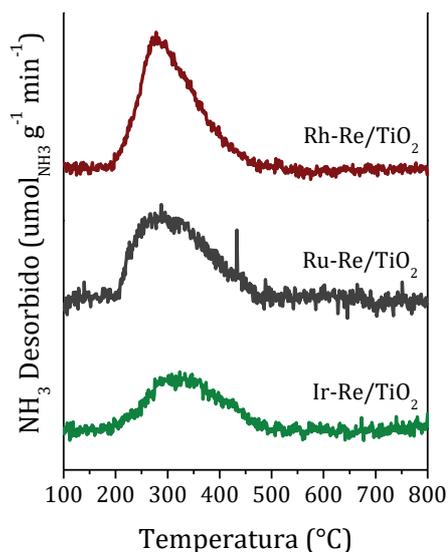


Figura VIII.1: Desorción a temperatura programada de NH₃ de catalizadores M-Re/TiO₂.

Los perfiles TPD de los catalizadores bimetalicos de TiO₂ son similares, desorbiendo amoníaco a temperaturas inferiores a 500°C lo que permite concluir que los sitios presentan acidez moderada. Rh-Re/TiO₂ y Ru-Re/TiO₂ muestran una mayor cantidad de sitios ácidos que el catalizador Ir-Re/TiO₂, lo cual podría atribuirse a su mayor contenido de Re ya que el contenido de Re para obtener una relación molar Re/M=1 fue 3,5%P/P en Rh-Re y 3,6%P/P en Ru-Re, ambos valores mayores al contenido para Ir-Re (2,7%P/P). En la *Sección IV.2* se evaluó la contribución de la acidez debida a las especies de Re respecto de la acidez total del catalizador en sólidos bimetalicos Ir-Re/soporte y se encontró que existe una relación lineal entre el Re agregado y el aumento de acidez. En la *Fig. VIII.2* se grafica la concentración de Re en el catalizador vs el parámetro AGMI, el cual

Tabla VIII.2: Densidad de sitios ácidos de catalizadores M-Re/TiO₂.

Catalizador	n _A ($\mu\text{mol g}^{-1}$) ^a
Rh-Re/TiO ₂	161,1
Ru-Re/TiO ₂	139,5
Ir-Re/TiO ₂	78,7

^a n_A: Concentración de sitios ácidos (TPD_{NH3})

representa la acidez generada por la impregnación de metales definido en la Sección IV.2, y se calcula como $AGMI = n_A|_{Ir-Re/Soporte} - n_A|_{Soporte} [\mu mol_{NH_3} g^{-1}]$.

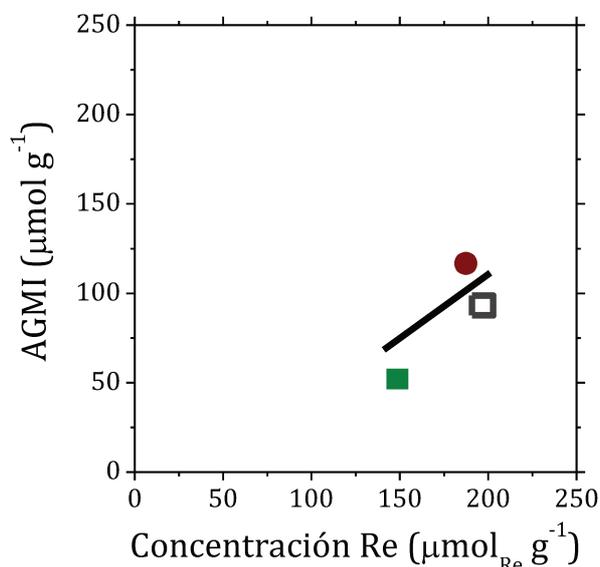


Figura VIII.2: Acidez generada por la impregnación de metales (AGMI) vs contenido de Re en catalizadores bimetálicos M-Re/TiO₂.

(■) Ir-Re/TiO₂, (●) Rh-Re/TiO₂ y (□) Ru-Re/TiO₂.

Se encuentra una dependencia aproximadamente lineal entre AGMI y el contenido de Re, lo que sugiere que a medida que aumenta el contenido de Re, también aumenta la cantidad de sitios ácidos en los catalizadores bimetálicos soportados en TiO₂, como se encontró en los catalizadores Ir-Re/soporte.

VIII.2.3. Identificación de fases cristalinas

Para la identificación de fases cristalinas se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX). En la Fig. VIII.3 se encuentran los difractogramas de los catalizadores bimetálicos junto al del soporte TiO₂. Los difractogramas corresponden a los sólidos tratados a 450°C en flujo de aire.

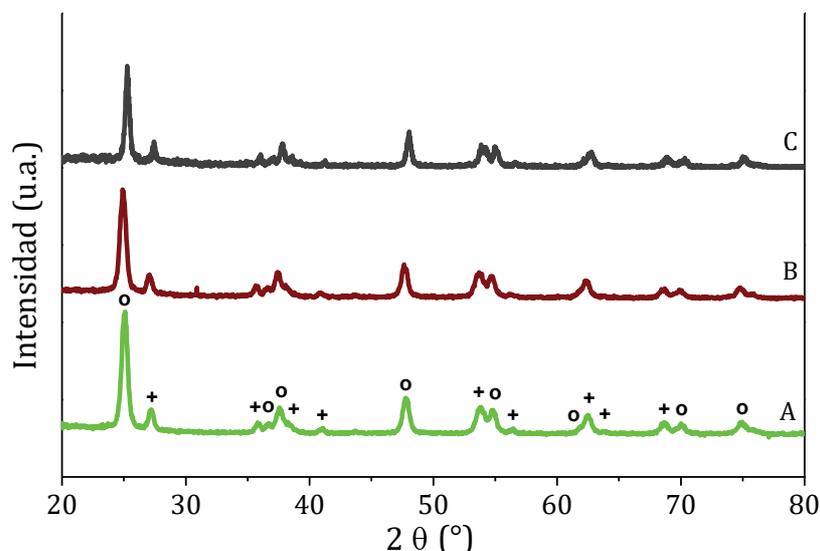


Figura VIII.3: Difractogramas de Rayos X de (A) TiO₂, (B) Rh-Re/TiO₂ y (C) Ru-Re/TiO₂
 (o: Fase Anatasa y +: Fase Rutilo)

El difractograma correspondiente al óxido de titanio (IV) (*Fig. VIII.2-A*) muestra una combinación de las fases anatasa (o) y rutilo (+) en una proporción 85% y 15% respectivamente como se mencionó antes en la caracterización de los soportes en *Sección IV.3*.

Los picos principales de especies de Rh, Ru y Re informados se detallan en la *Tabla VIII.3*^[1]:

Tabla VIII.3: Picos principales de difracción de rayos X de las especies de Rh, Ru y Re.

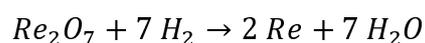
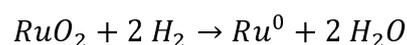
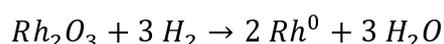
Especie	2θ (°)	Especie	2θ (°)
Rh ⁰	41,0	Re ⁰	34,9
Rh ₂ O ₃	35,1 y 33,6	ReO ₂	24,3
Ru ⁰	44,1	ReO ₃	29,1
RuO ₂	28,0	Re ₂ O ₇	24,6

No se observan picos correspondientes a ninguna de las especies de Rh, Ru o Re, sugiriendo que los metales se encuentran bien dispersos sobre la superficie del soporte como se encontró en catalizadores Ir-Re/TiO₂ informado en *Capítulo IV*.

VIII.2.4. Reducibilidad de los Metales Soportados

La reducibilidad de los óxidos metálicos impregnados (Rh₂O₃, RuO₂ y Re₂O₇) se estudió mediante experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). En el *Capítulo IV* se detalló el estudio para el soporte (*Sección IV.4.5*).

La reducción del óxido de rodio (III), del óxido de rutenio (IV) y del óxido perrénico (Re₂O₇) con H₂ presenta una estequiometría H₂/Rh=1,5, H₂/Ru=2 y H₂/Re=3,5, respectivamente según las siguientes ecuaciones:



En la *Fig. VIII.4* se muestran los perfiles correspondientes a los catalizadores monometálicos (de Rh, de Ru y de Re) y los bimetálicos (Rh-Re y Ru-Re) soportados en TiO₂. El consumo de H₂ informado en la *Tabla VIII.4* se calculó a partir de cada perfil TPR, mediante integración de la curva.

El perfil TPR de Rh/TiO₂ (*Fig. VIII.4-A*) muestra un pico amplio centrado en 140°C, asignado a la reducción completa de Rh^{+III} a Rh⁰. En este catalizador monometálico de Rh se evidenció un consumo experimental de 314 μmol_{H₂} g⁻¹, siendo ligeramente superior al valor teórico (262 μmol_{H₂} g⁻¹), sugiriendo que especies superficiales de TiO₂ en fuerte interacción con Rh podrían reducirse.

El TPR del catalizador Re/TiO₂ (*Fig. VIII.4-B*) se analizó en la *Sección IV.4.5* y se incluye aquí para comparar con los bimetálicos M-Re/TiO₂. El perfil muestra un único pico a 264°C con un pequeño hombro a temperaturas mayores (306°C). Además, el consumo experimental (356 μmol g⁻¹) fue menor al teórico, dando una relación Re/H₂=2,9, indicando que las especies de Re no se reducen completamente.

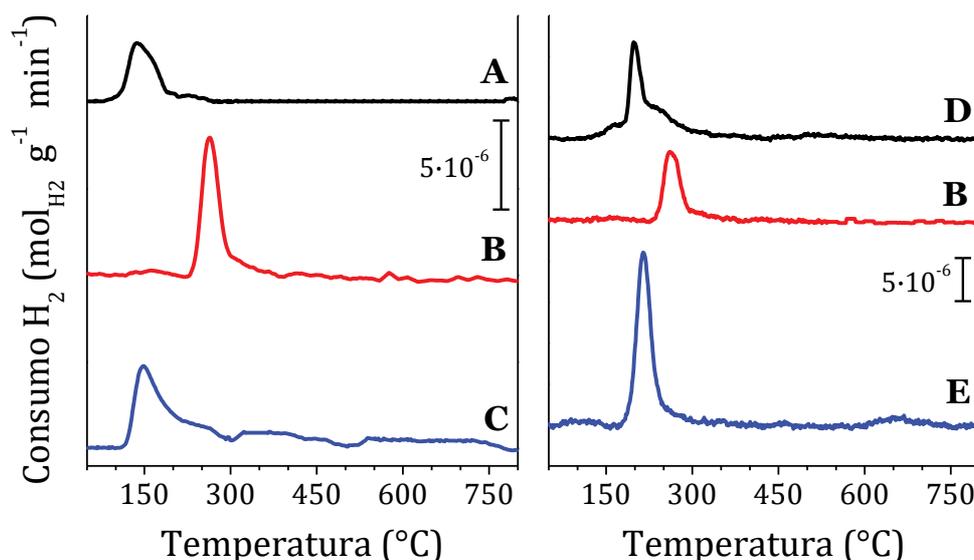


Figura VIII.4: Perfiles de TPR de catalizadores de (A) Rh/TiO₂, (B) Re/TiO₂ y (C) Rh-Re/TiO₂, (D) Ru/TiO₂ y (E) Ru-Re/TiO₂.

El perfil correspondiente a Rh-Re/TiO₂ (Fig. VIII.4-C) muestra un pico de consumo de H₂ asimétrico a alrededor de 130°C atribuido a la reducción de Rh^{III} y especies de renio cercanas a las partículas de Rh que promueven su reducción. También se detectan dos picos anchos de consumo de H₂ a temperaturas superiores a 300°C. El primero estaría posiblemente relacionado con la reducción de átomos de renio alejados a especies de Rh, y el segundo relacionado con la reducción parcial de especies superficiales de Ti^{IV} a Ti^{III} [2] como se observó en el catalizador Ir-Re/TiO₂. El consumo de H₂ para este sólido fue 630 μmol_{H₂} g⁻¹, para temperaturas menores a 300°C. Este valor es menor al teórico de 970 μmol_{H₂} g⁻¹ y probablemente se deba a la estabilización de especies de renio en estados de oxidación intermedios en catalizadores bimetálicos soportados^[3], tal como ocurrió con el catalizador Ir-Re/TiO₂. El consumo de H₂ relacionado al primer pico (131°C) corresponde a una relación H₂/Rh=1,4, por lo que se debería solo a la reducción del óxido de rodio (III) a su estado metálico, mientras que el segundo pico (212°C) muestra la reducción de parte de Re junto con parte de Rh que no fue previamente reducido. Finalmente, mediante la integración del pico a temperaturas entre 300°C y 500°C se obtuvo un consumo de 134 μmol_{H₂} g⁻¹ que se asocia a especies de Re alejadas de Rh.

En el perfil de TPR de Ru/TiO₂ (Fig. VIII.4-D) se observa un pico esbelto centrado en 198°C y un hombro a 231°C, correspondiendo a la reducción de la especie RuO₂. El consumo experimental calculado es de 496 μmol_{H2} g⁻¹, siendo superior al valor teórico (396 μmol_{H2} g⁻¹), sugiriendo que especies superficiales de TiO₂ en fuerte interacción con Ru también se reducen.

En Ru-Re/TiO₂ (Fig. VIII.4-E), se observa un máximo de consumo de H₂ ubicado a 214°C. Este pico parece estar ligeramente sesgado, observándose un pico menor consumo a 242°C. También se detecta un pico ancho de consumo de H₂ entre 600 y 700°C, relacionado con la reducción parcial de especies superficiales de Ti^{IV} a Ti^{III} [2] como se observó en los catalizadores Ir-Re y Rh-Re soportados en TiO₂. En el catalizador bimetalico, el consumo de H₂ obtenido fue de 720 μmol_{H2} g⁻¹, para temperaturas inferiores a 600°C. Sin embargo, el valor teórico era de 1012 μmol_{H2} g⁻¹, por lo cual esta diferencia se debería a que las especies de Re se reducen sólo parcialmente de igual forma a lo observado en los catalizadores Ir-Re y Rh-Re sobre TiO₂. El consumo de H₂ relacionado al primer pico (214°C) corresponde a una relación H₂/Ru=2,9, por lo que estaría relacionado a la reducción de RuO₂ a Ru⁰ junto con parte del Re₂O₇ a ReO_x. La relación H₂/Re para el segundo pico (242°C) fue 1,0, y a esa temperatura se profundizaría la reducción de algunas especies de renio.

Tabla VIII.4: Temperaturas de reducción y consumos de H₂ de catalizadores M-Re/TiO₂.

Catalizador	T _{Máx} (°C) ^a		Consumo H ₂ (μmol g ⁻¹)		H ₂ /Metal ^c
	T ₁	T ₂	Experimental ^b	Teórico	
Rh/TiO ₂	140	-	314	262	1,8
Ru/TiO ₂	198	231	496	396	2,4
Re/TiO ₂	264	306	356	423	2,9
Rh-Re/TiO ₂	131	212	630	970	1,6
Ru-Re/TiO ₂	214	242	720	1012	1,9

^aTemperatura máxima de cada pico TPR.

^bIntegración del perfil TPR

^cMetal es M+Re (M: Rh o Ru)

Del análisis TPR se seleccionó la temperatura del primer pico de reducción para cada catalizador bimetalico como la temperatura óptima para reducir el sólido previo a ensayos catalíticos con el fin de reducir el metal hidrogenolítico a estado metálico y que el Re se encuentre parcialmente oxidado:



VIII.2.5. Identificación de Especies Superficiales

Las especies superficiales de ambos catalizadores bimetalicos soportados fueron analizadas mediante espectroscopía XPS. El catalizador de Rh se redujo a 130°C y el de Ru a 214°C en flujo de H₂ previo al análisis XPS de las muestras. Se seleccionaron las regiones correspondientes a cada elemento del soporte (Ti2p y O1s) y a cada metal impregnado (Rh3d, Ru3d y Re4f) para realizar las mediciones.

El Rodio es un metal noble que se ubica entre los metales de transición (Z=45), con una configuración electrónica: [Kr] 4d⁸ 5s¹. El orbital 3d es el que brinda mayor información sobre el estado de oxidación de Rh, por esto se la considera la región primaria. Esta región se extiende desde 300eV a 320eV de energía de enlace^[4]. Esta zona presenta una buena separación spín-orbital ($\Delta_{BE} \approx 4,74$ eV) con picos simétricos. El Rh puede encontrarse en estado metálico (Rh⁰) a 307,3 eV (Rh3d^{5/2}), y como Rh₂O₃ a 308,5 eV (Rh3d^{5/2})^[5].

El Rutenio es un metal noble que se ubica entre los metales de transición (Z=44), con una configuración electrónica: [Kr] 4d⁷ 5s¹. El orbital 3d es el que brinda mayor información sobre el estado de oxidación de Ru, por esto se la considera la región primaria. Esta región se extiende desde 276eV a 290eV de energía de enlace^[4]. Esta zona presenta una buena separación spín-orbital ($\Delta_{BE} \approx 4,17$ eV) con picos simétricos.

El Renio también es un metal noble (Z=75), siendo su configuración electrónica: [Xe]4f¹⁴ 5d⁵ 6s². Se ha mencionado en *Capítulo IV* que el análisis de este elemento es complejo debido a la presencia de una gran cantidad de estados de oxidación posibles. La región Re4f abarca energías de enlace (BE) desde 38 eV a 52 eV. Los valores de BE correspondientes a las especies de Re se ubican: Re⁰ a

39,7 eV, el Re^{+IV} a 42,2 eV, el Re^{+V} a 43,5 eV, el Re^{+VI} a 44,8 eV y el Re^{+VII} a 46,7 eV^[6-8]. Además, la separación spín-orbital es de $\Delta_{BE} \approx 2,6$ eV^[4].

La región de estudio del elemento Ti es Ti2p, donde el soporte TiO_2 presenta sólo dos picos correspondientes a la especie Ti^{+IV} : $\text{Ti}2p^{3/2}$ en 459,1 eV y $\text{Ti}2p^{1/2}$ en 464,8 eV, con una separación de 5,70 eV.

En la siguiente tabla se detalla a modo resumen las regiones mencionadas:

Tabla VIII.5: Regiones XPS y Energías de Enlace (BE).

Elemento	Región	BE (eV)	A_1/A_2^a	Δ_{BE}^b (eV)
Rodio	Rh 3d	300 a 320	0,50	4,74
Rutenio	Ru 3d	276 a 290	0,50	4,17
Renio	Re 4f	36 a 52	0,75	2,43
Oxígeno	O 1s	526 a 538	-	-
Titanio	Ti 2p	452 a 468	0,50	5,70

^a A_1 y A_2 corresponden al área de los picos $j/2$ y $(j+2)/2$, con $j=1, 3$ o 5 .

^b Δ_{BE} : Diferencia de energía de enlace entre los dos picos del doblete.

Los espectros XPS de los catalizadores bimetálicos Rh-Re y Ru-Re soportados en TiO_2 se muestran en la Fig. VIII.5.

La deconvolución del espectro correspondiente a la región Rh3d del catalizador Rh-Re/ TiO_2 (Fig. VIII.5-A) permite identificar dos especies de Rh. La especie predominante es Rh en estado metálico (Rh^0), representando el 65% del total, mientras que una pequeña cantidad de Rh permanece sin reducir. Otros autores han informado que parte del Rh se encuentra como Rh^{+III} en catalizadores de Rh-Re sobre TiO_2 y ZrO_2 reducidos^[9].

El análisis de la región Re4f (Fig. VIII.5-B) mostró la presencia de dos especies diferentes de Re: Re^{+IV} y Re^{+V} , en concordancia con lo observado para Ir-Re/ TiO_2 (Sección IV.5.2). Además, la especie predominante en el catalizador fue Re^{+IV} (67%)^[10].

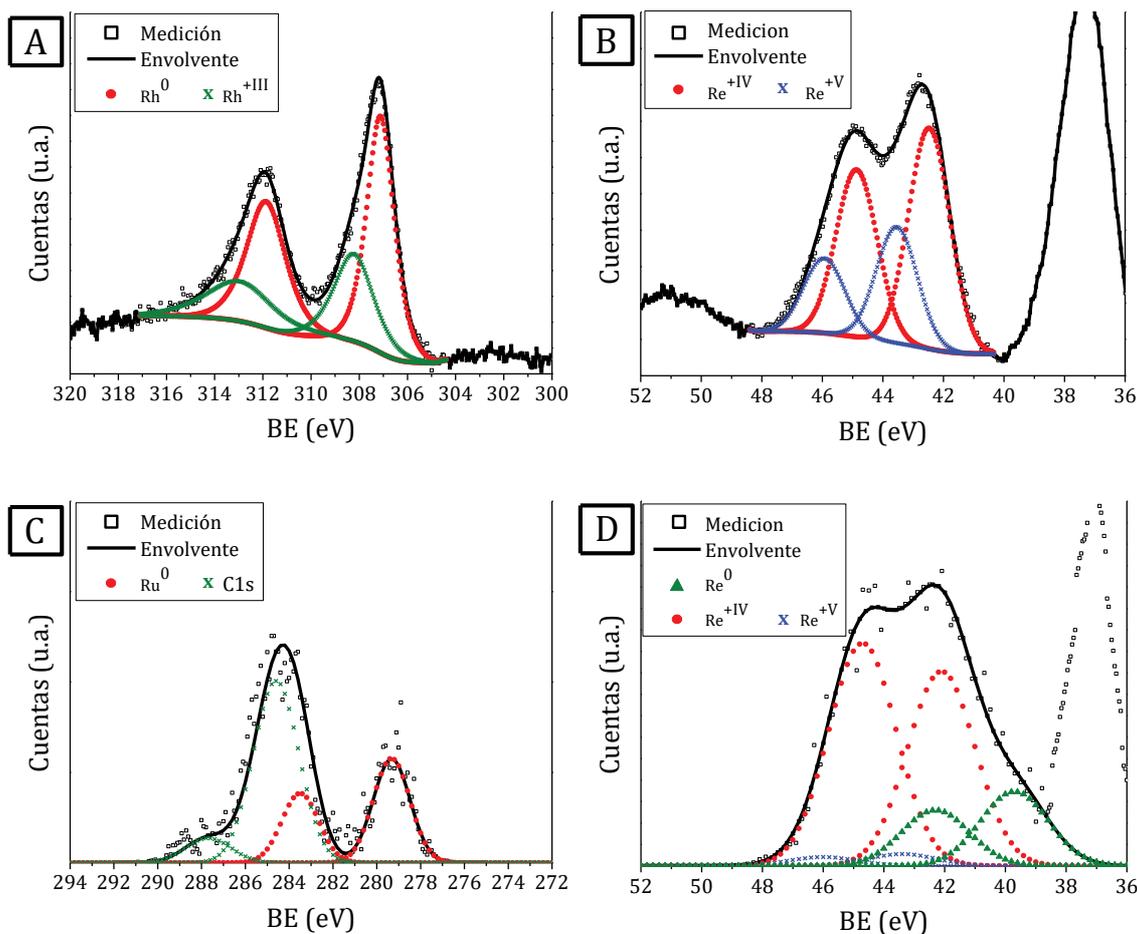


Figura VIII.5: Espectros XPS en las regiones: (A) Rh3d y (B) Re4f para Rh-Re/TiO₂, y (C) Ru3d y (D) Re4f para Ru-Re/TiO₂.

El Ru puede encontrarse como metálico (Ru⁰) a 279,9 eV (Ru3d^{5/2}), y como RuO₂ a 280,7 eV (Ru3d^{5/2})^[5]. El espectro Ru3d correspondiente al catalizador Ru-Re/TiO₂ (Fig. VIII.5-C) muestra que el Ru se encuentra completamente reducido a Ru⁰ (100%).

La deconvolución del espectro en la región Re4f (Fig. VIII.5-D) mostró tres especies diferentes de Re: Re⁰, Re^{+IV} y Re^{+V}, siendo Re^{+IV} (73%) la especie predominante en el catalizador. La reducibilidad del Re₂O₇ depende tanto del soporte como del metal hidrogenolítico, además de la temperatura de reducción, como podemos observar al comparar con los demás catalizadores empleados en esta tesis.

La distribución relativa de cada una de las especies de Rh, Ru y de Re, de los catalizadores bimetalicos determinadas mediante deconvolución de los espectros se detalla en la *Tabla VIII.6*.

Tabla VIII.6: Distribución porcentual (%) de especies superficiales de Rh, Ru y Re en catalizadores M-Re/TiO₂.

Región	Rh3d		Re4f					(Re/Rh) _S	(Re/Rh) _B
	Rh ⁰	Rh ^{+III}	Re ⁰	Re ^{+IV}	Re ^{+V}	Re ^{+VI}	Re ^{+VII}		
Rh-Re/TiO ₂	65	35	0	67	33	0	0	0,97	0,89
Región	Ru3d		Re4f					(Re/Ru) _S	(Re/Ru) _B
	Ru ⁰	Ru ^{+IV}	Re ⁰	Re ^{+IV}	Re ^{+V}	Re ^{+VI}	Re ^{+VII}		
Ru-Re/TiO ₂	100	0	23	73	4	0	0	0,92	0,91

En la *Tabla VIII.6* se informa también la relación superficial entre el promotor oxofílico y el metal hidrogenolítico (Re/M, con M: Rh o Ru) que fueron: $Re/Rh|_S = 0,97$ y $Re/Ru|_S = 0,92$. En el catalizador de Rh este valor es ligeramente superior a la relación "bulk" ($Re/Rh|_B$) de 0,89 medido por ICP. Sin embargo, en el catalizador bimetalico de Ru-Re es similar a $Re/Ru|_B$. Se puede concluir entonces que en Rh-Re hay un enriquecimiento superficial con Re, que no se observaría en Ru-Re.

Finalmente, la deconvolución de las regiones correspondientes al soporte (Ti2p y O1s, *Fig. VIII.6*) de los catalizadores M-Re/TiO₂ mostraron los picos representativos del soporte TiO₂ sin reducir, por lo que no existe reducción apreciable de especies superficiales de Ti a esta temperatura de trabajo. Una de los picos en O1s, de menor magnitud, se debe a TiO₂ (530,5 eV), mientras que el otro se debe a los enlaces Re-O y M-O (M: Rh o Ru, ≈ 532 eV)^[4].

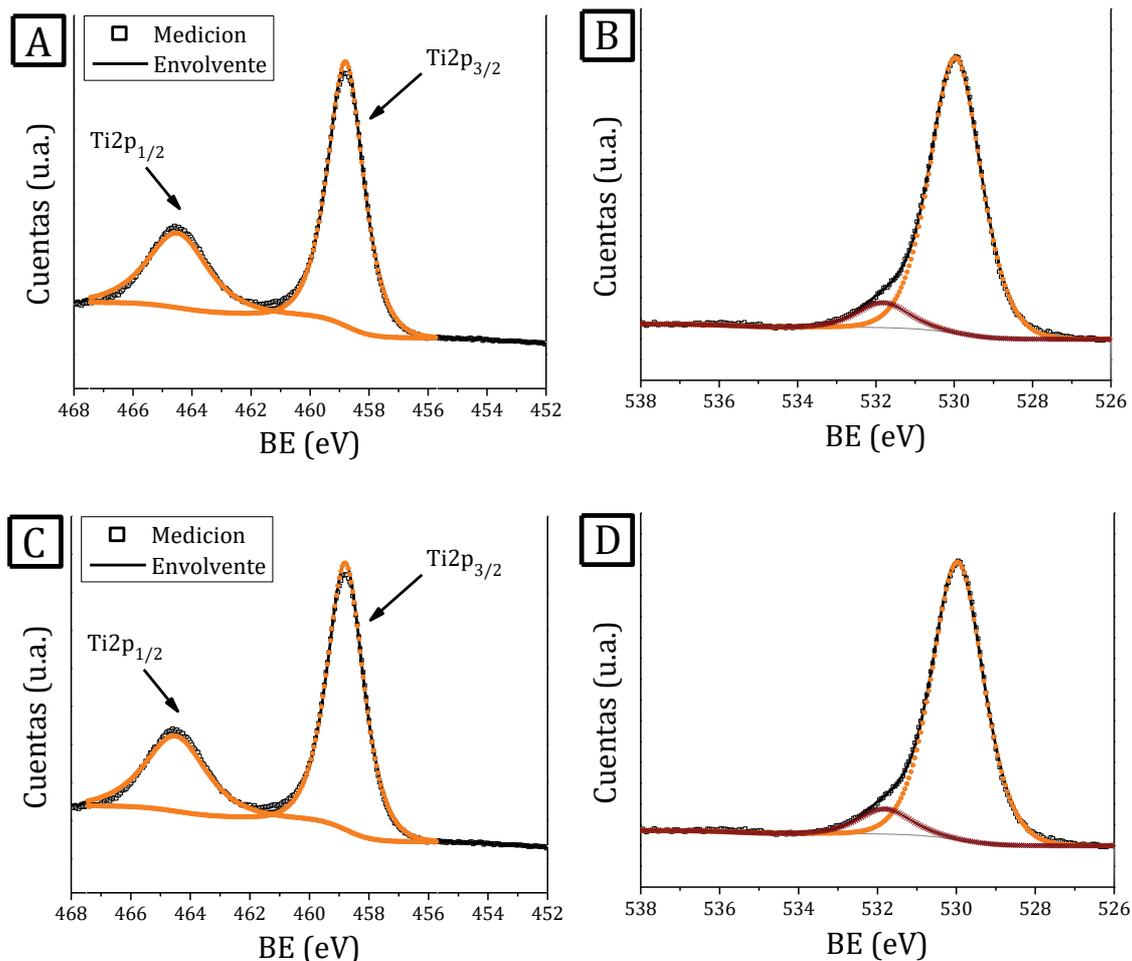


Figura VIII.6: Espectros XPS en las regiones: (A) Ti2p y (B) O1s para Rh-Re/TiO₂, y (C) Ti2p y (D) O1s para Ru-Re/TiO₂.

VIII.2.6. Tamaño de Partícula

El tamaño de partícula de los catalizadores basados en Rh se midió mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Fig. VIII.7 se muestran las imágenes que se obtuvieron para el catalizador monometálico de Rh (A) y el bimetalico Rh-Re (B) soportados en TiO₂. Las muestras fueron previamente tratadas en flujo de H₂ a las temperaturas empleadas en la reducción del catalizador antes de usarse en reacción.

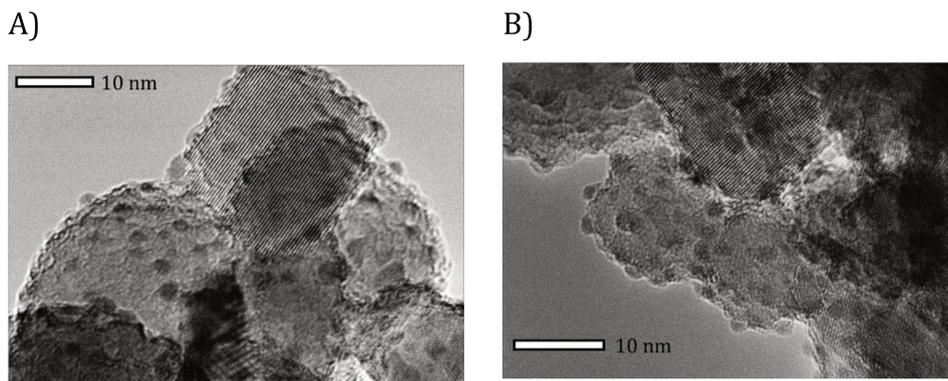


Figura VIII.7: Imágenes TEM de los catalizadores (A) Rh/TiO_2 y (B) $Rh-Re/TiO_2$.

Con las imágenes TEM de ambos catalizadores se midió el tamaño de alrededor de 100 partículas, y se crearon los histogramas que se muestran en las Fig. VIII.8-A y B. El tamaño medio de partícula fue menor para el catalizador bimetálico (1,5 nm) que para el sólido monometálico (1,8 nm), lo que sugiere que la adición de óxido de renio en Rh/TiO_2 afecta ligeramente el tamaño de partícula como se informó anteriormente^[9].

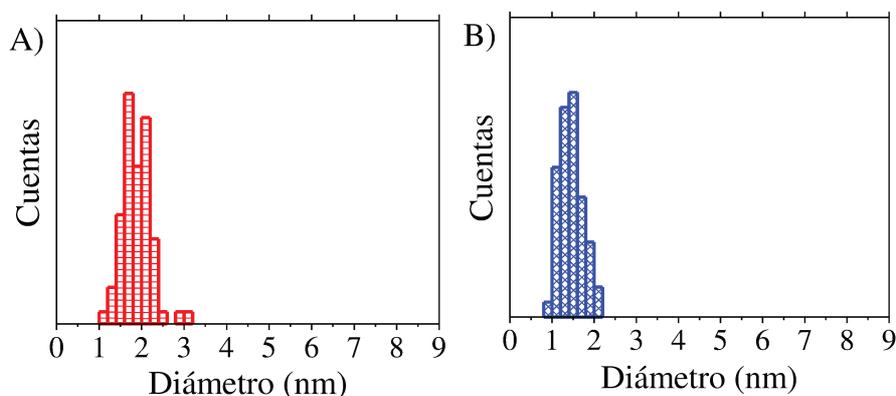


Figura VIII.8: Histogramas de tamaños partículas de (A) Rh/TiO_2 y (B) $Rh-Re/TiO_2$.

Además, se realizó espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) sobre varias imágenes seleccionadas aleatoriamente de $Rh-Re/TiO_2$ y se estimó una relación atómica Re/Rh promedio de 0,9 con algunas áreas con mayor contenido de Re (Re/Rh relación hasta 1,2 como se muestra en la Fig. VIII.9).

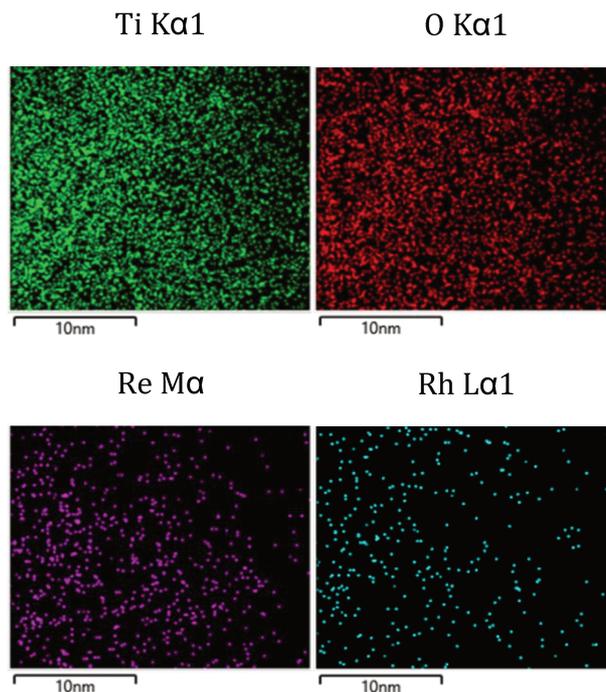


Figura VIII.9: Imágenes de campo oscuro con análisis EDS de Rh-Re/TiO₂.

Estos resultados concuerdan con los encontrados mediante espectroscopía XPS, donde se observó un ligero enriquecimiento superficial de Re.

Por otra parte, la determinación de la dispersión de Ru y el cálculo del tamaño de partícula promedio de los catalizadores de Ru se determinó empleado la técnica de quimisorción de CO. En la *Fig. VIII.10* se muestra la isoterma de adsorción de CO total y reversible para el catalizador bimetálico Ru-Re/TiO₂. La diferencia entre la isoterma total y la isoterma reversible da como resultado la cantidad de moléculas de CO adsorbidas irreversiblemente, es decir, la cantidad quimisorbida sobre Ru.

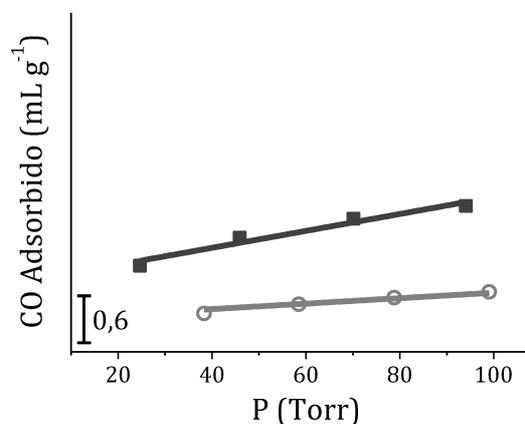


Figura VIII.10: Isotermas de adsorción de CO total y reversible del catalizador Ru-Re/TiO₂.

Las isothermas total y reversible se encuentran bien distanciadas, mostrando una cantidad importante de moléculas de CO adsorbidas irreversiblemente. La dispersión de Ru en el soporte TiO₂ calculada fue de $D_{CO|Ru} = 25\%$ considerando una estequiometría CO/Ru=1. Ha sido ampliamente informado que la adsorción de CO en Ru puede presentar diferentes estequiometrías, no necesariamente lineal, es decir más de un CO adsorbido por sitio de Ru. Los valores promedios se encuentran entre 1,4 y 1,7^[11,12] por lo que considerando CO/Ru=1,5 resulta en una dispersión del 17%. Esta dispersión puede estar asociada a: formación de “clusters” de Ru sobre el soporte o al bloqueo de sitios de Ru con sitios de Re. El tamaño medio de partícula para el catalizador Ru-Re/TiO₂ considerando la estequiometría CO/Ru=1,5^[12] y la dispersión del 17% es de: $d_p=6,2$ nm.

VIII.3. RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES SOPORTADOS EN TiO₂

VIII.3.1. Resultados de actividad catalítica con catalizadores monometálicos M/TiO₂

Los catalizadores monometálicos de Rh y de Ru soportados se emplearon en la transformación de ERY a 200°C y 25bar_{H2}. La evolución temporal de la conversión de ERY (X_{ERY} [%] - eje ordenado izquierdo) y la concentración de PL (C_{PL} [M] - eje ordenado derecho) durante las 30h de reacción con catalizadores M/TiO₂ se muestran en la *Fig. VIII.11*.

Los dos catalizadores muestran elevada actividad catalítica inicial en la transformación de ERY, ya que la conversión es del 60% a 3h, y alcanzan conversión completa en 14h.

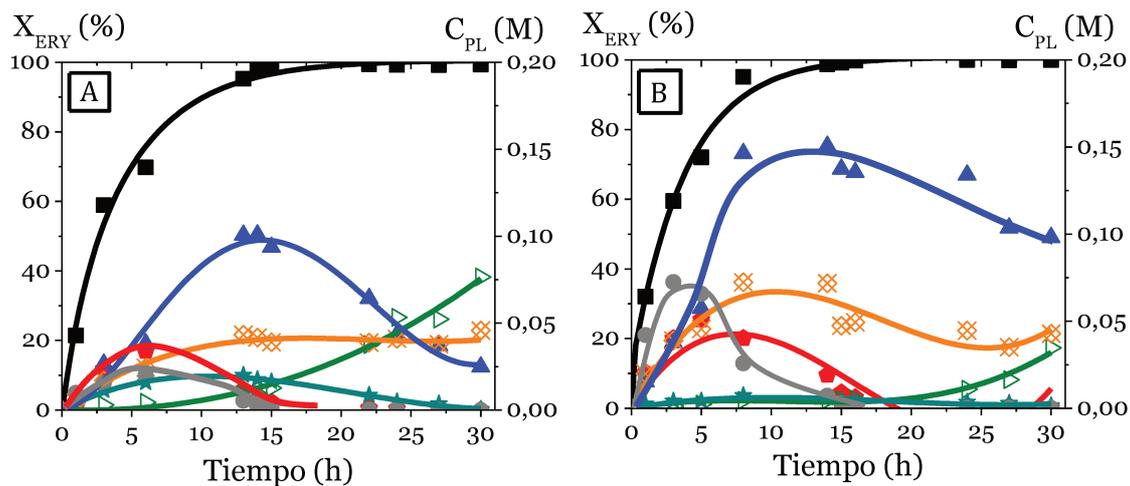


Figura VIII.11: Actividad catalítica de catalizadores monometálicos M/TiO₂.

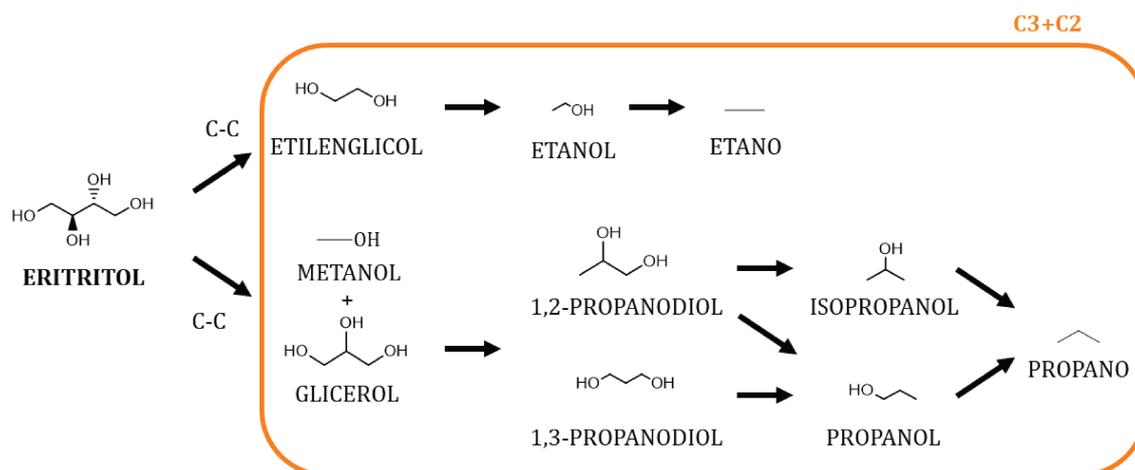
(A) Rh/TiO₂ y (B) Ru/TiO₂
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_M=2\% P/P$]

Se analizarán las curvas de concentración de cada producto de reacción por separado. La concentración de TRE (ruta isomerización) presenta un máximo sobre ambos catalizadores, a 6h y 3h para Rh/TiO₂ y Ru/TiO₂, respectivamente. La C_{TRE} es mayor con el catalizador de Ru que con el de Rh, siendo las concentraciones máximas de 20 mM y 73 mM. Además, no se observa TRE en fase líquida después de 14h, cuando la conversión de ERY es del 100%.

Los compuestos Cíclicos (ruta deshidratación) se favorecieron inicialmente en Rh/TiO₂, pero durante las 30h de reacción su formación fue baja en comparación con los demás productos. El máximo presente en las dos curvas de $C_{Cíclicos}$ se relaciona con la formación de tetrahydrofurano transferido a la fase gas (ver Anexo A.1) como se observó en el Capítulo VI.

Los productos de C-O hidrogenólisis fueron los mayoritarios sobre ambos sólidos. Los BTOs y BDOs también presentaron máximos en sus curvas de concentración a 7h y 14h, respectivamente debido a las reacciones de rupturas de enlaces C-O consecutivas. El catalizador monometálico de Ru favoreció más estas escisiones que el de Rh como se observa en los valores de concentración máxima de BTOs y BDOs: 36 mM (t=6h) y 104 mM (t=14h) para Rh/TiO₂, y 51 mM (t=5h) y 151 mM (t=14h) para Ru/TiO₂. Además, se observó un rápido crecimiento en la C_{BuOHs} cuando se alcanzó la máxima concentración de BDOs.

Por último, la curva de C3+C2 mostró concentraciones altas de estos productos a bajos tiempos de reacción provenientes de rupturas de enlaces C-C catalizadas por metales hidrogenolíticos^[13]. Luego de 13h, la concentración de C3+C2 permaneció constante en 42 mM para el catalizador de Rh, mientras que en Ru alcanzó su máxima concentración (72 mM) y luego disminuyó lentamente hasta el final de la reacción. Esta ruta de C-C hidrogenólisis agrupa al glicerol (GLY) y etilenglicol (EG) como productos primarios, y a los propanodiolos (PDOs), propanoles (PrOH e IPA), propano, etanol y etano como secundarios (*Esq. VIII.1*). En la *Fig. VIII.13* se grafica cada uno de estos productos de manera individual para analizar el comportamiento global de la curva C_{C2+C3}:



Esquema VIII.1: Esquema de reacción de la ruta C-C hidrogenólisis de ERY.

A bajos tiempos de reacción se observan solo GLY y EG (productos primarios). El GLY alcanza su máximo a 8h, ya que reacciona formando los isómeros 1,2-propanodiol (12PDO) y 1,3-propanodiol (13PDO), que crecen levemente hasta alcanzar un máximo cercano a 14h, siendo favorecida la formación del 13PDO frente a la de 12PDO (ERY → GLY → PDOs). Por otra parte, el EG reacciona para formar etanol (EtOH), que bajo las condiciones de reacción se encuentra en fase gas (ver *Anexo A.1*), y el máximo en la curva de concentración de EG se observa a 10h (ERY → 2 EG → 2 EtOH). Además, los PDOs se transforman en propanol (PrOH) e isopropanol (IPA), donde el IPA proviene únicamente del 12PDO, y el PrOH se

forma a partir de ambos PDOs; es de esperar que la C_{PrOH} sea mayor a la C_{IPA} , debido a que el 13PDO se favoreció frente al 12PDO. Por lo tanto, cuando agrupamos todos estos productos comprendidos en la ruta de C-C hidrogenólisis (C₃+C₂) como en la *Fig. VIII.11* observamos que se mantiene constante o disminuye la concentración.

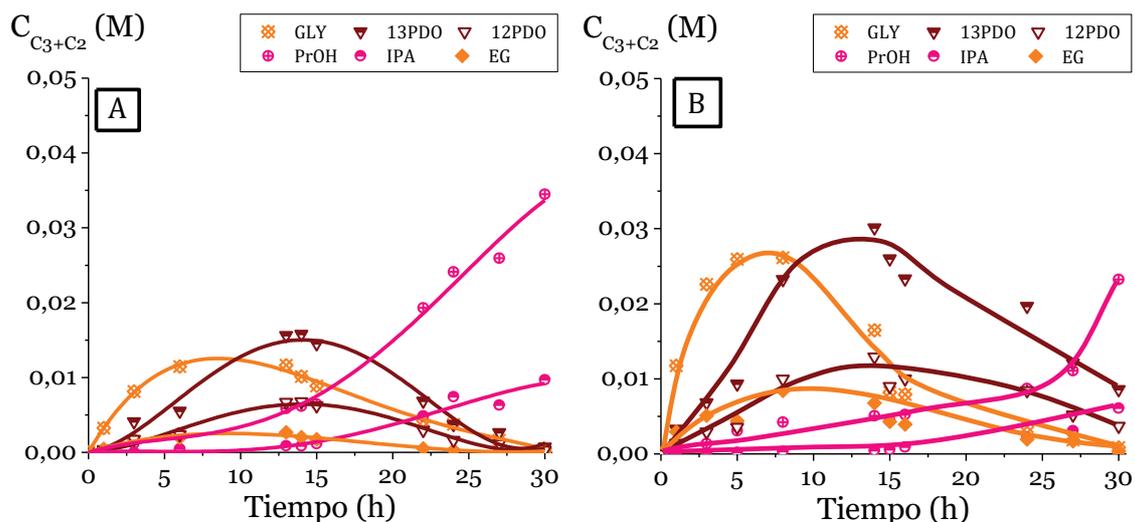


Figura VIII.12: Productos de la C-C hidrogenólisis de ERY con catalizadores M/TiO₂.

(A) Rh/TiO₂ y (B) Ru/TiO₂.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_M=2\% P/P$]

El balance de carbono (BC) disminuyó con el tiempo de reacción como se observó en los resultados catalíticos empleando Ir-Re/Soporte (*Capítulo VI*). Al inicio de la reacción el BC fue cercano a 90% en ambos catalizadores ($t=1h$), y al final de la reacción fue cercano al 40% ($t=30h$). Durante la reacción se generan productos de bajo punto de ebullición que se transfieren a la fase gaseosa (ver *Anexo A.1*) como alcanos y alcoholes de cadena lineal con 1 a 4 átomos de C, lo que resulta en bajos valores de balance de carbono.

El rendimiento máximo a BDOs con los dos catalizadores monometálicos fue:

- ❖ Rh/TiO₂: $\eta_{BDOs}|_{Máx}=26\%$ en 14h.
- ❖ Ru/TiO₂: $\eta_{BDOs}|_{Máx}=38\%$ en 14h.

En la próxima sección se evaluarán catalíticamente los catalizadores M/TiO₂ modificados con Re (promotor oxofílico).

VIII.3.2. Resultados de actividad catalítica con catalizadores Rh-Re y Ru-Re sobre TiO₂

Los catalizadores bimetalicos M-Re soportados sobre TiO₂ se sintetizaron manteniendo una relación molar Re/M=1 con M: Rh o Ru, siendo ésta la mejor relación obtenida con Ir como metal hidrogenolítico. La Fig VIII.13 muestra los resultados de actividad catalítica con estos sólidos bimetalicos a 200°C y 25 bar_{H2}. Ambos catalizadores resultaron activos convirtiendo el 50% de ERY en sólo 3h, y alcanzando conversión completa a 14h de reacción. Además, el balance de carbono durante las primeras horas de reacción fue cercano al 97% y disminuye durante las 30h de reacción por la formación de productos gaseosos (ver Anexo A.1), alcanzando un valor de 54% con Rh-Re y del 86% con Ru-Re.

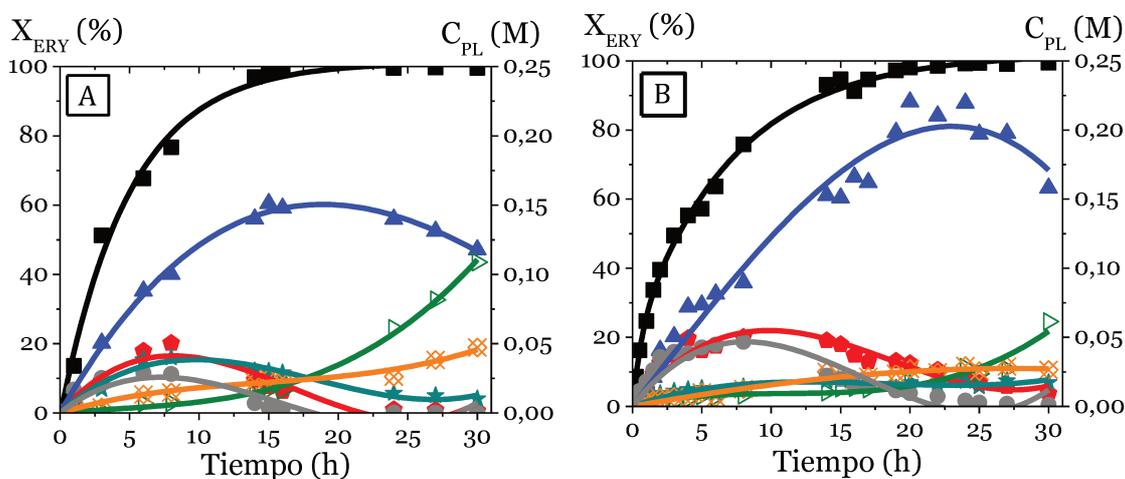


Figura VIII.13: Actividad catalítica de catalizadores bimetalicos M-Re/TiO₂.

(A) Rh-Re/TiO₂ y (B) Ru-Re/TiO₂.
 (■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_M\approx 2\%$ P/P, $Re/M=1$]

La concentración de TRE presenta un máximo cercano a 40 mM a 6h de reacción y su concentración cae rápidamente a cero a aproximadamente 20h de reacción en ambos bimetalicos.

Los compuestos Cíclicos exhiben un máximo a 10h de reacción cuando la $C_{\text{Cíclicos}}=39$ mM, y luego desciende hasta 10 mM al final de la reacción ($t=30$ h) con Rh-Re/TiO₂. Por el contrario, al emplear Ru-Re/TiO₂ estos compuestos crecen monótonamente hasta 30h de reacción, siendo su concentración a ese tiempo de 19 mM, inferior al obtenido con Rh-Re/TiO₂.

La concentración de C₃+C₂ aumentó lentamente desde el inicio de la reacción en ambos casos, manteniéndose constante luego de 20h en Ru-Re/TiO₂: $C_{\text{C}_3+\text{C}_2}|_{\text{Máx}}=47$ mM a 30h con Rh-Re/TiO₂ y $C_{\text{C}_3+\text{C}_2}|_{\text{Máx}}=30$ mM después de 20h con Ru-Re/TiO₂. Los productos mayoritarios en fase líquida fueron: GLY, 13PDO y PrOH.

Los BTOs alcanzaron su concentración máxima a 8h (50 mM) sobre los dos catalizadores bimetálicos, observándose además un desplazamiento de la posición del máximo respecto al catalizador monometálico hacia mayores tiempos. Los BDOs son los productos principales desde el inicio de la reacción. El máximo en la curva de C_{BDOs} coincide con el aumento en la C_{BuOHs} . En el catalizador de Rh-Re/TiO₂ se obtuvo una $C_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}=150$ mM que representa un rendimiento a BDOs del 37,5%, el cual fue menor al alcanzado con Ir-Re/TiO₂ (53% en 24h). El valor máximo de concentración de BDOs con Ru-Re/TiO₂ se obtuvo a las 22h de reacción ($C_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}=220$ mM), coincidente con el punto de inflexión en la C_{BuOHs} . Esta concentración de BDOs representa un rendimiento a BDOs del 55%, levemente superior al alcanzado con Ir-Re/TiO₂ (53% en 24h).

VIII.3.3. Comparación de la actividad catalítica de bimetálicos M-Re/TiO₂

Los catalizadores Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re soportados en titania mostraron elevada actividad y selectividad a la formación de BDOs a partir de ERY. La Fig. VIII.14 detalla la distribución de productos líquidos (PL) y el balance de carbono (BC) a dos conversiones de ERY diferentes para Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re soportados en TiO₂.

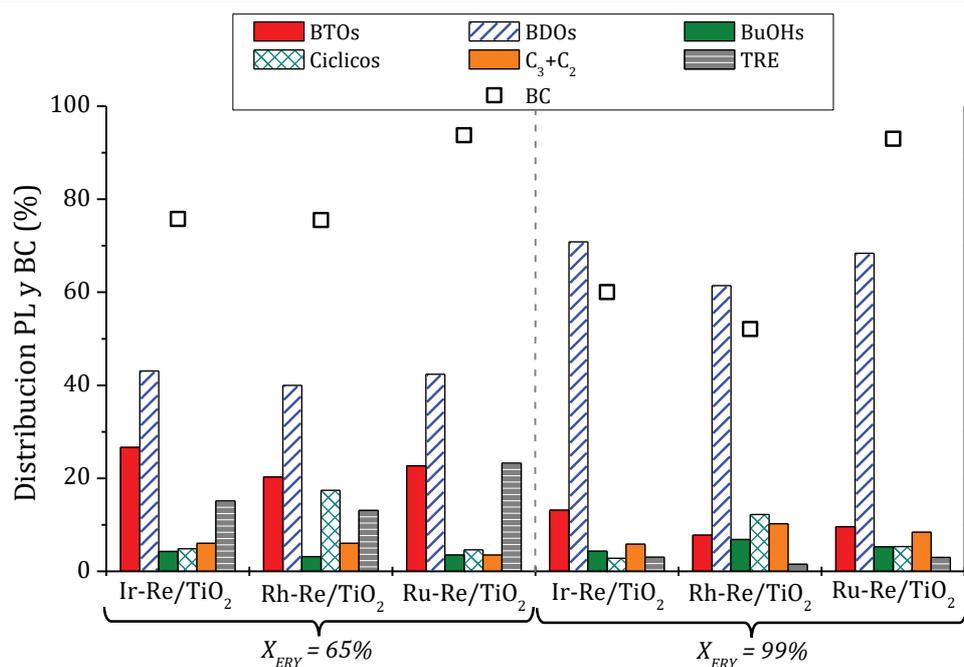


Figura VIII.14: Distribución de PL y BC a $X_{ERY}=65\%$ y 99% con catalizadores $M\text{-Re}/\text{TiO}_2$.

$[C_{ERY}^0=0,4M, T=200^\circ C, P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}, C_{cat}=12,5\text{g}/L, N=660\text{rpm}, C_M=2\% \text{ P/P}, Re/M=1]$

Cuando se comparan los resultados a $X_{ERY}=65\%$, se observa que la proporción de productos de escisiones C-O (BTOs+BDOs+BuOHs) resultaron mayores en Ir-Re (74%) que con Rh-Re (60,3%) y Ru-Re (67%). La proporción de C₃+C₂ es siempre baja. La formación de TRE (isomerización) es mayor al emplear Ru (24%) que Ir o Rh ($\approx 12\%$). Además, la proporción de Cíclicos fue de 17% en el bimetalico de Rh, mientras que representaron sólo un 5% para Ir-Re y Ru-Re. Si observamos los productos de C-O hidrogenólisis únicamente, la proporción de BTOs y BDOs fue mayor con Ir-Re que en los demás catalizadores. A esta conversión, el BC obtenido fue cercano a 75% con Ir y con Rh, mientras que fue 90% para Ru.

También se comparó la distribución de productos líquidos cuando se alcanzó $X_{ERY}=99\%$ ($\approx 14\text{h}$ en los tres catalizadores). Se observan resultados similares a los obtenidos al comparar a $X_{ERY}=65\%$. Los BDOs representaron más de un 70% en Ir-Re y Ru-Re, y un 60% en Rh-Re. Los Cíclicos y C₃+C₂ fueron mayores en Rh-Re que en los otros dos sólidos, y el BC también fue más bajo, lo que sugiere que con este metal se forma una mayor cantidad de productos gaseosos (ver Anexo A.1).

Las velocidades de reacción iniciales de conversión de ERY y de formación de productos líquidos, agrupados por ruta, se muestran en la *Tabla VIII.7* para los tres catalizadores bimetalicos. La r_{ERY}^0 sigue el orden: Rh-Re > Ru-Re > Ir-Re, siendo el Rh el que presenta mayor actividad de los tres metales.

Tabla VIII.7: Velocidades iniciales de reacción con catalizadores M-Re/TiO₂ (M: Ir, Rh o Ru).

Catalizador	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
Ir-Re/TiO ₂	70,4	33,1	6,6	1,9	28,8
Rh-Re/TiO ₂	84,7	49,8	12,2	2,3	21,0
Ru-Re/TiO ₂	81,1	37,3	11,8	4,2	27,8

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_M\approx 2\%$ P/P, $Re/M=1$]

La velocidad inicial a la ruta CO fue mayor con Rh, sin embargo, la concentración máxima de BDOs fue menor, probablemente por su rápida conversión a butanoles, alcanzando el máximo a BDOs a menores tiempos que con Ru o Ir. Además, las velocidades iniciales hacia la ruta de C-C hidrogenólisis fue ligeramente mayor con Ru-Re, probablemente por su mayor capacidad hidrogenolítica como se observó con Ru/TiO₂. La ruta de deshidratación mostró cambios evidentes en función del metal hidrogenolítico empleado. La velocidad inicial hacia la DH fue aproximadamente el doble sobre los catalizadores de Rh-Re y Ru-Re que sobre Ir-Re ($\approx 12 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ y $6,6 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ respectivamente). Esta diferencia puede atribuirse a la mayor densidad de sitios ácidos, debida al mayor contenido de Re en los sólidos bimetalicos basados en Rh y Ru que en Ir-Re/TiO₂, para asegurar la relación molar Re/M en 1), como se observa en los resultados de TPD de NH₃. Esta mayor cantidad de sitios ácidos favoreció la ruta de deshidratación.

A continuación, se resumen los valores de rendimiento máximo ($\eta_{BDOs}|_{M\acute{a}x}$) y productividad máxima ($P_{BDOs}|_{M\acute{a}x}$) a BDOs alcanzados con cada catalizador bimetalico (*Tabla VIII.8*):

Tabla VIII.8: Rendimientos y productividades máximas obtenidas empleando catalizadores $M\text{-Re}/\text{TiO}_2$ (M : Ir, Rh o Ru).

Catalizador	Rendimiento Máximo			Productividad Máxima		
	Tiempo (h)	$\eta_{\text{BDOs}} \text{Máx}$ (%)	P_{BDOs}^a (mmol $_{\text{gM}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Tiempo (h)	$P_{\text{BDOs}} \text{Máx}$ (mmol $_{\text{gM}}^{-1}\text{h}^{-1}$)	η_{BDOs}^b (%)
<i>Ir-Re/TiO₂</i>	24	53,0	35,3 (6,8) ^c	5	60 (11,5) ^c	18,6
<i>Rh-Re/TiO₂</i>	15	37,5	40,3 (4,1) ^c	0,5	150 (15,4) ^c	4,7
<i>Ru-Re/TiO₂</i>	22	55,0	38,2 (3,9) ^c	2	81 (8,2) ^c	10,1

^aProductividad a BDOs en el rendimiento máximo,

^bRendimiento a BDOs en la productividad máxima,

^cProductividad a BDOs por mol de metal M (mmol $_{\text{BDOs}} \text{mol}_M^{-1} \text{h}^{-1}$).

[$C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}$, $T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}$, $C_{\text{Cat}}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_M\approx 2\%$ P/P, $\text{Re}/M=1$]

Los mejores rendimientos a BDOs (productos deseados) se obtuvieron con Ir y Ru entre 22 y 24h de reacción (53 y 55%), mientras que el catalizador de Rh sólo permitió alcanzar un rendimiento del 37,5%. Comparando con los resultados publicados en literatura, con los tres sólidos bimetálicos soportados en TiO_2 se obtuvieron rendimientos ampliamente mejores a los informados. En este punto, las productividades a BDOs expresadas por peso de metal indicaron que el Rh (40,3 mmol $\text{g}_{\text{Rh}}^{-1} \text{h}^{-1}$) y el Ru (38,2 mmol $\text{g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{h}^{-1}$) produjeron más BDOs que el Ir (35,3 mmol $\text{g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{h}^{-1}$); pero, expresadas en base molar, el Ir (6,8 mmol $\text{mol}_{\text{Ir}}^{-1} \text{h}^{-1}$) formó mucho más de estos compuestos (≈ 4 mmol $\text{mol}_M^{-1} \text{h}^{-1}$ para Rh o Ru), ya que el peso atómico del Ir es el doble que el de Rh o Ru.

Analizando las productividades a BDOs, el catalizador basado en Rh alcanza una mayor P_{BDOs} que los de Ir o Ru, 150 mmol $\text{g}_{\text{Rh}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (15,4 mol $\text{mol}_{\text{Rh}}^{-1} \text{h}^{-1}$) en sólo 0,5h. Sin embargo, el rendimiento a BDOs fue mucho menor en comparación con Ir-Re/ TiO_2 .

VIII.3.4. Comparación entre catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en TiO₂

En esta sección se comparan los resultados catalíticos con catalizadores monometálicos M/TiO₂ y bimetálicos M-Re/TiO₂ (M: Ir, Rh o Ru) en iguales condiciones de reacción. La *Tabla VIII.9* muestra los valores de velocidad inicial a las rutas hidrogenolíticas, y el rendimiento a la C-O hidrogenólisis a 24h de reacción, excepto el catalizador Ir/TiO₂ que se informa a 8h.

El catalizador Ir/TiO₂ fue menos activo que los monometálicos de Rh o Ru, como se observa al comparar las velocidades iniciales a la hidrogenólisis (C-O + C-C): Ru > Rh > Ir^[14]. Sin embargo, Ir/TiO₂ resultó más selectivo que Rh y Ru hacia las rupturas C-O ya que la relación entre las velocidades iniciales hacia la C-O y C-C hidrogenólisis (CO/CC) fue mayor. Esto también se observa analizando las curvas de concentración de productos C₃+C₂, que en los catalizadores Rh y Ru fue mucho mayor que con Ir.

Tabla VIII.9: Comparación de velocidades iniciales a rutas hidrogenolíticas y rendimientos a 24h de reacción con catalizadores M/TiO₂ y M-Re/TiO₂.

Catalizador	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)		$\frac{r_{CO}^0}{r_{CC}^0}$	Rendimiento (t=24h)	
	CO	CC		CO	BDOs
Ir/TiO ₂	8,7	1,8	4,8	12*	9*
Ir-Re/TiO ₂	33,1	1,9	17,4	39*	24*
				59	53
Rh/TiO ₂	25,8	8,1	3,2	24	11
Rh-Re/TiO ₂	49,8	2,3	21,6	51	34
Ru/TiO ₂	45,6	19,9	2,3	36	33
Ru-Re/TiO ₂	37,3	4,2	9,0	67	55

*Rendimiento para t=8h.

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_M≈2% P/P, Re/M=1]

Cuando se comparan los resultados entre Ir e Ir-Re, se puede ver que la velocidad inicial a la ruta C-O aumentó significativamente en el catalizador bimetalico, mientras que la C-C se mantuvo constante. El rendimiento a productos de C-O hidrogenólisis aumentó desde 12% a un 39% a 8h, mientras que el rendimiento a BDOs se incrementó desde 9% a 24%. Por lo tanto, el agregado de Re promueve las rupturas de enlaces C-O.

La relación obtenida entre la C-O hidrogenólisis y la C-C hidrogenólisis sobre Rh/TiO₂ fue (CO/CC) de 3,2, es decir, que existe una preferencia a las rupturas C-O frente a la C-C en este sólido. A diferencia de lo observado con Ir, el agregado de Re provocó una considerable disminución en la velocidad de la ruta C-C. Además, las escisiones C-O aumentaron (25,8 a 49,8 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), mostrando que esta ruta resultó favorecida por la presencia del promotor. Los rendimientos a la ruta CO y a BDOs en 24h de reacción con Rh-Re/TiO₂ fueron: 51% y 34%, ampliamente superiores a los obtenidos con el monometalico Rh/TiO₂, pero inferiores a los obtenidos con Ir-Re/TiO₂ a igual tiempo.

Finalmente, la relación entre las velocidades iniciales de formación de ambas rutas hidrogenolíticas con Ru/TiO₂ fue CO/CC=2,3, es decir, que también existe una preferencia a las rupturas C-O frente a la C-C en este sólido. El agregado de Re aumentó esta relación a CO/CC=9,0 similarmente a los otros catalizadores bimetalicos, el agregado del Re promueve selectivamente las rupturas de enlaces C-O, disminuyendo las rupturas C-C. En este caso, se observó que la velocidad a la CO disminuye por la presencia de Re, pero los rendimientos obtenidos a CO y BDOs en 24h fueron superiores con el catalizador bimetalico de Ru.

VIII.3.5. Análisis de la ruta C-O hidrogenólisis con catalizadores de TiO₂

La concentración de los diferentes isómeros de BTOs y BDOs vs tiempo para los catalizadores bimetalicos Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re soportados en TiO₂ se encuentran en la *Fig. VIII.15*.

No se observaron variaciones importantes entre los catalizadores, siendo el 124BTO, el BTO más favorecido y el 23BDO, el BDO predominante seguido del 12BDO.

Con los tres sólidos, el máximo en la curva de concentración de 123BTO se obtuvo a menor tiempo que para el 124BTO, lo que se relaciona con una mayor reactividad por parte del isómero 123BTO, como se mencionó en el *Capítulo VI*. El 123BTO se convierte rápidamente en 23BDO que es el isómero de mayor concentración y que proviene sólo del 123BTO. La máxima concentración de 123BTO fue ≈ 12 mM para los tres catalizadores, mientras que la C_{124BTO} varió según el catalizador: ≈ 30 mM para Rh-Re, ≈ 40 mM para Ir-Re y ≈ 45 mM para Ru-Re.

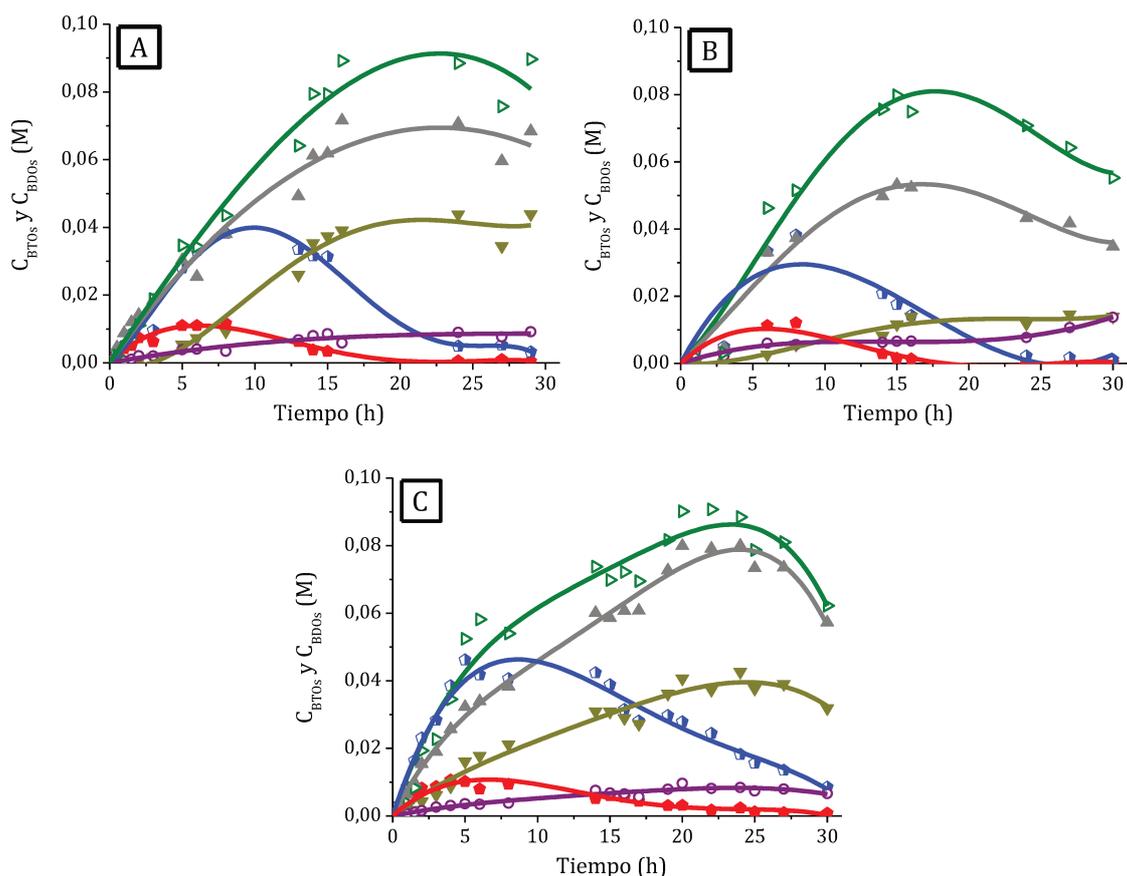


Figura VIII.15: Isómeros BTOs y BDOs con catalizadores M -Re/TiO₂.

(A) Ir-Re/TiO₂, (B) Rh-Re/TiO₂ y (C) Ru-Re/TiO₂.

(\blacklozenge) 123BTO, (\blacksquare) 124BTO, (\blacktriangle) 12BDO, (\blacktriangledown) 13BDO, (\bullet) 14BDO y (\blacktriangleright) 23BDO.
 $[C_{ERY^0}=0,4M, T=200^{\circ}C, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, Re/M=1]$

Las curvas de concentración de los isómeros 23BDO y el 12BDO poseen pendiente inicial no nula para los tres catalizadores bimetálicos, lo que se asocia a la formación directa de estos butanodiolos a partir de ERY. Algunos autores han informado la formación de BDOs por pérdida de más de un grupo OH en simultáneo^[9,15]. Esto se podría asociar a una mayor actividad hidrogenolítica de Rh, lo que se evidencia en la significativa formación de BuOHs desde bajos tiempos de reacción (ver *Fig. VIII.13*). El 13BDO alcanzó una mayor concentración con Ir-Re y Ru-Re, presentando un menor período de inducción en este último. La formación del isómero 14BDO fue siempre baja.

Al emplear Ir-Re/TiO₂ y Rh-Re/TiO₂ se observó una marcada diferencia entre las curvas de C_{23BDO} y C_{12BDO}, mientras que sobre Ru-Re/TiO₂ la concentración de ambos productos fue similar durante las 30h. Sobre los catalizadores de Ir y Rh se favoreció la pérdida de los dos OH terminales de ERY para formar 23BDO preferencialmente.

Tabla VIII.10: Rendimiento máximo a BDOs y distribución de isómeros con M-Re/TiO₂.

Catalizador	Tiempo (h)	η Máx BDOs (%)	Distribución BDOs en Máximo (%)			
			η _{12BDO}	η _{13BDO}	η _{14BDO}	η _{23BDO}
Ir-Re/TiO ₂	24	53,0	17,7	11,0	2,2	22,1
Rh-Re/TiO ₂	15	37,9	13,3	2,9	1,7	20,0
Ru-Re/TiO ₂	22	55,0	19,9	9,6	2,5	23,0

[C_{ERY}⁰=0,4M, T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, V_{H₂SO₄}=1,5μL]

En la *Tabla VIII.10* se informan los rendimientos máximos a BDOs diferenciando por isómero formado. En los tres casos se obtiene un rendimiento de por lo menos un 20% a 23BDO, y un rendimiento de ≈2% a 14BDO. En cuanto a los rendimientos a los otros dos isómeros, se observa que varía según el catalizador, siendo el rendimiento a 12BDO mayor que a 13BDO. Además, se obtiene que el rendimiento a 13BDO con Ir-Re/TiO₂ es similar al obtenido a 12BDO con Rh-

Re/TiO₂. Y el rendimiento a 12BDO con Ru-Re/TiO₂ es igual al de 23BDO con Rh-Re/TiO₂.

VIII.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Se caracterizaron y evaluaron en la reacción de hidrogenólisis los catalizadores monometálicos y bimetálicos basados en Rh y en Ru soportados en TiO₂. El contenido de Rh y Ru fue cercano a 2% P/P con relación molar Re/Rh y Re/Ru =1. No se identificaron las señales correspondientes a ninguna especie de Rh, Ru o Re mediante difracción de rayos X, probablemente indicando una buena dispersión de los metales. A partir de los resultados de TPR se identificaron las temperaturas de reducción de las diferentes especies, y se seleccionó la temperatura de reducción previa a la reacción como la temperatura del primer pico del TPR. Además, la identificación de especies superficiales mostró que las especies de Re se reducen hasta Re^{+IV} en ambos catalizadores al reducir a esta temperatura. En ningún caso se redujo el soporte TiO₂ al reducir los metales.

Los catalizadores basados en Rh (monometálico y bimetálico) mostraron elevada actividad a la transformación de ERY, alcanzando en ambos casos conversión completa de reactivo a bajos tiempos de reacción. La presencia de especies de Re favoreció la conversión de ERY en BTOs y BDOs, sin embargo, también promovió la deshidratación a compuestos Cíclicos (ERY → 14AE).

Los catalizadores basados en Ru también fueron activos. El agregado de Re al catalizador Ru/TiO₂ provocó una disminución en la velocidad inicial de conversión de ERY, pero favoreció la formación selectiva de BDOs durante las 30h de reacción, disminuyendo además la ruta competitiva de rupturas de enlaces C-C.

De esta manera, los tres catalizadores bimetálicos basados en un metal hidrogenolítico (Ir, Rh y Ru) y un promotor (Re) fueron activos en la transformación de ERY en compuestos de mayor valor agregado como los BDOs. El catalizador de Rh-Re/TiO₂ presentó la mayor velocidad inicial de conversión de ERY de los tres sólidos. Además, fue el catalizador que presentó la mayor velocidad inicial a rupturas de enlaces C-O; sin embargo, debido a este comportamiento, los BTOs y los BDOs se transformaron más fácilmente en BuOHs a bajos tiempos de

reacción, obteniéndose un rendimiento a BDOs inferior que con los catalizadores de Ir o Ru. Los mejores rendimientos a BDOs fueron obtenidos empleando catalizadores Ir-Re y Ru-Re soportados en TiO_2 , donde en 24h y 22h se obtuvieron valores del 53% y 55%, respectivamente.

Los valores de productividad hacia BDOs fueron ampliamente superiores a los informados previamente en literatura: $P_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}} = 60 \text{mmol}_{\text{BDOs}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 5h, $150 \text{mmol}_{\text{BDOs}} \text{ g}_{\text{Rh}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 0,5h, y $81 \text{mmol}_{\text{BDOs}} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 2h empleando los catalizadores bimetálicos basados en Ir, Rh y Ru respectivamente y expresadas por mol de metal hidrogenolítico, las productividades obtenidas fueron: $11,5 \text{mol}_{\text{BDOs}} \text{ mol}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $15,4 \text{mol}_{\text{BDOs}} \text{ mol}_{\text{Rh}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $8,2 \text{mol}_{\text{BDOs}} \text{ mol}_{\text{Ru}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

VIII.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2011**, *105*, 117–127.
- [2] H. Rojas, J. Martinez, P. Reyes, *Kinetic Behavior in the Hydrogenation of Furfural over Ir Catalysts Supported on TiO₂*, **2010**.
- [3] S. Koso, H. Watanabe, K. Okumura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *112*, 27–37.
- [4] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, **1992**.
- [5] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra* **2001**, *8*, 117–125.
- [6] M. Cohen Sagiv, N. Eliaz, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 240–250.
- [7] W. T. Tysoe, F. Zaera, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1988**, *200*, 1–14.
- [8] N. Ota, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Okumura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3213–3226.
- [9] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [10] M. Cohen Sagiv, N. Eliaz, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **2013**, *88*, 240–250.
- [11] M. Kobayashi, T. Shirasaki, *J. Catal.* **1973**, *28*, 289–295.
- [12] G. Corro, R. Gomez, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, *12*, 145–150.
- [13] P. J. C. Hausoul, L. Negahdar, K. Schute, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3323–3330.
- [14] F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile, A. Gandini, *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*, **2015**.
- [15] E. M. Virgilio, C. L. Padró, M. E. Sad, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3889–3906.

CAPÍTULO
IX

**EFEECTO DE LA TEMPERATURA
Y CONCENTRACIÓN DE
REACTIVOS EN LA REACCIÓN
DE ERITRITOL -
DETERMINACIÓN DE LOS
PARÁMETROS CINÉTICOS**

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO IX:

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACIÓN DE REACTIVOS EN LA REACCIÓN DE ERITRITOL - DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

ÍNDICE GENERAL

IX.1. INTRODUCCIÓN.....	IX-1
IX.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN	IX-1
IX.2.1. IR-RE/TiO ₂	IX-2
IX.2.2. RH-RE/TiO ₂	IX-6
IX.2.3. RU-RE/TiO ₂	IX-10
IX.2.4. COMPARACIÓN DE CATALIZADORES M-RE/TiO ₂ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN	IX-14
IX.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE ERITRITOL EN LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS	IX-16
IX.4. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE H₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY	IX-23
IX.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN.....	IX-28
IX.5.1. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	IX-28
IX.5.2. PROPUESTA DE MECANISMOS DE REACCIÓN CON CATALIZADOR IR-RE/TiO ₂	IX-36
IX.5.2.1. Mecanismo de reacción de isomerización	IX-37
IX.5.2.2. Mecanismo de reacción de deshidratación	IX-38
IX.5.2.3. Mecanismo de reacción de C-C hidrogenólisis	IX-39
IX.5.2.4. Mecanismo de reacción de C-O hidrogenólisis.....	IX-40
IX.6. CONCLUSIONES PARCIALES	IX-43
IX.7. BIBLIOGRAFÍA.....	IX-45

ÍNDICE DE FIGURAS

ESQUEMA IX.1: ESQUEMA DE REACCIÓN SIMPLIFICADO DE LA HIDROGENÓLISIS DE ERY.....	IX-2
FIGURA IX.1: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	IX-3
FIGURA IX.2: EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DISTRIBUCIÓN DE PL Y EL BC (A) Y LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE C-O HIDROGENÓLISIS (B) A X _{ERY} =50% CON Ir-Re/TiO ₂	IX-5
FIGURA IX.3: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADOR Rh-Re/TiO ₂	IX-7
FIGURA IX.4: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DISTRIBUCIÓN DE PL Y EL BC (A), Y LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE C-O HIDROGENÓLISIS (B) A X _{ERY} =50% CON Rh-Re/TiO ₂	IX-9
FIGURA IX.5: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN EMPLEANDO CATALIZADOR Ru-Re/TiO ₂	IX-11
FIGURA IX.6: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA DISTRIBUCIÓN DE PL Y EL BC (A), Y LA DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE C-O HIDROGENÓLISIS (B) A X _{ERY} =40% CON Ru-Re/TiO ₂	IX-13
FIGURA IX.7: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	IX-16
FIGURA IX.8: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Rh-Re/TiO ₂	IX-17
FIGURA IX.9: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE ERY EMPLEANDO CATALIZADOR Ru-Re/TiO ₂	IX-17
FIGURA IX.10: EFECTO DE C _{ERY} ⁰ EN LA DISTRIBUCIÓN DE PL Y CONVERSIÓN DE ERY A t=3H CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	IX-18
FIGURA IX.11: EFECTO DE C _{ERY} ⁰ EN LA DISTRIBUCIÓN DE PL Y CONVERSIÓN DE ERY A t=5H CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	IX-19
FIGURA IX.12: EFECTO DE C _{ERY} ⁰ EN LA DISTRIBUCIÓN PL A X _{ERY} =50% CON CATALIZADORES M-Re/TiO ₂	IX-20
FIGURA IX.13: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES PRESIONES PARCIALES DE H ₂ EMPLEANDO CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂	IX-23
FIGURA IX.14: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES PRESIONES PARCIALES DE H ₂ EMPLEANDO CATALIZADOR Rh-Re/TiO ₂	IX-24
FIGURA IX.15: RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA A DIFERENTES PRESIONES PARCIALES DE H ₂ EMPLEANDO CATALIZADOR Ru-Re/TiO ₂	IX-24
FIGURA IX.16: EFECTO DE LA P _{H2} EN LA DISTRIBUCIÓN PL Y EL BC A X _{ERY} =50% CON M-Re/TiO ₂	IX-25
FIGURA IX.17: LINEALIZACIÓN DE r ⁰ PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEANDO Ir-Re/TiO ₂	IX-32
FIGURA IX.18: LINEALIZACIÓN DE r ⁰ PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEANDO Rh-Re/TiO ₂	IX-32

FIGURA IX.19: LINEALIZACIÓN DE r^0 PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS EMPLEANDO Ru-Re/TiO ₂ .	IX-33
ESQUEMA IX.2: DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE ÁTOMOS DE IR Y RE EN EL SOPORTE TiO ₂ TRIDIMENSIONAL (A) Y BIDIMENSIONAL (B).	IX-37
ESQUEMA IX.3: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN DE ERY A TRE.	IX-38
ESQUEMA IX.4: MECANISMO DE REACCIÓN DE LA DESHIDRATACIÓN DE ERY SOBRE CATALIZADOR Ir-Re/TiO ₂ .	IX-39
ESQUEMA IX.5: REACCIÓN DE C-C HIDROGENÓLISIS MEDIANTE DESHIDROGENACIÓN DE ERITRITOL Y RETRO-ALDOLIZACIÓN + HIDROGENACIÓN O DESCARBONILACIÓN + HIDROGENACIÓN.	IX-40
ESQUEMA IX.6: MECANISMO DE REACCIÓN DE C-C HIDROGENÓLISIS VÍA DESHIDROGENACIÓN A ERITROSA Y DESCARBONILACIÓN.	IX-40
ESQUEMA IX.7: MECANISMO DE REACCIÓN DE C-O HIDROGENÓLISIS VÍA E ₂ DE ERY.	IX-41
ESQUEMA IX.8: MECANISMO DE REACCIÓN DE C-O HIDROGENÓLISIS VÍA DESHIDRATACIÓN POR FORMACIÓN DE CARBOCATION.	IX-42

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA IX.1: INFLUENCIA DE LA T SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ir-Re/TiO ₂ .	IX-6
TABLA IX.2: INFLUENCIA DE LA T SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Rh-Re/TiO ₂ .	IX-10
TABLA IX.3: INFLUENCIA DE LA T SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ru-Re/TiO ₂ .	IX-14
TABLA IX.4: RENDIMIENTOS MÁXIMOS Y PRODUCTIVIDADES A BDOs EMPLEANDO CATALIZADORES M-Re/TiO ₂ A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN.	IX-15
TABLA IX.5: INFLUENCIA DE LA C _{ERY} ⁰ SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ir-Re/TiO ₂ .	IX-20
TABLA IX.6: INFLUENCIA DE LA C _{ERY} ⁰ SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Rh-Re/TiO ₂ .	IX-21
TABLA IX.7: INFLUENCIA DE LA C _{ERY} ⁰ SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ru-Re/TiO ₂ .	IX-21
TABLA IX.8: RENDIMIENTO MÁXIMO A BDOs EMPLEANDO CATALIZADORES M-Re/TiO ₂ A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE ERY.	IX-22
TABLA IX.9: INFLUENCIA DE LA P _{H2} SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ir-Re/TiO ₂ .	IX-26
TABLA IX.10: INFLUENCIA DE LA P _{H2} SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Rh-Re/TiO ₂ .	IX-26

TABLA IX.11: INFLUENCIA DE LA P_{H_2} SOBRE LAS VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN CON Ru-Re/TiO₂..... IX-27

TABLA IX.12: RENDIMIENTOS Y PRODUCTIVIDADES A BDOs PARA $t=8H$ EMPLEANDO CATALIZADORES M-Re/TiO₂ A DIFERENTES PRESIONES DE H₂..... IX-28

TABLA IX.13: PARÁMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PARA LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS DE ERY EMPLEANDO CATALIZADORES M-Re/TiO₂..... IX-34

IX.1. INTRODUCCIÓN

Los catalizadores bimetálicos Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re soportados en TiO₂ resultaron activos en la C-O hidrogenólisis de ERY, alcanzando conversión completa de reactivo en aproximadamente 15h de reacción y rendimientos importantes a BDOs (53%, 37,5% y 55%, respectivamente), bajo condiciones estándares de reacción (200°C, 25 bar_{H₂} y 0,4 M_{ERY}).

En este capítulo se estudia el efecto de las condiciones experimentales de reacción sobre la hidrogenólisis de ERY a modo de obtener mayor información del comportamiento de estos catalizadores. Las variables estudiadas son:

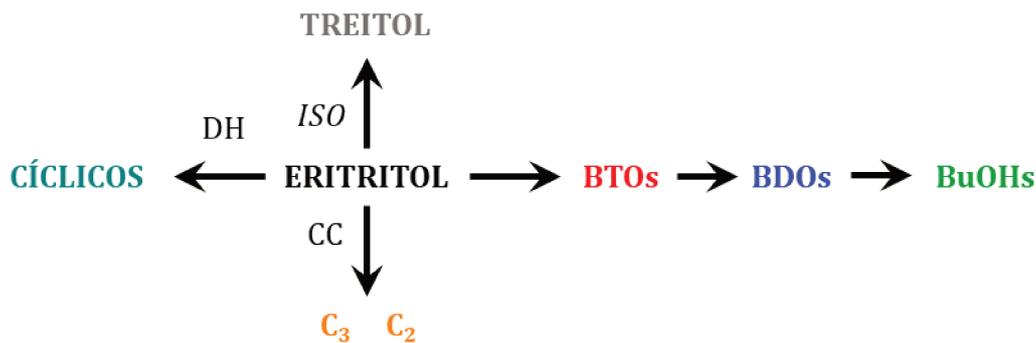
- ❖ temperatura de reacción (T – *Sección IX.2*),
- ❖ concentración inicial de ERY (C_{ERY}^0 – *Sección IX.3*) y
- ❖ presión parcial de H₂ (P_{H_2} – *Sección IX.4*).

Finalmente, se determinarán los parámetros cinéticos (*Sección IX.5*): órdenes de reacción respecto a los dos reactivos (ERY e H₂), constantes de velocidad de reacción (k) y energía de activación para cada catalizador y, basado en estos resultados, se propondrán posibles mecanismos de reacción para cada ruta: isomerización, deshidratación, C-C y C-O hidrogenólisis.

IX.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN

Los tres catalizadores bimetálicos soportados sobre TiO₂ mostraron elevada actividad y selectividad a BDOs a 200°C. En esta sección se estudia el efecto de la temperatura en la reacción de hidrogenólisis de ERY, para lo cual se seleccionaron tres temperaturas más de trabajo: 150°C, 175°C y 225°C.

Previo a comenzar el análisis, recordemos el esquema de reacción con las diferentes rutas a partir de ERY (*Esq. IX.1*):



Esquema IX.1: Esquema de reacción simplificado de la hidrogenólisis de ERY.

(CO: C-O Hidrogenólisis, DH: Deshidratación, CC: C-C Hidrogenólisis e ISO: Isomerización).

El ERY reacciona a través de cuatro rutas principales de reacción: se isomeriza a TRE (ruta isomerización - ISO), se deshidrata formando compuestos Cíclicos (ruta deshidratación - DH), pierde grupos OH formando BTOs, BDOs y BuOHs (ruta C-O hidrogenólisis - CO), y se rompen enlaces C-C formando compuestos de menor número de átomos de carbono C₃ y C₂ (ruta C-C hidrogenólisis - CC).

IX.2.1. Ir-Re/TiO₂

Los resultados de actividad catalítica empleando Ir-Re/TiO₂ para los cuatro valores de temperatura elegidos se exhiben en la *Fig. IX.1*.

El catalizador resultó activo en la hidrogenólisis de ERY para las cuatro T de trabajo, alcanzando más de 85% de conversión durante la reacción, excepto para T=150°C donde la X_{ERY} se mantuvo en 50% desde 5 h hasta 16 h. A pesar de que a esa menor temperatura la conversión se mantuvo constante en el rango de tiempo mencionado, la concentración de productos aumentó gradualmente, por lo que se podría suponer la adsorción de reactivo desde bajos tiempos. Para T=200°C y 225°C se obtuvo conversión completa de reactivo a 24h y 14h respectivamente.

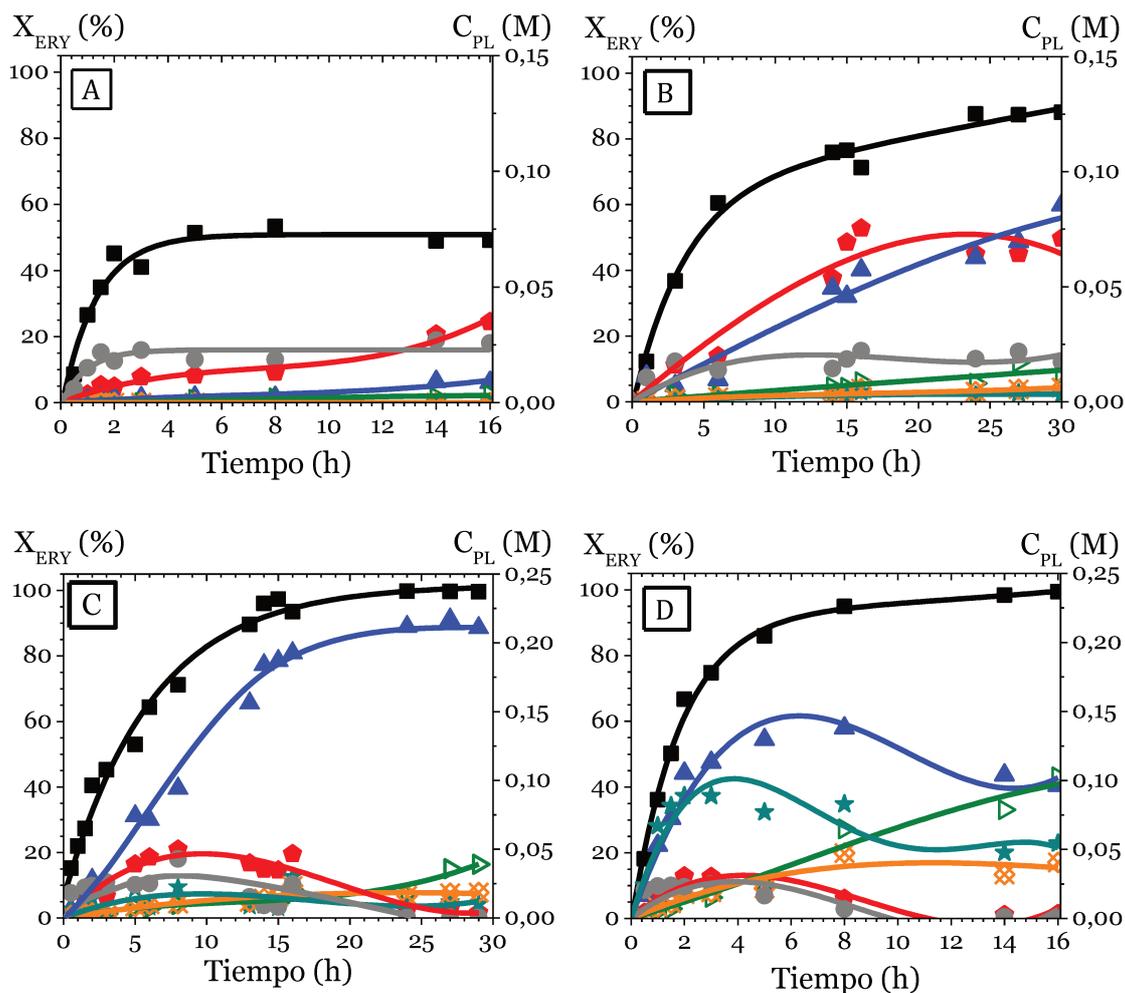


Figura IX.1: Resultados de actividad catalítica a diferentes temperaturas de reacción empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 200°C y (D) 225°C.
 (■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [$C_{ERY}^0=0,4M$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\% P/P$, $Re/Ir=1$].

Los productos más abundantes en fase líquida fueron los de C-O hidrogenólisis (BTOs, BDOs y BuOHs). Los BDOs fueron los mayoritarios para las dos temperaturas más altas, mientras que los BTOs prevalecieron a bajas T; a 150°C la formación de BuOHs fue prácticamente nula. Además, a esta menor T, el TRE fue uno de los principales productos, junto a los BTOs cuya concentración creció hasta el final de la reacción (16h). Excepto a 150°C, los BTOs presentaron un máximo de concentración que es función de la T de reacción, y la $C_{BTOs}|_{Máx}$ disminuyó al aumentar la T, desde 75 mM a 175°C hasta 31 mM a 225°C. Por otra parte, las curvas de C_{BDOs} mostraron máximos a 200°C y 225°C solamente, siendo menor la $C_{BDOs}|_{Máx}$

a 225°C (138 mM a 8h) que a 200°C (210 mM a 24h). Los BuOHs crecieron monotónicamente con el tiempo hasta el final de la reacción, siendo importante su concentración a 225°C y 16h (102 mM).

Las concentraciones de los productos de C-C hidrogenólisis (C₃+C₂) resultaron inferiores a las de C-O hidrogenólisis, mostrando la preferencia a las rupturas de enlaces C-O frente a las de C-C a cualquier temperatura de trabajo. Además, a 150°C la C_{C3C2} fue casi nula. A 175°C y 200°C la concentración de estos productos creció durante las 30h de reacción, mientras que a 225°C se observó que la C_{C3C2} permaneció invariable en el tiempo desde 8 h a 16 h (≈45 mM): esto se observó también con los catalizadores de Rh y de Ru bajo condiciones estándares de reacción debido a que dentro de este grupo (C₃+C₂) se incluyen reacciones en serie: GLY → PDOs → PROHs principalmente (*Capítulo VIII*).

La curva de concentración de TRE presenta un máximo a altas T (200°C y 225°C), mientras que a bajas T (150°C y 175°C) la C_{TRE} crece y luego se mantiene constante, debido a la reversibilidad de la reacción: ERY ↔ TRE.

Los productos Cíclicos no se observaron durante las 16 h de reacción a 150°C. A 175°C, la C_{Cíclicos} aumentó hasta el final de la reacción (36 mM a 30 h), mientras que a 200°C y 225°C manifestaron máximos ubicados a 10h y 3h respectivamente. Además, se obtuvo una mayor concentración de estos productos a 225°C (83 mM) que a 200°C (26 mM).

La *Fig. IX.2-A* compara la distribución de productos líquidos (PL) de las diferentes rutas a X_{ERY}=50%. El TRE fue el producto principal (ruta de isomerización - ISO) a 150°C, pero su formación disminuyó cuando la temperatura de reacción aumentó (desde 64% a 150°C hasta solo un 14% a 225°C), mientras que las demás rutas de reacción se favorecieron con la temperatura. Se informaron resultados similares en la hidrogenólisis de otros polioles como el xilitol y el sorbitol utilizando Rh-Re/ZrO₂ como catalizadores^[1]. Además, el BC fue menor a bajas temperaturas probablemente debido a que las adsorciones son más fuertes mientras menor es la T.

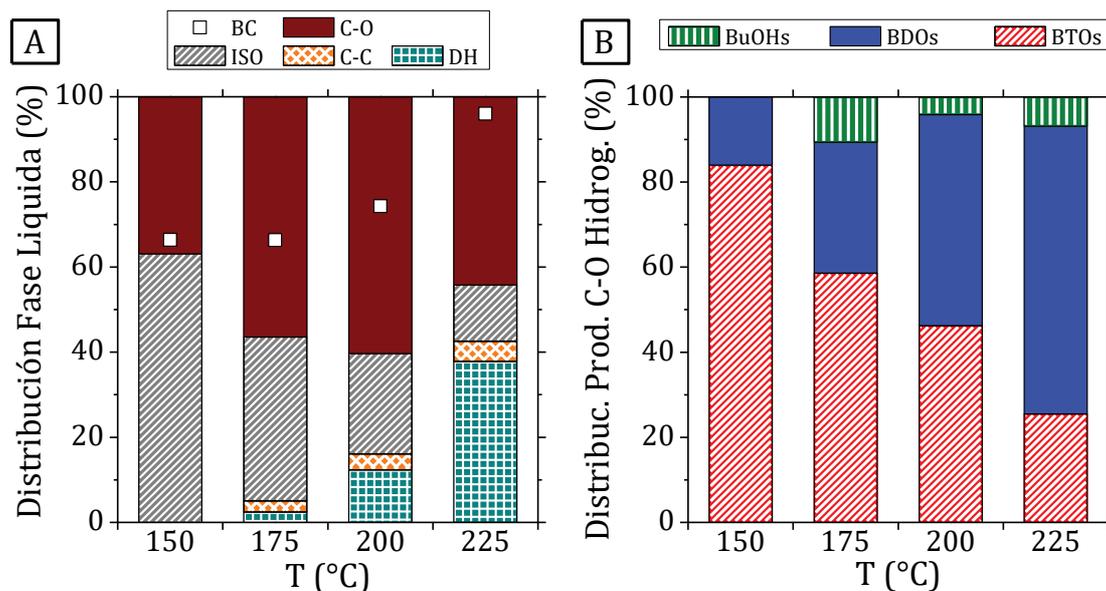


Figura IX.2: Efecto de la temperatura sobre la distribución de PL y el BC (A) y la distribución de productos de C-O hidrogenólisis (B) a $X_{ERY}=50\%$ con Ir-Re/TiO₂.

[$C_{ERY}^0=0,4M$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ir}=2\% P/P$, $Re/Ir=1$]

La deshidratación (DH) fue la ruta que mostró el mayor aumento al incrementar la temperatura. De hecho, los productos cíclicos que no se observaron a 150°C, alcanzaron el 38% del total de PL a 225°C, lo que sugiere que las reacciones de deshidratación tienen mayor energía de activación^[2]. De manera similar, *Sadier et al.*^[1], quienes investigaron la C-O hidrogenólisis de ERY entre 150°C y 240°C con catalizadores de Rh-Re/ZrO₂ y condiciones de reacción similares (30 bar_{H₂} y H⁺/Rh=1), informaron que la selectividad máxima para productos de deshidratación (25%) se alcanzó a la mayor temperatura de trabajo (240°C).

Los productos de escisión de enlaces C-O (CO) se favorecieron sobre los productos de C-C hidrogenólisis (CC) para todas las T de reacción. La máxima formación de los productos de C-O hidrogenólisis para ese nivel de conversión ($X_{ERY}=50\%$) se obtuvo a 200°C (60,3%). La distribución de los productos de C-O hidrogenólisis (BTOs, BDOs y BuOHs) para una $X_{ERY}=50\%$ se muestra en la Fig. IX.2-B. A 150°C, más del 80% fueron BTOs y el resto corresponde a BDOs, sin observarse la formación de BuOHs. A medida que se incrementó la T de reacción, los BTOs disminuyeron, representando sólo el 25% a 225°C, mientras que los BDOs aumentaron hasta un 70%. Los BuOHs no presentaron una variación significativa,

posiblemente porque también se pueden encontrar en fase gaseosa debido a su bajo punto de ebullición. Además, no se puede excluir la formación de butano (que se encontraría en fase gas) por escisión adicional de enlaces C-O lo cual estaría más favorecido a altas temperaturas.

Tabla IX.1: Influencia de la T sobre las velocidades iniciales de reacción con Ir-Re/TiO₂.

T (°C)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
150	31	4	0	0	27
175	48	14	1	1	32
200	79	25	10	5	39
225	336	137	121	20	58

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 $[C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{\text{r}}=2\% \text{P/P}, \text{Re/Ir}=1]$

En la *Tabla X.1* se detallan las velocidades de reacción iniciales para la conversión de ERY y las correspondientes a cada ruta empleando el catalizador Ir-Re/TiO₂, y se observa en todos los casos que las velocidades aumentaron con la temperatura. Es importante notar que a 150°C la velocidad a DH y CC fue nula, mientras que a 225°C fueron rutas importantes de transformación de ERY. Además, la velocidad de conversión de ERY fue 10 veces mayor a 225°C que a 150°C (aumenta desde 31 a 336 $\mu\text{mol}_{\text{ERY}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$). La velocidad inicial hacia la ruta CO hidrogenólisis fue la más alta a 225°C, mientras que a $T < 200^\circ\text{C}$ la ruta de isomerización fue la de mayor valor inicial.

IX.2.2. Rh-Re/TiO₂

Los resultados de actividad catalítica con Rh-Re/TiO₂ empleando las cuatro temperaturas elegidas se muestran en la *Fig. IX.3*.

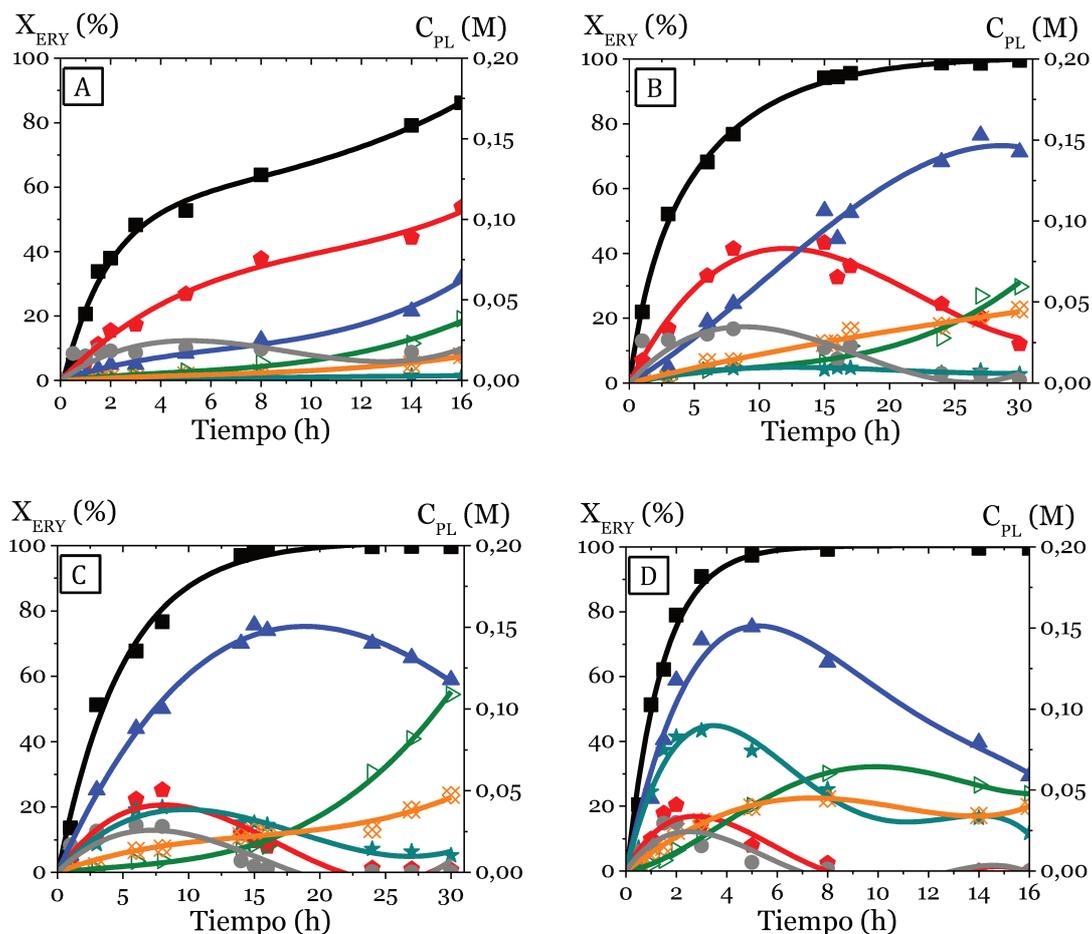


Figura IX.3: Resultados de actividad catalítica a diferentes temperaturas de reacción empleando catalizador Rh-Re/TiO₂.

(A) 150°C, (B) 175°C, (C) 200°C y (D) 225°C.
(■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
[$C_{ERY}^0=0,4M, P_{H_2}=25bar_{H_2}, C_{cat}=12,5g L^{-1}, N=660rpm, C_{Rh}=2\% P/P, Re/Rh=1$].

El catalizador resultó activo en la hidrogenólisis de ERY a cualquier temperatura de reacción, alcanzando por lo menos un 90% de conversión en 16 h. En la Fig. IX.3 se observa que, exceptuando la reacción a $T=150^\circ C$ (cuya duración fue de 16 h), se obtiene conversión completa para las demás temperaturas para los siguientes tiempos: 24 h a $175^\circ C$, 15 h a $200^\circ C$ y 8 h a $225^\circ C$ indicando un aumento de la actividad catalítica con la T.

Los productos presentes en mayor concentración en fase líquida a cualquier T fueron los de C-O hidrogenólisis (BTOs, BDOs y BuOHs). Los BuOHs se generaron en muy baja concentración a $150^\circ C$, mientras los BTOs y los BDOs crecieron hasta el final de la reacción (16 h). Por el contrario, al aumentar la temperatura estos

productos presentaron un máximo de concentración que es función de la T de reacción. La $C_{\text{BTOs}}|_{\text{Máx}}$ disminuyó con el aumento de la T, mientras que la $C_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}$ se mantuvo constante entre 175°C y 225°C (150mM), aunque el máximo se encuentra a menor tiempo cuanto mayor es la temperatura de reacción. Los valores de $C_{\text{BTOs}}|_{\text{Máx}}$ fueron 110mM (16h y 150°C), 87mM (15h y 175°C), 51mM (8h y 200°C) y 40mM (2h y 225°C). Esto indicaría que la velocidad de transformación de BTOs a BDOs es mayor a medida que aumenta la T. Por otra parte, la C_{BuOHs} creció siempre con el tiempo hasta el final de la reacción, excepto a 225°C donde se observó un aumento hasta 10h y luego disminuyó levemente hasta 16h; ésto se debe a que bajo estas condiciones de reacción algunos de estos productos (o butano) pueden encontrarse en fase gas.

La C-C hidrogenólisis se comporta diferente a lo observado con los productos de escisiones C-O. Los productos C3+C2 se observaron en las cuatro condiciones elegidas, generándose en muy baja concentración para 150°C (2mM a 16h). A temperaturas de 200°C e inferiores, la C_{C3C2} creció con el tiempo de reacción, pero a 225°C aumentó hasta 6 h y luego permaneció constante en 42mM, similarmente a lo observado con el catalizador de Ir, debido a las reacciones consecutivas incluidas dentro de esta ruta como así también a la transferencia de productos a fase gas (*Capítulo VIII*).

La curva de concentración de la ruta isomerización (C_{TRE}) presentó un máximo que se alcanzó a diferentes tiempos según la T de reacción empleada. Sin embargo, el valor de $C_{\text{TRE}}|_{\text{Máx}}$ se mantuvo constante (30mM) y ocurrió a 10 h, 8 h, 6 h y 2 h para 150°C, 175°C, 200°C y 225°C respectivamente. Solo a la menor temperatura se observó TRE al final de la reacción, mientras que en las demás se consume debido a la elevada conversión de ERY ($\text{ERY} \leftrightarrow \text{TRE}$).

La reacción de deshidratación de ERY no fue significativamente promovida a 150°C sino que los productos Cíclicos se formaron recién a partir de 175°C, en concordancia con trabajos que emplean Rh-Re/SiO₂ a temperaturas entre 100°C y 140°C y no informan la presencia de Cíclicos^[3,4]. A 175°C, la $C_{\text{Cíclicos}}$ aumentó hasta 30h, mientras que a 200°C y 225°C presentó un máximo ubicado a 10 h y 3 h respectivamente. Además, se obtuvo una mayor concentración de estos productos a 225°C (87 mM) que a 200°C (40 mM).

En la *Fig. IX.4-A* se compara la distribución de productos líquidos agrupados por rutas para un mismo nivel de conversión (X_{ERY} 50%). A 150°C, los productos obtenidos por C-O hidrogenólisis representan $\approx 80\%$ del total de productos líquidos, seguidos de TRE formado por isomerización y en menor medida por productos de C-C hidrogenólisis. Con el aumento de la temperatura la proporción de productos formados por rupturas C-O decreció, aunque siguen siendo los principales a 225°C (50% del total). La concentración del producto de isomerización a ese mismo nivel de conversión mostró un máximo con la T a 175°C. Las rutas de C-C hidrogenólisis y deshidratación aumentaron siempre con la T de reacción. Al igual que lo observado con catalizadores de Ir, la formación de Cíclicos fue la ruta más afectada por la temperatura, aumentando de 0% a 150°C hasta 32% a 225°C, seguida de la C-C hidrogenólisis, aunque esta ruta fue minoritaria en todo el rango de temperatura. A diferencia de lo observado con el catalizador de Ir, el BC resultó similar para las cuatro condiciones de reacción y cercano al 80% (*Fig. IX.4-A*).

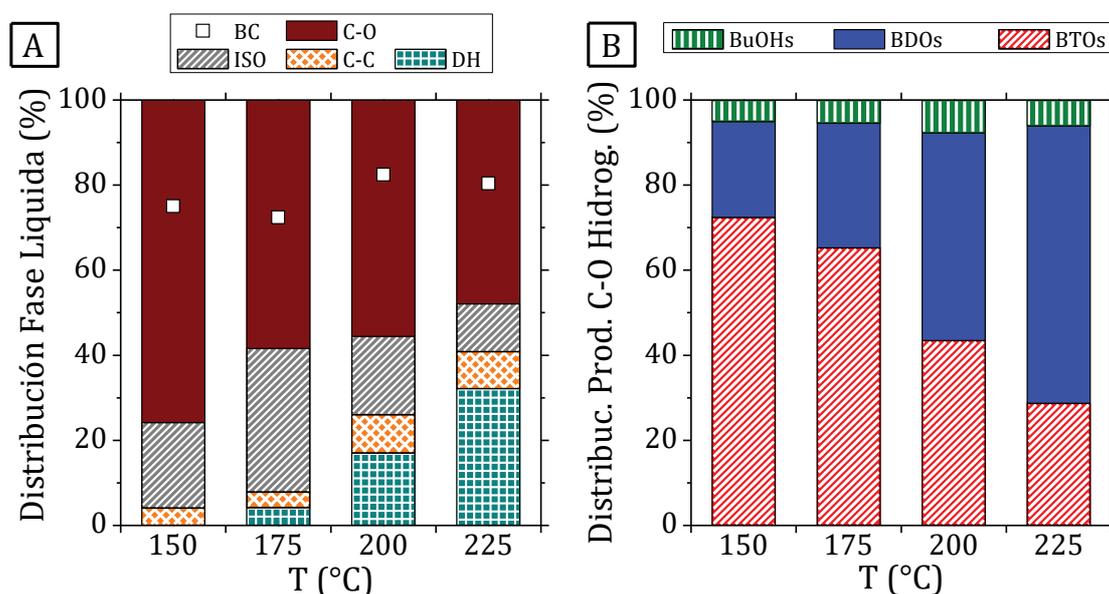


Figura IX.4: Efecto de la temperatura en la distribución de PL y el BC (A), y la distribución de productos de C-O hidrogenólisis (B) a $X_{ERY}=50\%$ con Rh-Re/TiO₂.
[$C_{ERY}^0=0,4M$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Rh}=2\% P/P$, $Re/Rh=1$]

En la *Fig. IX.4-B* se encuentra la distribución de los productos de C-O hidrogenólisis para una $X_{ERY}=50\%$. Al igual que se observó con el catalizador de Ir, a

150°C la mayor proporción de productos obtenidos por C-O hidrogenólisis corresponde a los BTOs, siendo el resto BDOs y BuOHs. En este caso, se observan BuOHs incluso a baja temperatura, debido a que se mencionó previamente (ver *Capítulo VIII*) que el Rh es más hidrogenolítico que el Ir aún a bajas temperaturas. Al incrementar la T, los BTOs disminuyeron mientras que los BDOs aumentaron. Los BuOHs no presentaron una variación significativa.

La influencia de la T de reacción sobre las velocidades iniciales de conversión de ERY y formación de productos se detallan en la *Tabla IX.2*. En todos los casos las velocidades iniciales aumentaron con la T en el rango de temperaturas de operación, siendo las escisiones de enlaces C-O y las deshidrataciones las dos rutas más favorecidas con este aumento, lo cual resultó en un aumento de la velocidad de conversión de reactivo.

Tabla IX.2: Influencia de la T sobre las velocidades iniciales de reacción con Rh-Re/TiO₂.

T (°C)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
150	38	21	0	1	16
175	55	32	2	2	19
200	86	50	12	3	21
225	274	132	80	16	46

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 $[C_{ERY}^0=0,4M, P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}, C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{Rh}=2\% \text{ P/P}, Re/Rh=1]$

IX.2.3. Ru-Re/TiO₂

En la *Fig. IX.5* se encuentran graficadas la variación temporal de la conversión de ERY en eje ordenado izquierdo y las concentraciones de productos en eje ordenado derecho a distintos tiempos (eje abscisas) para las diferentes temperaturas empleando Ru-Re/TiO₂.

A $T=150^{\circ}\text{C}$ se observa que la conversión de ERY fue 40% a 2h y se mantuvo en ese valor hasta el final de la reacción similar a lo observado con Ir. Este comportamiento y el balance de carbono bajo ($\text{BC}\approx 63\%$ a 2h y 71% a 16h) sugieren una fuerte adsorción del reactivo. En la *Fig. IX.5* se observa que, exceptuando la reacción a $T=150^{\circ}\text{C}$, se obtuvo una elevada conversión de ERY, del 90% a 175°C y 100% para 220 y 225°C al final de la reacción (30 h). Además, se observa que al aumentar la temperatura de reacción aumentó la actividad catalítica, registrando una mayor conversión a menor tiempo.

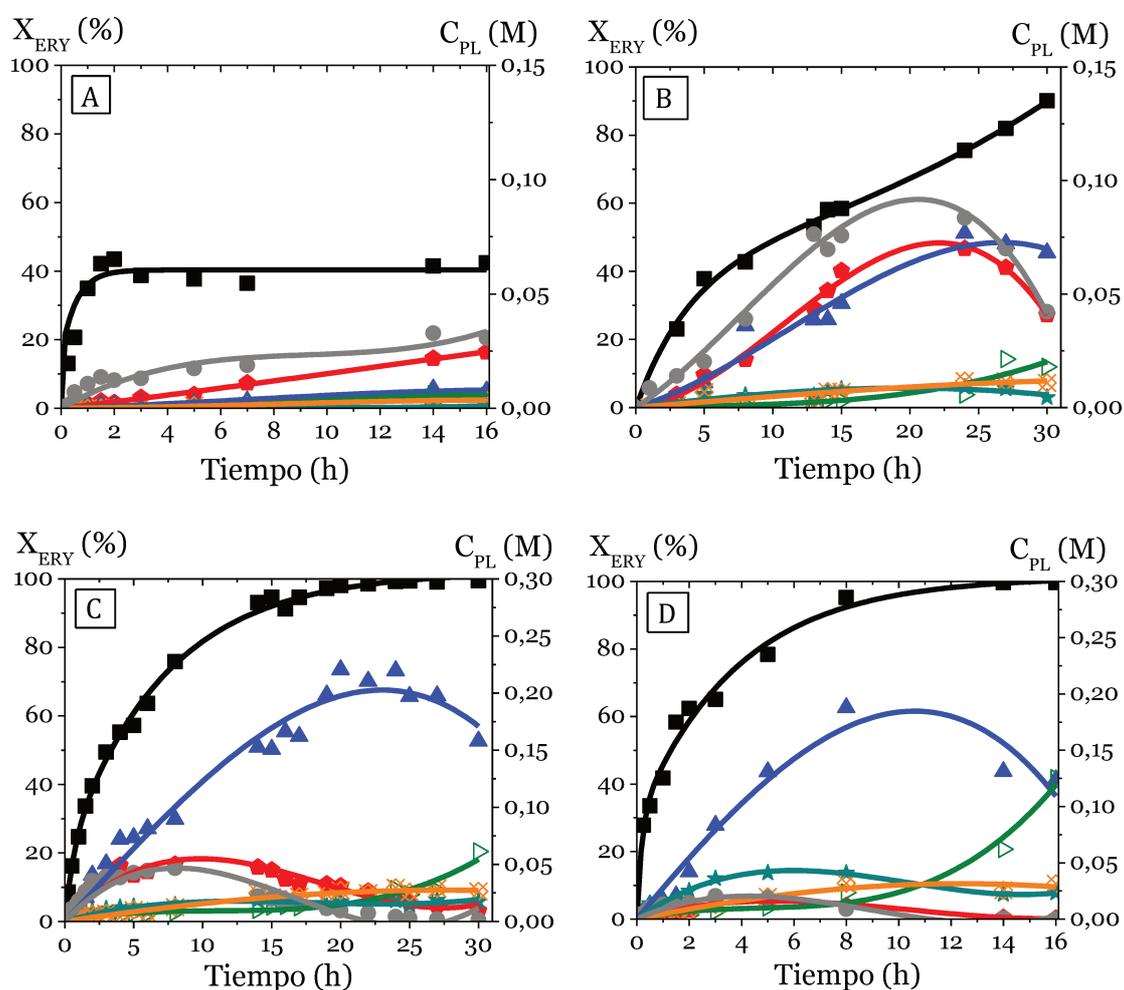


Figura IX.5: Resultados de actividad catalítica a diferentes temperaturas de reacción empleando catalizador Ru-Re/TiO_2 .

(A) 150°C , (B) 175°C , (C) 200°C y (D) 225°C .
 (■) ERY, (●) TRE, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (✕) C3+C2, (◆) BTOs.
 $[C_{\text{ERY}}^0=0,4\text{M}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{\text{Ru}}=2\% \text{ P/P}, \text{Re/Ru}=1]$.

El producto de isomerización fue el mayoritario en fase líquida al trabajar a bajas temperaturas (150°C y 175°C), y su concentración creció hasta el final de la reacción para T=150°C (40 mM). Se evidenciaron máximos en la C_{TRE} debido a la reversibilidad de la reacción $ERY \leftrightarrow TRE$ a elevados valores de X_{ERY} . La $C_{TRE}|_{Máx}$ obtenida y la posición del mismo disminuyeron al aumentar la T de reacción: 100 mM a 175°C (20h), 50 mM a 200°C (8h) y 25 mM a 225°C(5h).

La formación de productos Cíclicos (deshidratación) y C3+C2 (C-C hidrogenólisis) aumentó gradualmente con la temperatura de reacción, aunque fueron siempre productos minoritarios.

Los productos que provienen de rupturas de enlaces C-O fueron favorecidos a cualquier temperatura de trabajo, siendo los productos mayoritarios a 200°C y 225°C. Además, la concentración de BuOHs, que se generan por la pérdida de tres grupos OH del ERY, presentó un muy bajo valor para $T \leq 200^\circ\text{C}$, mientras que a 225°C y 30h fue comparable a la de BDOs. La curva de concentración de BTOs a 150°C creció hasta el final de la reacción (27 mM y 16h), mientras que a mayores temperaturas se observaron máximos debido a su transformación en BDOs. El valor máximo de concentración de BTOs y la posición del máximo disminuyeron con la temperatura de reacción, evidenciándose que la reacción $BTOs \rightarrow BDOs$ fue favorecida a alta T: 74 mM a 175°C y 20h, 53 mM a 200°C y 10h, 22 mM a 225°C y 5h. Sin embargo, la mejor temperatura para la obtención selectiva de BDOs fue 200°C, con una $C_{BDOs}|_{Máx}$ de 220 mM en 22h.

En la *Fig. IX.6-A* se muestra el balance de carbono (BC) y la distribución de productos agrupados por rutas a $X_{ERY}=40\%$. Similarmente a lo observado con el catalizador de Ir, el BC aumentó con la temperatura desde 70% a 150 °C hasta 95% a 200°C, pero luego disminuyó para 225°C. Probablemente el máximo a 200°C esté relacionado con una menor adsorción de reactivo o productos y menor formación de compuestos que pasan a fase gaseosa.

En la *Fig. IX.6-A* se observa también que la isomerización disminuyó al aumentar la temperatura en el rango 150-225°C, mientras que las deshidrataciones se favorecieron. Los productos de C-O hidrogenólisis fueron los más favorecidos a

cualquier temperatura de reacción, representando un 62% de los productos en fase líquida a 200°C.

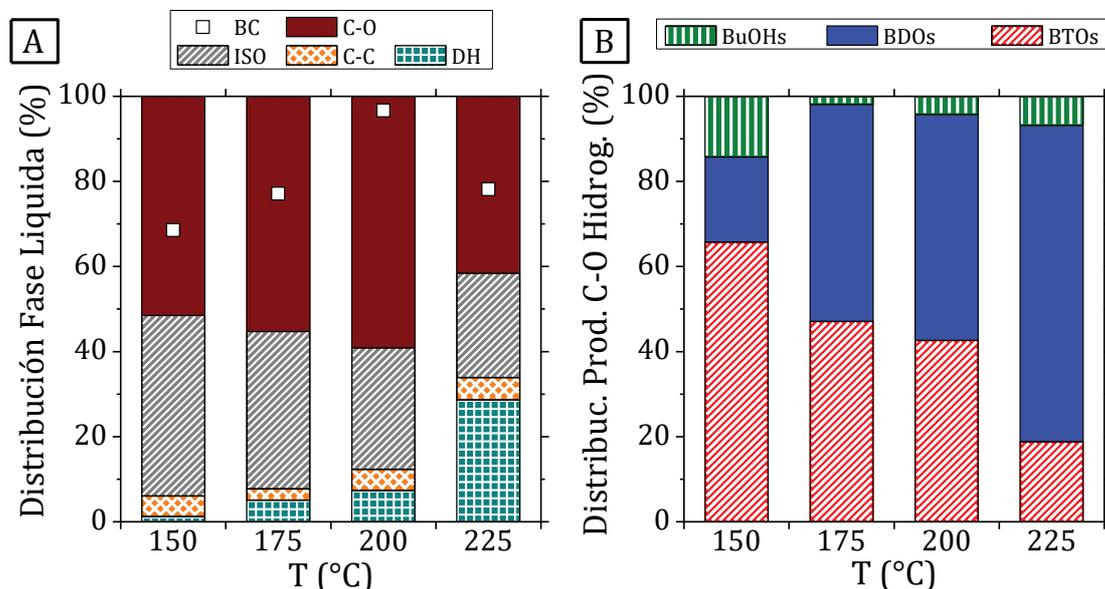


Figura IX.6: Efecto de la temperatura en la distribución de PL y el BC (A), y la distribución de productos de C-O hidrogenólisis (B) a $X_{ERY}=40\%$ con Ru-Re/TiO₂.
[$C_{ERY}^0=0,4M$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$, $C_{Ru}=2\% P/P$, $Re/Ru=1$]

En la Fig. IX.6-B se encuentran discriminados los productos de C-O hidrogenólisis: BTOs, BDOs y BuOHs. La proporción de BTOs formados disminuyó al aumentar la temperatura desde 64% (150°C) a 19% (225°C), mientras que la proporción de BDOs aumentó desde 20% (150°C) a 74% (225°C). Similarmente a lo observado con catalizadores de Ir y Rh, al aumentar la temperatura de reacción se favoreció la conversión BTOs → BDOs, que se refleja en los valores de distribución de productos mostrada en la Fig. IX.6-B.

La influencia de la T sobre las velocidades iniciales de conversión de ERY y formación de productos se detallan en la Tabla IX.3. En todos los casos las velocidades iniciales aumentaron con la temperatura en el rango de operación. La velocidad inicial de conversión de ERY aumentó con la temperatura desde 16 $\mu mol g^{-1} min^{-1}$ a 150°C hasta 168 $\mu mol g^{-1} min^{-1}$ a 225°C.

Tabla IX.3: Influencia de la T sobre las velocidades iniciales de reacción con Ru-Re/TiO₂.

T (°C)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
150	16	3	1	0,1	12
175	32	11	2	1	18
200	81	37	12	4	28
225	168	62	56	7	41

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 $[C_{ERY^0}=0,4M, P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}, C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{Ru}=2\% \text{ P/P}, Re/Ru=1]$

IX.2.4. Comparación de catalizadores M-Re/TiO₂ a diferentes temperaturas de reacción

Los tres catalizadores bimetálicos soportados en TiO₂ resultaron activos en la reacción de transformación de ERY en el rango de temperaturas empleadas: de 150°C a 225°C. Además, el catalizador basado en Rh fue el más activo, mostrando conversiones del 80% incluso a bajas temperaturas (150°C y 16h), mientras que los catalizadores de Ir o Ru no superaron el 50% de conversión en iguales condiciones y tiempo de reacción. En todos los casos, los catalizadores M-Re/TiO₂ formaron una cantidad apreciable de BDOs, los cuales son los productos deseados en la presente tesis.

En la siguiente tabla se detallan los rendimientos y concentraciones de BDOs máximas obtenidas con cada catalizador a las cuatro temperaturas de reacción (Tabla IX.4). También se muestra la productividad a BDOs en ese tiempo de reacción expresada tanto por gramo como por mol de metal hidrogenolítico (M).

Los resultados muestran que a bajas temperaturas se obtienen los mejores resultados con el catalizador de Rh, con rendimientos máximos a BDOs del 16% y 38% a 150°C y 175°C, respectivamente; mientras que con Ir o Ru los rendimientos fueron $\approx 20\%$ incluso a 175°C. Además, los valores de la tabla anterior muestran que a mayores temperaturas, el catalizador de Rh no permite obtener mayores rendimientos a BDOs que a 175°C, debido a su rápida conversión en BuOHs como se mencionó anteriormente. Para $T=200^\circ\text{C}$ se obtienen los mejores resultados con los

catalizadores bimetálicos de Ir y de Ru, siendo el rendimiento superior al 50% en ambos casos. Además, estos rendimientos son los más altos informados en literatura hasta el momento en la C-O hidrogenólisis de ERY a BDOs. Es importante mencionar que el catalizador de Ru-Re/TiO₂ permitió obtener el mejor rendimiento a BDOs a la mayor temperatura ($\eta_{\text{BDOs}}|_{\text{Máx}}=46\%$ a 225°C y 8 h).

Tabla IX.4: Rendimientos máximos y productividades a BDOs empleando catalizadores M-Re/TiO₂ a diferentes temperaturas de reacción.

Catalizador	T	t	η_{BDOs}	P_{BDOs}^a	
	(°C)	(h)	(%)	(mmol _{BDOs} g _M ⁻¹ h ⁻¹)	
Ir-Re/TiO ₂	150	16	3	2,6	(0,5)
	175	30	21	11,4	(2,2)
	200	24	53	35,3	(6,8)
	225	8	35	69,0	(13,3)
Rh-Re/TiO ₂	150	16	16	15,9	(1,6)
	175	27	38	22,6	(2,3)
	200	15	38	40,3	(4,1)
	225	5	38	120,4	(12,2)
Ru-Re/TiO ₂	150	16	2	2,3	(0,2)
	175	30	18	10,7	(1,1)
	200	22	55	38,2	(3,9)
	225	8	46	93,9	(9,6)

^aProductividad a BDOs por mol de metal M entre paréntesis (mmol_{BDOs} mol_M⁻¹ h⁻¹).

[C_{ERY}⁰=0,4M, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_M≈2% P/P, Re/M=1]

Según los resultados de la *Tabla IX.4* podemos concluir que las máximas productividades no coinciden con los máximos rendimientos alcanzados. Las mayores productividades se observaron a 225°C para los tres bimetálicos, siendo el

Rh-Re/TiO₂ el que mostró el mayor valor al expresar la productividad por gramo de metal, aunque al expresarla por mol de metal se obtiene un valor similar tanto para Ir-Re/TiO₂ como para Rh-Re/TiO₂.

IX.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE ERITRITOL EN LA REACCIÓN DE HIDROGENÓLISIS

Se estudió el efecto de la concentración inicial de ERY, en el rango de concentraciones $0,2\text{M} \leq C_{\text{ERY}}^0 \leq 0,7\text{M}$, sobre la conversión (X_{ERY}) y distribución de productos líquidos (PL) en condiciones estándares de reacción: 200°C y 25 bar_{H₂} usando 12,5 g L⁻¹ de catalizador, empleando los tres catalizadores bimetálicos.

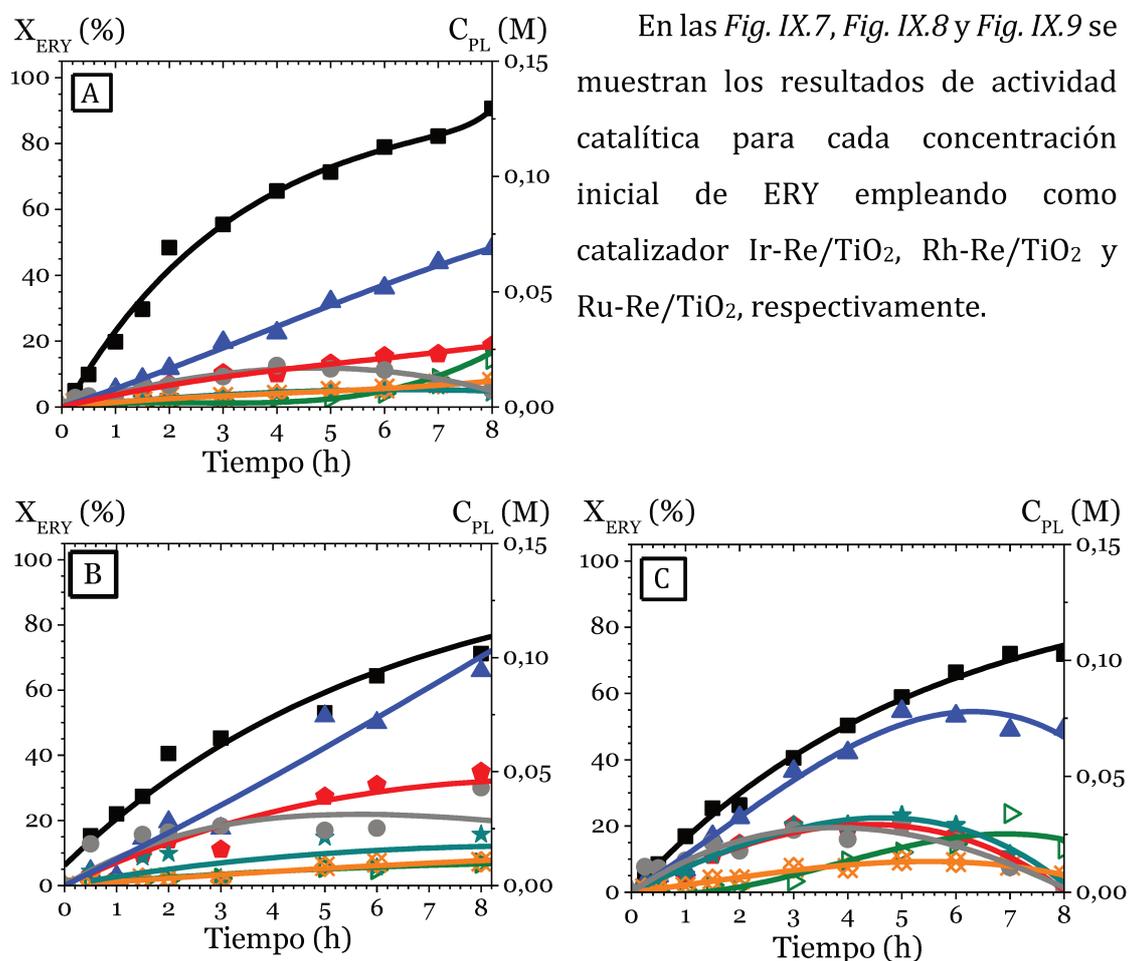


Figura IX.7: Resultados de actividad catalítica a diferentes concentraciones iniciales de ERY empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 0,2 M, (B) 0,4 M y (C) 0,65 M.
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [T=200°C, P_{H₂}=25bar_{H₂}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ir}=2% P/P, Re/Ir=1].

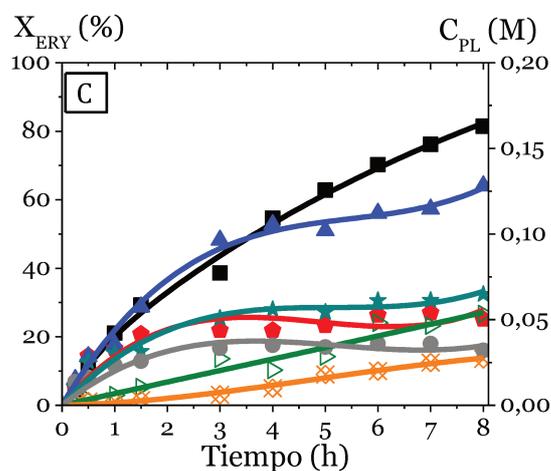
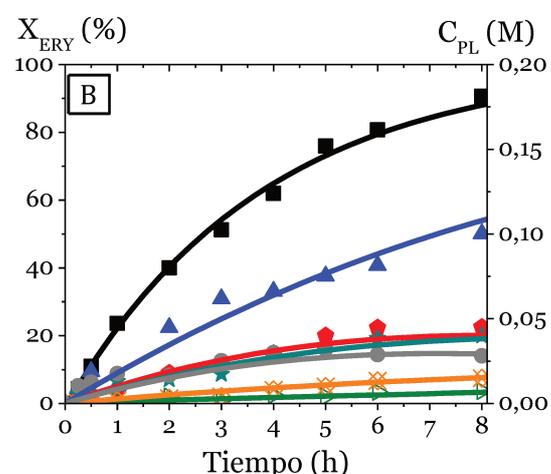
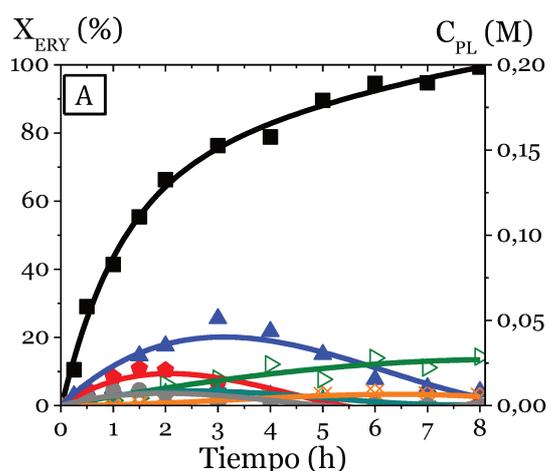


Figura IX.8: Resultados de actividad catalítica a diferentes concentraciones iniciales de ERY empleando catalizador Rh-Re/TiO₂.

(A) 0,2 M, (B) 0,4 M y (C) 0,6 M.
(■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▽) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
[T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Rh}=2% P/P, Re/Rh=1].

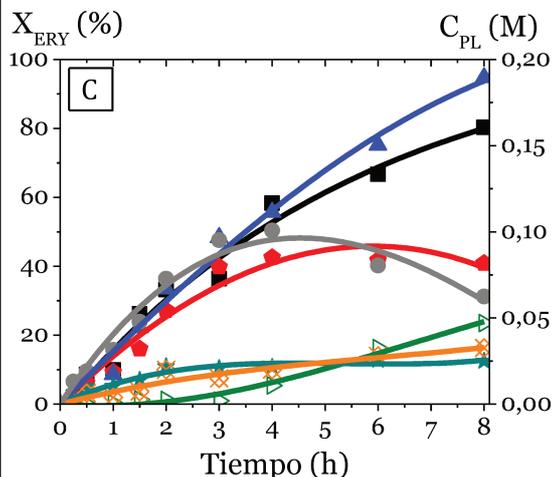
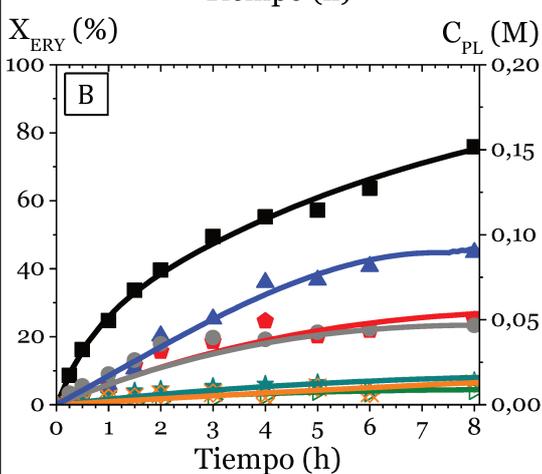
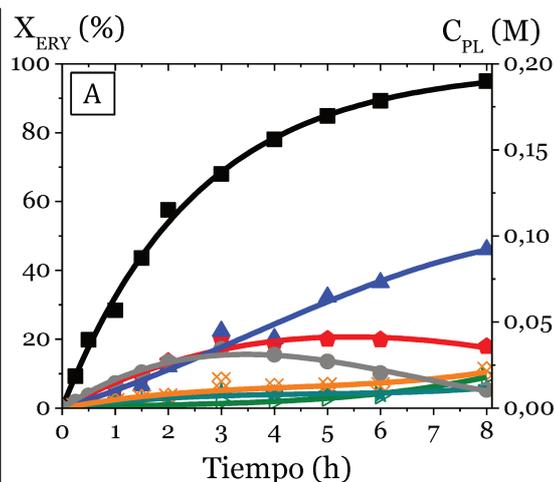


Figura IX.9: Resultados de actividad catalítica a diferentes concentraciones iniciales de ERY empleando catalizador Ru-Re/TiO₂.

(A) 0,2 M, (B) 0,4 M y (C) 0,7 M.
(■) ERY, (♦) BTOs, (▲) BDOs, (▽) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
[T=200°C, P_{H2}=25bar_{H2}, C_{cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_{Ru}=2% P/P, Re/Ru=1].

En los tres catalizadores se observa que la X_{ERY} disminuyó a medida que la concentración inicial de ERY se incrementó, debido al aumento de la relación entre la masa de ERY y la masa de catalizador.

Al final de la reacción ($t=8$ h) se obtuvieron conversiones superiores a 90% para $C_{ERY}^0=0,2M$ y cercanas a 75% para $C_{ERY}^0 \geq 0,6M$. El análisis de las diferentes rutas de reacción no resulta claro si se comparan las curvas de concentración de productos vs. tiempo, debido a que la concentración inicial de reactivo es diferente y esto provoca que las concentraciones no sean comparativas. Por lo tanto, se discutirá la distribución de PL (D_{PL}) a dos tiempos diferentes de reacción (3h y 5h) (Fig. IX.10 y Fig. IX.11) y a igual conversión de ERY ($X_{ERY}=50\%$) (Fig. IX.12), agrupando los productos en las cuatro rutas de reacción.

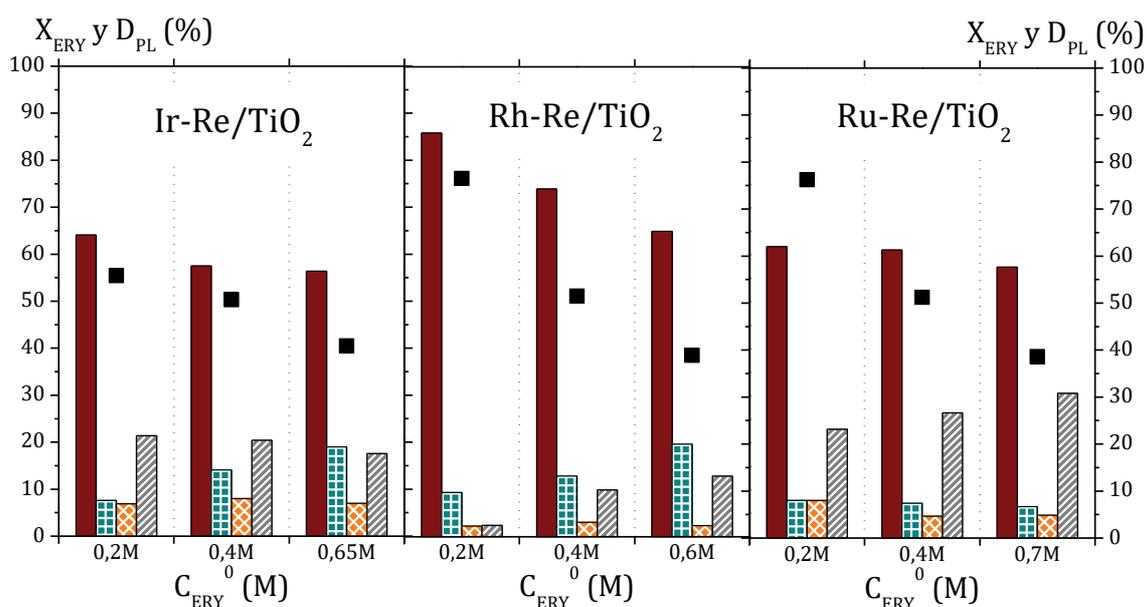


Figura IX.10: Efecto de C_{ERY}^0 en la distribución de PL y conversión de ERY a $t=3$ h con catalizadores $M-Re/TiO_2$.

(■) X_{ERY} , (■) CO, (■) DH, (■) CC y (■) ISO.
 [T=200°C, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$].

El incremento de la C_{ERY}^0 provocó una leve disminución en la ruta de C-O hidrogenólisis, mientras que la ruta de deshidratación aumentó con excepción del catalizador basado en Ru. La proporción de productos de C-C hidrogenólisis se

mantuvo constante para un determinado tiempo al variar la concentración inicial. La isomerización fue una ruta mayoritaria en los catalizadores de Ir-Re y Ru-Re, mientras que con Rh-Re fue menos promovida. La X_{ERY} resultó menor cuando la C_{ERY}^0 fue mayor y la proporción de TRE aumentó con la C_{ERY}^0 debido a la reversibilidad de la reacción de isomerización.

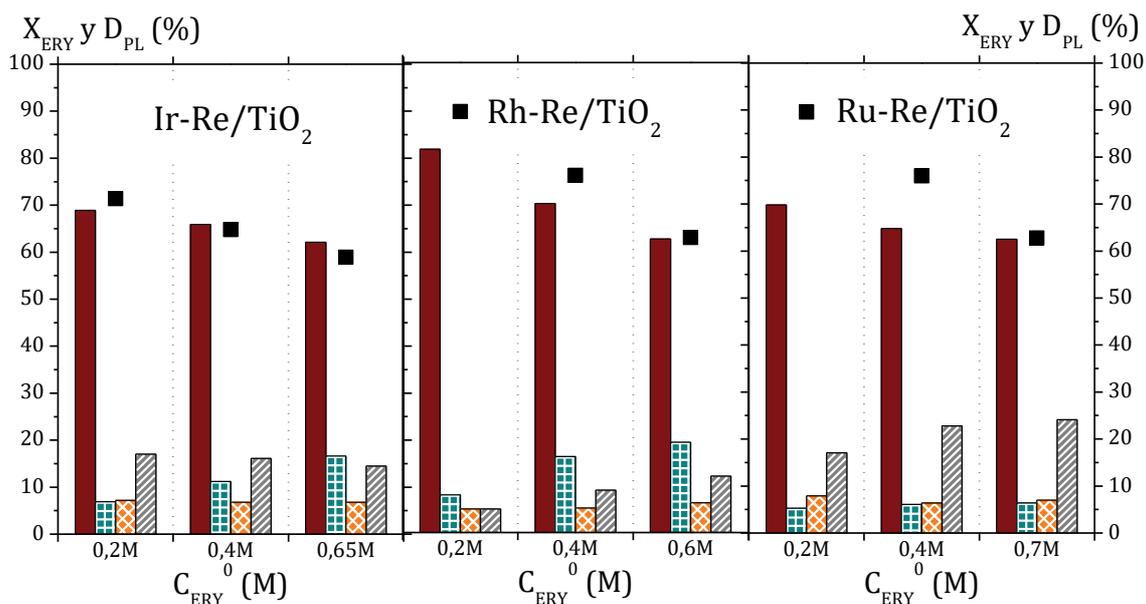


Figura IX.11: Efecto de C_{ERY}^0 en la distribución de PL y conversión de ERY a $t=5h$ con catalizadores M-Re/TiO₂.

(■) X_{ERY} , (■) CO, (■) DH, (■) CC y (■) ISO.
[$T=200^{\circ}C$, $P_{H_2}=25bar_{H_2}$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$].

Se obtienen conclusiones similares al comparar los resultados catalíticos para un mismo valor de conversión ($X_{ERY}=50\%$) (Fig. IX.12). Se puede observar una leve disminución en la proporción de productos de ISO junto con un incremento en la formación de productos de DH al aumentar la C_{ERY}^0 . El aumento de productos Cíclicos estaría relacionado con una mayor cantidad de sustrato disponible, mientras que los sitios activos de diferente naturaleza del catalizador permanecieron invariables, por lo tanto, el aumento en la proporción de estos productos estaría relacionado a que esta reacción puede también ser catalizada por el ácido sulfúrico presente en solución (ver Capítulo VII).

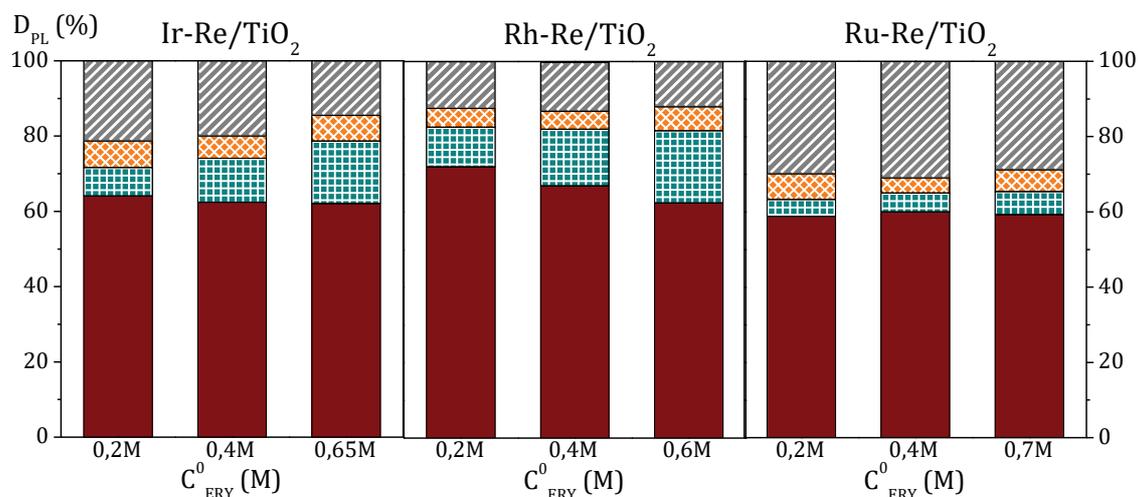


Figura IX.12: Efecto de C_{ERY}^0 en la distribución PL a $X_{ERY}=50\%$ con catalizadores $M-Re/TiO_2$.

(■) CO, (▤) DH, (▨) CC y (▧) ISO.
 [T=200°C, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$].

Las velocidades de reacción iniciales para las diferentes concentraciones iniciales de ERY se detallan en: *Tabla IX.5* (Ir-Re/TiO₂), *Tabla IX.6* (Rh-Re/TiO₂) y *Tabla IX.7* (Ru-Re/TiO₂).

Tabla IX.5: Influencia de la C_{ERY}^0 sobre las velocidades iniciales de reacción con Ir-Re/TiO₂.

C_{ERY}^0 (M)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
0,2	47	18	4	3	22
0,4	79	25	10	5	39
0,65	91	32	13	5	41

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 [T=200°C, $P_{H_2}=25\text{bar}_{H_2}$, $C_{cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_{Ir}=2\%$ P/P, $Re/Ir=1$]

Para los tres catalizadores se observa que las velocidades iniciales hacia todas las rutas incrementaron cuando se aumentó la C_{ERY}^0 . En el caso del catalizador de Ir, la velocidad inicial de ERY aumentó desde $47 \mu\text{mol}_{ERY} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ para 0,2 M hasta 91

$\mu\text{mol}_{\text{ERY}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ a 0,65 M, mientras que en los catalizadores de Rh y de Ru el aumento fue más marcado, alcanzando velocidades de $\approx 180 \mu\text{mol}_{\text{ERY}} \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$ para la mayor C_{ERY^0} .

Tabla IX.6: Influencia de la C_{ERY^0} sobre las velocidades iniciales de reacción con Rh-Re/TiO₂.

C_{ERY^0} (M)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
0,2	67	36	11	1	19
0,4	85	50	12	2	21
0,6	176	86	44	3	43

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
[$T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}$, $C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_{\text{Rh}}=2\% \text{ P/P}$, $\text{Re/Rh}=1$]

Tabla IX.7: Influencia de la C_{ERY^0} sobre las velocidades iniciales de reacción con Ru-Re/TiO₂.

C_{ERY^0} (M)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
0,2	46	21	21	3	16
0,4	81	37	37	4	28
0,7	181	79	79	12	67

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
[$T=200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}$, $C_{\text{cat}}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$, $C_{\text{Ru}}=2\% \text{ P/P}$, $\text{Re/Ru}=1$]

En la *Tabla IX.8* se encuentra el rendimiento máximo a BDOs obtenido durante las 8h de reacción con los tres bimetálicos M-Re soportados en TiO₂ y las tres concentraciones iniciales de ERY seleccionadas.

Tabla IX.8: Rendimiento máximo a BDOs empleando catalizadores M-Re/TiO₂ a diferentes concentraciones iniciales de ERY.

Catalizador	C _{ERY} ⁰ (M)	t (h)	η _{BDOs} (%)
Ir-Re/TiO ₂	0,2	8	31
	0,4	8	24
	0,65	6	12
Rh-Re/TiO ₂	0,2	3	26
	0,4	8	25
	0,6	8	21
Ru-Re/TiO ₂	0,2	8	46
	0,4	8	25
	0,7	8	27

$$[T=200^{\circ}\text{C}, P_{\text{H}_2}=25\text{bar}_{\text{H}_2}, C_{\text{Cat}}=12,5\text{g L}^{-1}, N=660\text{rpm}, C_{\text{M}}\approx 2\% \text{ P/P}, \text{Re/M}=1]$$

Los resultados de rendimientos máximos a BDOs mostraron que a menor concentración inicial de reactivo se obtiene un mayor rendimiento en los tres catalizadores. En el caso de Rh-Re/TiO₂ el rendimiento máximo para 0,2M se da a menor tiempo de reacción, debido a su rápida conversión en BuOHs desde bajos tiempos. El mayor rendimiento se observa con el catalizador de Ru a la menor concentración de ERY: η_{BDOs}|_{Máx}=46% a t=8h. Además, se puede ver que el catalizador de Ir es el de menor rendimiento cuando se emplea la mayor concentración inicial de ERY, probablemente por su menor actividad comparada con Rh o Ru como se mencionó en la Sección VIII.3.3. Por último, el catalizador de Rh es el que presentó la menor variación en su rendimiento al modificar la C_{ERY}⁰ en el rango de trabajo.

IX.4. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE H₂ EN LA HIDROGENÓLISIS DE ERY

En esta sección se estudia la variación de la presión parcial de H₂ (P_{H₂}=15bar, 25bar y 35bar) en la reacción de hidrogenólisis de ERY, analizando su influencia sobre la conversión (X_{ERY}) y distribución de productos líquidos (PL) bajo condiciones estándares de reacción: 200°C y 0,4M_{ERY} usando 12,5 g L⁻¹ de catalizador.

La conversión de ERY y la concentración de productos en fase líquida vs tiempo se encuentran graficados en las Fig. IX.13, Fig. IX.14 y Fig. IX.15 para Ir-Re, Rh-Re y Ru-Re soportados sobre TiO₂, respectivamente.

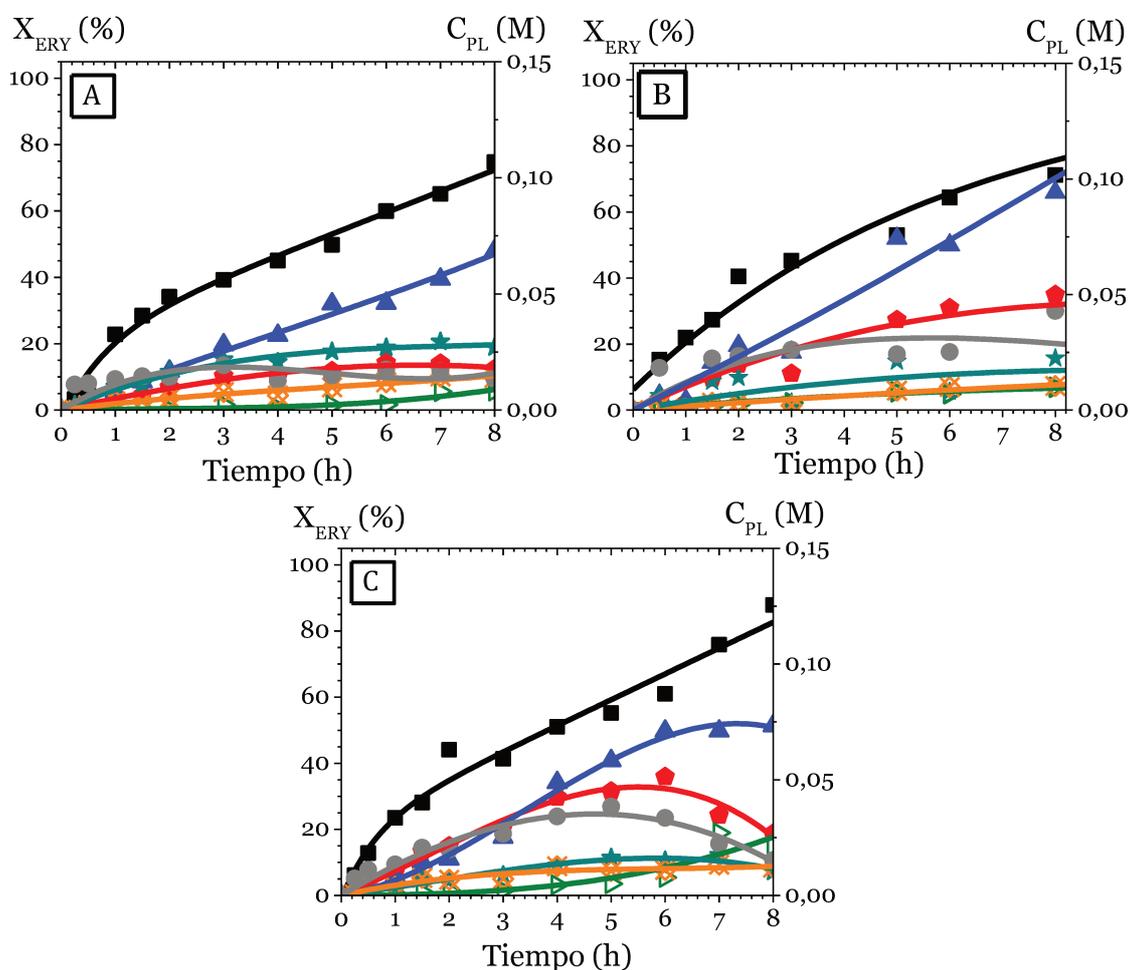


Figura IX.13: Resultados de actividad catalítica a diferentes presiones parciales de H₂ empleando catalizador Ir-Re/TiO₂.

(A) 15bar, (B) 25bar y (C) 35bar.
(■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▼) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
[T=200°C, C_{ERY}⁰=0,4M, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm].

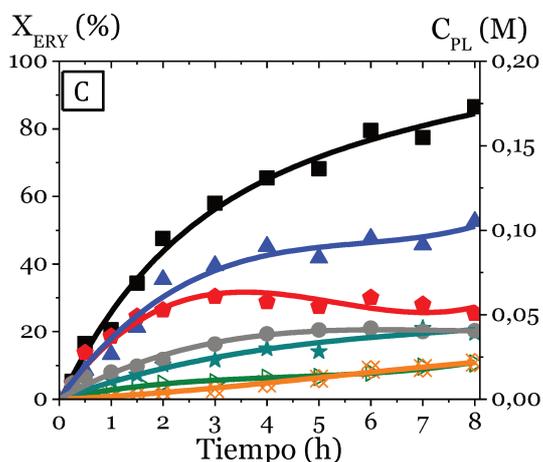
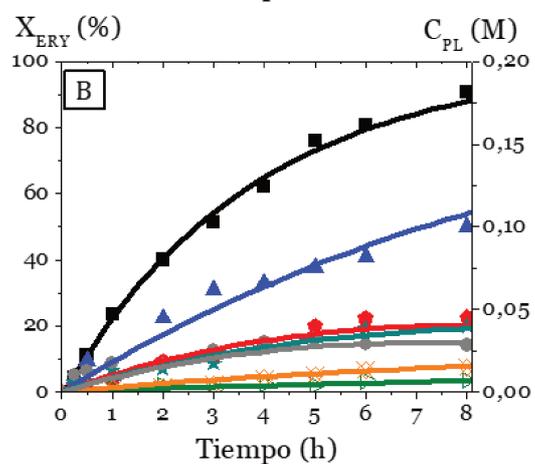
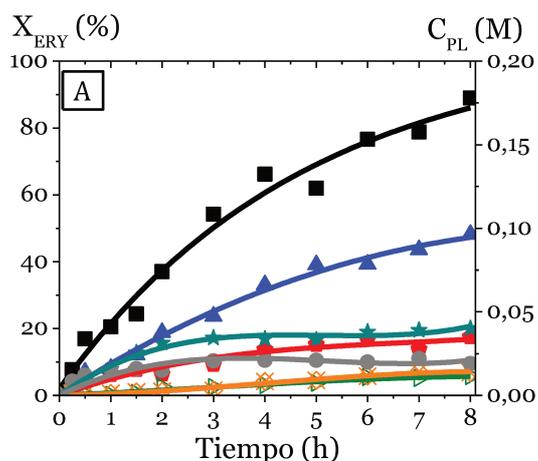


Figura IX.14: Resultados de actividad catalítica a diferentes presiones parciales de H_2 empleando catalizador Rh-Re/ TiO_2 .

(A) 15bar, (B) 25bar y (C) 35bar.
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [T=200°C, $C_{ERY}^0=0,4M$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$].

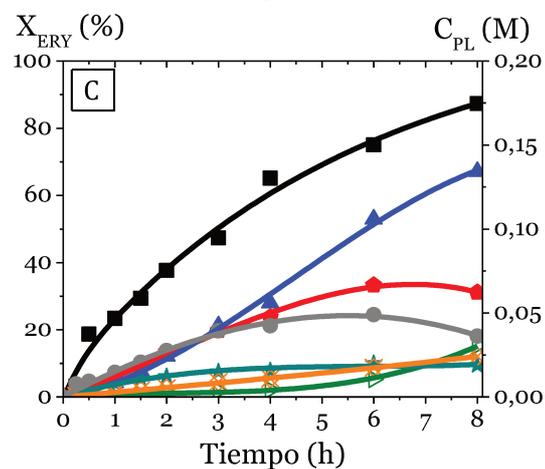
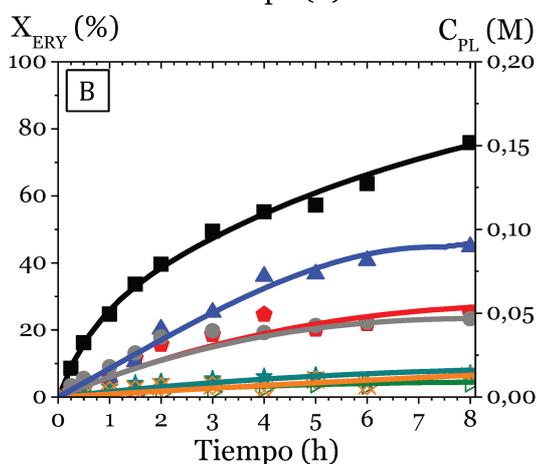
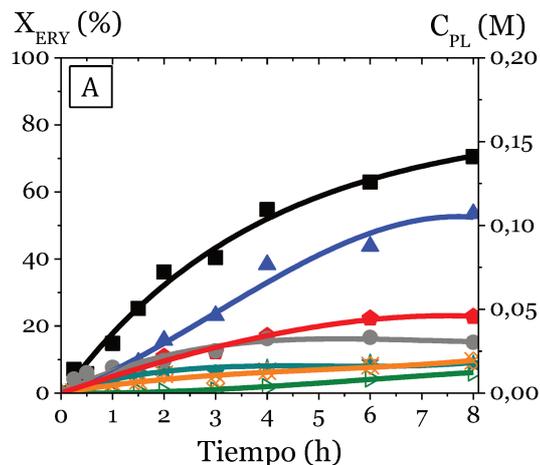


Figura IX.15: Resultados de actividad catalítica a diferentes presiones parciales de H_2 empleando catalizador Ru-Re/ TiO_2 .

(A) 15bar, (B) 25bar y (C) 35bar.
 (■) ERY, (●) BTOs, (▲) BDOs, (▷) BuOHs, (★) Cíclicos, (⊗) C3+C2, (●) TRE.
 [T=200°C, $C_{ERY}^0=0,4M$, $C_{Cat}=12,5g L^{-1}$, $N=660rpm$].

Se observa que la conversión de ERY lograda a 8h de reacción aumenta desde 70% para 15bar de H₂ a 90% para 35bar en los catalizadores Ir-Re y Ru-Re, mientras que parece mantenerse constante para Rh-Re ($X_{ERY} \approx 90\%$).

En todos los casos, los productos principales fueron los de C-O hidrogenólisis (BTOs+BDOs+BuOHs), y en particular los BDOs fueron los de mayor concentración a cualquier tiempo de reacción. Por otro lado, la formación de productos de C-C hidrogenólisis fue baja y la curva de C₃C₂ creció monótonamente con el tiempo a cualquier presión de H₂. La proporción de C_{Cíclicos} (DH) no se vio afectada por la presión, como se esperaba, ya que esta ruta de reacción no requiere H₂. El valor máximo en la concentración de TRE (isomerización de ERY) aumentó al incrementarse la presión de H₂.

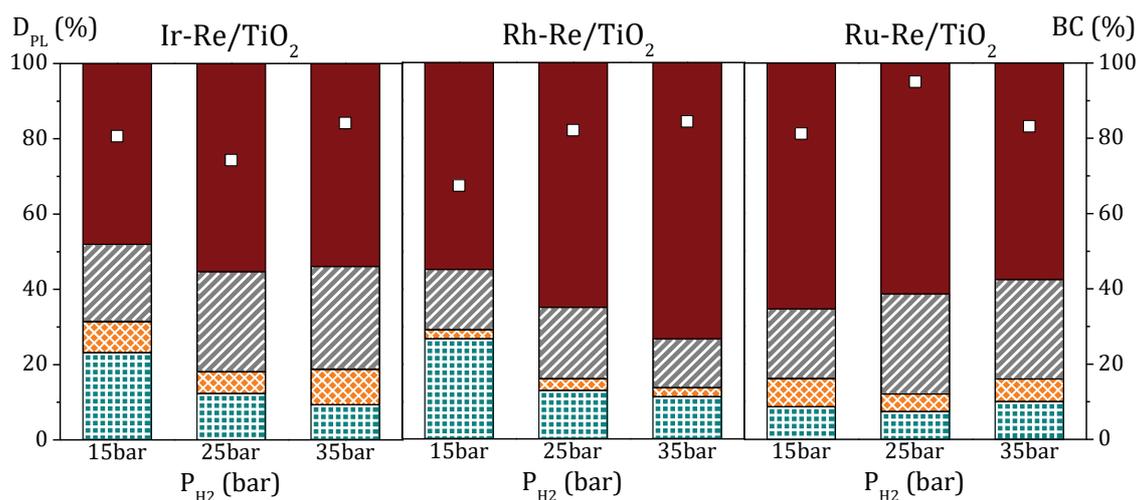


Figura IX.16: Efecto de la P_{H_2} en la distribución PL y el BC a $X_{ERY}=50\%$ con $M-Re/TiO_2$.

(□) BC, (■) CO, (■) DH, (■) CC y (■) ISO.
[$T=200^\circ\text{C}$, $C_{ERY}^0=0,4M$, $C_{Cat}=12,5g\ L^{-1}$, $N=660rpm$].

La Fig. IX.16 muestra la distribución de productos en fase líquida (D_{PL}) y el balance de carbono (BC) a $X_{ERY}=50\%$ y diferentes P_{H_2} con los tres catalizadores bimetalicos soportados en TiO_2 . La reacción de DH se favoreció a bajas presiones de H_2 , mientras que la ruta de isomerización se promovió a altas concentraciones de H_2 . Los catalizadores basados en Ir y Rh mostraron un aumento en la ruta CO al

aumentar la P_{H_2} desde 15bar a 35bar, mientras que en el caso del catalizador de Ru se mantuvo prácticamente constante.

La proporción de productos de DH de ERY disminuyó cuando la presión de H_2 aumentó, en concordancia con los resultados previos de la hidrogenólisis de otros polioles (sorbitol o xilitol) sobre similares catalizadores^[4,5], ya que esta ruta no requiere H_2 como las rutas que se dan en paralelo de C-O y C-C hidrogenólisis e isomerización que sí se vieron favorecidas por el incremento de la presión de H_2 .

Las velocidades de reacción iniciales para las diferentes presiones de H_2 empleadas se detallan en: *Tabla IX.9* (Ir-Re/ TiO_2), *Tabla IX.10* (Rh-Re/ TiO_2) y *Tabla IX.11* (Ru-Re/ TiO_2).

Tabla IX.9: Influencia de la P_{H_2} sobre las velocidades iniciales de reacción con Ir-Re/ TiO_2 .

P_{H_2} (bar)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
15	69	16	11	4	38
25	79	25	10	5	39
35	93	36	13	5	39

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 $[T=200^\circ\text{C}, C_{ERY}^0=0,4M, C_{Cat}=12,5g \text{ L}^{-1}, N=660rpm]$

Tabla IX.10: Influencia de la P_{H_2} sobre las velocidades iniciales de reacción con Rh-Re/ TiO_2 .

P_{H_2} (bar)	r^0 ($\mu\text{mol}_i \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
15	75	39	14	2	20
25	86	50	12	3	21
35	129	87	13	5	24

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
 $[T=200^\circ\text{C}, C_{ERY}^0=0,4M, C_{Cat}=12,5g \text{ L}^{-1}, N=660rpm]$

Tabla IX.11: Influencia de la P_{H_2} sobre las velocidades iniciales de reacción con Ru-Re/TiO₂.

P_{H_2} (bar)	r^0 ($\mu\text{mol}_l \text{g}^{-1} \text{min}^{-1}$)				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
15	77	34	13	3	26
25	81	37	12	4	28
35	79	38	12	4	25

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.
[$T=200^\circ\text{C}$, $C_{ERY}^0=0,4\text{M}$, $C_{Cat}=12,5\text{g L}^{-1}$, $N=660\text{rpm}$]

Los resultados anteriores muestran que las velocidades iniciales de reacción aumentaron al aumentar la presión de H₂ en el caso de los catalizadores de Ir-Re y Rh-Re, mientras que con el catalizador de Ru-Re no se observaron cambios significativos en el rango de trabajo. La velocidad inicial de ERY aumentó desde 69 a 93 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ (Ir-Re/TiO₂) y desde 75 a 129 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ (Rh-Re/TiO₂) cuando la presión de H₂ aumentó de 15 a 35 bar_{H2}. Además, en estos dos catalizadores la ruta más afectada fue la C-O hidrogenólisis, siendo la $r^0|_{CO}$ a 35 bar_{H2} el doble que a 15 bar_{H2}. Por otro lado, en los tres catalizadores se observó una $r^0|_{DH}$ constante en un valor de $\approx 12 \mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$.

En la *Tabla IX.12* se encuentran los rendimientos y productividades a BDOs obtenidos a 8h de reacción con los tres bimetálicos M-Re soportados en TiO₂ para las tres presiones de H₂ de trabajo.

Los rendimientos a BDOs más altos se obtuvieron con el catalizador de Ru-Re/TiO₂ durante 8h de reacción a las diferentes presiones de trabajo. Además, con este sólido se obtuvo mayor rendimiento al trabajar con 35bar_{H2} ($\eta_{BDOs}|_{M\acute{a}x}=34\%$). Este resultado es comparable con el rendimiento del 37,5% obtenido con el catalizador Rh-Re/TiO₂ a 15h en condiciones estándares, pero sigue siendo inferior al η_{BDOs} de 53% (Ir-Re/TiO₂) y 55% (Ru-Re/TiO₂) a $\approx 24\text{h}$ empleando 25 bar_{H2}. Estos rendimientos se traducen en mayores productividades por masa de catalizador y de metal, debido a que el tiempo en el que se obtienen estos rendimientos es el mismo

(8 h). Sin embargo, la forma correcta de comparar estos resultados es por mol de metal. En este caso, el catalizador de Ir-Re/TiO₂ presentó productividades a BDOs más elevadas (>6,6 mmol_{BDOs} mol_{Ir}⁻¹ h⁻¹). Además, el catalizador de Rh-Re/TiO₂ mostró las productividades más bajas en comparación a los otros dos catalizadores.

Tabla IX.12: Rendimientos y productividades a BDOs para $t=8h$ empleando catalizadores M-Re/TiO₂ a diferentes presiones de H₂.

Catalizador	P _{H2} (bar)	η_{BDOs} (%)	P _{BDOs} ^a (mmol _{BDOs} g _M ⁻¹ h ⁻¹)	
Ir-Re/TiO ₂	15	17	34,3	(6,6)
	25	24	47,1	(9,1)
	35	18	36,6	(7,0)
Rh-Re/TiO ₂	15	24	48,2	(5,0)
	25	25	50,1	(5,2)
	35	26	52,6	(5,4)
Ru-Re/TiO ₂	15	27	56,5	(5,7)
	25	25	50,4	(5,1)
	35	34	67,1	(6,8)

^aProductividad a BDOs por mol de metal M entre paréntesis (mmol_{BDOs} mol_M⁻¹ h⁻¹).
[T=200°C, C_{ERY}⁰=0,4M, C_{Cat}=12,5g L⁻¹, N=660rpm, C_M≈2% P/P, Re/M=1]

IX.5. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN

IX.5.1. Estimación de parámetros cinéticos

A partir de los resultados catalíticos obtenidos al modificar las condiciones operativas, en esta sección se estimaron los siguientes parámetros cinéticos para cada ruta de reacción a partir de ERY:

- ❖ Órdenes de reacción respecto a reactivos

- ❖ Constate cinética
- ❖ Energía de activación aparente
- ❖ Factor pre-exponencial

Asumiendo una velocidad de reacción del tipo Ley de Potencia:

$$r_{(T, C_{ERY}, P_{H_2})} = k_{(T)} \cdot C_{ERY}^{\alpha} \cdot P_{H_2}^{\beta} \quad \text{Ec. IX.1}$$

La velocidad (r) es función de la concentración de reactivos y de la temperatura, de esta última a través de la constante cinética (k), la cual asumiremos responde a Arrhenius:

$$k_{(T)} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{ap}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. IX.2}$$

Donde:

- ❖ r es la velocidad de reacción función de T, C_{ERY}, P_{H_2} [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$].
- ❖ k es la constante cinética de reacción función de T [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{M}^{-\alpha} \text{bar}^{-\beta}$].
- ❖ C_{ERY} es la concentración de ERY en fase líquida [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$].
- ❖ P_{H_2} es la presión de hidrógeno en fase gas [bar].
- ❖ α es el orden de reacción respecto a ERY.
- ❖ β es el orden de reacción respecto a H₂.
- ❖ A es el factor pre-exponencial de la constante cinética de reacción [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{M}^{-\alpha} \text{bar}^{-\beta}$].
- ❖ E_{ap} es la energía de activación aparente de la reacción [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].
- ❖ R es la constante de los gases [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$].
- ❖ T es la temperatura de reacción [K].

La velocidad de reacción para un reactor discontinuo, como el empleado en esta tesis, es definida como la variación de la concentración en el tiempo:

$$r_i = -\frac{1}{C_{cat}} \frac{dC_i}{dt} \quad \text{Ec. IX.3}$$

Para poder determinar los parámetros cinéticos antes mencionados se hará uso de la velocidad de reacción inicial, ya sea empleando la velocidad de consumo (reactivo) o de formación (productos).

$$r^0_{(T, C_{ERY}, P_{H_2})} = k_{(T)} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \cdot P_{H_2}{}^\beta \quad \text{Ec. IX.4}$$

Para determinar el orden de reacción con respecto al reactivo ERY (α) se utilizaron los valores de velocidad inicial a 200°C y 25 bar_{H2} para las distintas concentraciones iniciales de ERY evaluadas (*Tablas IX.4, IX.5 y IX.6*). Entonces:

$$r^0|_{(200^\circ\text{C}, C_{ERY}, 25\text{bar})} = k_{(200^\circ\text{C})} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \cdot 25\text{bar}^\beta \quad \text{Ec. IX.5}$$

$$r^0|_{(C_{ERY})} = k_{(200^\circ\text{C})} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \cdot 25\text{bar}^\beta \quad \text{Ec. IX.6}$$

$$r^0|_{(C_{ERY})} = k'_{(200^\circ\text{C}, 25\text{bar})} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \quad \text{Ec. IX.7}$$

$$r^0|_{(C_{ERY})} = k' \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \quad \text{Ec. IX.8}$$

donde $k' = k_{(200^\circ\text{C})} \cdot 25\text{bar}^\beta$. Aplicando logaritmo en ambos lados de la expresión de la velocidad inicial:

$$\ln(r^0|_{(C_{ERY})}) = \ln(k' \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha) \quad \text{Ec. IX.9}$$

Operando matemáticamente se puede linealizar la expresión anterior:

$$\ln(r^0|_{(C_{ERY})}) = \ln(k') + \ln(C_{ERY}^0{}^\alpha) \quad \text{Ec. IX.10}$$

$$\ln(r^0|_{(C_{ERY})}) = \ln(k') + \alpha \cdot \ln(C_{ERY}^0) \quad \text{Ec. IX.11}$$

Conociendo la concentración inicial de ERY en cada condición junto a su respectiva velocidad de reacción inicial se logra encontrar una dependencia lineal entre sus logaritmos, donde la pendiente de la recta es el orden de reacción respecto a ERY (α) y la ordenada al origen es el logaritmo de la constante k' .

Realizando el mismo desarrollo matemático al variar la presión de H₂, manteniendo la concentración de ERY y la Temperatura constante, se obtiene la expresión:

$$\ln(r^0|_{(P_{H_2})}) = \ln(k'') + \beta \cdot \ln(P_{H_2}) \quad \text{Ec. IX.12}$$

donde β es el orden de reacción respecto a la presión de H₂ y k'' es la constante de reacción a 200°C multiplicada por la concentración elevado a su orden de reacción ($k'' = k_{(200^\circ C)} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha$).

Al variar la temperatura de reacción se modifica la constante cinética según:

$$r^0_{(T)} = k_{(T)} \cdot C_{ERY}^0{}^\alpha \cdot P_{H_2}{}^\beta = k_{(T)} \cdot C = k'''_{(T)} \quad \text{Ec. IX.13}$$

La constante de reacción sigue la expresión de Arrhenius, la cual define una variación exponencial con la inversa de la Temperatura. Manteniendo constantes C_{ERY}^0 y P_{H_2} y variando T, la velocidad de reacción se expresa como:

$$r^0_{(T)} = k'''_{(T)} = A \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{E_{ap}}{R \cdot T}\right) = A''' \cdot \exp\left(-\frac{E_{ap}}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. IX.14}$$

$$\ln(r^0_{(T)}) = \ln(k'''_{(T)}) = \ln(A''') + \left(-\frac{E_{ap}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Ec. IX.15}$$

La ecuación anterior nos muestra la dependencia lineal entre el logaritmo de la velocidad inicial y la inversa de la Temperatura; al graficar, la ordenada al origen nos permite obtener el factor pre-exponencial y la pendiente, la energía de activación aparente.

A continuación, se grafican las ecuaciones *Ec. IX.11*, *IX.12* y *IX.15* para el catalizador Ir-Re/TiO₂, Rh-Re/TiO₂ y Ru-Re/TiO₂ recordando que los rangos de T, C_{ERY}^0 y P_{H_2} estudiados fueron: $150^\circ C \leq T \leq 225^\circ C$, $0,2M \leq C_{ERY}^0 \leq 0,7M$ y $15bar \leq P_{H_2} \leq 35bar$.

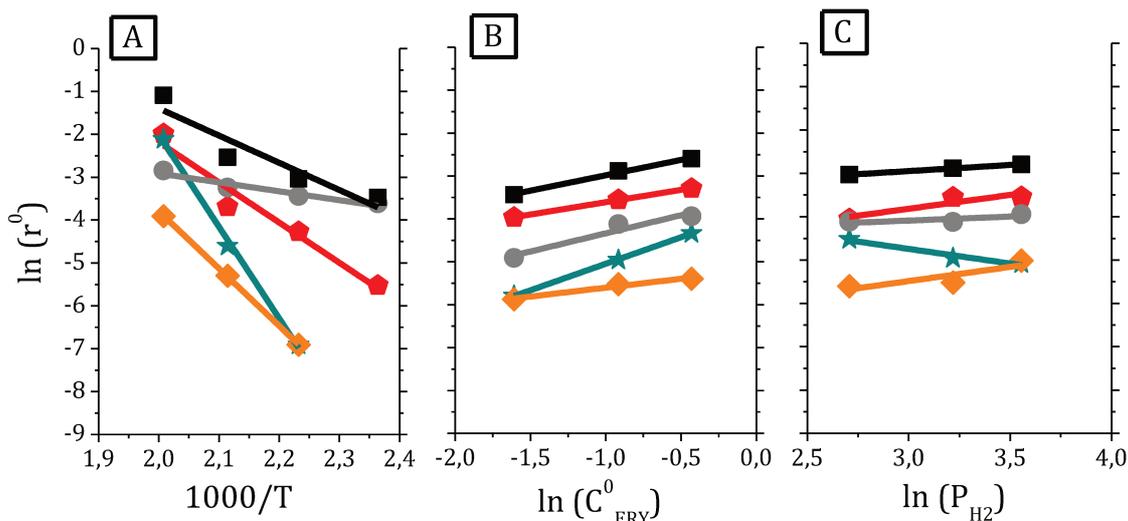


Figura IX.17: Linealización de r^0 para la estimación de parámetros cinéticos empleando Ir-Re/TiO₂.

(A) Linealización de r^0 respecto a la T, (B) Linealización de r^0 respecto a la C_{ERY}^0 y (C) Linealización de r^0 respecto a P_{H_2} .

(■) Eritritol, (●) C-O hidrogenólisis, (★) Deshidratación, (◆) C-C hidrogenólisis, (●) Isomerización.

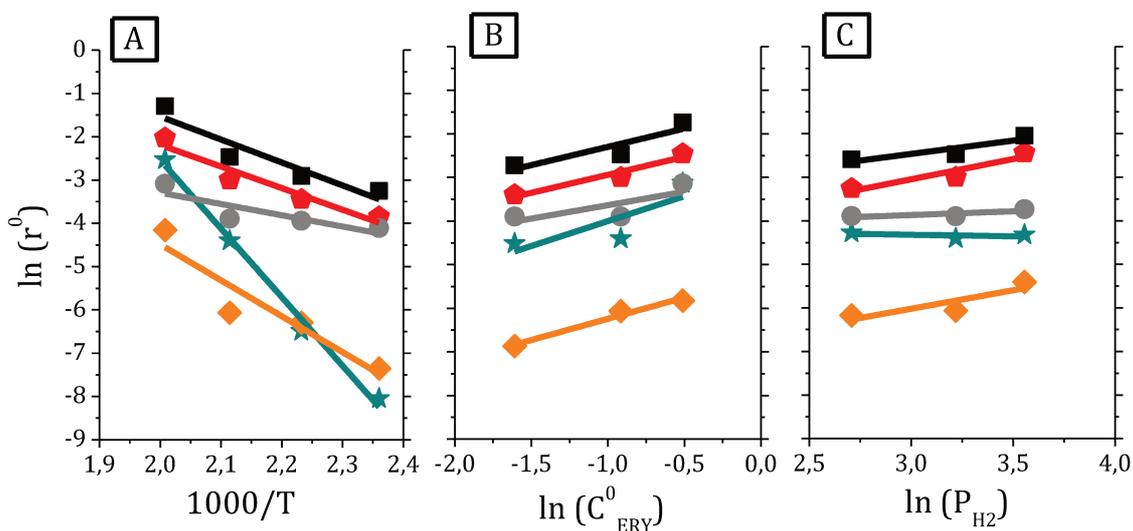


Figura IX.18: Linealización de r^0 para la estimación de parámetros cinéticos empleando Rh-Re/TiO₂.

(A) Linealización de r^0 respecto a la T, (B) Linealización de r^0 respecto a la C_{ERY}^0 y (C) Linealización de r^0 respecto a P_{H_2} .

(■) Eritritol, (●) C-O hidrogenólisis, (★) Deshidratación, (◆) C-C hidrogenólisis, (●) Isomerización.

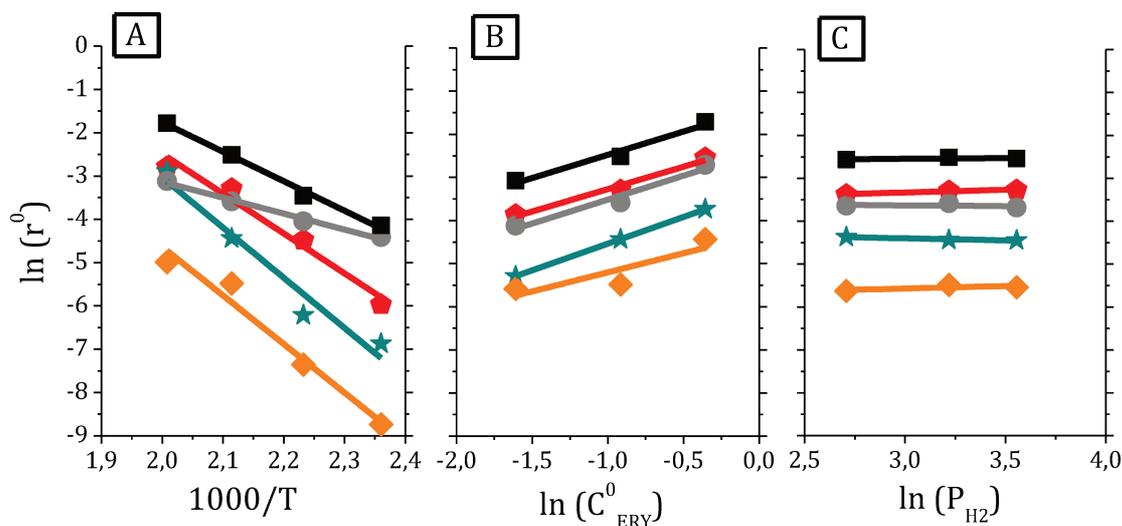


Figura IX.19: Linealización de r^0 para la estimación de parámetros cinéticos empleando Ru-Re/TiO₂.

(A) Linealización de r^0 respecto a la T, (B) Linealización de r^0 respecto a la C_{ERY}^0 y (C) Linealización de r^0 respecto a P_{H_2} .

(■) Eritritol, (◆) C-O hidrogenólisis, (★) Deshidratación, (◆) C-C hidrogenólisis, (●) Isomerización.

En la *Tabla IX.13* se informan los valores de los órdenes de reacción, energías de activación aparente y factor pre-exponencial obtenidos para cada catalizador.

La isomerización del ERY fue la ruta con la E_A más baja, mientras que la deshidratación mostró la energía de activación más alta indicando una mayor dependencia con la T, como se informa habitualmente en la literatura. De hecho, se informó una energía de activación de 56 kJ mol⁻¹ para la ruta de isomerización de sorbitol a iditol y manitol con catalizadores de Ru/carbón^[6], mientras que la energía de activación para la DH de sorbitol a isosorbida y manitol a isomanida fueron de 195 kJ mol⁻¹ y 151 kJ mol⁻¹^[7], respectivamente.

Tabla IX.13: Parámetros cinéticos estimados para la reacción de hidrogenólisis de ERY empleando catalizadores M-Re/TiO₂.

Parámetro	Ruta de reacción				
	ERY	CO	DH	CC	ISO
Ir-Re/TiO₂					
E_A (kJ mol ⁻¹)	55,4	79,2	212,1	132,6	20,0
α (orden ERY)	0,58	0,50	1,05	0,45	0,55
β (orden H ₂)	0,40	0,96	0,15	0,28	0,03
A	$5,7 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^{24}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^4$
Rh-Re/TiO₂					
E_A (kJ mol ⁻¹)	42,7	41,0	130,2	68,1	21,4
α (orden ERY)	0,84	0,82	1,10	0,97	0,62
β (orden H ₂)	0,61	0,93	0,00	0,85	0,17
A	$1,6 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^{15}$	$2,6 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^3$
Ru-Re/TiO₂					
E_A (kJ mol ⁻¹)	56,0	75,8	95,2	92,4	30,2
α (orden ERY)	1,08	1,04	1,20	0,89	1,10
β (orden H ₂)	0,04	0,13	-0,10	0,12	0,00
A	$2,9 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{12}$	$8,1 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^5$

CO: C-O hidrogenólisis, DH: deshidratación, CC: C-C hidrogenólisis e ISO: isomerización.

En cuanto a las rutas hidrogenolíticas, la energía de activación obtenida para las rupturas C-C fue mayor que para las escisiones de C-O (Tabla IX.13). Esto indica que la energía requerida para las escisiones de los enlaces C-C es mayor que la de los

enlaces de C-O, lo cual también está de acuerdo con resultados informados previamente^[6]. De hecho, la barrera de activación para las escisiones C-C para la formación de tetritoles a partir de xilitol o pentitoles de sorbitol en catalizadores de Ru/carbono fueron de 124 kJ mol⁻¹ y 121 kJ mol⁻¹^[6], respectivamente. Por el contrario, la E_A estimada, utilizando el mismo catalizador, para la formación de productos desoxigenados a partir del xilitol, como los pentanodiolos, fue de 83 kJ mol⁻¹ ^[6].

En la *Tabla IX.13* también se encuentran detallados los órdenes de reacción para ERY y cada ruta (CO, DH, CC e ISO) respecto a los reactivos: ERY e H₂. Los órdenes de reacción que reflejan la dependencia de la velocidad con ambos reactivos se encuentran en valores positivos entre 0 y 1.

Se han informado previamente órdenes de reacción respecto a H₂ en la reacción global de hidrogenólisis de ERY próximos a cero con un catalizador Rh-Re/TiO₂, mientras que con Rh-Re/ZrO₂ se obtuvieron órdenes positivos menores a la unidad^[8]. En las condiciones experimentales y con los catalizadores utilizados en esta tesis, el orden de H₂ para la reacción global de transformación de ERY fue cercano a 0 al utilizar Ru, y entre 0,4 y 0,6 con Ir o Rh.

El orden de reacción respecto a la concentración de ERY determinado en esta tesis, está en el rango 0,6-1. El orden de reacción asociado con la concentración de ERY depende de la interacción con la superficie del catalizador, y algunos autores han informado que un orden de reacción cercano a cero en reacciones de hidrogenólisis de polioles podría indicar interacciones fuertes de los grupos OH primarios de la molécula de reactivo con la superficie, ya que un OH terminal tiene un impedimento estérico menor, resultando en superficies saturadas en ERY^[3].

Las rutas de DH e ISO presentaron órdenes de reacción respecto al H₂ cercanos a 0 pero orden positivo con ERY. La baja dependencia de la velocidad de reacción con la presión parcial de H₂ indicaría que el mismo no estaría involucrado en las etapas determinantes de la velocidad. La ruta de DH mostró una dependencia de primer orden con la concentración de ERY para los tres catalizadores. En cambio, para la ISO se determinaron órdenes de 0,55-0,62 utilizando Ir y Rh, mientras que fue levemente mayor a 1 para Ru-Re/TiO₂.

También se encontraron diferencias apreciables en los órdenes de reacción respecto al H₂ para la ruta CO calculados para Ir y Rh, que fueron cercanos a 1, mientras que fue 0,13 para Ru. El orden de reacción respecto a la C_{ERY} para la ruta de C-O hidrogenólisis resultó entre 0,5 y 1 para los tres catalizadores.

Por último, los órdenes de reacción en ambos reactivos estimados para la ruta de la C-C hidrogenólisis presentaron mucha disparidad, no pudiendo descartarse errores asociados a las bajas concentraciones de los productos de esta ruta obtenidas en todas las condiciones empleadas.

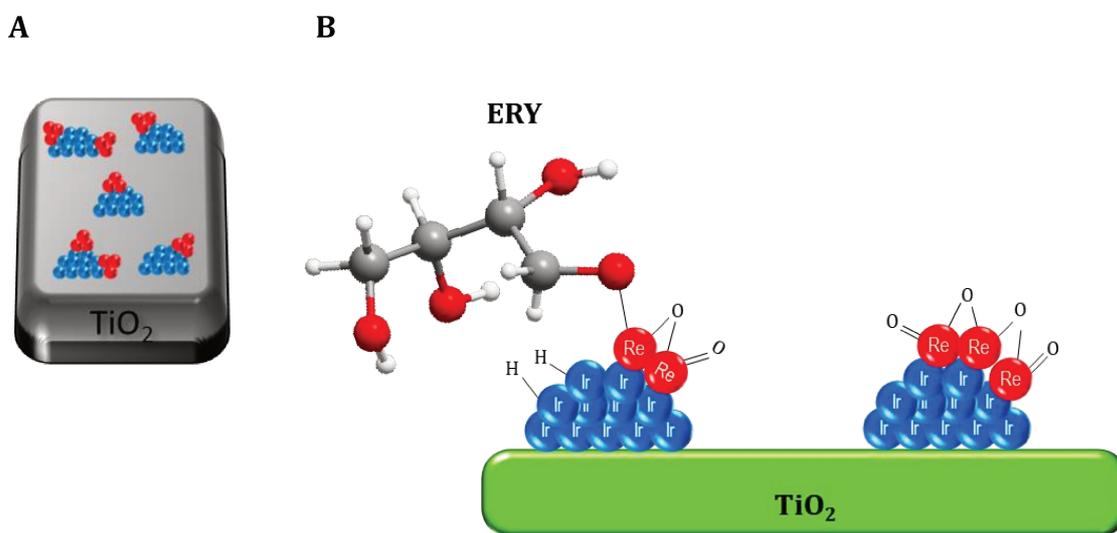
A continuación, se analizarán los posibles mecanismos de formación de los distintos productos basados en la información bibliográfica existente y los resultados obtenidos en esta tesis.

IX.5.2. Propuesta de mecanismos de reacción con catalizador Ir-Re/TiO₂

En esta sección se determinan los mecanismos de reacción para cada ruta de transformación de ERY en presencia de H₂ sobre el catalizador Ir-Re/TiO₂. A continuación se muestra nuevamente el esquema correspondiente a la superficie de este sólido (*Esq. IX.2*) según la caracterización fisicoquímica realizada en el *Capítulo IV*.

Este catalizador bimetalico presenta baja área superficial (44 m² g⁻¹), una buena dispersión de Ir (56%), y un contacto cercano entre ambos metales (Ir y Re). La buena dispersión de Ir sumado a que las relaciones Re/Ir superficial y "bulk" fueron similares sugieren que los átomos de Re también se encuentran bien dispersos, sin cubrir totalmente los átomos de Ir. El cubrimiento de Ir con Re fue aproximadamente de un 40%, que es un valor relativamente bajo en comparación con otros catalizadores bimetalicos como Ir-Re/SiO₂ donde el cubrimiento fue cercano al 70%. Mediante XPS se demostró que el Ir se encuentra en gran proporción como Ir metálico ($\approx 60\%$ Ir⁰), siendo este metal responsable de disociar la molécula de H₂ sobre la superficie del catalizador. Por el contrario, el Re está parcialmente oxidado, mayormente como ReO₂ ($\approx 80\%$ Re^{+IV}), lo que es importante para adsorber compuestos con grupos oxigenados. En el *Esq. IX.2-A* se muestra la distribución espacial 3D de los átomos de Ir (azul) y Re (rojo) sobre la superficie del

soporte TiO_2 como fue propuesto en la *Sección IV.7*. Además, en el *Esq. IX.2-B* se presenta un modelo 2D de la superficie del catalizador, donde el Ir disocia la molécula de H_2 y el Re, que está cubriendo parcialmente los átomos de Ir, adsorbe el reactivo ERY a través de un grupo OH terminal.

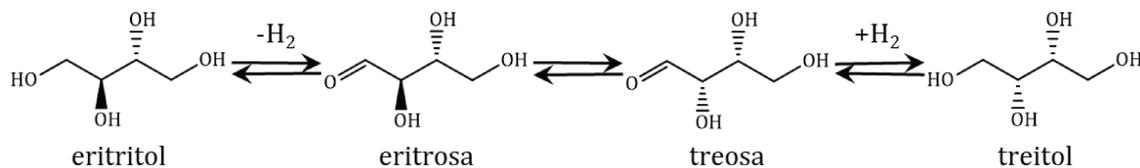


Esquema IX.2: Distribución espacial de átomos de Ir y Re en el soporte TiO_2 tridimensional (A) y bidimensional (B).

A continuación, se plantean los diferentes mecanismos de reacción de cada una de las cuatro rutas detalladas en el *Esq. IX.1*, sobre el catalizador Ir-Re/ TiO_2 teniendo en cuenta los órdenes de reacción calculados en la *Sección IX.5.1* y la superficie del catalizador del *Esq. IX.2*.

IX.5.2.1. Mecanismo de reacción de isomerización

La ruta a isomerización ($\text{ERY} \leftrightarrow \text{TRE}$) presentó un orden cercano a 0 respecto a H_2 , mientras que un orden cercano a 0,50 se obtuvo respecto de la concentración de ERY. Esta ruta involucra procesos de deshidrogenación e hidrogenación (*Esq. IX.3*) donde el consumo total de H_2 es cero. Por el contrario, el orden respecto al ERY cercano a 0,5 indica que la superficie no está saturada en ERY como informaron otros autores al trabajar con catalizadores bimetálicos (Pt-Re) en la hidrogenólisis de GLY para concentraciones similares de reactivo^[9].

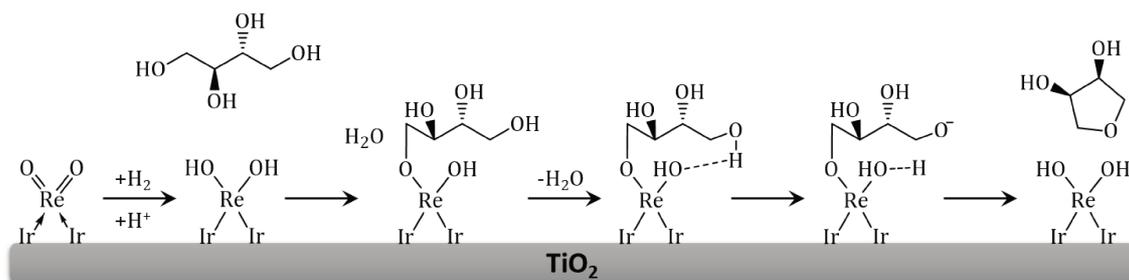


Esquema IX.3: Representación esquemática de la reacción de isomerización de ERY a TRE.

IX.5.2.2. Mecanismo de reacción de deshidratación

La reacción de formación de Cíclicos mediante deshidratación de ERY mostró orden positivo cercano a cero (0,15) para H₂ y orden 1 en ERY. Las deshidrataciones pueden llevarse a cabo sobre los sitios Re-OH que muestran una acidez fuerte del tipo Brønsted como ha sido informado en trabajos con catalizadores bimetálicos de Re sobre carbón^[10]. El orden positivo en H₂ puede ser atribuido a la hidrogenación de las especies Re=O para formar los sitios ácidos Re-OH. Tampoco puede descartarse la formación de estas especies de renio hidroxiladas por la presencia de iones H⁺ provenientes del ácido sulfúrico presente en el medio de reacción (H₂SO₄ → 2 H⁺ + SO₄²⁻), como así también de la auto-ionización del agua a altas temperaturas (H₂O → H⁺ + OH⁻). Adicionalmente, los iones H⁺ en solución, provenientes del ácido y de la auto-ionización, pueden catalizar reacciones de DH con formación de compuestos cíclicos como hemos observado en la *Sección V.5.1* y también ha sido informado con varios polioles (sorbitol, galactitol, arabitol, eritritol)^[7]. Por otro lado, el orden de reacción cercano a 1 en ERY obtenido para la deshidratación, coincide con estudios previos informados en literatura donde también se observó que las deshidrataciones muestran primer orden respecto al poliol^[11].

En la *Sección VII.3* se concluyó que la ruta de DH es catalizada principalmente por los sitios de Re hidroxilados. Por lo tanto, en el *Esq. IX.4* se propone un mecanismo de reacción para la deshidratación de ERY sobre el catalizador Ir-Re/TiO₂ donde el Re ocupa un rol preponderante:



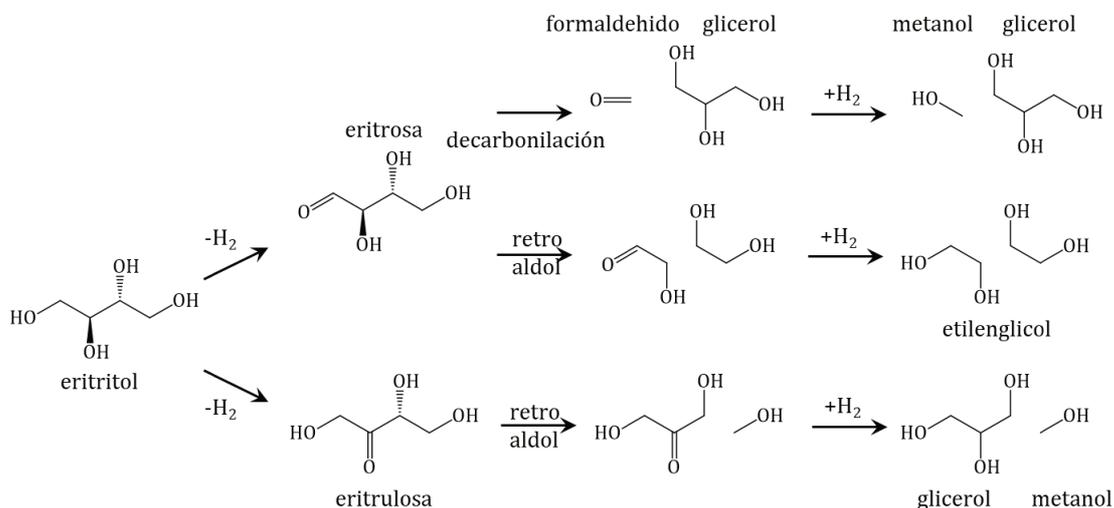
Esquema IX.4: Mecanismo de reacción de la deshidratación de ERY sobre catalizador Ir-Re/TiO₂.

En una primera etapa se forman las especies Re-OH involucrando al H₂ empleado en reacción o debido a la interacción con H⁺ de la solución acuosa. Sobre estos sitios se adsorbe la molécula de ERY a través de un grupo OH terminal y ocurre la pérdida de una molécula de agua y la ciclación de la molécula.

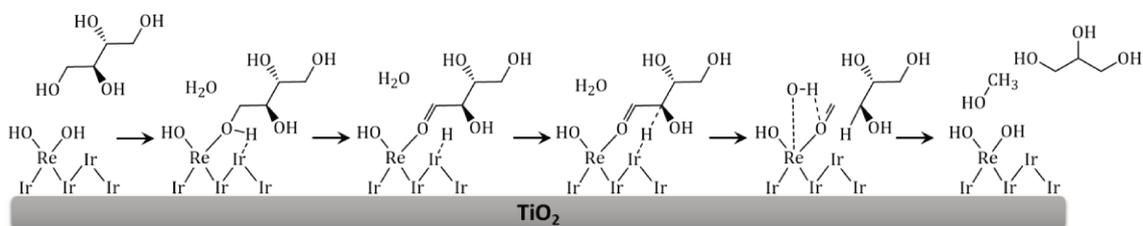
IX.5.2.3. Mecanismo de reacción de C-C hidrogenólisis

Las escisiones de enlaces C-C mostraron orden positivo y menor a 1 en ambos reactivos (0,28 en H₂ y 0,45 en ERY). El orden respecto a hidrógeno cercano a cero también ha sido informado en las rupturas de enlaces C-C para la transformación GLY → EG (orden cero)^[12] y XILITOL → GLY (orden 0,1)^[13]. Estos autores afirman que estas escisiones proceden a través de una primera deshidrogenación del poliol a la aldosa correspondiente, la cual sufre una descarbonilación. Es decir que las etapas determinantes podrían no involucrar H₂. La deshidrogenación de ERY forma eritrosa, y mediante descarbonilación genera GLY y Metanol. Por otro lado, la formación de esta aldosa podría seguir una retro-aldolización generando dos moléculas de etilenglicol, ya que la ruptura se da entre C_α y C_β respecto al carbono carbonilo (aldosa). El estudio de la hidrogenólisis de polioles de C₄-C₆ demostró que la mayor parte a las escisiones C-C ocurre a través de la descarbonilación de aldosas con un catalizador de Ru/carbón, mientras que el aporte de la retro-aldol es insignificante^[14]. Además, la formación de cetosas por deshidrogenación de un OH interno del poliol (ERY → eritrusosa) está menos favorecido que la de un OH primario (ERY → eritrosa), por lo que la transformación de ERY en eritrusosa tampoco sería una ruta importante para una posterior C-C hidrogenólisis (*Esq.*

IX.5)^[14]. Finalmente, el análisis de las muestras de reacción indica que el producto mayoritario de esta ruta es el GLY, sugiriendo que sobre Ir-Re/TiO₂ este tipo de rupturas siguen el mecanismo que involucra la deshidrogenación a eritrosa con posterior decarbonilación a GLY (*Esq. IX.6*).



Esquema IX.5: Reacción de C-C hidrogenólisis mediante deshidrogenación de eritritol y retro-aldolización + hidrogenación o decarbonilación + hidrogenación.

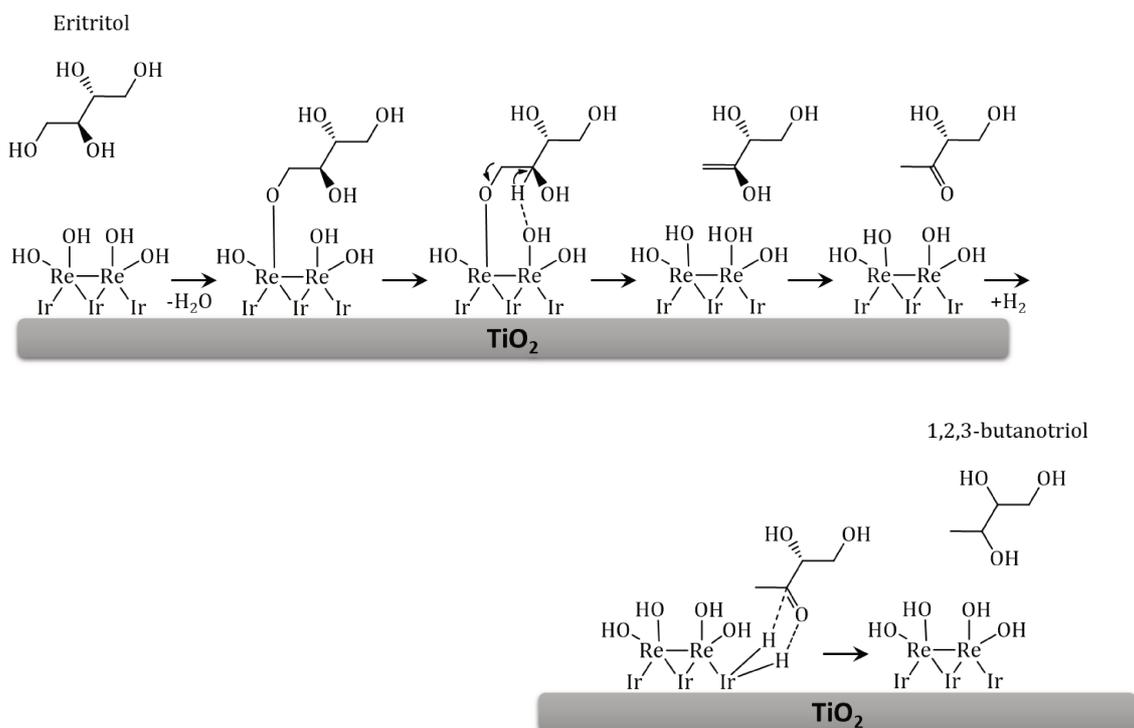


Esquema IX.6: Mecanismo de reacción de C-C hidrogenólisis vía deshidrogenación a eritrosa y decarbonilación.

IX.5.2.4. Mecanismo de reacción de C-O hidrogenólisis

En la C-O hidrogenólisis se obtuvo aproximadamente primer orden respecto a H₂ y un orden 0,5 en ERY, por lo que ambos reactivos están involucrados en la etapa limitante de la reacción. En la literatura existen varios mecanismos propuestos acerca de las eliminaciones de grupos hidroxilos mediante rupturas de enlaces C-O. Varios autores^[15,16] han informado que la primera escisión C-O es selectiva a la pérdida de un grupo OH terminal y que se conduce a través de un mecanismo E₂

catalizado por metales (*Esq. IX.7*), y no mediante una E_1 típicamente observada en deshidrataciones catalizadas por ácidos. El ERY es adsorbido en la superficie del catalizador a través de un OH terminal que se enlaza a un sitio de Re-OH, siendo el OH primario (o terminal) el que presenta un menor impedimento estructural. La eliminación de este OH terminal mediante un mecanismo E_2 conduce a la formación del 1-buten-2,3,4-triol, el cual tautomeriza a 3,4-dihidroxi-2-butanona. Finalmente, el grupo cetónico (C=O) es hidrogenado, gracias a la presencia de los sitios de Ir que disocian el H_2 , a 123BTO que a pesar de no ser el isómero BTO predominante durante la reacción, hemos concluido que su baja concentración se debe a su rápida conversión a BDOs.

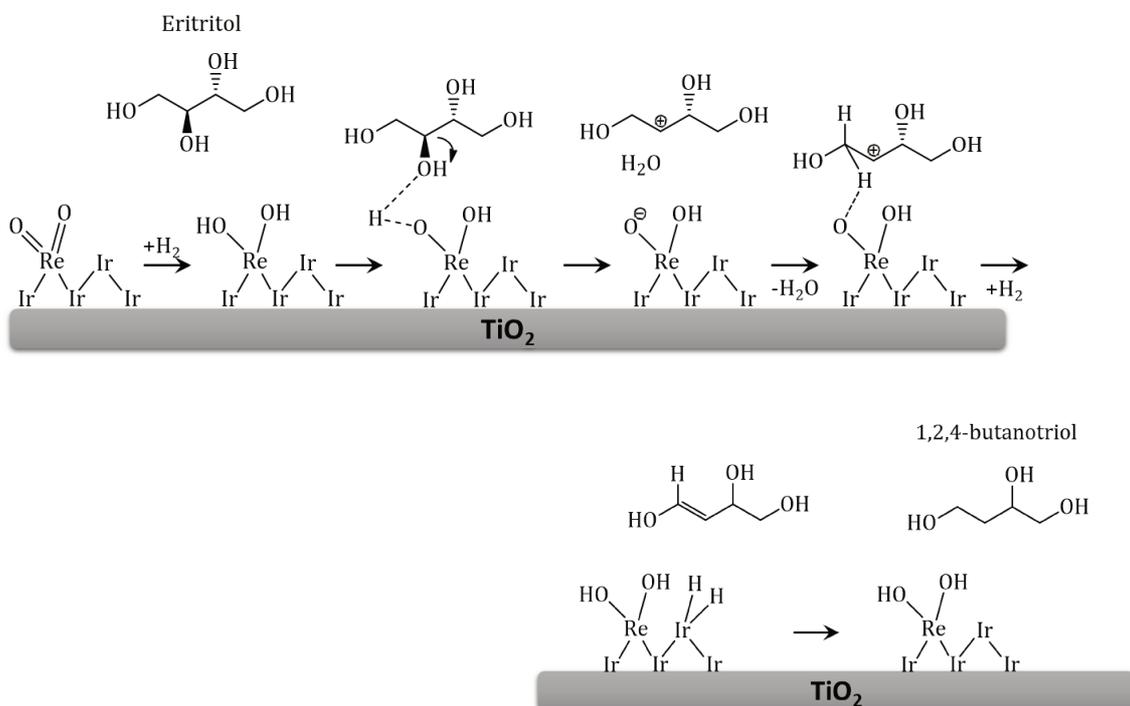


Esquema IX.7: Mecanismo de reacción de C-O hidrogenólisis vía E_2 de ERY.

La pérdida de un OH terminal del 123BTO mediante un mecanismo que comienza con una deshidratación E_2 produce el 23BDO como único isómero, el cual es el BDO con mayor concentración en estos catalizadores durante la reacción.

Por otro lado, otros autores^[10] sugieren que la formación de los compuestos desoxigenados proviene de una deshidratación del poliol mediante la formación de un ión carbenio (mecanismo E_1) seguida de una hidrogenación. Los sitios de renio

hidroxilados (Re-O-H) se comportan como sitios Brønsted fuertes, por lo que sobre estos sitios se puede producir la deshidratación del ERY generando el carbocatión más estable, es decir, aquel cuya carga positiva estaría en el C₂ resultando finalmente en la formación del 124BTO^[10] (*Esq. IX.8*). A partir de este carbocatión se genera un poliol con una insaturación que es fácilmente hidrogenada catalizada por Ir. La dependencia respecto a H₂ en estos casos se debe a que el mecanismo requiere de la hidrogenación final de la insaturación generada y de la hidrogenación inicial de los sitios Re=O.



Esquema IX.8: Mecanismo de reacción de C-O hidrogenólisis vía deshidratación por formación de carbocatión.

Tal como muestran los resultados catalíticos obtenidos, el 124BTO se encuentra en mayor concentración que el 123BTO en el medio de reacción, y una segunda deshidratación de este BTO mediante este mecanismo produce el isómero 14BDO, el cual no fue mayoritario durante las 30h de reacción en ninguno de los catalizadores. Por lo tanto, se puede considerar la coexistencia de ambos mecanismos de reacción y de esa manera el 124BTO producido partiendo de la deshidratación E₁ del ERY podría reaccionar mediante un mecanismo E₂, similar al

del *Esq. IX.7*, hacia la formación de 12BDO y 13BDO por la ruptura de enlace C-O terminal (en posición C₁ o C₄).

Finalmente, *Arai et al.*^[3,4] proponen un mecanismo donde los BDOs son productos primarios del ERY, sin BTOs como productos intermediarios, debido a múltiples hidrogenólisis del reactivo sin desorción de los intermediarios generados^[4]. Esta propuesta también podría ser compatible con los resultados experimentales obtenidos donde se verificó la formación inicial de cantidades significativas de 23BDO y 12BDO.

IX.6. CONCLUSIONES PARCIALES

El estudio de la influencia de la temperatura de reacción sobre la hidrogenólisis de ERY con los catalizadores M-Re/TiO₂ mostró que el catalizador de Rh fue el más activo incluso a bajas temperaturas, mientras que los de Ir y Ru exhibieron una actividad menor. En todas las condiciones de reacción y catalizadores empleados en este capítulo, los BDOs se formaron en cantidades significativas, mostrando que el efecto sinérgico entre el metal hidrogenolítico M y el promotor de Re que favorece la C-O hidrogenólisis tiene lugar en el rango de temperaturas de trabajo. Los mayores rendimientos a BDOs se obtuvieron con los catalizadores de Ir-Re/TiO₂ y Ru-Re/TiO₂ a 200°C.

Al variar la C_{ERY}^0 se encontró que la ruta a la DH aumentó junto al aumento de la concentración de ERY, con una leve disminución en el resto de las rutas. El aumento de productos Cíclicos se relaciona con una mayor cantidad de sustrato disponible, siendo la formación de estos productos catalizada por sitios de acidez fuerte del tipo Brønsted que pueden ser del catalizador sólido, pero también del ácido sulfúrico en solución, como se concluyó en el *Capítulo VII*. Además, en los tres catalizadores se observa que las velocidades iniciales se incrementan al aumentar la C_{ERY}^0 . Los catalizadores de Rh y Ru mostraron cambios más importantes en la velocidad inicial que el catalizador de Ir.

La variación de la presión de H₂ mostró que la conversión a 8h de reacción aumentó junto con la presión en el rango de trabajo para los catalizadores de Ir y Ru, mientras que con Rh no se observaron cambios significativos. En todos los casos,

los productos principales fueron los de C-O hidrogenólisis (BTOs+BDOs+BuOHs), y en particular los BDOs fueron los de mayor concentración a cualquier tiempo de reacción. La reacción de DH se favoreció a bajas presiones de H₂, debido a que compite con las rutas que si requieren H₂.

Se determinaron los distintos parámetros cinéticos con los tres catalizadores M-Re/TiO₂. La isomerización de ERY fue la ruta con la E_A más baja, mientras que la deshidratación mostró la energía de activación más alta. También se encontró que las rupturas de enlaces C-C requieren mayor energía que las escisiones C-O. Además, se estimaron los órdenes de reacción de cada ruta y se propusieron posibles mecanismos de reacción sobre el catalizador Ir-Re/TiO₂.

IX.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Sadier, N. Perret, D. Da, S. Perez, M. Besson, C. Pinel, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *586*, 117213.
- [2] V. Lehr, M. Sarlea, L. Ott, H. Vogel, *Catal. Today* **2007**, *121*, 121–129.
- [3] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1991–1999.
- [4] T. Arai, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1680–1688.
- [5] J. Xi, Q. Xia, Y. Shao, D. Ding, P. Yang, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 699–706.
- [6] P. J. C. Hausoul, A. K. Beine, L. Neghadar, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 56–63.
- [7] A. Yamaguchi, N. Muramatsu, N. Mimura, M. Shirai, O. Sato, *B. Sciences*, **2016**.
- [8] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [9] D. D. Falcone, J. H. Hack, A. Y. Klyushin, A. Knop-gericke, R. Schlo, R. J. Davis, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5679–5695.
- [10] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675–12689.
- [11] K. Taniguchi, H. Nanao, O. Sato, A. Yamaguchi, M. Shirai, *Mol. Catal.* **2019**, *477*, 110519.
- [12] V. I. Khadzhiev, G. S. Dmitriev, I. S. Mel'chakov, T. E. Shorina, L. N. Zaveskin, A. L. Maksimov, *Kinet. Catal.* **2019**, *60*, 802–807.
- [13] C. Heisig, C. Glotzbach, S. Schirrmeister, T. Turek, *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44*, 761–772.
- [14] K. L. Deutsch, D. G. Lahr, B. H. Shanks, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1635–1642.
- [15] P. J. C. Hausoul, L. Negahdar, K. Schute, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3323–3330.

- [16] B. Kühne, H. Vogel, R. Meusinger, S. Kunz, M. Kunz, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 755-767.

CAPÍTULO
X

CONCLUSIONES

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

CAPÍTULO X: CONCLUSIONES

ÍNDICE GENERAL

X.1. CONCLUSIONES.....	X-1
X.2. TAREAS FUTURAS	X-5

X.1. CONCLUSIONES

En esta tesis se estudió la obtención de butanodiolos (BDOs) a partir de eritritol (ERY, $C_4H_{10}O_4$) mediante reacciones de C-O hidrogenólisis empleando catálisis heterogénea. El ERY puede obtenerse mediante vía fermentativa a partir de derivados de la biomasa hemicelulósica (como glucosa o xilosa). Una manera de obtener BDOs es por la pérdida de dos grupos OH de la molécula de ERY por acción del H_2 . Según la posición de los grupos OH en la molécula, existen cuatro isómeros: 1,2-, 1,3-, 1,4- y 2,3-butanodiol, y en la actualidad se obtienen por diferentes vías según el isómero deseado. Los isómeros 1,4-BDO y 1,2-BDO se obtienen mediante síntesis química empleando reactivos costosos como butadieno; mientras que los isómeros 1,3-BDO y 2,3-BDO se sintetizan por ruta microbiológica partiendo de derivados de biomasa.

Los principales aspectos estudiados en la presente tesis incluyen la transformación de una solución acuosa de ERY en medio acuoso empleando catalizadores bimetálicos soportados ya que, de acuerdo con la bibliografía consultada, la reacción de C-O hidrogenólisis se favorece por la presencia de un metal hidrogenolítico y otro metal parcialmente oxidado que actúa como promotor. No se encontraron, en la literatura consultada, estudios relacionados con el efecto del soporte sobre las propiedades de catalizadores bimetálicos empleados en la formación de BDOs a partir de ERY, por lo cual, en primer lugar, se evaluó dicha influencia preparando catalizadores bimetálicos soportados sobre sólidos de diferente naturaleza. Se empleó Iridio como metal hidrogenolítico para evaluar el efecto del soporte en la hidrogenólisis de ERY, mientras que los óxidos de Renio fueron los promotores oxofílicos elegidos para favorecer la adsorción de compuestos a través de átomos de oxígeno presentes en la molécula. Luego de seleccionar el soporte más conveniente, se modificó el contenido de Ir y de Re, la relación molar Re/Ir y el método de síntesis variando la secuencia de impregnación de los metales y los sólidos obtenidos se ensayaron en la producción de BDOs. Por otro lado, también se estudió el efecto del metal hidrogenolítico empleado en la reacción de C-O hidrogenólisis de ERY, para lo cual se prepararon catalizadores basados en Rh o Ru usando Re como promotor. Por último, se evaluó la influencia de la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno y la

concentración de eritritol inicial y se propusieron diferentes mecanismos para las diversas rutas a partir de ERY. A continuación se detallan los principales resultados obtenidos en este trabajo.

Durante la primera parte de esta tesis se estudió el efecto de la naturaleza el soporte empleado sobre la C-O hidrogenólisis de ERY con el objetivo de maximizar la formación de BDOs. Para ello, se prepararon seis catalizadores bimetalicos de Ir-Re soportados (2%P/P de Ir y relación molar Re/Ir=1) sobre diferentes sólidos: SiO₂, Al₂O₃, carbón, CeO₂, TiO₂ y ZrO₂. Los sólidos fueron caracterizados mediante: ICP, adsorción de N₂, difracción de rayos X, TPD de amoníaco y CO₂, TPR, espectroscopía XPS y XAFS, quimisorción de CO y microscopía TEM, lo que nos permitió proponer diferentes modelos de superficie para especies de Ir y ReO_x en cada soporte. Estos seis sólidos se emplearon en la reacción de hidrogenólisis de ERY utilizando un reactor trifásico discontinuo (*Slurry*) a T=200°C, P_{H2}=25bar y C_{ERY}⁰=0,4M. Las principales rutas de transformación de ERY fueron: *i*) isomerización a TRE (treitol), *ii*) deshidratación a compuestos cíclicos (principalmente 1,4-anhidroeritritol - 14AE), *iii*) C-O hidrogenólisis a BTOs (butanotrioles), BDOs y BuOHs (butanoles), y *iv*) C-C hidrogenólisis a compuestos de cadena lineal con dos y tres átomos de C.

Las propiedades fisicoquímicas, redox y ácidas de los soportes influyeron notablemente en la dispersión del metal, la reducibilidad de las especies y los tamaños de partícula y, en consecuencia, el rendimiento catalítico también se vio afectado. Se demostró que la acidez del soporte cataliza reacciones de deshidratación y, por lo tanto, se logró una alta concentración de 14AE en los bimetalicos Ir-Re soportados en Al₂O₃, CA y ZrO₂. Ir-Re/TiO₂ promovió selectivamente la C-O hidrogenólisis por sobre las otras vías competitivas, incluidas las rupturas de enlaces C-C y las deshidrataciones, y, además, se alcanzó un rendimiento máximo a BDOs del 53% a las 24 h de reacción. Resultados catalíticos obtenidos empleando también catalizadores monometalicos Ir/soporte y Re/soporte nos permitieron concluir que existe un efecto sinérgico entre el Ir⁰ y especies de Re parcialmente oxidados cuando ambos metales se encuentran en íntimo contacto con lo cual los rendimientos obtenidos sobre Ir-Re/soporte fueron superiores a los obtenidos con catalizadores monometalicos. Los resultados de

espectroscopía XPS y XAFS, TPR, TEM y quimisorción de CO nos permitieron explicar los resultados catalíticos obtenidos sobre catalizadores Ir-Re/soporte, sugiriendo que un pequeño tamaño de partícula, buena accesibilidad a los átomos metálicos de Ir y el contacto íntimo entre las especies de Ir y Re, principalmente como Re^{+IV} , tal como se observó en Ir-Re/ TiO_2 , promueven selectivamente la ruta de C-O hidrogenólisis. Así, el rol del soporte reducible, especialmente cuando se utiliza TiO_2 , sería prevenir la sobre-reducción de especies Re por interacción entre los óxidos de Re y la TiO_2 favoreciendo así la adsorción de ERY sobre especies de Re en estrecho contacto con el Ir metálico.

El 12BDO fue el isómero predominante formado independientemente del soporte elegido, excepto cuando se empleó Ir-Re/ TiO_2 que favoreció la formación del isómero 23BDO, seguido por 12BDO y 13BDO. Los resultados catalíticos utilizando Ir-Re/ TiO_2 sugirieron que el 23BDO puede formarse mediante C-O hidrogenólisis del producto primario 123BTO altamente favorecido en este catalizador o directamente a partir de ERY mediante una doble C-O hidrogenólisis. En cambio, el 12BDO puede producirse mediante rupturas de enlaces C-O tanto del 123BTO como del 124BTO, y directamente a partir del reactivo mediante una doble C-O hidrogenólisis o, en menor medida, mediante hidrodeoxigenación. El 13BDO y el 14BDO se formaron mediante dos C-O hidrogenólisis sucesivas con butanotrioles como compuestos intermedios. Además, no se descarta alguna posible contribución a la formación de 12BDO, 13BDO y 23BDO a partir de 14AE en catalizadores soportados en Al_2O_3 , CA y ZrO_2 que formaron cantidades significativas de este producto de deshidratación a partir de ERY.

De esta forma, el catalizador más promisorio de esta serie fue Ir-Re/ TiO_2 que permitió obtener una productividad máxima de BDO de $60 \text{ mmol}_{\text{BDOs}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($24,6 \text{ mmol}_{12\text{BDO}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $28,2 \text{ mmol}_{23\text{BDO}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $4,2 \text{ mmol}_{13\text{BDO}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $3 \text{ mmol}_{14\text{BDO}} \text{ g}_{\text{Ir}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) debido a la combinación de un metal noble con propiedades hidrogenolíticas (Ir), un promotor (Re) y un soporte reducible (TiO_2).

En una segunda etapa, y una vez seleccionado el soporte más promisorio (TiO_2), se estudió el efecto del contenido de Ir y Re, la relación molar Re/Ir, la metodología de síntesis, la temperatura de reducción del catalizador y el empleo de co-catalizadores ácidos, sobre la actividad hacia la C-O hidrogenólisis de ERY. Al

emplear bajos contenidos de Ir o Re (1%P/P), la velocidad de reacción fue más lenta y los resultados se asemejan a los obtenidos con los catalizadores monometálicos, con rendimientos bajos a BDOs. Sin embargo, al aumentar el contenido de Ir (4%P/P), la velocidad de reacción fue mayor, aunque menos selectiva a los productos deseados ya que se favoreció la transformación de BDOs a butanoles. La relación molar óptima entre ambos metales fue Re/Ir=1 para las condiciones de reacción empleadas en esta tesis. La secuencia de impregnación de metales juega un papel importante sobre la actividad del catalizador, siendo más conveniente la impregnación secuencial de ambos metales. Respecto del tratamiento de reducción previo del catalizador, se concluyó que la reacción de C-O hidrogenólisis de ERY se vio favorecida por la presencia de Ir metálico y Re parcialmente reducido, por lo cual, si el catalizador no es previamente reducido, se observó un período de inducción en la reacción durante el cual se produce la reducción in situ del catalizador.

Posteriormente se estudió el efecto del metal noble empleado en la síntesis del catalizador soportado sobre TiO₂ utilizando otros dos metales con propiedades hidrogenolíticas ampliamente documentadas en literatura: Rodio y Rutenio. Se prepararon, caracterizaron y ensayaron en reacción catalizadores monometálicos de Rh y Ru, como así también los bimetálicos Rh-Re y Ru-Re soportados sobre TiO₂, y los resultados catalíticos se compraron con los obtenidos empleando sólidos basados en Ir. El catalizador Rh-Re/TiO₂ fue el más activo, aunque los mayores valores tanto de rendimientos como productividades a BDOs se obtuvieron con Ir-Re/TiO₂ y Ru-Re/TiO₂.

Por último, se evaluó la influencia de la temperatura de reacción y las concentraciones de reactivos (ERY e H₂) sobre el comportamiento catalítico de los tres catalizadores bimetálicos M-Re/TiO₂ (M: Ir, Rh o Ru) y se determinaron los parámetros cinéticos: energía de activación (E_A) y órdenes de reacción para cada reactivo (ERY e H₂). A mayores temperaturas, se observó un marcado aumento en las rutas de deshidratación y C-C hidrogenólisis, las cuales fueron prácticamente nulas a la temperatura más baja estudiada (150°C). A esa menor temperatura las dos únicas rutas observadas fueron isomerización y C-O hidrogenólisis; los BTOs fueron los principales productos dentro de los obtenidos por esta última ruta en

estas condiciones. La menor energía de activación se obtuvo para la reacción de isomerización (ISO) mientras que la ruta que requiere una mayor energía fue la deshidratación (DH) independientemente del catalizador empleado. La energía requerida para las rupturas de enlaces C-O fueron menores que para las rupturas de enlaces C-C. Basados en los resultados obtenidos e información disponible en literatura, se propusieron mecanismos probables de reacción para cada ruta sobre el catalizador Ir-Re/TiO₂.

X.2. TAREAS FUTURAS

A continuación, se enumeran las tareas a realizarse en el futuro, relacionadas con la presente tesis:

- ❖ La reacción de C-O hidrogenólisis de ERY fue favorecida al emplear Ir-Re/TiO₂ y el mejor rendimiento a BDO fue 53% luego de 24 h de reacción. Se demostró que existe una sinergia entre Ir metálico y especies de Re parcialmente oxidadas que favorecen la correcta adsorción de ERY sobre un átomo de Re cercano a un átomo de Ir sobre el cual se activa el H₂. Basado en estos resultados, se propone emplear también otros promotores oxofílicos como óxidos de Mo y W los cuales han sido previamente empleados en hidrogenólisis de otros polioles y que podrían también cumplir una función similar a las especies de Re.
- ❖ La reacción de hidrogenólisis de ERY fue favorecida no sólo empleando catalizadores basados en Ir sino también se obtuvieron resultados interesantes al emplear Ru, el cual es un metal menos costoso que Ir. Es necesario, por lo tanto, profundizar el estudio de la hidrogenólisis de ERY empleando Ru-Re/TiO₂ investigando las condiciones óptimas de reacción, así como el contenido de Ru y la relación Ru/Re más adecuadas para la formación selectiva de BDOs.
- ❖ Por último, en la presente tesis se han postulados posibles mecanismos de reacción empleando el catalizador bimetalico Ir-Re/TiO₂, basado en los parámetros cinéticos determinados. Una propuesta similar se realizará

empleando el sólido Ru-Re/TiO₂, para lo cual podría ser necesario profundizar el estudio de la hidrogenólisis de intermediarios como BTOs o 14AE para poder entender el mecanismo de reacción.



ANEXO

“OBTENCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A
PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES”

VIRGILIO, Emanuel Martín

ANEXO

ÍNDICE GENERAL

A.1. CÁLCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES DE LOS COMPUESTOS MÁS VOLÁTILES	A-1
A.2. VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY CON LA TEMPERATURA	A-2

A.1 CÁLCULO DE LAS PRESIONES PARCIALES DE LOS COMPUESTOS MÁS VOLÁTILES

Los productos de reacción más volátiles durante la reacción de hidrogenólisis de eritritol fueron los butanoles, propanoles, tetrahidrofurano y etilenglicol. En la *Tabla A.1* se resumen la temperatura de ebullición a presión normal, como así también las constantes de la ecuación de Antoine (*Ec. A.1*) para el cálculo de la presión de vapor a las diferentes temperaturas de trabajo.

$$\log(P) = A - \frac{B}{C + T} \quad \text{Ec. A.1}$$

Donde:

- ❖ *P*: Presión de vapor (bar).
- ❖ *A, B y C*: Constantes de la ecuación de Antoine.
- ❖ *T*: Temperatura de ebullición a la presión de vapor (K).

Tabla A.1: Constantes de la ecuación de Antoine y temperatura de ebullición.

Compuesto	T _{eb.} (°C) ^a	A	B	C	Rango Temp. (°C)
nBuOH	118	4,467	1306,23	-98,01	22 - 290
2BuOH	100	4,264	1126,46	-108,14	72 - 263
PrOH	97	4,737	1371,06	-80,33	60 - 305
IPA	82	4,719	1289,42	-81,64	57 - 235
EG	198	4,970	1914,95	-84,99	50 - 200
THF	66	4,121	1202,94	-46,82	24 - 100

^aTemperatura de ebullición a presión atmosférica.

A continuación, se calcularon las presiones de vapor para cada compuesto a las diferentes temperaturas de reacción empleadas (ver *Capítulo IX*).

Tabla A.2: Presión de vapor para cada compuesto a las diferentes temperaturas de trabajo.

Compuesto	150°C	175°C	200°C	225°C
nBuOH	2,8	5,4	9,7	15,9
2BuOH	4,9	8,9	15,0	23,7
PrOH	5,5	10,2	17,7	28,6
IPA	8,8	15,9	26,7	42,2
EG	0,2	0,5	1,1	2,2
THF	8,4	13,3	19,9	28,5

A.2 VARIACIÓN DE LA CONSTANTE DE HENRY CON LA TEMPERATURA

Se sabe que la cantidad de H₂ disuelto en solución acuosa es función de la temperatura, entonces la constante de Henry se define como (Ec. A.6):

$$H_{(T)} = H^0 \cdot \exp\left(-\frac{d(\ln(H))}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298\text{ K}}\right)\right) \quad \text{Ec. A.6}$$

Donde:

- ❖ $H_{(T)}$: Constante de Henry (M/bar).
- ❖ H^0 : Constante de la ley de Henry de referencia (M/bar).
- ❖ $\frac{d(\ln(H))}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$: Variación de la constante de Henry con la temperatura (K).

En la Fig. A.1 se grafica la constante de Henry en función de la temperatura calculada a partir de la Ec. A.6 ($H^0=7,8 \cdot 10^{-4}$ M/bar y $\frac{d(\ln(H))}{d\left(\frac{1}{T}\right)}=500$ K). En la misma se observa que la solubilidad del H₂ en agua aumenta al aumentar la temperatura como era de esperarse.

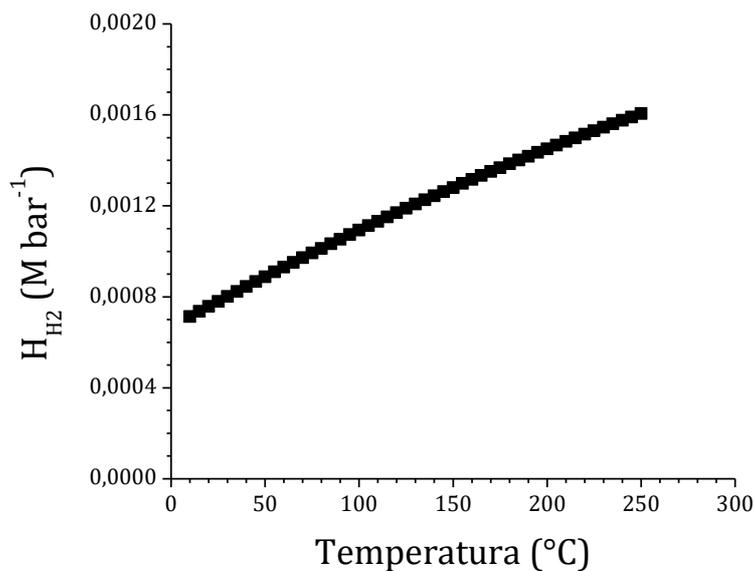


Figura A.1: Constante de Henry para H₂ en agua en función de la temperatura.

En la presente tesis se estudiaron cuatro temperaturas de reacción en el rango entre 150°C y 225°C, y en la *Tabla A.3* se detallan los valores de la constante de Henry y la concentración de H₂ en fase líquida a cada una de las temperaturas de reacción.

Tabla A.3: Constante de Henry y concentración de H₂ en solución acuosa.

Temperatura (°C)	H _{H₂} (M bar ⁻¹)	C _{H₂} (M)
150	0,00128	0,0320
175	0,00137	0,0342
200	0,00145	0,0363
225	0,00153	0,0383

No se observa una variación significativa de la concentración de H₂ en fase líquida al variar la temperatura de reacción en el rango de 150°C a 225°C.