



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

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

Doctora en Química

En el campo de: CATÁLISIS

Título de tesis:

**“CONVERSIÓN DE DERIVADOS DE BIOMASA MEDIANTE
SISTEMAS CATALÍTICOS BIFUNCIONALES PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**

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

Autora: MARTÍNEZ FIGUEREDO, Karla Geraldine

Director: Dr. Bertero, Nicolás M.

Codirector: Dr. Segobia, Darío J.

Jurado:

- ✦ Dra. Barbero, Bibiana P.
- ✦ Dra. Eimer, Griselda A.
- ✦ Dr. Pieck, Carlos Luis.

Año de Presentación: 2022

*A mi bello país,
VENEZUELA*

*“Llevo tu luz y tu aroma en mi piel
y el cuatro en el corazón
llevo en mi sangre la espuma del mar
y tu horizonte en mis ojos”*

Pablo Herrero y José Luis Armenteros

AGRADECIMIENTOS

A Joselyn Figueredo y Alfredo Martínez por ser los mejores padres, gracias por todos sus sacrificios, darme la posibilidad de crecer en una linda familia llena de amor, por todas las herramientas que me proporcionaron para enfrentar la vida y sobre todo gracias por haberme dado la vida. Los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos, Waleska Carolina y Alfredo Alejandro por formar parte de mi vida, estar en todo momento y porque no importa la distancia hay lazos que nunca se podrán romper. Gracias porque con ustedes he compartido risas, llantos, enojos y sin lugar a dudas siempre buenos momentos.

Al Dr. Nicolás Bertero por haber aceptado ser mi Director, sus asesorías y darme la posibilidad de presentarme a la beca Doctoral. Al Dr. Dario Segobia por ser mi Co-director, por toda su dedicación, por todas sus enseñanzas, su buena disposición, por compartir sus conocimientos y la confianza brindada.

A los miembros del jurado, la Dra. Bibiana Barbero, Dra. Griselda Eimer y Dr. Carlos Pieck por su buena disposición, y asumir la responsabilidad de corregir y evaluar esta tesis.

A todos los integrantes del GICIC. En especial, gracias al Dr. Juan Zelin por todas las veces que me ayudo en el laboratorio sin ser yo su responsabilidad. Gracias al Dr. Camilo Meyer por todo el tiempo que le dedico a mis muestras en el equipo de DRX y por las veces que tuve dificultades y me ayudo. Y muchas gracias al Dr. Emanuel Virgilio por todas sus enseñanzas y ayuda a lo largo del doctorado, por todos los inviernos y veranos que compartimos juntos, y porque es la mejor persona para compartir un reactor Parr durante un largo periodo de tiempo (5 años) sin tener ningún un problema.

A todo el grupo humano que me ayudo en la realización de esta tesis. A Pablo Ilari por reparar el reactor Parr todas las veces que se presentó algún inconveniente. A José Sampietro y Fernando Manibardo por la gran labor que llevan a cabo en el Taller de Vidrio. A Fabio Fontanarrosa por haber realizado las micografías de TEM. A Tino Echarren y Sergio González por toda su amabilidad y su tiempo dedicado a mis muestras en el sortómetro. Gracias a Belén Gilliard por todas las charlas y consejos y por todo su tiempo y dedicación a mis muestras en el espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, gracias por siempre estar.

Al CONICET por el plan de becas, la financiación y darme la oportunidad de realizar mi doctorado.

A la Argentina porque me ha permitido desarrollarme tanto a nivel profesional como personal, por ser uno de los pocos países de Latinoamérica que le ha brindado una mano a los venezolanos sin ningún tipo de inconvenientes en estos momentos difíciles para mi país. Por darme la oportunidad de vivir experiencias inolvidables y permitirme conocer su cultura y costumbres.

A toda la familia Contini, gracias por darme un lugar en su mesa cada domingo, en todos los festejos y reuniones. Gracias Lidia, Luisito, Ignacio, Luci y por supuesto un agradecimiento especial a Nico de mi corazón, quien siempre está para apoyarme, me ha regalado una linda historia de amor y camina a mi lado en todas las aventuras y en los sueños. Gracias Nikito por ser el mejor y mi argentino preferido.

A todas las personas que conocí, con las que conviví y a los nuevos compañeros y amigos que hice porque de todos he aprendido algo y cada uno en su momento me brindó su ayuda o una sonrisa. Entre tantas de esas personas, se encuentra el Dr. Pablo Nieres quien siempre me ha ayudado desinteresadamente, gracias por todos los consejos y por todas las veces que llegó al laboratorio con un mate. Gracias Meli Panero por todas las experiencias que vivimos juntas, por ser la mejor compañera de baile y por ser la que siempre te recibe con un abrazo.

A todos los que directa o indirectamente me han apoyado para llegar a esta etapa, a toda mi familia, profesores, a los amigos que están y a los que se han tenido que ir, es imposible nombrarlos a todos, pero se los agradezco sinceramente.

*Gracias de corazón.
Karla.*

RESUMEN

En la actualidad, el desarrollo de tecnologías más sostenibles y ambientalmente favorables basadas en el uso de materias primas renovables, como la biomasa lignocelulósica, son muy buscadas y cada vez es más urgente establecer operaciones económicas y ecoeficientes a gran escala para la conversión de recursos renovables.

Entre las sustancias químicas que se pueden obtener a partir de la biomasa se encuentran los ésteres valéricos que se caracterizan por ser excelentes componentes y aditivos oxigenados para combustibles como la gasolina y el diésel. Específicamente, el valerato de pentilo (VP) se puede obtener mediante la transformación catalítica de la γ -valerolactona (GVL), molécula derivada de la biomasa lignocelulósica, en presencia de pentanol (PeOH).

En este trabajo de Tesis, en primer lugar, se estudió el desempeño de la conversión de la GVL en fase líquida en presencia de PeOH sobre dos grandes grupos de sólidos ácidos, los zeolíticos y no zeolíticos con propiedades ácidas y texturales bien diferenciadas, para obtener selectivamente el intermediario 2-pentanoato de pentilo (PP) desde GVL. Lo anterior comprendió llevar a cabo dos reacciones catalizadas por sitios ácidos consecutivas: 1) la reacción de equilibrio entre la GVL y el pentanol para dar 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP) y 2) la deshidratación intramolecular de HVP a PP.

El estudio de los diferentes catalizadores ácidos permitió seleccionar a la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA) con sitios ácidos de fuerza intermedia y de naturaleza mixta Lewis y Brønsted como soporte para la preparación por el método de impregnación a humedad incipiente de diferentes catalizadores bifuncionales que incluyeron metales no-nobles (Ni, Co y Cu) y nobles (Ir, Pd, Pt, Rh y Ru). Particularmente, sobre el catalizador de Ni/SA se realizó un estudio exhaustivo de la influencia del método de preparación, se prepararon dos catalizadores de Ni por medio de impregnación a humedad incipiente (I) y por precipitación-deposición (PD). Ni/SA-I fue más activo y selectivo a VP, revelando el impacto crucial del método de preparación sobre el rendimiento catalítico. Después de 24 h, se obtuvo una conversión de GVL de 83,5% y una selectividad a VP de 87,8%.

Por otra parte, el catalizador de Pd/SA fue el que presentó el mejor desempeño catalítico con una conversión de GVL del 81,1% y una selectividad a VP de 86,4% al cabo de 8 h de reacción. El balance entre los sitios metálicos y ácidos parece ser la variable

crítica para garantizar la promoción de las dos primeras reacciones ácidas como también la hidrogenación del intermediario PP a VP con elevada velocidad.

Finalmente, con el catalizador de Pd/SA al igual que con Ni/SA-I se realizaron experiencias adicionales para evaluar los efectos de diversos parámetros operativos mediante la variación de la temperatura (230-270 °C), la presión de H₂ (5-15 bar), la concentración inicial de GVL (0,25-0,72 M) y la masa de catalizador (0,15-0,5 g), obteniéndose con Pd/SA al cabo de 8 h de reacción conversiones de GVL entre 46 y 100% y una selectividad a VP entre 80 y 92%. La productividad de VP obtenida resultó ser entre 7 y 27 veces mayor a los valores informados en la literatura.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

I.1 PANORAMA ENERGÉTICO.	I-1
I. 2 BIOMASA: UN POTENCIAL RECURSO RENOVABLE.	I-4
I.2.1 Definición y composición de la biomasa lignocelulósica.	I-4
I.2.2 Biomasa lignocelulósica como un potencial sustituto del petróleo.	I-7
I.2.3 Valorización de la biomasa lignocelulósica.	I-9
I.3 γ -VALEROLACTONA: UN DERIVADO DE LA BIOMASA.	I-12
I.3.1 Propiedades de la γ -valerolactona.	I-12
I.3.2 Producción de la γ -valerolactona a partir del ácido levulínico.	I-14
I.3.3 Aplicaciones potenciales de la γ -valerolactona y sus derivados.	I-16
I.4 OBTENCIÓN DE LOS ÉSTERES VALÉRICOS A PARTIR DE LA GVL. ...	I-18
I.4.1 Propiedades y aplicaciones de los ésteres valéricos.	I-18
I.4.2 Producción de los ésteres valéricos.	I-22
I.5 OBJETIVOS DE LA TESIS.	I-25
I.6 BIBLIOGRAFÍA.	I-27

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.

II.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	II-1
II.1.1 Síntesis de ésteres valéricos.	II-2
II.1.2 Síntesis del valerato de pentilo (VP).	II-5
II.1.2.1 Sistemas catalíticos basados en metales nobles.	II-5
II.1.2.2 Sistemas catalíticos basados en metales no nobles.	II-9
II.2 BIBLIOGRAFÍA.	II-19

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

III.1 REACTIVOS Y DROGAS.	III-1
III.1.1 Gases.	III-1
III.1.2 Solventes.	III-1
III.1.3 Precursores metálicos.	III-1
III.1.4 Reactivos.	III-1
III.1.5 Soportes y catalizadores comerciales.	III-2
III.1.6 Estándar cromatográfico.	III-2
III.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	III-2
III.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores.	III-2
III.2.2 Tratamientos térmicos.	III-9
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	III-13
III.3.1 Composición química.	III-13
III.3.2 Difracción de rayos X.	III-15
III.3.3 Propiedades texturales.	III-18
III.3.4 Reducción a temperatura programada.	III-21
III.3.5 Quimisorción selectiva de gases.	III-23
III.3.6 Microscopía electrónica de transmisión.	III-28
III.3.7 Desorción a temperatura programada de NH ₃	III-30
III.3.8 Desorción a temperatura programada de reactivos.	III-34
III.3.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de piridina adsorbida.	III-36
III.3.10 Oxidación a temperatura programada.	III-38
III.3.11 Ensayos calorimétricos de adsorción.	III-40
III.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.	III-46
III.4.1 Equipo de reacción.	III-46
III.4.2 Estudio de reuso del catalizador.	III-48
III.4.3 Análisis cromatográfico.	III-48
III.4.4 Parámetros de actividad catalítica.	III-50
III.5 BIBLIOGRAFÍA.	III-53

CAPÍTULO IV: ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

IV.1 ANÁLISIS DE LA MEZCLA DE REACCIÓN.	IV-1
IV.1.1 Identificación de los componentes de la mezcla de reacción.	IV-1
IV.1.2 Determinación de los factores de respuesta cromatográficos.	IV-2
IV.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	IV-3
IV.3 FUNDAMENTOS DE LA TRANSFERENCIA DE MASA.	IV-5
IV.3.1 Transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido.	IV-7
IV.3.2 Transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido.	IV-11
IV.3.3 Transferencia de materia interna y reacción química.	IV-13
IV.4 ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.	IV-16
IV.4.1 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa Líquido/Sólido.	IV-17
IV.4.2 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa intrapartícula. ..	IV-20
IV.4.3 Influencia de la velocidad de agitación.	IV-22
IV.4.4 Influencia del tamaño de partícula.	IV-24
IV.5 SELECCIÓN DE LAS VARIABLES OPERATIVAS.	IV-24
IV.6 BIBLIOGRAFÍA.	IV-26

CAPÍTULO V: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS.

V.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.	V-1
V.2 SÓLIDOS ÁCIDOS SELECCIONADOS EN EL ESTUDIO SOBRE LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.	V-2
V.2.1 Preparación de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.	V-3
V.2.2 Tratamientos térmicos aplicados a los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.	V-5
V.3 ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.	V-7
V.3.1 Estructura de las zeolitas NaY y HY.	V-7
V.3.2 Estructura de la zeolita HZSM-5.	V-7
V.3.3 Estructura de la zeolita H β	V-8
V.3.4 Estructura de la mordenita (MOR).	V-9
V.3.5 Estructura de la sílice (SiO ₂).	V-10
V.3.6 Estructura de la alúmina (γ -Al ₂ O ₃).	V-10
V.3.7 Estructura de la sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃).	V-11
V.3.8 Estructura del HPA/SiO ₂	V-11
V.3.9 Estructura del ZnO/SiO ₂	V-13
V.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS. ..	V-14
V.4.1 Composición química.	V-14
V.4.2 Identificación de las fases cristalinas.	V-15
V.4.3 Propiedades texturales.	V-17
V.4.4 Propiedades ácidas.	V-23
V.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS. V-38	
V.5.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	V-38
V.5.2 Relación entre las propiedades de los sólidos ácidos y la conversión de la GVL.	V-46
V.6 ESTUDIOS ADICIONALES SOBRE LA SiO ₂ -Al ₂ O ₃	V-51
V.6.1 Ensayos calorimétricos de adsorción combinados con oxidación a temperatura programada (TPO).	V-51
V.6.2 Ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) de reactivos.	V-53
V.6.3 Efecto de la temperatura de calcinación.	V-56
V.7 ASPECTOS RELEVANTES.	V-58
V.8 BIBLIOGRAFÍA.	V-60

CAPÍTULO VI: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NO NOBLES.

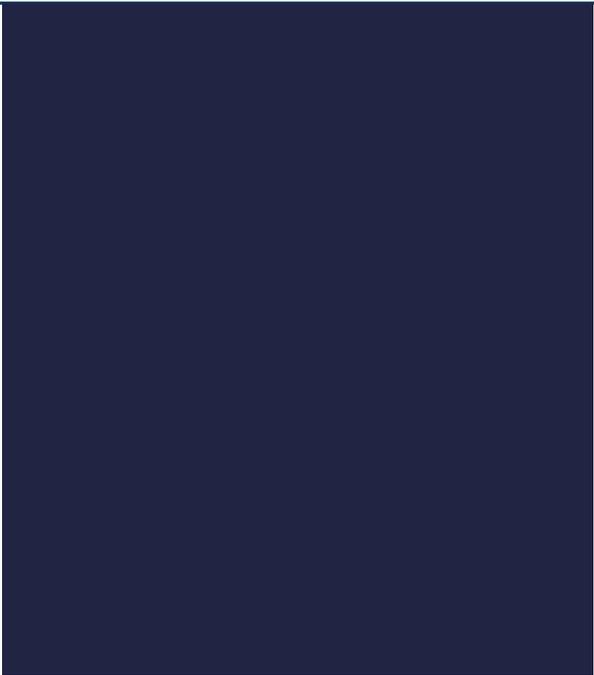
VI.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-1
VI.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-2
VI.2.1 Selección de los precursores metálicos.	VI-3
VI.2.2 Secado del soporte.	VI-4
VI.2.3 Descomposición térmica de los precursores.	VI-4
VI.2.4 Activación de las muestras catalíticas.	VI-5
VI.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-6
VI.3.1 Composición química.	VI-6
VI.3.2 Identificación de las fases cristalinas.	VI-7
VI.3.3 Propiedades texturales.	VI-10
VI.3.4 Reducibilidad de los metales no nobles soportados.	VI-14
VI.3.6 Propiedades ácidas.	VI-17
VI.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-24
VI.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	VI-24
VI.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales no nobles y la conversión de la GVL.	VI-27
VI.5 EFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ EN LA CONVERSIÓN DE LA GVL.	VI-29
VI.5.1 Influencia del precursor metálico.	VI-29
VI.5.2 Influencia del método de preparación.	VI-31
VI.5.3 Influencia de la carga metálica.	VI-32
VI.6 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Ni(7%)/SA.	VI-34
VI.6.1 Influencia de la temperatura.	VI-34
VI.6.2 Influencia de la presión de H ₂	VI-36
VI.6.3 Influencia de la concentración de GVL.	VI-38
VI.6.4 Influencia de la masa de catalizador.	VI-40
VI.6.5 Influencia del tiempo.	VI-42
VI.7 ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni(7%)/SA.	VI-43
VI.8 BIBLIOGRAFÍA.	VI-47

CAPÍTULO VII: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES.

VII.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-1
VII.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-2
VII.2.1 Selección de los precursores metálicos.	VII-2
VII.2.2 Secado del soporte impregnado con el precursor.	VII-3
VII.2.3 Descomposición térmica de los precursores.	VII-4
VII.2.4 Activación de las muestras catalíticas.	VII-4
VII.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-5
VII.3.1 Composición química.	VII-5
VII.3.2 Identificación de las fases cristalinas.	VII-6
VII.3.3 Propiedades texturales.	VII-7
VII.3.4 Reducibilidad de los metales nobles soportados.	VII-11
VII.3.5 Dispersión metálica y tamaño de partícula.	VII-13
VII.3.6 Propiedades ácidas.	VII-18
VII.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES.	VII-27
VII.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	VII-27
VII.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales nobles y la conversión de la GVL.	VII-32
VII.5 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	VII-38
VII.5.1 Influencia de la temperatura.	VII-39
VII.5.2 Influencia de la presión de H ₂	VII-41
VII.5.3 Influencia de la concentración inicial de GVL.	VII-43
VII.5.4 Influencia de la masa de catalizador.	VII-45
VII.6 BIBLIOGRAFÍA.	VII-48

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PROSPECTIVA.

VIII.1 CONCLUSIONES GENERALES.	VIII-1
VIII.1.1 Conversión de la γ -valerolactona sobre sólidos ácidos.	VIII-1
VIII.1.2 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales no nobles.	VIII-2
VIII.1.3 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales nobles.	VIII-3
VIII.2 PROSPECTIVA.	VIII-5



CAPÍTULO *I*
INTRODUCCIÓN Y
OBJETIVOS

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 PANORAMA ENERGÉTICO.	I-1
I. 2 BIOMASA: UN POTENCIAL RECURSO RENOVABLE.	I-4
I.2.1 Definición y composición de la biomasa lignocelulósica.....	I-4
I.2.2 Biomasa lignocelulósica como un potencial sustituto del petróleo.	I-7
I.2.3 Valorización de la biomasa lignocelulósica.....	I-9
I.3 γ -VALEROLACTONA: UN DERIVADO DE LA BIOMASA.	I-12
I.3.1 Propiedades de la γ -valerolactona.....	I-12
I.3.2 Producción de la γ -valerolactona a partir del ácido levulínico.	I-14
I.3.3 Aplicaciones potenciales de la γ -valerolactona y sus derivados.....	I-16
I.4 OBTENCIÓN DE LOS ÉSTERES VALÉRICOS A PARTIR DE LA GVL. ...	I-18
I.4.1 Propiedades y aplicaciones de los ésteres valéricos.	I-18
I.4.2 Producción de los ésteres valéricos.	I-22
I.5 OBJETIVOS DE LA TESIS.....	I-25
I.6 BIBLIOGRAFÍA.	I-27

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 PANORAMA ENERGÉTICO.

En la actualidad, al igual que en el siglo anterior, casi la totalidad de la demanda energética mundial es cubierta por fuentes de energía no renovables, como el petróleo, el gas natural y el carbón, sin embargo, la cantidad total de estos recursos energéticos fósiles es limitada y no se puede incrementar. El consumo global de energía en el año 2018 fue de 13.865 millones de toneladas equivalentes de petróleo con un 85% proporcionada por el petróleo, el gas natural y el carbón, tal como se observa en la Figura I.1 [1].

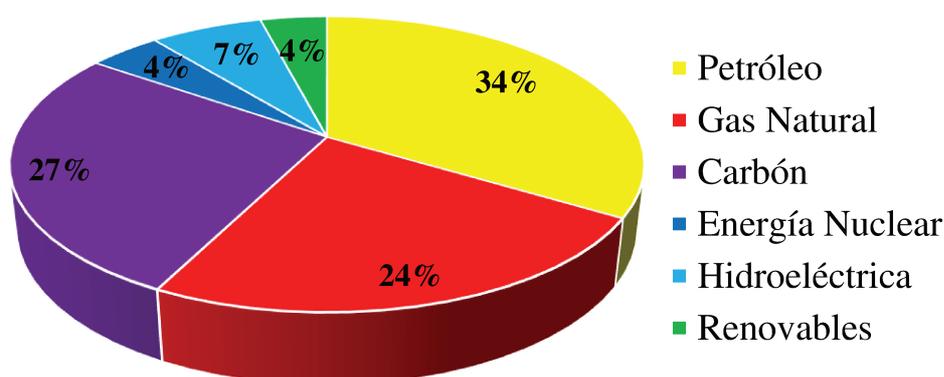


Figura I.1 Consumo mundial de energía en 2018 [1].

El sector del transporte sigue consumiendo la mayoría del petróleo del mundo. En la Figura I.2 es posible evidenciar que para el 2040 se proyecta que se mantenga su cuota de demanda mundial cercana al 86%, continuando con su papel dominante en este sector [2], lo cual genera efectos negativos en el ambiente y la salud por las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales originan la lluvia ácida y corrosión [3]. Al mismo tiempo, la combustión de los combustibles fósiles está perturbando al clima en el planeta debido a la acumulación de los gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO_2) o el metano (CH_4), que están provocando el continuo aumento de la temperatura en la superficie de la tierra y el mar, la disminución de la capa de nieve y hielo, el aumento en los niveles del mar y otros impactos negativos sobre el planeta [4].

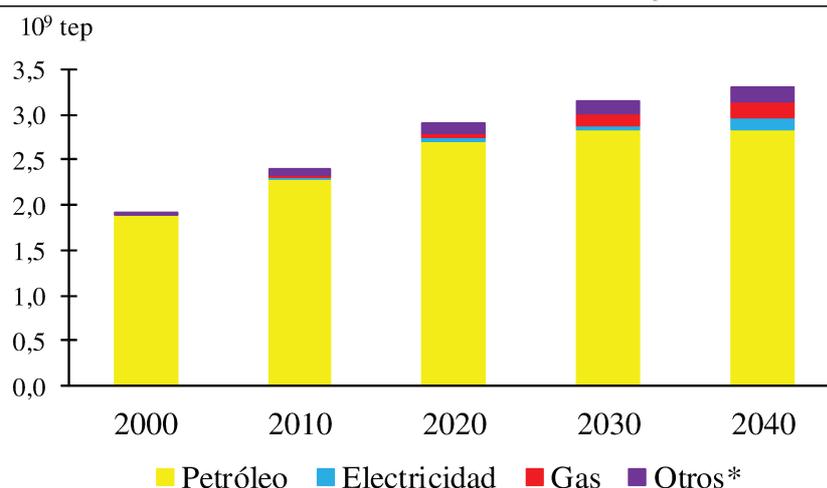


Figura I.2. Consumo final de energía del sector transporte [2].

Estos factores del deterioro ambiental sumados al ritmo acelerado del crecimiento de la población, el desarrollo económico, el agotamiento de los yacimientos de petróleo y gas convencionales y la situación de dependencia energética masiva de los países consumidores respecto de los productores, implican que la humanidad se enfrenta a un desafío energético sin precedentes, en el cual también se deben cumplir con las regulaciones ambientales implementadas a nivel internacional [5], como el Acuerdo de París que tiene como objetivo reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático mediante acciones concretas. Entre estas acciones se distinguen el mantenimiento del aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales, y proseguir los esfuerzos para limitar ese aumento de la temperatura a 1,5 °C con respecto a dichos niveles, promoviendo un desarrollo con bajas emisiones de gases de efecto invernadero, de modo que no se comprometa la producción de alimentos [6]. Todo esto impulsa a un escenario de transición rápida en la matriz energética donde las emisiones de CO₂ deberían caer aceleradamente.

Las tendencias indican que en el escenario de la transición evolutiva actual las emisiones de CO₂ crecerían un 7% en los próximos años, mientras que, en el escenario de la transición rápida las emisiones de CO₂ caerían alrededor del 45% para 2040 en relación con los niveles actuales, tal como se muestra en la Figura I.3. La escala de esta reducción es consistente con el cumplimiento de los objetivos climáticos del Acuerdo de París [2] y de alcanzarse estos objetivos se obtendrían grandes beneficios adicionales, como lo es la disminución del gasto sanitario mundial, el cual está creciendo más rápidamente que el resto de la economía mundial y representa el 10% del producto interno

bruto (PIB) mundial [7]. Por ello son indispensables los acuerdos políticos, el desarrollo tecnológico acelerado y el acceso a energías ambientalmente amigables y limpias, componentes claves para un sistema de energía basado en menor medida en el uso de recursos fósiles.

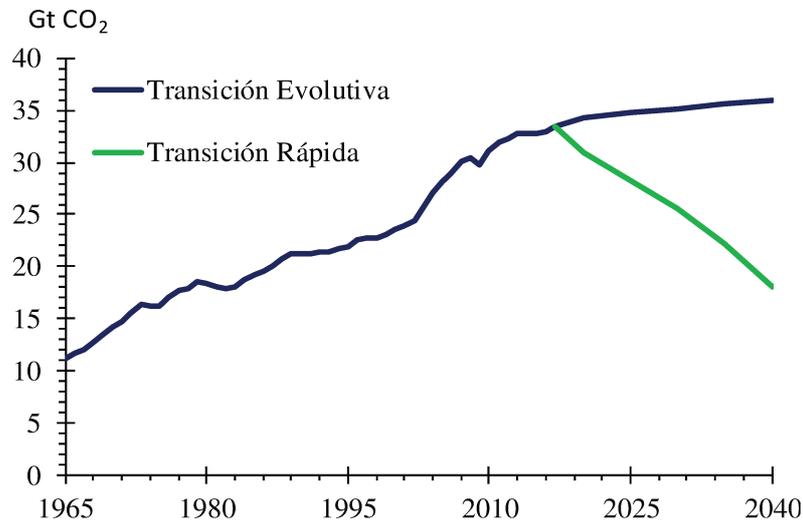


Figura I.3 Emisiones de CO₂ en diferentes escenarios. [2]

Una de las principales herramientas para poder cumplir con estos requerimientos, son las fuentes energéticas alternativas que puedan imponerse rápidamente para satisfacer la demanda mundial. De hecho, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías que produzcan energía desde recursos renovables ilimitados como el sol, el viento, el agua, entre otros. No obstante, la producción a partir de estas energías puede ser variable, debido a factores como la calma del viento en el caso de la energía eólica o días nublados en el caso de la energía solar. Además, resulta poco probable que la sustitución a corto plazo de los combustibles líquidos derivados del petróleo para el sector del transporte por celdas de hidrógeno o vehículos completamente eléctricos sea viable, técnica y económicamente, a gran escala, al menos, en la próxima década [8]. También, se requiere el desarrollo y la implementación de una infraestructura de apoyo para la distribución de esas líneas de energía, y llevaría mucho tiempo modificar los hábitos actuales del mercado basados en la disponibilidad generalizada de combustibles basados en hidrocarburos [9]. En consecuencia, la reducción de CO₂ en el sector transporte es relativamente baja, ya que este sector sigue estando dominado por el petróleo, a pesar de la creciente penetración de los combustibles alternativos, en particular la electricidad y el gas natural.

Por ello, los caminos para la producción de combustibles y productos químicos biológicos han sido desarrollados, pero la mayoría de ellos dependen de los cultivos de azúcar y almidón como materia prima. Por lo que, en la actualidad, el desarrollo de tecnologías más sostenibles y ambientalmente favorables basadas en el uso de materias primas renovables, como la biomasa, son muy buscadas y cada vez es más urgente establecer operaciones económicas y ecoeficientes a gran escala para la conversión de recursos renovables. Un ejemplo de ello radica en el hecho que el departamento de energía de los Estados Unidos se ha fijado como meta producir el 25% de las sustancias químicas industriales a partir de derivados de biomasa antes del 2025 [10].

I. 2 BIOMASA: UN POTENCIAL RECURSO RENOVABLE.

I.2.1 Definición y composición de la biomasa lignocelulósica.

La biomasa es una fuente de energía renovable, rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades, que además permite desarrollar procesos más eficaces y a la vez benignos con el medio ambiente. Este material biológico se encuentra en diferentes especies vegetales y está compuesto principalmente por carbono (50%), oxígeno (43%), hidrógeno (6%) y otros elementos en menor proporción como nitrógeno, azufre y otros átomos, incluidos alcalinos, alcalinotérreos y metales pesados [11]. En particular, las plantas combinan agua (H₂O) y dióxido de carbono (CO₂) para formar hidratos de carbono, cuando estos hidratos se encuentran en forma de hemicelulosa, celulosa y lignina, la biomasa es del tipo lignocelulósica, cuya estructura se presenta en la Figura I.4.

La composición química de la biomasa es muy diversa, debido a que depende en gran medida del tipo, tiempo y condiciones de cultivo, además de la distribución geográfica. Obviamente, las variaciones en la composición de la biomasa, generan diferentes propiedades químicas, sin embargo, la biomasa lignocelulósica, generalmente, se encuentra compuesta por 40-50% de celulosa, 15-30% de hemicelulosa y 10-25% de lignina. Los otros componentes que se encuentran en la biomasa lignocelulósica en menor proporción son las proteínas y pectinas (1-2%), aceites esenciales (<2%) y ciertos minerales (2-4%) [12,13]. Siendo las características de los tres biopolímeros mayoritarios de la lignocelulosa, las siguientes:

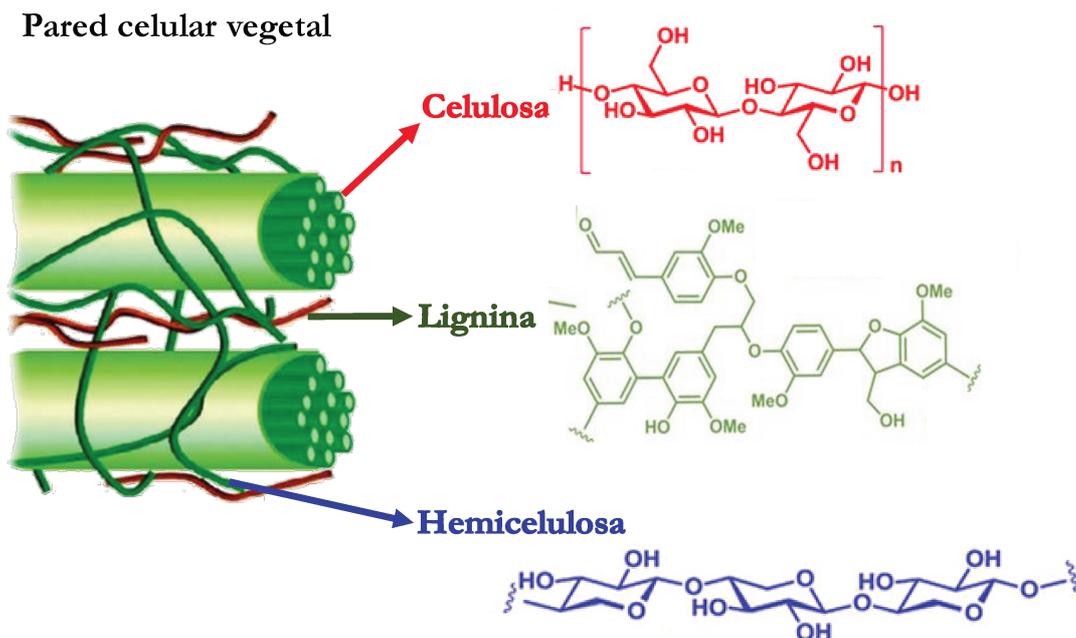


Figura I.4 Estructura de la biomasa lignocelulósica [14].

I.2.1.1 Celulosa.

La celulosa es un polímero lineal de alto peso molecular y un máximo de 10.000 unidades monoméricas de D-glucosa ($C_6H_{12}O_6$), unidas por enlaces β -1,4-O-glucosídicos. Este carbohidrato complejo (polisacárido) que posee una función estructural en las paredes celulares de las especies vegetales, es el compuesto orgánico más abundante que se puede encontrar en la naturaleza [15].

La reactividad y la morfología de las cadenas de celulosa están influenciadas sustancialmente por la presencia de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, tal como se evidencia en la Figura I.5. La formación de estos enlaces hace que las moléculas sean más estables y rígidas. En algunos casos, la presencia de muchos enlaces intermoleculares puede generar una región cristalina ordenada debido a la considerable proximidad entre los diferentes monómeros [16].

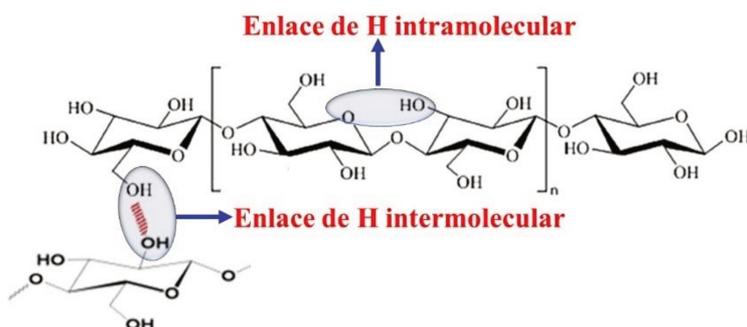


Figura I.5 Enlaces por puente de hidrógeno inter e intramoleculares de la celulosa.

Entre las principales aplicaciones de la celulosa se destaca su empleo como materia prima en la fabricación de papel. Además, actualmente desempeña un papel importante en varios campos relacionados con la protección del medio ambiente, como su empleo en la eliminación de contaminantes peligrosos como hidrocarburos y metales pesados [17,18,19].

1.2.1.2 Hemicelulosa.

La hemicelulosa es uno de los principales componentes de las paredes celulares de las especies vegetales y consiste en polisacáridos heterogéneos y ramificados que se encuentran unidos a la lignina y entrelazados con fibras de celulosa. El contenido y la estructura de la hemicelulosa depende del origen de la especie vegetal, pero consiste casi en su totalidad de pentosas o azúcares de cinco átomos de carbono (xilosa y arabinosa) y hexosas o azúcares de seis átomos de carbono (glucosa, galactosa, manosa y ramnosa) [20,21]. Las diversas unidades de azúcar están dispuestas con diferentes sustituyentes y en diferentes proporciones. Los diversos grupos de moléculas que forman la hemicelulosa incluyen xilanos, mananos, galactanos y arabinogalactanos [21].

Entre las propiedades de la hemicelulosa se destaca su descomposición térmica entre 180 °C y 350 °C, generándose un gas no condensable, carbón y una variedad de cetonas, aldehídos, ácidos y furanos [22]. En la naturaleza, la hemicelulosa es amorfa y tiene propiedades adhesivas, con una alta tendencia a endurecerse cuando se deshidrata [21].

Actualmente, la hemicelulosa es un sustituto de los polioles derivados del petróleo y de los polioles derivados del almidón, por lo que, no compite con la industria de los alimentos [23].

1.2.1.3 Lignina.

La lignina al igual que la hemicelulosa se encuentra en las paredes celulares de las especies vegetales, con la función de aglutinar, cementar y unir las fibras para hacerlas más compactas mejorando así la resistencia de la estructura vegetal. La lignina también proporciona rigidez e impide la penetración de enzimas destructivas en la pared celular. Por lo tanto, la degradación de la lignina es esencial para extraer las fibras celulósicas de los materiales vegetales [21].

El contenido de lignina varía según la edad y el tipo de especie vegetal, aproximadamente, entre 25 y 30% hasta valores de alrededor del 50% para maderas muy

duras como el ébano. Su composición elemental varía entre 61-65% de carbono, 5-6% de hidrógeno y el resto oxígeno. La lignina está compuesta principalmente por los tres monómeros (cumarílico, coniferílico y sinapílico) que se presentan en la Figura I.6, que se caracterizan por ser unidades de fenilpropano unidos entre sí que forman un complejo aromático con una red tridimensional, resultando en un polímero amorfo. Las unidades monoméricas se mantienen juntas de diferentes formas, como puentes de oxígeno entre dos grupos propilo y fenilo, entre un grupo fenilo y propilo, o mediante enlaces carbono-carbono entre los mismos grupos. Además, en la estructura de la lignina, hay muchos grupos polares y grupos hidroxilo que permiten el establecimiento de fuertes enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares [21,24].

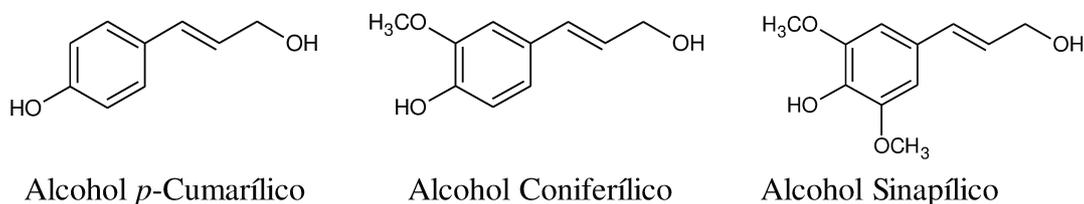


Figura I.6 Principales monómeros constituyentes de la lignina.

En particular, esta macromolécula se puede utilizar como materia prima en la producción de resinas, debido a que es rica en especies aromáticas oxigenadas [25,26]. Otra aplicación se basa en la pirólisis de lignina para la producción de bio-aceites compuestos mayoritariamente por grupos fenólicos [27].

I.2.2 Biomasa lignocelulósica como un potencial sustituto del petróleo.

Los combustibles líquidos derivados de la biomasa son similares a los combustibles utilizados actualmente. Esto hace que, su implementación no requiere cambios drásticos en la infraestructura del transporte y el motor de combustión interna, lo cual convierte a la biomasa en una alternativa prometedora como fuente renovable de carbono cuyo uso podría ponerse en práctica en un corto período de tiempo. Por ejemplo, el bioetanol y el biodiesel se utilizan actualmente como agentes de mezcla comerciales para la gasolina y diésel en ciertos países [9].

El uso de combustibles derivados de biomasa genera en el medio ambiente un impacto mucho menor en la acumulación de gases de efecto invernadero, dado que las plantas necesitan CO₂ atmosférico para su crecimiento. En teoría, este impacto podría ser casi neutral si se desarrollan tecnologías eficientes y procesos integrados en los cuales la

biomasa sea una fuente renovable y esté distribuida de manera más equitativa que el petróleo [28,29]. En consecuencia, la biomasa posee el potencial de hacer que cada país sea menos dependiente, eventualmente independiente energéticamente de los grandes proveedores extranjeros de petróleo. Adicionalmente, la producción de estos biocombustibles líquidos podría fortalecer las economías locales en los países, reduciendo la dependencia del petróleo o gas extranjero y creando nuevos empleos bien remunerados en diferentes sectores, como la agricultura y la gestión forestal [30,31].

Otra ventaja que presenta el uso de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles es que los productos derivados a partir de ésta a menudo son altamente oxigenados, al igual que muchos de los productos finales de la industria petroquímica. Sin embargo, existen pocos procedimientos generales y eficientes para incorporar oxígeno a los hidrocarburos obtenidos desde fuentes fósiles y muchos de ellos requieren el uso de reactivos tóxicos como el cromo (Cr) y el plomo (Pb), generando graves problemas de eliminación de residuos [32].

A pesar del momento propicio en que se encuentran estas nuevas tecnologías en cuanto al interés por su desarrollo y de todas las ventajas descriptas que tiene la utilización de biomasa como material de partida, la obtención de biocombustibles para el sector transporte y productos químicos valiosos desde la biomasa representa todavía un serio desafío tecnológico. El motivo radica en la alta funcionalidad de las moléculas derivadas de la biomasa y la falta de conocimiento sobre los procesos químicos específicos involucrados, en comparación con los de la industria petroquímica [33,34]. Con la finalidad de avanzar seriamente en la implementación del uso de biomasa como materia prima, surgió el concepto de biorrefinería, la cual se define como una planta química integrada donde la biomasa se procesa de forma sostenible en una variedad de productos químicos comercializables y energía [35]. En este sentido, se espera que las biorrefinerías permitan la producción de productos finales valiosos, es decir, combustibles, polímeros, productos químicos, entre otros, tal y como sucede en las refinerías de petróleo.

El concepto de biorrefinería y el impacto positivo de la instalación de este tipo de plantas no ha sido explotado aún en la Argentina, a pesar de las condiciones favorables con las que el país cuenta para la valorización de la biomasa a nivel agroindustrial, geográfico, económico, entre otros. Argentina es el octavo país más grande del mundo con un 53% de sus tierras cultivables, el cual concentra gran cantidad de biomasa lignocelulósica proveniente de desechos forestales y agropecuarios en diferentes regiones. Por ejemplo, cáscara de arroz, trigo y varios otros cultivos que se encuentran en

la zona del litoral argentino, el cual comprende a la Provincia de Santa Fe. La instalación de biorrefinerías que permitan el aprovechamiento y la valorización de estos residuos lignocelulósicos, podría realizarse cerca de las zonas rurales y forestales donde se desarrollan las actividades agroforestales, constituyendo un estímulo para las economías rurales de las diversas regiones del país. El carácter estacional de algunos cultivos requiere que estas biorrefinerías utilicen diversas fuentes de biomasa lignocelulósica a lo largo del año, las que podrían estar compuestas de especies mixtas. Dependiendo de la temporada, podrían ser residuos agroindustriales (bagazo de caña, cascarilla de arroz, paja de trigo, entre otros) o forestales (aserrín, corteza, entre otros) [36]. En otras palabras, este país posee una de las materias primas más prometedoras en el área de las nuevas fuentes de energías y debe aprovecharla, ya que, la biomasa lignocelulósica contiene típicamente más del 50% en peso de azúcares que se pueden convertir en moléculas plataforma valiosas, como el ácido levulínico (AL) y γ -valerolactona (GVL). De esta forma, la biomasa lignocelulósica, se podría convertir en la única fuente de carbono renovable en el país, a partir de la cual se pueden obtener biocombustibles y productos químicos [28].

I.2.3 Valorización de la biomasa lignocelulósica.

La biomasa puede ser transformada en formas útiles de energía o productos de mayor valor agregado empleando diferentes procesos de mayor o menor grado de complejidad que dependen de ciertos factores como el tipo y cantidad de biomasa disponible, el tipo de energía deseada, los estándares medioambientales impuestos por legislaciones, las condiciones económicas, entre otros. En el caso específico de la biomasa lignocelulósica, esta puede ser transformada en combustibles y productos químicos valiosos mediante pretratamientos físicos, químicos o biológicos [37].

Uno de los principales tratamientos empleados en la transformación de la biomasa lignocelulósica es la hidrólisis ácida, la cual proporciona azúcares fermentables, y su posterior fermentación puede proporcionar muchos de los biocombustibles y productos químicos actuales, como es el caso del ácido levulínico (AL) que se encuentra entre el grupo de los 12 compuestos identificados como moléculas plataforma en 2004 por el Departamento de Eficiencia Energética y Energía Renovable de Estados Unidos (ver Tabla I.1) [38,39].

Tabla I.1 Principales moléculas plataforma [39].

MÓLECULAS PLATAFORMA
1,4 diácidos (succínico, fumarico y málico)
Ácido 2,5-furandicarboxílico
Ácido 3-hidroxiopropanóico
Ácido aspártico
Ácido glucárico
Ácido glutámico
Ácido itacónico
Ácido levulínico
3-hroxibutirolactona
Glicerol
Sorbitol
Xilitol

El ácido levulínico es una molécula con múltiples funcionalidades químicas que se puede producir fácil y económicamente mediante la hidrólisis de la celulosa a través de tratamiento con ácido sulfúrico diluido. La hidrólisis ácida provoca la conversión de los polisacáridos en azúcares de seis átomos de carbono. El producto de la deshidratación de los azúcares es el hidroximetilfurfural (HMF), un compuesto furánico que puede ser transformado fácilmente, mediante hidratación, en ácido levulínico y ácido fórmico (AF) en cantidades equimolares, tal como se muestra en la Figura I.7 [40,41]. De hecho, habiendo adoptado esta tecnología la compañía italiana *GF Biochemicals* produce ácido levulínico a escala comercial a partir de la biomasa desde julio de 2015 en su planta de Caserta, Italia.

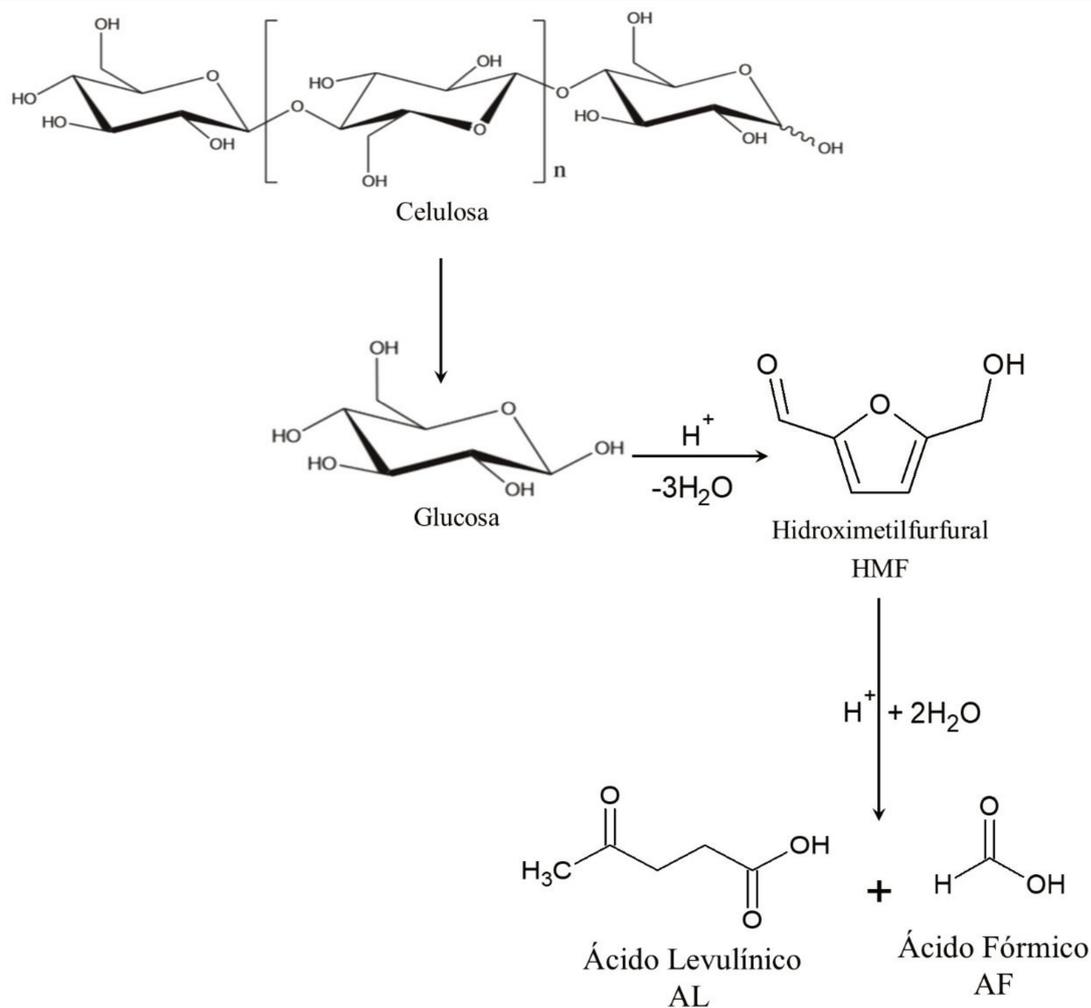


Figura I.7 Producción del AL mediante hidrólisis ácida de la celulosa [41].

La gran importancia del ácido levulínico radica en que se caracteriza por ser un ácido ceto-carboxílico, lo cual le confiere el potencial para transformarse en nuevas familias de moléculas de interés industrial a través de las cuales pueden obtenerse derivados de alto valor agregado con numerosas aplicaciones como precursores de polímeros, productos farmacéuticos y aditivos de combustible [42,43]. Uno de los principales productos intermedios de alto valor que se puede obtener a partir del ácido levulínico, es la γ -valerolactona o GVL, que puede ser empleada como aditivo de combustibles, ingrediente de alimentos, intermediario de síntesis, precursor de diferentes tipos de biocombustibles, entre otros [44]. El ácido levulínico también se puede transformar en otra serie de productos químicos de gran consumo como el ácido succínico, ácido difenólico, 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), entre otros, mostrados en la Figura I.8 [39].

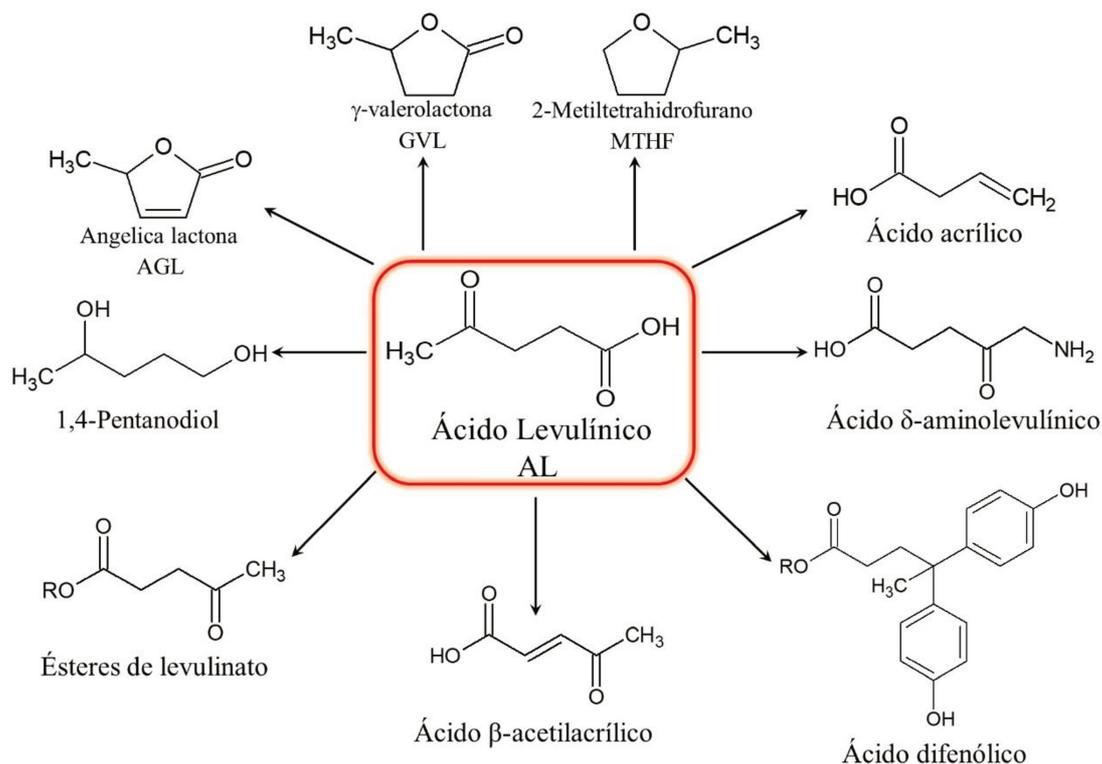


Figura I.8 Principales derivados de interés que se producen por la conversión del AL [39].

I.3 γ-VALEROLACTONA: UN DERIVADO DE LA BIOMASA.

I.3.1 Propiedades de la γ-valerolactona.

La γ-valerolactona es un compuesto de origen natural presente en algunas frutas, cuya estructura está formada por un éster cíclico de cinco átomos de carbono conteniendo cuatro átomos de carbono y un oxígeno en el anillo [45]. Este compuesto biorrenovable se caracteriza por presentar un estereocentro (C-4), es decir, que la GVL es un compuesto quiral y ópticamente activo. Aunque los enantiómeros (*R*) y (*S*) de la GVL son bien conocidos [46], la mayoría de las investigaciones se han llevado a cabo con la mezcla racémica. Los enantiómeros de la GVL se presentan en la Figura I.9.

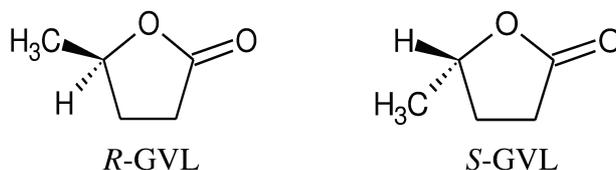


Figura I.9 Enantiómeros de la γ-valerolactona [46].

Entre sus características, la GVL se destaca por ser un líquido incoloro, estable bajo condiciones normales y presentar un olor dulce y herbáceo, que la convierten en un compuesto adecuado para la producción de perfumes y aditivos en la industria de alimentos y tabaco [45]. Además, posee una estabilidad térmica considerablemente alta, solamente se descompone el 1% cuando una mezcla de GVL y N₂ (1:10 mol/mol) se calienta a 600 °C en un reactor continuo. Alcanzando una descomposición del 98% cuando la temperatura alcanza los 800 °C, generándose principalmente ácido 4-pentenoico, 1-buteno y CO₂, tal como se muestra en la Figura I.10 [47].

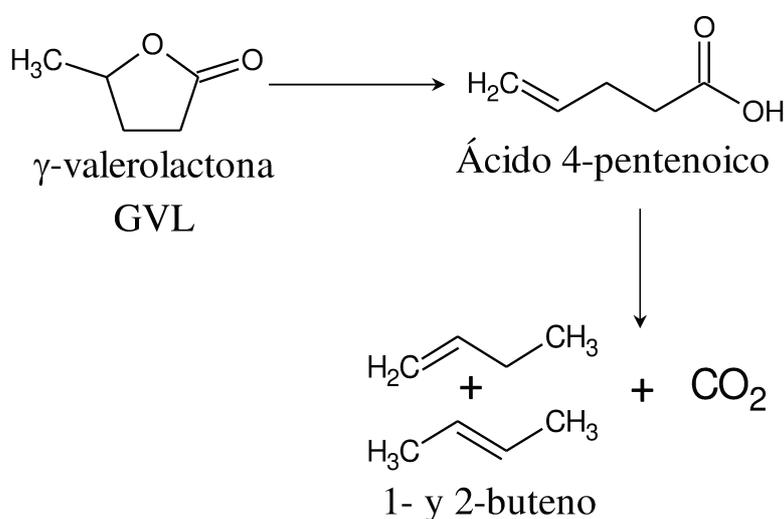


Figura I.10 Productos formados por la descomposición de la GVL a altas temperaturas.

La GVL aparte de presentar una buena estabilidad térmica también posee la capacidad de no descomponerse ni degradarse con el tiempo, incluso en presencia de agua u oxígeno. Estas características hacen posible que la GVL pueda ser usada como solvente derivado de la biomasa o como materia prima para la producción de productos de consumo a base de carbono y energía [44]. Adicionalmente, la GVL no forma peróxidos con el oxígeno del aire, por lo tanto, es un compuesto seguro para su uso a gran escala [48], siendo su principal riesgo la inflamabilidad, aunque la baja volatilidad de la GVL reduce considerablemente el riesgo de inflamabilidad en condiciones normales. Otra ventaja de la GVL es su baja toxicidad (DL50 Oral-rat = 8800 mg kg⁻¹) y entre sus propiedades fisicoquímicas también se destaca su elevado punto de ebullición, el cual resulta ser superior a los 200 °C. Las principales propiedades físicas de la GVL se detallan

en la Tabla I.2, y son las que le confieren la reactividad para producir una variedad de derivados que incluyen buteno, ácido valérico y 5-nonanona [44].

Tabla 1.2 Principales propiedades de la GVL [44, 49].

PROPIEDAD	VALOR
Nº CAS	108-29-2
Fórmula	C ₅ H ₈ O ₂
Masa Molar	100,112
Índice de refracción (n _{20/D})	1,432
Densidad (g mL ⁻¹)	1,05
Punto de inflamabilidad (°C)	96
Punto de fusión (°C)	-31
Punto de ebullición (°C)	201-208
Solubilidad en agua (%)	100
ΔH_{vap} (kJ mol ⁻¹)	54,8
$\Delta_c H^{\circ}_{\text{liquid}}$ (kJ mol ⁻¹)	-2649,6

En lo referente a sus cualidades como aditivo de combustibles, una evaluación comparativa de la GVL y el etanol (EtOH) como aditivos de combustibles realizada con una mezcla de 10 v/v% de GVL o EtOH y 90 v/v% de gasolina de 95 octanos, demostró que tanto la GVL como el EtOH presentaron características similares [45].

I.3.2 Producción de la γ -valerolactona a partir del ácido levulínico.

En la actualidad, la mayoría de los autores se han enfocado en la producción de GVL como principal objetivo. De hecho, la obtención de GVL a partir del AL ha sido uno de los procesos más estudiados en los últimos años, lo cual ha generado múltiples opciones en la hidrogenación selectiva del ácido levulínico, proceso en el que se han empleado tanto sistemas homogéneos como heterogéneos en fase gas o líquida [50,51]. Sin embargo, en la mayoría de los procesos de hidrogenación del AL, se han empleado sistemas heterogéneos e hidrógeno molecular como agente reductor, aunque también se ha demostrado que se puede emplear ácido fórmico (AF) o alcoholes como fuentes de hidrógeno [52,53,54,55].

Además, diversos catalizadores metálicos, soportes, solventes (polares y no

polares), y condiciones de reacción han sido investigadas en el proceso de síntesis de la GVL desde el año 1930. Entre la amplia gama de metales que han sido usados como fase activa se encuentran el Ni, Cu, Fe, Co, Mo, Au, Pt, Pd, Ir, Ru y Rh [56]. Específicamente, los catalizadores de Ru, han demostrado ser muy eficientes, ofreciendo buenas velocidades de hidrogenación, alta selectividad hacia la GVL y en el caso particular de los bimetálicos, buena estabilidad [57]. Históricamente, el catalizador más utilizado para investigar diversos aspectos de esta reacción ha sido un catalizador comercial de Ru(5%)/C, lo cual demuestra que el Ru exhibe un gran desempeño catalítico en lo que respecta a actividad y selectividad a GVL en esta reacción de hidrogenación [58].

Al mismo tiempo, otras investigaciones han demostrado que el solvente desempeña un papel importante para obtener GVL selectivamente por hidrogenación de AL. Se ha comprobado que, al emplear agua como solvente y catalizadores de Ru soportados, se produce un aumento significativo en la conversión de AL y la selectividad a GVL. Por lo tanto, el uso de agua como solvente no solo se puede justificar económica y ambientalmente, sino también en base a la mejora del desempeño catalítico del Ru en la hidrogenación de grupos cetónicos [59,60].

La producción de GVL sobre catalizadores heterogéneos requiere tanto hidrogenación como deshidratación del AL, y se puede dar mediante tres rutas diferentes, como se observa en la Figura I.11.

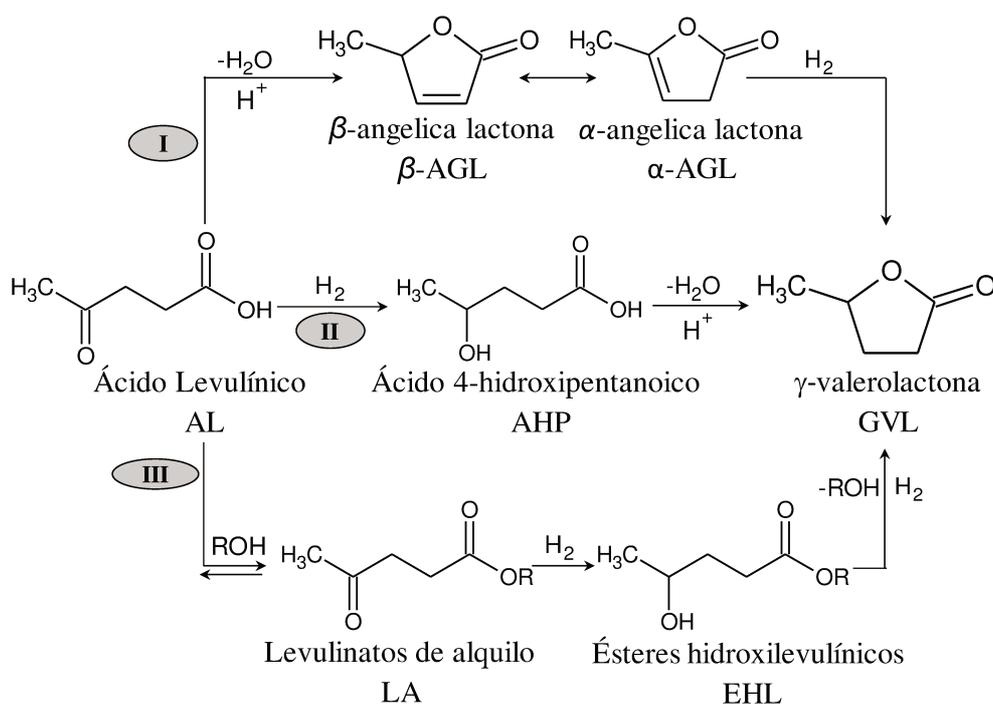


Figura I.11 Obtención de la GVL a partir del ácido levulínico [40,61,62].

La ruta (I) inicia mediante la deshidratación del ácido levulínico para formar la angelica lactona (AGL) en su forma α o β , cuya formación se favorece por medios ácidos y temperaturas elevadas (300-350 °C). Posteriormente, se produce la hidrogenación de la AGL para formar la GVL como se muestra en la Figura I.11. Esta ruta es la menos frecuente, dado que requiere el agregado de un ácido y, generalmente, produce una disminución en los rendimientos por la formación de coque debido a la descomposición de la AGL catalizada por ácido.

En consecuencia, para evitar todos estos inconvenientes la formación de la GVL se produce, principalmente, por la ruta (II) que se lleva a cabo a través de la hidrogenación del grupo cetona del AL para formar ácido 4-hidroxipentanoico (AHP) y, posteriormente el intermediario inestable AHP experimenta mediante catálisis ácida una esterificación intramolecular, la cual produce el cierre del anillo para formar la GVL, favorecida termodinámicamente. Esta ruta no requiere del agregado de ácido y las temperaturas de reacción son considerablemente más bajas que las empleadas en la ruta (I), dado que se encuentran en el orden de los 150 °C [40].

Otra ruta alternativa para la formación de GVL desde AL es la ruta (III) mediante la formación inicial de los ésteres del ácido levulínico que se generan a través de una reacción de esterificación entre el AL y el alcohol correspondiente. Seguidamente, el éster levulínico formado se hidrogena a un éster hidroxilevulínico (EHL), que luego se somete a una transesterificación intramolecular para producir GVL y liberar el alcohol correspondiente [61,62].

Por otra parte, como es bien sabido, el ácido levulínico también puede transformarse en otra serie de compuestos, sin embargo, su transformación en la γ -valerolactona es de gran interés, debido a que muchos de los procesos que involucran al AL, requieren de la formación de la GVL como producto intermedio, lo cual la convierte en uno de los derivados más importantes del ácido levulínico.

I.3.3 Aplicaciones potenciales de la γ -valerolactona y sus derivados.

La γ -valerolactona, como ya se mencionó anteriormente, presenta un gran potencial como molécula plataforma dado que puede ser obtenida fácilmente y con buenos rendimientos a partir de la biomasa lignocelulósica por hidrogenación del ácido levulínico. Esta lactona, de ser obtenida en una biorefinería, ofrecería un amplio espectro de aplicaciones en torno a su conversión en otras sustancias, tal como lo muestra la Figura I.12. Mediante su conversión catalítica es posible obtener diversas sustancias que

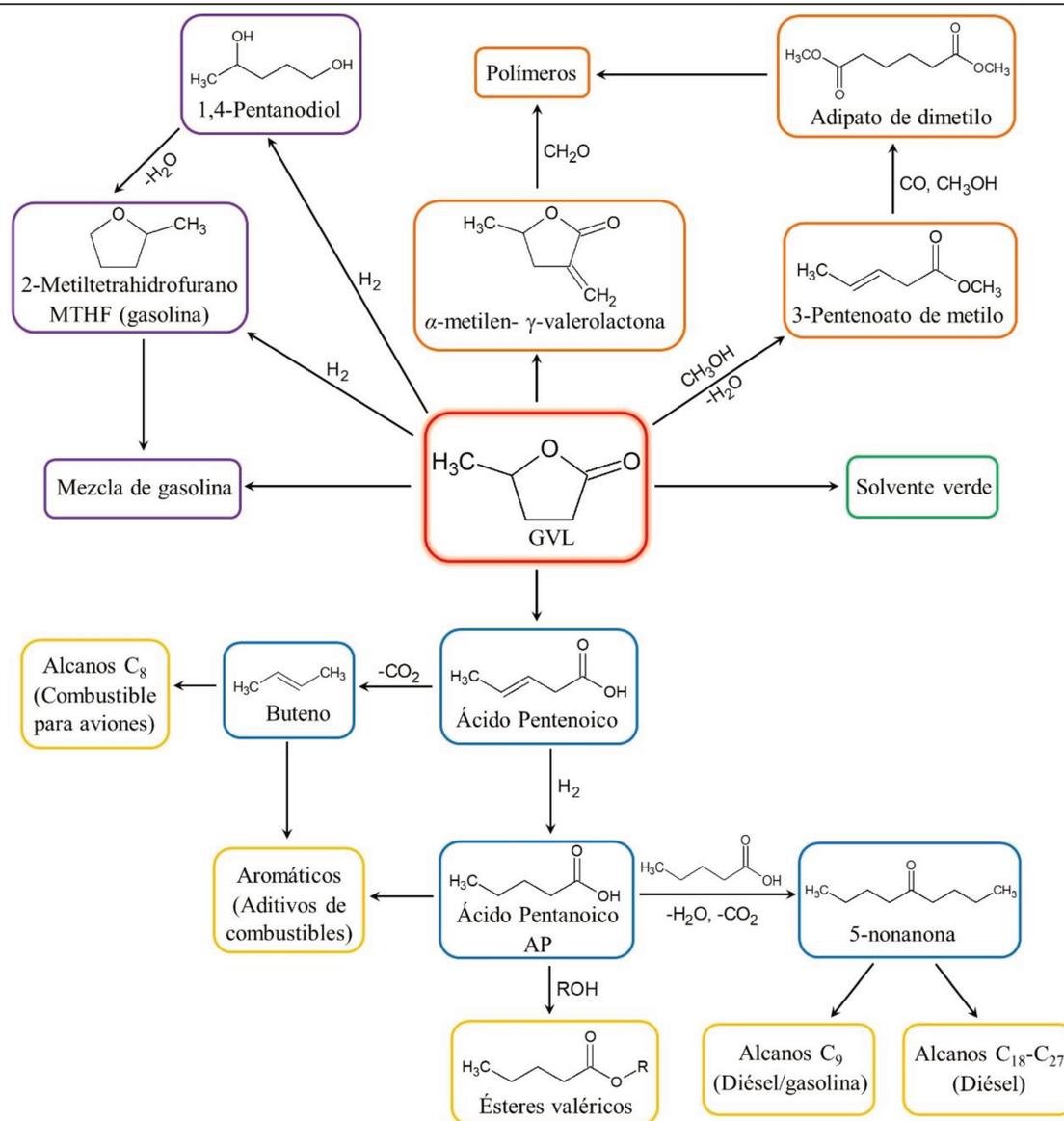


Figura I.12 Principales derivados que se producen a través de la conversión de la GVL.

encuentran aplicación como biocombustibles, aditivos de combustibles, disolventes, polímeros y productos de química fina [44,63]. Al mismo tiempo, la GVL puede usarse directamente como combustible líquido o como aditivo de combustibles.

Entre los principales derivados que se producen mediante la conversión de la GVL, se encuentra el 2-metiltetrahydrofurano (MTHF), que se puede obtener por medio de la hidrogenación de la GVL a 1,4-pentanodiol y posterior deshidratación [28,64,65]. El MTHF se caracteriza por ser un líquido altamente inflamable que se utiliza, principalmente, como reemplazo del solvente tetrahydrofurano (THF). Además de su uso como un solvente verde, presenta un gran potencial en el mercado de los combustibles ya que se puede mezclar con gasolina hasta un 70% en volumen [66].

Por otro lado, la GVL puede reaccionar con formaldehído para producir α -metileno- γ -valerolactona, un precursor de polímeros acrílicos [52,67]. Otra alternativa para producir polímeros derivados de la biomasa a partir de la GVL, es mediante la producción de pentenoato de metilo a través de la apertura del anillo de la GVL en presencia metanol sobre catalizadores ácidos. Seguidamente, el pentenoato de metilo se puede convertir por hidroxicarbonilación en ácido adípico, un precursor del nylon [44].

Un compuesto adicional que se puede generar a través de la hidrogenación de la GVL es el ácido pentenoico, el cual se puede descarboxilar en presencia de un catalizador ácido para producir CO_2 y buteno, un producto químico muy valioso para la producción de plásticos [68]. Además, la hidrogenación sucesiva del ácido pentenoico puede formar ácido pentanoico que por medio de una reacción de cetonización forma la 5-nonanona, la cual posee importantes aplicaciones, entre las cuales se destacan su uso como solvente a nivel industrial en la fabricación de pinturas y resinas, y como precursor de diferentes clases de hidrocarburos empleados en combustibles (diésel y gasolina) [69].

Finalmente, pero no menos importante, cabe destacar la transformación catalítica de la GVL para generar los denominados ésteres valéricos, los cuales tienen un prometedor potencial de aplicación como biocombustibles [70].

I.4 OBTENCIÓN DE LOS ÉSTERES VALÉRICOS A PARTIR DE LA GVL.

I.4.1 Propiedades y aplicaciones de los ésteres valéricos.

En general, los ésteres son una clase de compuestos ampliamente distribuidos en la naturaleza y en muchos casos, aunque no de forma exclusiva, los sabores y aromas de las flores y frutas se deben a compuestos con el grupo funcional éster. Por lo tanto, los ésteres son empleados frecuentemente como aditivos en la fabricación de alimentos para mejorar el sabor o el olor de los mismos o son utilizados como ingredientes en esencias y perfumes artificiales [71]. Formalmente, los ésteres son considerados derivados de ácidos carboxílicos y se caracterizan por presentar la fórmula general que se muestra en la Figura I.13:

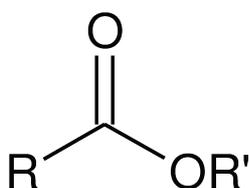


Figura I.13 Fórmula química general de los ésteres.

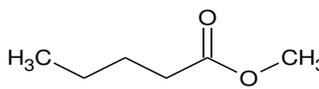
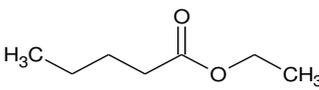
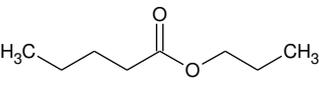
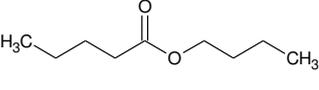
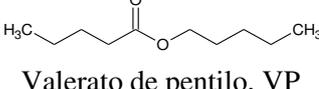
Específicamente, los ésteres valéricos o pentanoatos son compuestos derivados del ácido valérico o pentanoico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, AP) y se caracterizan por ser débilmente polares, presentar una buena estabilidad a la oxidación y no ser corrosivos [70]. Adicionalmente, se ha demostrado que los ésteres alquílicos se comportan de manera similar a los alcanos [72,73,74], con un coeficiente de temperatura negativo y una reactividad a alta temperatura, dependiendo de la longitud de la cadena de carbono.

En cuanto a sus aplicaciones, particularmente, el pentanoato de etilo y metilo, se usan comúnmente en niveles de 0,1 a 1%, en fragancias, productos de belleza y cuidado personal, y detergentes para la ropa. Además, se emplean en la producción de alimentos debido a su sabor a fruta. Aparte, el pentanoato de metilo en una forma muy pura, superior al 99,5% se usa como plastificante en la fabricación de plásticos y también como insecticida [75].

Sin embargo, a pesar de estos múltiples usos, el interés particular de los ésteres valéricos en los últimos años radica en el hecho de que son excelentes componentes y aditivos oxigenados para combustibles como la gasolina y el diésel, como lo demuestran los valores de algunas de las propiedades de las diferentes moléculas de valerato, las cuales se detallan en la Tabla I.3. A partir de estas propiedades se puede deducir que los ésteres valéricos se pueden dividir en dos grupos, combustibles de combustión interna y en combustibles para motores de encendido por compresión, debido a que los valeratos de cadena corta como el metil, etil y propil valerato exhiben propiedades de ignición que son adecuadas para la gasolina, mientras que los de cadena larga como el butil y el pentil valerato presentan propiedades adecuadas para cortes diésel [70,75].

De hecho, en las investigaciones realizadas en los motores operados con biocombustibles valéricos no se generaron impactos negativos en el funcionamiento del motor, tanque de combustible ni líneas de combustible. Uno de los estudios realizados consistió en realizar pruebas con diez vehículos diferentes, los cuales fueron probados en carretera cubriendo 500 km/día hasta alcanzar una distancia total de 250.000 km empleando como combustible una mezcla de gasolina con 15% en volumen de valerato de etilo [70].

Tabla I.3 Propiedades de los ésteres valéricos como combustibles [75].

COMPUESTO	P.M. ^a (g/mol)	O ₂ (% p/p)	PCI ^b (MJ/kg)	T _e ^c (° C)	BRON ^d [2]	DCN ^e (ASTM D7668)	ΔH _{vap} (kJ/kg a 25 °C)	ρ ^f (g/cm ³)
 Valerato de metilo, VM	116	27,5	28,8	137	115	---	371	0,875
 Valerato de etilo, VE	130	24,6	30,3	142	100	17,1	361	0,874
 Valerato de propilo, VPr	144	22,2	31,5	167	90	---	277	0,870
 Valerato de butilo, VB	158	20,2	32,6	187	---	24,5	335	0,868
 Valerato de pentilo, VP	172	18,6	33,5	206	10	30,3	257	0,874

^a P.M: Peso molecular.

^b PCI: Poder calorífico inferior.

^c T_e: Temperatura de ebullición.

^d BRON: Número de octano de investigación para mezcla.

^e DCN: Número de cetano derivado

^f ρ: Densidad.

Los resultados de estos ensayos demostraron que no existe un impacto significativo en el desgaste del motor, la degradación del aceite, durabilidad del vehículo y en el tubo de escape [70]. Con respecto, a los ésteres de cadena larga, específicamente, el valerato de butilo y el valerato de pentilo se demostró que al agregar 20% en volumen de éster al diésel se produce una variación insignificante de las propiedades del diésel, tal como se evidencia en la Tabla I.4.

Tabla I.4 Principales propiedades del diésel y de las mezclas de ésteres con diésel [76].

PROPIEDAD	Diésel	Mezclas con Diésel	
		20% vol VB	20% vol VP
Densidad a 15 °C (kg/L)	0,835	0,842	0,844
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	42,91	40,97	40,96
Relación estequiométrica aire/combustible	14,9	13,8	13,9
Relación atómica C/H	0,54	0,53	0,53
Número de cetano derivado (ASTM D7668)	53 ± 1	46,5 ± 1	48 ± 1

La variación más relevante se produce en el número de cetano derivado (ASTM D7668), el cual disminuye al agregar los ésteres valéricos al diésel. Sin embargo, al utilizar la mezcla de diesel y valerato ni la eficiencia del motor (ver Figura I.14) ni las emisiones de CO₂ (ver Figura I.15) se ven modificadas. Por ende, el valerato de butilo y el valerato de pentilo son una buena alternativa como biocombustibles para motores de encendido por compresión [76].

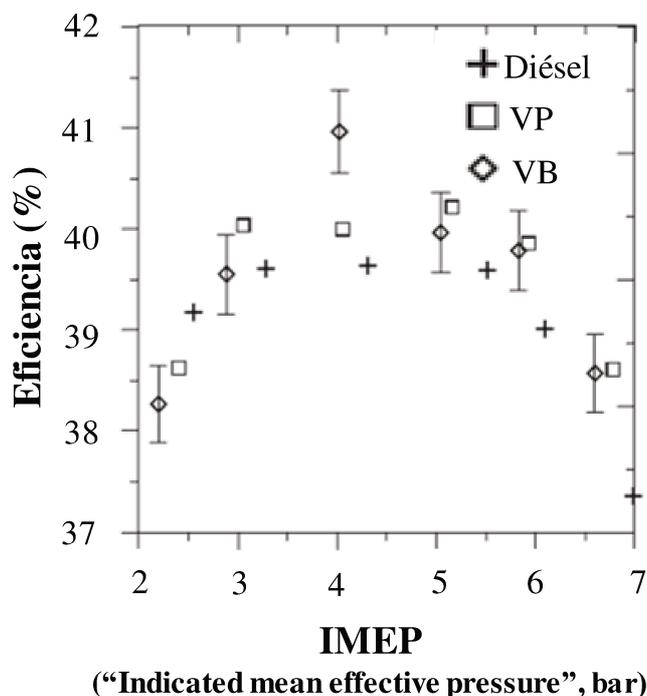


Figura I.14 Representación gráfica de la eficiencia del motor en función de IMEP para diésel y mezclas con 20% de VB y VP [76].

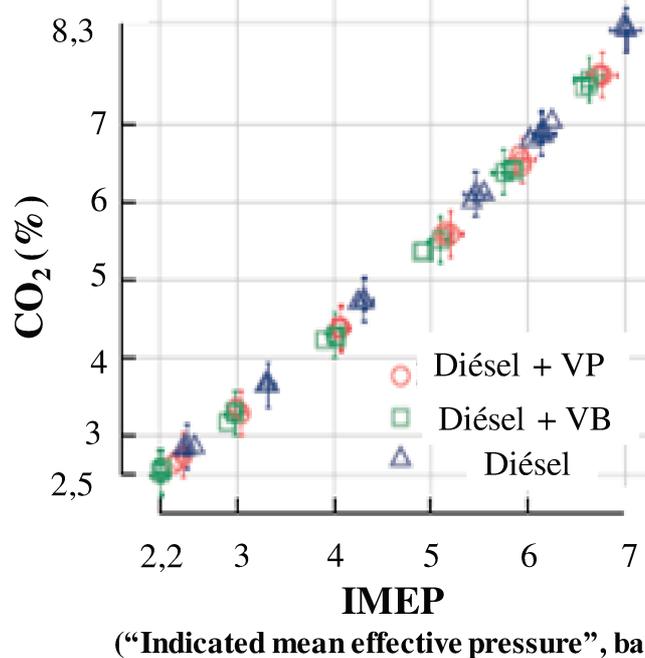


Figura I.15 Representación gráfica de las emisiones de CO₂ en función de IMEP para diésel y mezclas con 20% de VB y VP [76].

I.4.2 Producción de los ésteres valéricos.

La síntesis de ésteres en Química Orgánica se puede llevar a cabo mediante dos métodos. En una de ellas, los ésteres se pueden obtener mediante la acilación de alcoholes con derivados de ácidos carboxílicos, generalmente cloruros y anhídridos de ácidos (sensibles a la humedad) cuya aplicación común es a nivel de microescala, pero este método es más común a nivel de microescala. El otro método de síntesis de ésteres es la esterificación de Fischer, el cual es el método comúnmente usado a escala industrial debido a que los reactivos son más económicos y se obtienen buenos rendimientos a los ésteres [77].

La esterificación de Fischer es una reacción química reversible que consiste en calentar un ácido carboxílico y un alcohol primario o secundario en medio ácido, el cual actúa como catalizador, siendo ácido sulfúrico al 1% el más comúnmente utilizado. Al ser una reacción reversible, los dos reactivos descriptos se hallan en equilibrio con los productos que son el correspondiente éster y el agua. Para desplazar el equilibrio de estas reacciones y mejorar el rendimiento en producto se puede emplear un exceso de uno de los reactivos o eliminar el agua a medida que se forma [75,77,78]. Hace poco más de una década, los procesos de esterificación industriales seguían basando su tecnología en el uso de un catalizador homogéneo tipo ácido mineral como se mencionó anteriormente (ácido sulfúrico, *p*-toluensulfónico, entre otros), lo que generaba muchos inconvenientes

económicos y operativos debido al costo de reciclaje del ácido, corrosión del reactor y equipamiento, problemas de fugas de material tóxico, corrosivo para el personal, entre otros. En este sentido, la aplicación de la catálisis heterogénea en este tipo de procesos resuelve estos inconvenientes y hace mucho más amigable al proceso con el medio ambiente [75].

En particular, si la conversión de GVL se lleva a cabo en presencia de un alcohol se forman los ésteres valéricos que se obtienen mediante la apertura del anillo e hidrogenación de la GVL, lo cual genera ácido pentanoico denotado como AP, este ácido en presencia de un alcohol y un catalizador ácido se esterifica formando el éster valérico, en este caso el éster formado es el valerato de pentilo (VP), ya que el alcohol utilizado es pentanol. En paralelo, se generan otros productos que no son de interés en este estudio, por ejemplo, la GVL puede convertirse por hidrogenación sucesiva e hidrogenólisis en metiltetrahidrofurano (MTHF), de menor valor comercial. Por otra parte, una mayor deshidratación del pentanol y posterior hidrogenación produce pentano, además la deshidratación del pentanol también puede generar dipentil éter, tal como evidencia en la Figura I.16 [70,79].

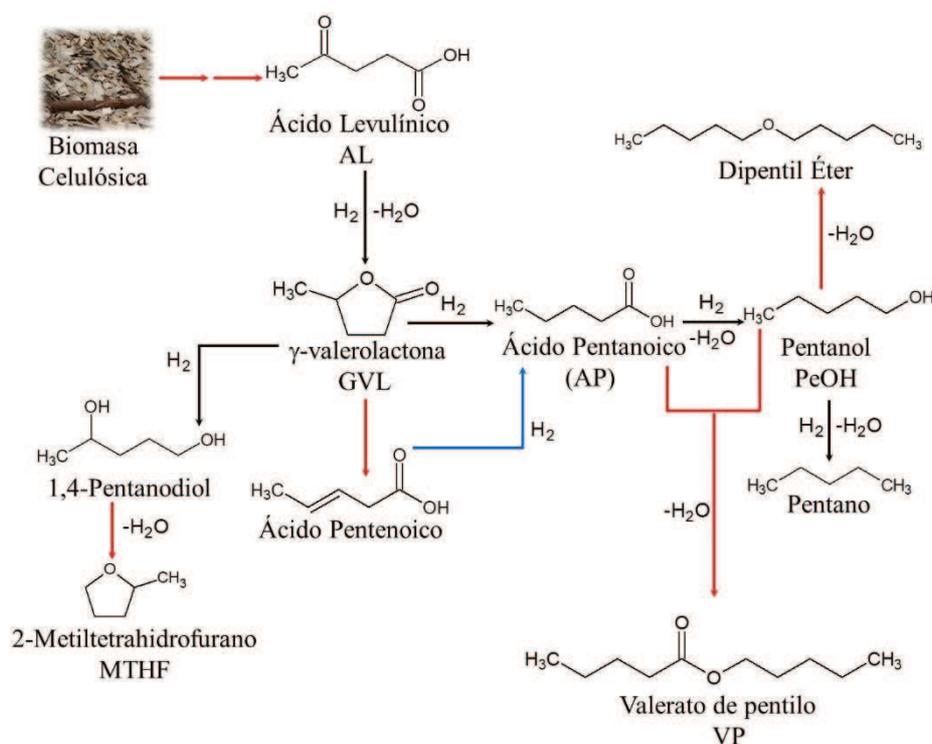


Figura I.16 Obtención de biocombustibles valéricos a partir de materias primas lignocelulósicas (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos, flechas azules catalizadas por metales y las flechas negras indican el empleo de catalizadores bifuncionales).

Otra forma de obtener los ésteres valéricos es por medio del ataque del pentanol al grupo carboxílico de la GVL para generar el 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), que puede deshidratarse a 2-pentenoato de pentilo (PP), el cual finalmente puede hidrogenarse a VP. Al mismo tiempo, el HVP en presencia de pentanol y catalizador ácido puede esterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP) que es un producto indeseado [80]. Esta ruta de reacción que se presenta en la Figura I.17 es importante ya que el presente trabajo de Tesis, la producción del valerato de pentilo se realizará en exceso de pentanol.

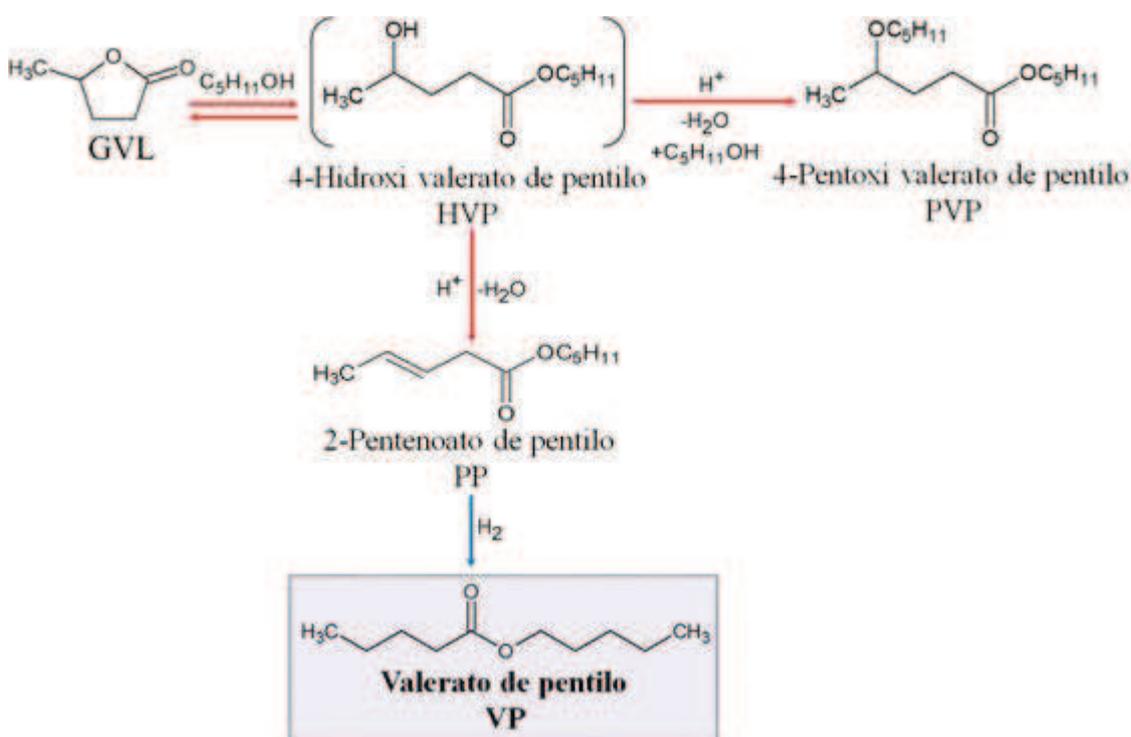


Figura I.17 Ruta alternativa para obtener biocombustibles valéricos (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales) [80].

La síntesis del valerato de pentilo resulta de interés debido a que sus propiedades hacen que sea apropiado en los motores diésel. La producción de VP desde GVL proveniente de residuos agrícolas y forestales de diferentes regiones productivas del país representa una alternativa muy interesante para Argentina. Debido a que, se podrá reemplazar progresivamente la matriz energética del sector transporte, actualmente basada en combustibles derivados de recursos fósiles por biocombustibles obtenidos desde biomasa residual, pudiéndose mezclar éstos últimos con los de origen fósil en cantidades crecientes conforme aumente su producción en biorrefinerías. En síntesis, la producción de valerato de pentilo a partir de productos derivados de biomasa representa una motivación técnico-económica para el desarrollo energético de Argentina y además

un reto científico interesante dado que las rutas de síntesis no han sido extensamente estudiadas hasta el momento.

I.5 OBJETIVOS DE LA TESIS.

El objetivo general de esta Tesis Doctoral en Química es estudiar la valorización de derivados de la biomasa usando sistemas catalíticos bifuncionales metal/ácido activos, selectivos y estables para la síntesis de biocombustibles valéricos. Específicamente, se explorará en forma experimental la conversión catalítica de la molécula plataforma γ -valerolactona (GVL) a valerato de pentilo (VP), en presencia de pentanol e H_2 , lo cual representa un campo novedoso y poco explorado hasta la actualidad. La formulación y el desarrollo de sistemas catalíticos bifuncionales metal/ácido que sean activos, selectivos y estables para esta transformación química en fase líquida resulta ser un desafío científico interesante, debido a la funcionalidad química de los reactivos y productos intermedios y la presencia simultánea de sitios catalíticos bifuncionales. Teniendo en cuenta todas las reacciones indeseables que podrían ocurrir, las cuales conducirían a la pérdida de rendimiento y selectividad al éster valérico deseado, en consecuencia, no caben dudas de lo desafiante que es el reto científico que se plantea abordar.

Para cumplir con el objetivo general de la tesis, se ha estructurado la misma en diferentes capítulos, a lo largo de los cuales se pretende perseguir y alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar y seleccionar soportes sólidos ácidos selectivos, activos y estables para obtener el intermediario 2-pentenoato de pentilo (PP) desde GVL y PeOH. Lo anterior comprende llevar a cabo dos reacciones catalizadas por sitios ácidos en forma consecutivas: 1) la apertura del anillo de la GVL para formar 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP) y 2) la deshidratación intramolecular de HVP a PP. La realización de un estudio sistemático en esta etapa de selección del soporte ácido resulta novedoso ya que hasta el momento no se ha estudiado de forma exhaustiva los requerimientos de la acidez de los soportes para esta reacción (naturaleza y fuerza de los sitios ácidos), ni los requerimientos texturales o estructurales de los mismos. Tampoco se conoce la influencia de algunas variables operativas importantes sobre estas reacciones consecutivas catalizadas por sitios ácidos, por ejemplo, el efecto de la temperatura en la conversión y selectividad de estas dos reacciones consecutivas.

- Evaluar el desempeño de catalizadores bifuncionales que incluyan metales nobles (Pt, Pd, Ir, Rh y Ru) y no-nobles (Ni, Co y Cu) utilizando diferentes métodos de preparación para obtener selectivamente VP desde GVL en presencia de pentanol e H₂. Los soportes ácidos para estos catalizadores bifuncionales serían los sólidos ácidos más activos y selectivos a PP seleccionados en la etapa anterior.
- Estudiar el efecto de las variables operativas más importantes como son: la temperatura, la presión de H₂ y la relación másica GVL/catalizador sobre el desempeño catalítico de los mejores catalizadores bifuncionales seleccionados durante el cumplimiento del objetivo anterior, con el fin de encontrar un sistema catalítico heterogéneo y condiciones de reacción óptimas que permitan obtener el mayor rendimiento posible del valerato de pentilo.

Resulta importante destacar que la metodología experimental empleada en el desarrollo de esta Tesis no es la misma que la observada en general en los trabajos publicados sobre el tema. Dado que, en todos los casos, se realizará un seguimiento temporal de la concentración del reactivo y de los productos durante las experiencias de actividad catalítica, con el objetivo de comprender el comportamiento cinético del sistema. Este tipo de muestreo, propicio para estudios de tipo cinético, difiere en gran medida de los resultados publicados, en donde, en la gran mayoría de los casos, sólo se informan los resultados en el punto final de los experimentos. De esta forma, el sistema de reacción para obtener VP desde GVL en presencia de pentanol e H₂ se estudiará experimentalmente de la mejor forma posible, es decir, en forma dinámica monitoreando el consumo del reactivo y la aparición de los productos. De esta manera, los resultados obtenidos en esta Tesis aportarán información sobre el comportamiento cinético de las especies presentes en el sistema reaccionante, y por esta razón en cierta manera serán originales.

I.6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] BP Statistical Review of World Energy, 2018, bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf
- [2] BP Energy Outlook 2018: Energy demand grows as fuel mix continues to diversify, 2018, bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/news-and-insights/press-releases/bp-energy-outlook-2018-press-release.pdf
- [3] G.A. Norris; *J. Ind. Ecol.* 6 (2002) 79-101.
- [4] J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson; *Climate Change 2001: The Scientific Basis.* (2001) Cambridge University Press. Cambridge, Reino Unido y New York, USA.
- [5] P.A. Owusu¹, S. Asumadu-Sarkodie; *Cogent Eng.* 3 (2016) 1-14.
- [6] Convención Marco sobre el Cambio Climático, París, 15 de Diciembre de 2015, <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/spa/109s.pdf>
- [7] Organización Mundial de la Salud (2019), <https://www.who.int/es/news-room/detail/20-02-2019-countries-are-spending-more-on-health-but-people-are-still-paying-too-much-out-of-their-own-pockets>
- [8] D.J. Hayes; *Catal. Today.* 145 (2009) 138–151.
- [9] D.M. Alonso, J. Q. Bond, J.A. Dumesic; *Green Chem.* 12 (2010) 1493-1513.
- [10] H.W. Doelle, J.S. Rokem, M. Berovic; *Biotechnology - Volume VII: Fundamentals in Biotechnology* ISBN 9781848262676 (2009) UNESCO – EOLSS. Oxford, Reino Unido.
- [11] G.P. Romanelli, D.M. Ruiz, G.A. Pasquale; *Química de la biomasa y los biocombustibles* ISBN 978-950-34-1425-5 (2017) Universidad Nacional de la Plata. La Plata, Argentina.
- [12] S. Yokoyama, Y. Matsumura, S. Ando, K. Sakanishi, H. Sano, T. Minowa, H. Yamamoto, T Yoshioka; *The Asian Biomass Handbook: A guide for biomass production and utilization* (2008), The Japan Institute of Energy. Tokio, Japón.
- [13] S. Gandolfi, G. Ottolina, S. Riva, G.P. Fantoni, I. Patel; *BioResources.* 8 (2013) 2641-2656.
- [14] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.A. Dumesic; *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075–8098.
- [15] F. Dalena, A. Basile, C. Rossi; *Bioenergy Systems for the Future: Prospects for Biofuels and Biohydrogen* ISBN 978-0-08-101031-0 (2017) Elsevier Science and Technology. Cambridge, Inglaterra.
- [16] H. Chen; *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice* ISBN 978-94-007-6898-7 (2014) Springer Science + Business Media Dordrecht.
- [17] A. Tursi, A. Beneduci, F. Chidichimo, N. De Vietro, G. Chidichimo; *Chemosphere.* 201 (2018) 530-539.
- [18] A. Tursi, E. Chatzisyneon, F. Chidichimo, A. Beneduci, G. Chidichimo; *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 15 (2018) 2-13.

- [19] A. Tursi, N. De Vietro, A. Beneduci, A. Milella, F. Chidichimo, F. Fracassi, G. Chidichimo; *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 773-782.
- [20] M.I. Ahmad, M. Ismail, S. Riffat; *Renewable Energy and Sustainable Technologies for Building and Environmental Applications*. ISBN 978-3-319-31840-0 (2016) Springer International Publishing.
- [21] A. Tursi; *Biofuel Res. J.* 22 (2019) 962-979.
- [22] D. Carpenter, T.L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski; *Green Chem.* 16 (2014) 384-406.
- [23] W. Farhat, R. Venditti, A. Quick, M. Taha, N. Mignard, F. Becquart, A. Ayoub; *Ind Crops Prod.* 107 (2017) 370-377.
- [24] J. Fromm, B. Rockel, S. Lautner, E. Windeisen, G. Wanner; *J. Struct. Biol.* 143 (2003) 77-84.
- [25] J.H. Lora, W.G. Glasser; *J Polym Environ.* 10 (2002) 39-48.
- [26] S. Sarkar, B. Adhikari, J. Adhes; *Sci. Technol.* 14 (2000) 1179-1193.
- [27] J. Jae, G.A. Tompsett, Y.-C. Lin, T.R. Carlson, J. Shen, T. Zhang, B. Yang, C.E. Wyman, W.C. Conner, G.W. Huber; *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 358-365.
- [28] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma; *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- [29] A. Corma, S. Iborra, A. Velty; *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [30] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic; *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 83-99.
- [31] C. Flavin, J. L. Sawin, L. Mastny, *American Energy: The Renewable Path to Energy Security*. ISBN 1-878071-78-5 (2006) Worldwatch Institute. Washington D.C., USA.
- [32] J.J. Bozell; *Chemicals and Materials Renewable Resources*. ISBN13: 9780841237278 (2001) American Chemical Society. Washington D.C., USA.
- [33] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic; *Angew. Chemie Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- [34] J.J. Bozell, G.R. Petersen; *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- [35] F. Cherubini; *Energy Convers. Manag.* 51 (2010) 1412-1421.
- [36] M.C. Area, M.E. Vallejos; *Bio-productos y bio-materiales a partir de la biorrefinería de residuos agro y forestoindustriales*. En *Panorama de la industria de celulosa y papel y materiales lignocelulósicos 2016*. ISBN 978-950-766-118-1 (2017) Universidad Nacional de Misiones. Misiones, Argentina.
- [37] P. McKendry; *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 47-54.
- [38] A.E.-F. Abomohra; *Biomass for Bioenergy Recent Trends and Future Challenges* ISBN 978-1-78923-988-1 (2019) IntechOpen.
- [39] T. Werpy, G. Petersen; *Top Value Added Chemicals from Biomass: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas* (2004) U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, Washington D.C., USA.
- [40] J.C. Serrano-Ruiz, R.M. West, J.A. Dumesic; *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 1 (2010) 79-100.

- [41] C.-H. Zhou, X. Xia, C.-X. Lin, D.-S. Tonga, J. Beltramini; *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 5588-5617.
- [42] J.J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld; *Resour Conserv Recycl.* 28 (2000) 227-239.
- [43] A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey; *Renew Sust Energ Rev.* 51 (2015) 548-565.
- [44] D.M. Alonso, S.G. Wettsteinb, J.A. Dumesic; *Green Chem.* 15 (2013) 584-595.
- [45] I.T. Horváth, H. Mehdi, V. Fabos, L. Boda, L. T. Mika; *Green Chem.* 10 (2008) 238-242.
- [46] J.P. Vigneron, V. Bloy; *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1735-1738.
- [47] R. De Bruycker, H.-H. Carstensen, J.M. Simmie, K.M. van Geem, G.B. Marin; *P. Combust. Inst.* 35 (2015) 515-523.
- [48] V. Fábos, G. Koczó, H. Mehdi, L. Boda, I.T. Horváth; *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 767-769.
- [49] Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST), 2018, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108292&Units=SI#>
- [50] K. Yan, C. Jarvis, J. Gu, Y. Yan; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51 (2015) 986-997.
- [51] A. Morone, M. Apte, R.A. Pandey; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 51 (2015) 51, 548-565.
- [52] L.E. Manzer; *Appl. Catal. A.* 272 (2004) 249.
- [53] H. Heeres, R. Handana, D. Chunai, C.B. Rasrendra, B. Girisuta, H.J. Heeres; *Green Chem.* 11 (2009) 1247-1255.
- [54] D.M. Alonso, S.G. Wettstein, J.Q. Bond, T.W. Root, J.A. Dumesic; *ChemSusChem.* 4 (2011) 1078-1081.
- [55] J.R. Ruiz, C. Jimenez-Sanchidrian; *Curr. Org. Chem.* 11 (2007) 1113-1125.
- [56] A.S. Piskun. (2016). *Catalytic Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone Using Supported Ru Catalysts: From Molecular to Reactor Level.* (Doctorado). University of Groningen.
- [57] S.G. Wettstein, J.Q. Bond, D.M. Alonso, H.N. Pham, A.K. Datye, J.A. Dumesic; *Appl. Catal. B-Environ.* 117-118 (2012) 321-329.
- [58] P. Kluson, L. Cerveny; *Appl. Catal. A-Gen.* 128 (1995) 13-31.
- [59] M.G. Al-Shaal, W.R.H. Wright, R. Palkovits; *Green Chem.*, 14 (2012) 1260-1263.
- [60] A.S. Piskun, H.H. van de Bovenkamp, C.B. Rasrendra, J.G.M. Winkelman H.J. Heeres; *Appl. Catal., A-Gen.* 525 (2016) 158-167.
- [61] E.V. Starodubtseva, O.V. Turova, M.G. Vinogradov, L.S. Gorshkova, V.A. Ferapontov; *Russ. Chem. Bull.* 54 (2005) 2374-2378.
- [62] E.I. Gürbüz, D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic; *ChemSusChem.* 4 (2011) 357-361.
- [63] J.Q. Bond, D.M. Alonso, R.M. West, J.A. Dumesic; *Langmuir.* 26 (2010) 16291-16298.
- [64] H. Mehdi, V. Fabos, R. Tuba, A. Bodor, L.T. Mika, I.T. Horvath. *Top. Catal.* 48 (2008) 49-54.

- [65] P.P. Upare, J.-W. Yoon, M.Y. Kim, H.Y. Kang, D.W. Hwang, Y.K. Hwang, H.H. Kung, J.-S. Chang; *Green Chem.* 15 (2013) 2935-2943.
- [66] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, Y. Lu; *Appl. Catal. B-Environ.* 179 (2015) 292-304.
- [67] P. Gallezot; *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1538-1558.
- [68] J.Q. Bond, D. Wang, D.M. Alonso, J.A. Dumesic; *J. Catal.* 281 (2011) 290-299.
- [69] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang J.A. Dumesic; *Green Chem.* 12 (2010) 574-577.
- [70] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479-4483.
- [71] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz, R. Engel; *A Small Scale Approach to Organic Laboratory Techniques* ISBN 978-1-4390-4932-7 (2010) Cengage Learning. Canadá.
- [72] D. Dayma, S. Gaïl, P. Dagaut; *Energy Fuels.* 22 (2008) 1469-1479.
- [73] G. Dayma, C. Togbé, P. Dagaut; *Energy Fuels.* 23 (2009) 4254-4268.
- [74] K. Hadj-Ali, M. Crochet, G. Vanhove, M. Ribaucour, R. Minetti; *P. Combust. Inst.* 32 (2009) 239-246.
- [75] M. Boot; *Biofuels from Lignocellulosic Biomass* ISBN 978-3-527-68531-8 (2016) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Alemania.
- [76] F. Contino, P. Dagaut, G. Dayma, F. Halter, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle; *J. Energy Eng.* 140 (2014) A4014013-1-A4014013-6.
- [77] D.J. Cram, G.S. Hammond; *Química Orgánica.* ISBN 978-0070134287 (1964) McGraw-Hill.
- [78] L.G. Wade; *Química Orgánica* ISBN 9788420541020 (2004) Pearson Prentice Hall. Madrid, España.
- [79] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wuc, X. Xie; *Chem. Commun.* 51 (2015) 6984-6987.
- [80] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria; *ACS Catal.* 4 (2014) 2818-2826.



CAPÍTULO *II*
ANTECEDENTES
BIBLIOGRÁFICOS

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	II-1
II.1.1 Síntesis de ésteres valéricos.....	II-2
II.1.2 Síntesis del valerato de pentilo (VP).	II-5
II.1.2.1 Sistemas catalíticos basados en metales nobles.....	II-5
II.1.2.2 Sistemas catalíticos basados en metales no nobles.....	II-9
II.2 BIBLIOGRAFÍA.	II-19

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

La finalidad de esta sección es proporcionar una visión clara y precisa de los procesos catalíticos heterogéneos informados en la literatura científica para la transformación de la γ -valerolactona (GVL) en ésteres valéricos. Sin embargo, dicha molécula plataforma proveniente de la biomasa también se puede convertir en otros productos de interés, dado que esta lactona posee una considerable reactividad en un ambiente caracterizado por la presencia de un catalizador bifuncional e H_2 . Por esta razón, se considera oportuno comenzar mencionando algunos de los procesos catalíticos utilizados por otros autores para convertir la GVL en esos otros productos de interés, los cuales se detallan en la Tabla II.1.

Tabla II.1 Principales estudios basados en la conversión de la GVL en algunos de sus derivados utilizando catálisis heterogénea.

CATALIZADOR	Solvente	T (° C)	P _{H2} (bar)	tiempo (h)	X _{GVL} (%)	S _{producto} (%)	Ref.
<i>1,4-pentanodiol</i>							
Cu(30%)/ZrO ₂	Etanol	200	60	6	97	99	[1]
Rh(4%)–MoO _x /SiO ₂	H ₂ O	80	60	----	68,2	61,8	[2]
Cu(30%)/TiO ₂	Etanol	200	50	6	45	84	[3]
Cu(18%)/MgO	Solución de dioxano al 2,5%	200	100	10	90,5	94,4	[4]
<i>2-metiltetrahidrofurano</i>							
Cu(30%)/ZrO ₂	Etanol	240	60	6	98	93	[1]
Ru(5%)/C	----	190	100	24	99	43	[5]
Cu(55,1%)/Al ₂ O ₃	----	200	150	1-5	98,5	98,9	[6]
<i>α-metilen-γ-valerolactona</i>							
Ba/SiO ₂	Solución acuosa de formaldehído al 37%	340	----	0,25	60	95	[7]
<i>Ácido pentanoico</i>							
Pt(0,7%)/ZSM-5/SiO ₂	----	250	10	2	67	85	[8]
Pd(0,1%)/Nb ₂ O ₅	H ₂ O	325	35	----	100	92	[9]

Por otra parte, se realizó una búsqueda y análisis exhaustivo de la bibliografía relacionada directamente con el tema de Tesis, de manera de proveer una revisión crítica y actualizada de la literatura sobre el tema específico. Mediante esta revisión y análisis crítico se busca identificar las principales dificultades relacionadas con el tema y señalar el campo del conocimiento donde sería necesario profundizar la investigación para realizar una contribución significativa a la temática.

Es importante destacar que la revisión bibliográfica se realizó fundamentalmente enfocando la búsqueda y el análisis en la conversión de la GVL en ésteres valéricos y en particular en valerato de pentilo (VP). A continuación, se detallan los antecedentes relacionados con la síntesis de ésteres valéricos.

II.1.1 Síntesis de ésteres valéricos.

La exploración y desarrollo de nuevas fuentes de energía que presenten bajas emisiones de carbono, como los biocombustibles, son la opción más favorable para el sector transporte en las próximas décadas [10]. Una materia prima prometedora a partir de la cual se pueden producir los biocombustibles es el material lignocelulósico que presenta las ventajas de ser abundante, poseer un bajo costo y ser potencialmente sostenible [11]. La biomasa lignocelulósica puede hidrolizarse y ser convertida de forma fácil y económica en ácido levulínico (AL), compuesto clave reconocido como molécula plataforma a partir del cual pueden obtenerse biocombustibles y productos valiosos, pasando por intermediarios importantes como la GVL la cual, como se ha dicho anteriormente, también se considera una molécula plataforma en la actualidad [12, 13].

Los principales biocombustibles que pueden obtenerse a partir de la GVL son los ésteres valéricos, los cuales fueron identificados por investigadores de la empresa Shell por primera vez en el año 2004. El proceso desarrollado por Lange y col. [8] consiste en la integración de varios pasos: la producción de AL por hidrólisis ácida del material lignocelulósico, la hidrogenación de AL para obtener GVL, la hidrogenación de GVL para obtener ácido pentanoico (AP) o valérico, y finalmente la esterificación de AP con alcoholes para producir los valeratos. En la etapa final, es decir la esterificación, la elección del alcohol (metanol, etanol, propanol, butanol o pentanol) proporciona los diferentes valeratos, induciendo distintas propiedades en el éster [14].

En el trabajo de Lange y col. [8] se realizó un estudio de la conversión de AL a ésteres valéricos en un reactor de flujo utilizando diferentes catalizadores. En el proceso de hidrogenación del AL a GVL, usando Pt/TiO₂ como catalizador obtuvieron una

selectividad superior al 95%, con una conversión mayor al 90% luego de 10 h de reacción. Por otra parte, en la etapa de la hidrogenación de la GVL a AP empleando Pt/ZSM-5 alcanzaron una selectividad superior al 90% y una conversión mayor al 50% durante 1 h de reacción continua. Además, este grupo de investigación también identificó al Pt/H-ZSM-5/SiO₂ como un catalizador eficaz para la hidrogenación de GVL al AP, al igual que los catalizadores de Pt/SiO₂-Al₂O₃, aunque éstos presentaron una actividad inicial más baja. Por último, para la esterificación del AP a VP emplearon como catalizador una resina de intercambio iónico ácida. Adicionalmente, los autores informaron la síntesis del valerato de etilo (VE) que se usa como biocombustible con características similares a la gasolina, a diferencia del VP, un biocombustible más compatible con aplicaciones tipo diésel. Lange y col. también informaron sobre la obtención del valerato de etilo mediante la alimentación simultánea de AL y etanol (EtOH) en un reactor de destilación reactiva que contiene un catalizador bifuncional (Pt/ZSM-5 o Pt/TiO₂ + H₂SO₄) en el segmento inferior y otro de hidrogenación (Pt/TiO₂) en el segmento de rectificación. El ácido levulínico se hidrogena a GVL sobre el catalizador de hidrogenación, posteriormente se produce la reacción de la GVL con etanol (EtOH) para convertirse en pentenoato de etilo (PE) en presencia del catalizador ácido, y finalmente se produce la hidrogenación del PE para transformarse en VE sobre el catalizador de hidrogenación. De esta manera, minimizaron la producción del éter etílico o dipentil éter (producto indeseado), compuesto que obtuvieron en conjunto con el AP y VE mediante otro proceso, en el cual alimentaron etanol y AL como una mezcla física o química (en forma de levulinato de etilo) sobre un catalizador a base de zeolita.

A partir del trabajo de Lange y col. otros grupos de investigadores han demostrado interés por la síntesis de los ésteres valéricos, en especial por el valerato de etilo, tal como es el caso de Sun y col. [15] que lograron una conversión de GVL en fase líquida del 93%, y selectividad a VE del 69% y AP del 22% a 240 °C y 30 bar de H₂ en presencia de 6 mL de etanol y 1,0 g de GVL durante 3 h de reacción al emplear 0,1 g de catalizador de Co/HZSM-5 preparado mediante el método de impregnación a humedad incipiente. Empleando únicamente HZSM-5 como catalizador, en las mismas condiciones de reacción, pero usando 30 bar de N₂ alcanzaron una conversión de GVL del 45% y obtuvieron como producto el pentenoato de etilo (PE, que es el precursor del VE). Como principal desventaja del proceso, los autores informaron la lixiviación del Co en el catalizador de Co/HZSM-5.

Otro estudio destacable fue el de Kon y col. [16] en el que lograron obtener un

rendimiento del 80% de VE a 200 °C y 2 bar de H₂ en presencia de etanol durante 24 h de reacción sobre un catalizador de Pt/HMFI. Además, al emplear el mismo catalizador, metanol y 8 bar de H₂ alcanzaron un rendimiento al valerato de metilo (VM) del 91% después de transcurridas 24 h de reacción a 200 °C. Estos autores concluyeron que la reacción se produce mediante un mecanismo cooperativo entre los sitios metálicos de Pt y los sitios ácidos tipo Brønsted de la zeolita HMFI (ZSM-5), en el cual la protonación y la apertura del anillo de la GVL ocurre sobre el soporte ácido, mientras que el proceso de hidrogenación tiene lugar sobre la superficie metálica.

Un tercer estudio realizado por Chan-Thaw y col. [17] se basa en el uso de catalizadores de Cu sobre diferentes soportes (ZSM-5, SiO₂-Al₂O₃ y SiO₂-ZrO₂) preparados mediante el método de quimisorción-hidrólisis. Entre esta serie de muestras se destacó el catalizador de Cu(8%)/SiO₂-ZrO₂ por alcanzar una selectividad al VE del 59% con una conversión de GVL del 69% a 250 °C, 10 bar de H₂, 700 rpm y 20 h de reacción, tal como se evidencia en la Tabla II.2. Sin embargo, por medio de pruebas de reuso que involucraron 9 ciclos de reacción, observaron una ligera pérdida de actividad debido al efecto combinado de la lixiviación del Cu y la sinterización de la fase metálica.

Tabla II.2 Resumen de los principales estudios sobre la síntesis del valerato de etilo a partir de la GVL.

CATALIZADOR	T (° C)	P _{H2} (bar)	tiempo (h)	X _{GVL} (%)	S _{VE} (%)	Ref.
Co(10%)/HZSM-5-IH ^a	240	30	3	93	69	[15]
Pt(5%)/HMFI (HZSM-5)-IH ^b	200	2	24	<i>n.i.</i> ^c	80 ^d	[16]
Cu(8%)/ZSM-5-QH ^e	250	10	20	54	14	[17]
Cu(8%)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -QH				77	32	
Cu(8%)/SiO ₂ -ZrO ₂ -QH				69	59	

^a IH: Catalizadores preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente.

^b I: Catalizadores preparados mediante el método de impregnación húmeda.

^c *n.i.*: no informado.

^d Rendimiento al valerato de etilo.

^e QH: Catalizadores preparados mediante el método quimisorción-hidrólisis.

II.1.2 Síntesis del valerato de pentilo (VP).

II.1.2.1 Sistemas catalíticos basados en metales nobles.

Lange y col. [8] fueron los pioneros en informar la síntesis del valerato de pentilo (VP) en fase gaseosa, mediante la esterificación del AP a VP, alcanzando una selectividad superior al 95% y una conversión mayor al 50% durante 0,02 h al emplear una resina de intercambio iónico ácida [14]. Además, los autores informaron que la GVL se puede convertir directamente en VP mediante la esterificación del AP con el 1-pentanol (PeOH), ambos generados a partir de la GVL, como se evidencia en la Figura II.1. La selectividad alcanzada fue entre 20 y 50% al emplear catalizadores de Pt/TiO₂ o Pd/TiO₂ preparados por impregnación a humedad incipiente. Las condiciones de trabajo fueron: temperatura entre 275-300 °C, 10 bar de H₂, relación molar H₂/GVL= 9 y WHSV = 2 h⁻¹ [8].

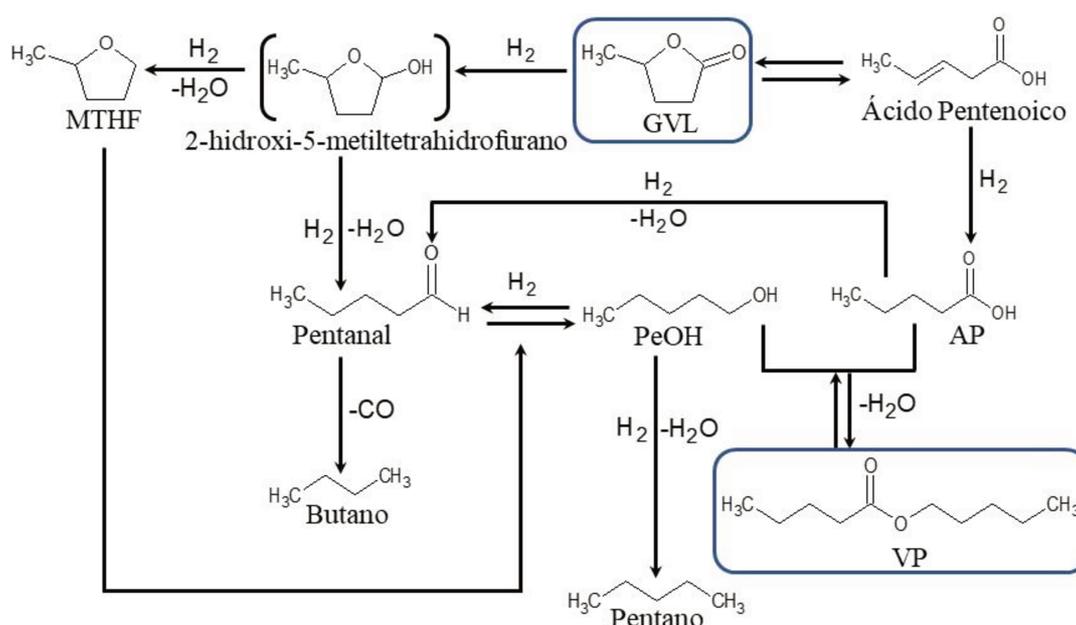


Figura II.1 Probable mecanismo de reacción para conversión de la GVL en VP sobre catalizadores bifuncionales [8].

En la patente de Lange y Haan [18], también se informa sobre el proceso de síntesis del valerato de pentilo, el cual se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y colocando en contacto la GVL con un catalizador heterogéneo exento de zeolita compuesto por un metal hidrogenante soportado sobre un óxido metálico o un óxido mixto, preferiblemente sobre un dióxido metálico como TiO₂ o ZrO₂ y libre de cualquier catalizador ácido fuerte

heterogéneo u homogéneo, como los heteropoliácidos o ácidos minerales (ácido sulfúrico o ácido fosfórico). El metal hidrogenante del catalizador involucra un metal de cualquiera de los grupos 7 a 11 de la Tabla periódica de los elementos, como Ni, Rh, Pd, Pt, Re, Ru, Ir o una combinación de dos o más; siendo los más adecuados el Pt, Pd o una combinación de los mismos. En cuanto a la carga del metal informan una carga metálica que preferiblemente se encuentre entre 0,1 a 2% en peso. El proceso se realiza en un rango de temperatura entre 250-350 °C, la cual puede variar dependiendo de los metales presentes en el catalizador y el soporte utilizado. Con respecto a la presión, la reacción se puede realizar a cualquier presión, siempre que sea lo suficientemente baja como para evitar la condensación del componente de alimentación.

Adicionalmente, detallan que las experiencias catalíticas fueron llevadas a cabo en fase gas empleando catalizadores soportados de Pt y Pd preparados mediante impregnación a humedad incipiente utilizando sales metálicas de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente. Seguidamente, los catalizadores impregnados fueron calcinados en flujo de aire a 400 y 600 °C por 3 h. Luego, el proceso de conversión de la GVL se realizó cargando 0,5 g de catalizador en el reactor y efectuando la reducción del mismo a 400 °C en flujo de H_2 por 1 h, posteriormente, el sistema se enfrió hasta la temperatura seleccionada para la experiencia, se alimentó GVL y se obtuvieron una serie de resultados que se detallan en la Tabla II.3. Los autores observaron una mayor conversión de la GVL cuando los catalizadores de Pt/TiO₂ y Pd/TiO₂ se encontraban calcinados a 400 °C en lugar de 600 °C. También observaron que la relación VP/AP fue mayor cuando se usaron los catalizadores basados en Pt en lugar de Pd [36]. Además, se observó que el aumento de la carga del metal en ambos catalizadores y el incremento de la temperatura favorecieron la conversión de la GVL, sin embargo, no se detectó cambios significativos en la formación del VP.

Tabla II.3 Conversión de la GVL en AV y VP [18].

T_{calcínación}		400 °C				600 °C			
<i>Pd (0,1%)/TiO₂</i>									
tiempo (h)	T (°C)	X_{GVL} (%p/p)	S_{VP} (%p/p)	S_{AV} (%p/p)	Otros (%p/p)	X_{GVL} (%p/p)	S_{VP} (%p/p)	S_{AV} (%p/p)	Otros (%p/p)
5	250	18	25	69	7	19	22	42	36
10	275	46	25	47	28	36	24	34	42
14	300	76	27	40	33	57	22	39	39
24	250	21	22	67	11	19	16	49	35
<i>Pd (0,3%)/TiO₂</i>									
5	250	43	30	47	23	25	24	32	44
10	275	78	36	31	34	52	26	29	45
14	300	96	32	23	45	77	32	28	40
24	250	49	22	46	32	25	20	44	35
<i>Pd (1%)/TiO₂</i>									
5	250	77	26	31	43	17	19	31	51
10	275	95	27	23	49	33	26	32	42
14	300	100	9	10	82	57	32	29	39
24	250	71	25	41	34	15	23	44	33
<i>Pt (0,3%)/TiO₂</i>									
5	250	28	23	11	66	10	16	29	55
10	275	53	22	11	68	17	15	20	65
14	300	74	23	16	61	22	22	31	47
24	250	28	28	17	55	8	21	30	49
<i>Pt (1%)/TiO₂</i>									
5	250	54	18	8	73	17	10	12	77
10	275	78	18	9	74	31	13	10	78
14	300	96	11	8	81	29	28	22	50
24	250	54	23	12	65	16	15	15	69

Por otra parte, Yan y col. [19] propusieron una ruta alternativa para producir eficientemente VP partiendo desde GVL. Estos autores propusieron obtener VP sin alimentar PeOH a la mezcla de reacción, siendo generado el alcohol a partir de la hidrogenólisis del AP. Aunque este enfoque resultó novedoso en cierta manera por no requerir PeOH, el proceso tiene la desventaja de utilizar catalizadores de Pd soportados

con altas cargas metálicas (3-7%), preparados por el método de impregnación húmeda. La serie de catalizadores evaluados fueron: Pd(5%)/MCM-41, Pd(7%)/MCM-41, Pd(5%)/ZrMCM-41, Pd(3%)/HY y Pd(5%)/HY. Entre esta serie, se encontró que el catalizador Pd/HY fue el que presentó una alta selectividad hacia la formación de VP y pentano. Sobre el catalizador de Pd(5%)/HY no se observó una diferencia significativa en términos de actividad cuando se varió la carga metálica. Las condiciones de reacción usadas fueron: 0,10 g de catalizador, 5 mL de octano como solvente, 1000 rpm de agitación, una relación GVL/catalizador de 22 (en peso), la temperatura de reacción se varió entre 200 y 280 °C, la presión de H₂ entre 40 y 80 bar y el tiempo de reacción en diferentes ensayos fue de 12, 24, 30 y 36 h. De la investigación de los parámetros de la reacción, se comprobó que el tiempo de reacción y la presión de H₂ tienen una influencia crucial sobre el rendimiento a VP, ya que se obtuvo el mejor rendimiento a VP (60,6%) y una conversión de GVL del 99% a una temperatura de 260 °C, una presión de H₂ de 80 bar y un tiempo de reacción de 30 h. Sin embargo, al prolongar el tiempo de reacción a 36 h, se detectaron trazas de subproductos indeseados como el 1,4-pentanodiol o el MTHF.

En cuanto al estudio de la desactivación del catalizador Yan y col. realizaron experimentos de reuso separando el catalizador del medio de reacción mediante centrifugación y sometiénolo a un proceso de secado a 90 °C durante 12 h para luego poder usarlo en reacción. Estos autores lograron obtener un buen rendimiento a VP (41,5%) y conversión de GVL del 93,6% durante el primer ciclo después de 12 h de reacción a 260 °C y 80 bar de H₂, debido a la hidrogenación beneficiosa y el carácter hidrófobo de la zeolita HY en el solvente octano, sin embargo, observaron un bajo rendimiento en el segundo y en el tercer ciclo, posiblemente por la formación de coque y residuos carbonosos sobre la superficie del catalizador, obteniendo una conversión de GVL del 67,2%, y un rendimiento a VP de 12,9% y a AP de 10,5% en el tercer ciclo. También confirmaron que el catalizador era estable bajo las condiciones de reacción, porque los resultados de difracción de rayos-X del catalizador fresco y usado presentaron estructuras de fases similares, lo cual concuerda con las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) que mostraron la ausencia de un cambio notorio en la estructura cristalina, no obstante, observaron una agrupación y tamaños de partículas más grandes de Pd en el catalizador usado después del tercer ciclo. Además, determinaron que el catalizador usado sufrió una expansión de los poros por medio del análisis de adsorción-desorción de N₂ (BET). Con respecto a la acidez, mediante el análisis de

desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH₃), observaron cambios evidentes entre el catalizador fresco y el usado, lo que llevó a los autores a concluir que hubo una adsorción fuerte sobre los sitios ácidos.

Finalmente, Yan y col. realizaron pruebas catalíticas adicionales de reuso del catalizador sometiéndolo a un proceso de calcinación y posterior reducción luego de ser usado en reacción. De esta forma, obtuvieron un rendimiento estable a lo largo de varias series. De hecho, en la cuarta corrida obtuvieron una conversión de la GVL del 98,7% con un rendimiento a VP de 45,7% y a AP de 41,0%. También confirmaron mediante las técnicas de caracterización (TEM y adsorción-desorción de N₂) que no hubo un cambio de estructura y que la estructura porosa del catalizador Pd(5%)/HY reducido, utilizado en la cuarta corrida, era comparable con la del catalizador fresco. Incluso, confirmaron por XPS la reducción satisfactoria y la ausencia del estado de oxidación de PdO en el catalizador Pd(5%)/HY reducido. Adicionalmente, verificaron por medio del análisis de la solución de reacción que no hubo lixiviación detectable de Pd.

II.1.2.2 Sistemas catalíticos basados en metales no nobles.

Un estudio realizado por Chan-Thaw y col. [17] demostró que los catalizadores a base de Cu pueden ser una alternativa interesante en la síntesis de VP desde GVL, por medio de una reacción que no había sido informada hasta el momento en la literatura. Estos autores propusieron realizar la conversión de la GVL en presencia de H₂ y en exceso de PeOH para conducir el mecanismo de reacción hacia VP por un camino alternativo, sin pasar por el intermediario AP, a diferencia de lo observado sobre los sistemas catalíticos basados en metales nobles. El mecanismo propuesto por este grupo se muestra en la Figura II.2 y consiste en la adición nucleofílica del alcohol (PeOH) al grupo carboxílico de la GVL para generar el intermediario denominado 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP) mediante la apertura del anillo de la GVL, seguido de la deshidratación a 2-pentenoato de pentilo (PP), el cual finalmente puede hidrogenarse a VP. Al mismo tiempo, el intermediario HVP en presencia de pentanol y un catalizador ácido puede eterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP).

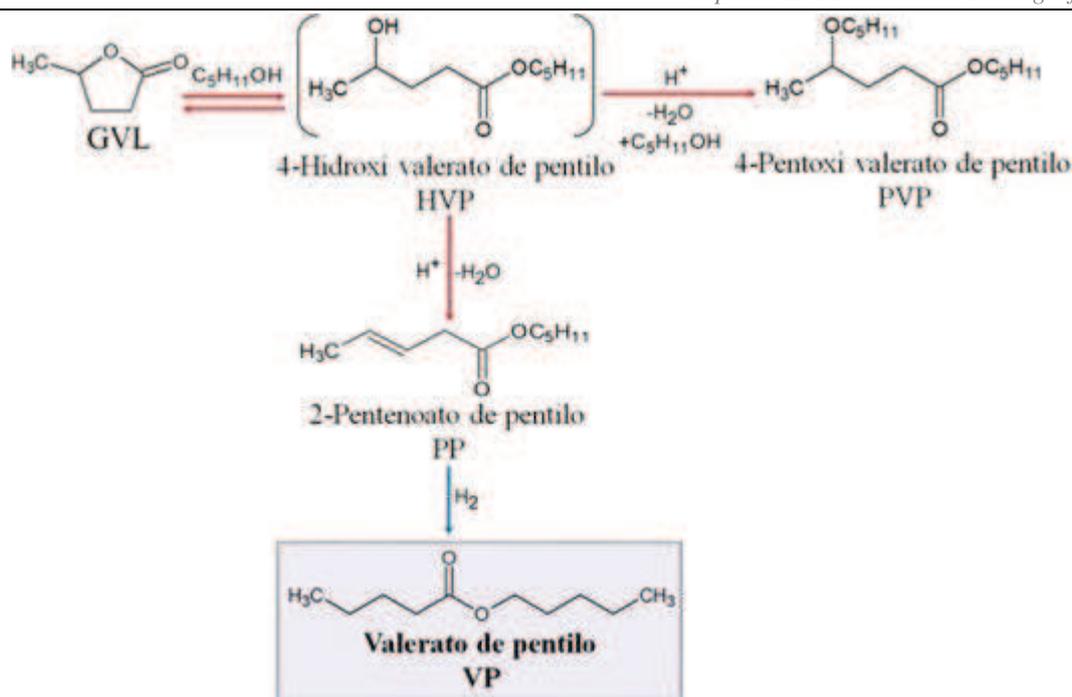


Figura II.2 Síntesis del valerato de pentilo a partir de la GVL y PeOH (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales) [20].

Mediante este mecanismo, Chan-Thaw y col. lograron obtener una conversión de GVL del 93% con una selectividad a VP de 59% y a PVP de 21% empleando catalizadores de Cu(8%)/SiO₂-ZrO₂ preparados por quimisorción-hidrólisis con 4,7% en peso de ZrO₂ y partículas de Cu con un tamaño aproximado de 3,7 nm. En estos catalizadores, la presencia de sitios ácidos de Lewis resulta clave en promover la apertura del anillo de la GVL para su posterior hidrogenación. Dichos catalizadores se ensayaron en la transformación catalítica de la GVL a VP bajo las siguientes condiciones de reacción: temperatura de 250 °C, 10 bar de H₂, 700 rpm con una relación GVL/catalizador = 10:1 (en peso) y PeOH/GVL= 10 (molar), durante 20 h. Estos autores también realizaron pruebas disminuyendo la relación de GVL/PeOH a 1:5 con el objetivo de aumentar la selectividad a VP, alcanzando una conversión de GVL del 92% y una selectividad a VP del 72%. Además, con esta relación de GVL/PeOH realizaron pruebas de reutilización del catalizador, obteniendo una conversión de GVL del 90% y una selectividad a VP de 83% y a PVP de 14% en el cuarto ciclo de reacción. Algo importante a destacar es que los autores no informan acerca de un fenómeno de lixiviación del Cu. Sin embargo, cuando estudiaron previamente esta reacción usando etanol en lugar de pentanol sí observaron lixiviación del Cu en el catalizador de Cu(8%)/SiO₂-ZrO₂, lo cual fue verificado a través de análisis de la mezcla de reacción por ICP.

En base al trabajo anterior, Scotti y col. [20] prepararon catalizadores de Cu/SiO₂ mediante quimisorción-hidrólisis con cargas nominales de Cu, entre 9 y 15% sobre dos soportes de SiO₂ con características texturales diferentes, SiO₂ A (S_g = 413 m²/g, V_P = 0,75 cm³/g y D_P = 72 Å) y SiO₂ B (S_g = 693 m²/g, V_P = 0,62 cm³/g y D_P = 36 Å). Estos catalizadores fueron ensayados en la conversión de la GVL con pentanol e H₂ para obtener VP a una temperatura de 250 °C, 10 bar de H₂ y 690 rpm durante 10 h, con una relación molar de PeOH/GVL = 5 y 400 mg de catalizador. Con el catalizador de Cu(12%)/SiO₂ B, que fue el que presentó la mayor densidad de sitios ácidos de Lewis, obtuvieron una selectividad a VP del 92% con una conversión de GVL del 91%. Por otro lado, los catalizadores preparados sobre SiO₂ A y el CuO(12%)/SiO₂ B no reducido resultaron menos activos, alcanzándose con el catalizador Cu(15%)/SiO₂ A una conversión de GVL del 81% y una selectividad a VP del 70%, y con el catalizador de CuO(12%)/SiO₂ B una conversión de GVL del 83% y selectividad a VP del 65%. Por otra parte, realizando ensayos catalíticos sólo con el soporte SiO₂ B obtuvieron una conversión del 7% y una selectividad hacia el PVP del 57%, que se favoreció al emplear SiO₂-ZrO₂, lo que puso en evidencia el papel determinante de los sitios ácidos de Brønsted en este mecanismo de reacción.

En relación al papel de la acidez, estos autores realizaron una investigación exhaustiva sobre la acidez del catalizador de Cu(12%)/SiO₂ B por medio de FT-IR de piridina adsorbida y por titulación con 2-feniletilamina en ciclohexano. Mediante estas técnicas corroboraron que la reducción de la fase CuO al estado metálico aumenta la acidez del material. De hecho, a partir de los resultados que obtuvieron en las titulaciones pudieron observar que la SiO₂ B presentó la mayor cantidad de sitios ácidos totales y de sitios ácidos fuertes en comparación con los catalizadores Cu(9%)/SiO₂ B y Cu(12%)/SiO₂ B, debido a su mayor área superficial. Sin embargo, la proporción de sitios ácidos fuertes a totales siguió el patrón: SiO₂ B (52%) < Cu(9%)/SiO₂ B (60%) < Cu(12%)/SiO₂ B (71%). Con respecto a la fuerza ácida, observaron el mismo patrón: SiO₂ B < Cu(9%)/SiO₂ B < Cu(12%)/SiO₂ B. Una caracterización llevada a cabo por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) del catalizador de Cu(12%)/SiO₂ B, permitió evidenciar nanopartículas esféricas bien dispersas sobre el soporte, con un tamaño de partícula aproximado de 4,7 nm.

Los autores demostraron que estas partículas no sólo tienen un papel relevante en la reacción de hidrogenación, sino también en la activación de la GVL hacia la adición nucleofílica del PeOH en virtud de sus propiedades ácidas de Lewis, debido a que el

análisis de los espectros de IR de la molécula de GVL adsorbida revelaron que cuando Cu está presente en la SiO₂ existe una fuerte quimisorción del reactivo a través del doble enlace C=O. Por lo tanto, propusieron que la presencia de un sitio catalítico único y la ausencia de sitios ácidos de Brønsted catalíticamente relevantes en el soporte puede tener un efecto positivo en la selectividad a VP. En otras palabras, demostraron que las partículas metálicas muy pequeñas pueden exhibir acidez de Lewis catalíticamente significativa, que ayuda a activar la molécula de GVL sobre la superficie. Esta propiedad, unida a una importante actividad de hidrogenación del metal, les permitió diseñar un nuevo catalizador bifuncional (Cu/SiO₂), sin la necesidad de un soporte ácido. En el caso de la reacción de GVL a VP, esto se tradujo no solamente en un sistema catalítico más simple, sino también en uno más selectivo como resultado de la presencia de un sitio catalítico único que evita que ocurran reacciones secundarias.

Por otro lado, Li y col. [21] sintetizaron catalizadores de Cu/ZrO₂-ZnAl₂O₄ (Cu/ZZA-x) por el método de precipitación asistida con urea con una carga de Cu alrededor del 9,8% y con diferentes relaciones molares [Zr⁴⁺]/[Zn²⁺] (x = 0; 0,1; 0,2 y 0,3). Dichos catalizadores fueron empleados en la transformación catalítica de la GVL en pentanol a 250 °C, 10 bar de H₂, 1000 rpm durante 10 h, con una masa de catalizador de 0,4 g; 4,0 g de GVL y 20 mL de pentanol. En estos ensayos el catalizador Cu/ZZA-0,2 presentó la mejor conversión de GVL con un valor de 91% y una selectividad a VP de 99%, lo cual fue correlacionado con una mayor dispersión del Cu ya que se pueden formar más especies de Cu⁺ en la superficie debido a las fuertes interacciones con el soporte, es decir, que el aumento del contenido de Zr mejoró la dispersión de las especies de Cu, al igual que proporcionó una mayor acidez en la superficie. En comparación, se obtuvieron conversiones de GVL mucho más bajas (< 70%) con una selectividad a VP ligeramente menor sobre otros catalizadores de Cu con diferentes soportes (ZnO, Al₂O₃, ZrO₂). Además, se ensayó la actividad catalítica del catalizador Cu/ZZA-0,2 en diferentes solventes alcohólicos (metanol, etanol, propanol y butanol) y en todos los casos se encontró que los rendimientos a los esteres valéricos correspondientes fueron superiores al 90%. Los autores también estudiaron la estabilidad del catalizador Cu/ZZA-0,2 mediante pruebas de reuso con las que corroboraron que el rendimiento a VP disminuye solamente 5% después de cuatro ciclos de uso consecutivos. La caracterización estructural del catalizador utilizado demostró que su estructura no cambió después de los cuatro ciclos de reacción y que no tuvo lugar la aglomeración de partículas de Cu.

Estos autores también llevaron a cabo pruebas adicionales para investigar el papel

de la naturaleza de la acidez. En la primera se agregó piridina a la mezcla reactiva para bloquear los sitios ácidos de Lewis y Brønsted, mientras que en la segunda se adicionó 2,6-dimetilpiridina para bloquear los sitios de Brønsted. Los resultados de las pruebas reflejaron la importancia de los diferentes sitios ácidos superficiales, los cuales controlan las distintas rutas de reacción, debido a que la conversión de la GVL disminuyó en gran medida cuando se inactivaron los sitios con la piridina, pudiendo atribuirse la cantidad minoritaria de ácido valérico formado después de 10 h de reacción a la inhibición selectiva de los sitios ácidos de Brønsted en la superficie. Este resultado, en cierta forma coincide con el obtenido por Scotti y col. [20], donde se había comprobado que los sitios de Lewis resultan claves para la apertura del anillo de la GVL con PeOH. Por otro lado, Li y col. también estudiaron el efecto de los sitios metálicos preparando catalizadores de Cu/ZZA-0,2 con diferentes cargas de Cu, específicamente, 3,26, 6,53 y 13,1% en peso. En todos los casos evidenciaron que después de 1 h de reacción la selectividad a VP se reduce a 68, 80 y 82%, respectivamente, al igual que observaron una disminución drástica en la conversión de la GVL (12, 18 y 23%, respectivamente). Sin embargo, observaron que las selectividades a PP y PVP se incrementaron notablemente con los catalizadores conteniendo cargas de Cu inferiores a 9,8%, lo cual lo atribuyeron a la disminución de la cantidad de sitios metálicos activos en la superficie. Además, obtuvieron una mayor selectividad a ácido pentanoico (AP) cuando la carga de cobre aumentó de 9,8 a 13,1%, debido a la existencia de sitios metálicos más activos en el Cu/ZZA-0,2.

En base a los resultados anteriores, estos autores propusieron un posible mecanismo catalítico de cooperación en la superficie entre los sitios ácidos y las especies de cobre altamente dispersas para la conversión de GVL a VP sobre los catalizadores Cu/ZZA. En primer lugar, grandes cantidades de sitios Lewis y Brønsted en la superficie pueden facilitar en gran medida la apertura del anillo de la GVL a través de dos enfoques, la adición nucleofílica del pentanol al grupo carboxílico generando HVP y la protonación del anillo de lactona que da ácido pentenoico, luego estos compuestos intermedios se hidrogenan rápidamente para producir VP con ayuda de las especies de Cu⁰ altamente dispersas que son activas para la disociación de las moléculas de H₂. Dos rutas de reacción son posibles en virtud de los tipos de sitios ácidos en la superficie del catalizador Cu/ZZA, que promueven la producción de VP. En una de las rutas, la protonación puede tener lugar para abrir el anillo de la GVL y formar el ácido pentenoico en presencia de los sitios Brønsted, seguido de la esterificación con pentanol y la hidrogenación para producir VP. En la otra ruta, los sitios ácidos de Lewis como aceptadores de electrones pueden activar

el enlace C=O en la molécula de GVL a través del par de electrones libres del oxígeno, lo que conduce a la apertura del anillo por adición nucleofílica directa del pentanol al grupo carboxílico y así se produce VP. Además, las especies de Cu^+ en la superficie como centros electrofílicos pueden facilitar la polarización del grupo carboxílico en cierta medida.

Más recientemente, Liu y col. [22] desarrollaron la síntesis de catalizadores de Cu/ZrO_2 a través de la reducción del precursor CuO/ZrO_2 con el Cu y Zr distribuidos uniformemente, que prepararon mediante pasos de nucleación y envejecimiento por separado, asistidos por estrategias de reducción-oxidación utilizando NaBH_4 . Para ello emplearon diferentes relaciones molares iniciales de $\text{NaBH}_4/(\text{Cu} + \text{Zr})$ ($x = 10, 15, 20, 25$) y una carga de Cu entre 9,5 y 9,9%. Mediante los resultados de la caracterización plantearon que la dispersión homogénea del CuO, la alta área superficial del soporte (ZrO_2) con una estructura porosa controlada y una fuerte interacción entre CuO y ZrO_2 en el precursor de CuO/ZrO_2 podrían conducir a una mayor dispersión del Cu y formación de centros activos de Cu^+ . También investigaron el rendimiento catalítico de los catalizadores de Cu/ZrO_2 que prepararon, seleccionando como reacción de prueba la transformación catalítica de la GVL a VP en presencia de pentanol. Por consiguiente, evaluaron los efectos de diferentes condiciones de reacción y encontraron como condiciones de reacción óptimas un tiempo de 10 h, una temperatura de 230 °C y una presión de H_2 de 15 bar. Entre la serie de muestras de Cu/ZrO_2 -x que prepararon, el catalizador de Cu/ZrO_2 -20 presentó el mejor rendimiento catalítico (85,4% de conversión de GVL y 98,0% de selectividad a VP) y la mayor velocidad inicial de conversión de GVL ($r_{\text{GVL}}^0 = 69,6 \text{ mmol gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$), donde el valor de r_{GVL}^0 aumentó en el siguiente orden: Cu/ZrO_2 -25 < Cu/ZrO_2 -10 < Cu/ZrO_2 -15 < Cu/ZrO_2 -20. Además, ensayaron bajo condiciones de reacción idénticas los catalizadores Cu/ZrO_2 -CP y Cu/ZrO_2 -QH preparados mediante métodos de co-precipitación y quimisorción-hidrólisis, respectivamente, pero la conversión de GVL y la selectividad a VP fueron mucho menor que en los catalizadores Cu/ZrO_2 -x. El bajo rendimiento catalítico obtenido sobre los catalizadores Cu/ZrO_2 -CP y Cu/ZrO_2 -QH lo asignaron a la baja dispersión de los componentes activos de Cu, que puede deberse a una interacción deficiente entre el CuO y el soporte de ZrO_2 y la alta movilidad de las especies de Cu activas en los precursores de CuO/ZrO_2 -CP y CuO/ZrO_2 -QH durante la síntesis y los siguientes procesos de reducción. También usaron otros óxidos (SiO_2 , MoO_3 y Al_2O_3) como soporte para preparar un catalizador heterogéneo basado en Cu mediante el método de quimisorción-

hidrólisis, observándose que la conversión de GVL y la selectividad a VP fueron inferiores al catalizador de Cu/ZrO₂-QH, lo que reflejó el efecto positivo del soporte poroso de ZrO₂ sobre la transformación catalítica de la GVL. En base a todos estos resultados catalíticos lograron establecer que la alta dispersión de las nanopartículas de Cu, así como la cooperación de la superficie Cu⁰ y Cu⁺ son cruciales para lograr un alto rendimiento catalítico en la transformación de GVL en estas condiciones experimentales, no siendo la acidez de la superficie un factor dominante en este caso.

Adicionalmente, estos autores propusieron un posible mecanismo para la transformación catalítica de la GVL en pentanol sobre los catalizadores de Cu/ZrO₂. En primer lugar, el enlace C=O de la GVL puede ser adsorbido y polarizado por las especies de Cu⁺ electrofílicas en la superficie, siendo el átomo de C del carbonilo electropositivo formado, beneficioso para la adición nucleofílica del grupo hidroxilo electronegativo del pentanol, lo que lleva a la formación del intermediario HVP. En segundo lugar, el PP se puede formar secuencialmente por la rápida deshidratación del HVP. Finalmente, los centros activos de Cu⁰ en la superficie altamente dispersos son los encargados de disociar el H₂ para producir hidrógeno activo usado en la hidrogenación final del PP para producir VP. En efecto, la cooperación entre las especies Cu⁺ y Cu⁰ altamente dispersas en la superficie le confiere al catalizador de Cu/ZrO₂ preparado por Liu y col. un destacable rendimiento catalítico en la transformación de GVL a VP.

Por último, este grupo realizó un estudio sobre la capacidad de reutilización del catalizador de Cu/ZrO₂-20, obteniendo un desempeño catalítico ligeramente menor (80,0% de conversión de GVL y 97,6% de selectividad de VP) después de cuatro ciclos de uso. En cuanto a las caracterizaciones sistemáticas del catalizador de Cu/ZrO₂-20-RE recuperado, se observó que la estructura del catalizador no cambió después de reutilizarse cuatro veces y que no se originó una aglomeración ni un crecimiento notable de las partículas de Cu. Además, el análisis elemental realizado por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (*ICP-AES*) demostró que la pérdida por lixiviación de Cu fue alrededor del 1% en peso después de reutilizarse cuatro veces. Debido a estos resultados, los autores atribuyeron la leve disminución del rendimiento catalítico sobre el catalizador de Cu/ZrO₂-20-RE recuperado a la pérdida por lixiviación del Cu y a la disminución de los sitios activos de Cu⁺ en la superficie. Por último, exploraron el uso de diferentes alcoholes (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, ciclohexanol, isopropanol y alcohol isoamílico) para este sistema catalítico y su aplicación en la preparación de diversos valeratos de alquilo, encontrando que la

conversión de GVL disminuye con el aumento de la cadena hidrocarbonada del alcohol primario.

Finalmente, a partir de los antecedentes bibliográficos presentados en este capítulo, se concluye que la obtención de VP desde GVL en presencia de pentanol en fase líquida no ha sido extensamente estudiada, encontrándose antecedentes principalmente del uso de catalizadores basados en Cu y Pd sobre ciertos soportes ácidos y en condiciones de reacción relativamente severas para una reacción en fase líquida, específicamente, presiones de H₂ superiores a 10 bar y temperaturas de reacción entre 200 y 280 °C. Además, en la mayoría de los trabajos realizados con Cu se empleó el ZrO₂ como soporte, tal como se observa en la Tabla II.4.

Tabla II.4 Resumen de los estudios sobre la síntesis del VP a partir de la GVL empleando catalizadores a base de Cu.

CATALIZADOR	T (° C)	P _{H2} (bar)	tiempo (h)	X _{GVL} (%)	S _{VP} (%)	Ref.	
Cu(8%)/SiO ₂ -ZrO ₂ -QH ^a	250	10	20	92	72	[17]	
Cu(9%)/SiO ₂ -QH	250	10	10	75	77	[20]	
CuO(12%)/SiO ₂ -QH				83	65		
Cu(12%)/SiO ₂ -QH				91	92		
Cu(9,8%)/ZnO-P ^b	250	10	10	56	95	[21]	
Cu(9,8%)/Al ₂ O ₃ -P				63	98		
Cu(9,8%)/ZrO ₂ -P				69	98		
Cu(9,8%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ -0,2 ^c -P				91	99		
Cu(3,26%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ -0,2-P	250	10	1	12	68		
Cu(6,53%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ -0,2-P				18	80		
Cu(9,8%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ -0,2-P				22	90		
Cu(13,1%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ -0,2-P				23	82		
Cu(9,7%)/ZrO ₂ -REDOX ^d	230	15	10	85,4	98		[22]
Cu(9,9%)/ZrO ₂ -CP ^e				37,5	62,1		
Cu(9,6%)/ZrO ₂ -QH				25,4	56,7		
Cu(~10%)/SiO ₂ -QH				9,3	7,1		
Cu(~10%)/Al ₂ O ₃ -QH				14,5	10,4		
Cu(~10%)/MoO ₃ -QH				24,2	16,3		

^a QH: Catalizadores preparados mediante el método quimisorción–hidrólisis.

^b P: Catalizadores preparados mediante el método de precipitación asistida con urea.

^c Relación molar [Zr⁴⁺]/[Zn²⁺] = 0,2.

^d REDOX: Catalizadores preparados mediante pasos de nucleación y envejecimiento por separado, asistidos por estrategias de reducción-oxidación

^e CP: Catalizadores preparados mediante el método co-precipitación.

En síntesis, la revisión bibliográfica realizada acerca de la transformación de GVL en VP usando catalizadores bifuncionales metal/ácido permite realizar las siguientes observaciones:

- Se han utilizado ciertos soportes ácidos particulares, en su mayoría basados en ZrO₂ dado que la necesidad de sitios ácidos ha sido remarcada por todos los autores. Sin embargo, en la gran mayoría de los casos, el efecto del cambio de la

acidez se pudo evidenciar solamente en los catalizadores bifuncionales. Dado que se evidencia una falta de estudios sistemáticos de las primeras reacciones del mecanismo global, es decir, aquellas catalizadas exclusivamente por los sitios ácidos. Se observa claramente un potencial campo de investigación para tratar de comprender mejor las dos reacciones catalizadas por sitios ácidos: la apertura del anillo de la GVL por el ataque del PeOH y la deshidratación del intermediario HVP a PP, precursor del VP.

- En el mecanismo de reacción que involucra la presencia de PeOH en el medio, sólo se han realizado estudios con catalizadores basados en el uso de Cu como metal. En este sentido, es bien sabido que otros metales no nobles como el Co y el Ni pueden llegar a ser más activos en función de su mayor capacidad para quimisorber H_2 sobre la superficie, contando además con notables características hidrogenantes por parte de ellos, las cuales resultan interesantes para explorar su potencialidad en esta reacción.
- No se han ensayado catalizadores bifuncionales basados en metales nobles en este esquema de reacción, dado que este tipo de metales ha sido probado sólo en ausencia de PeOH en la mezcla de reacción y con cargas metálicas muy elevadas. Con respecto a este punto, también se evidencia un posible campo de ampliación del conocimiento en lo relacionado con esta reacción empleando catalizadores basados en metales nobles, pero utilizando cargas metálicas moderadas.

Las observaciones anteriores abren un amplio abanico de posibilidades a la hora de emprender el desarrollo de una Tesis Doctoral en Química. En vistas de los antecedentes bibliográficos analizados y las observaciones realizadas a partir de dicho análisis, en esta Tesis Doctoral se abordarán dichos aspectos inexplorados de la temática utilizando un enfoque experimental intensivo. Con esto se pretende contribuir al campo del conocimiento en el área de obtención de biocombustibles a partir de la conversión de moléculas plataforma derivadas de biomasa lignocelulósica como es la GVL.

II.2 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] X.-L. Du, Q.-Y. Bi, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan; *Green Chem.* 14 (2012) 935-939
- [2] M. Li, G. Li, N. Li, A. Wang, W. Dong, X. Wang, Y. Cong; *Chem. Commun.* 50 (2014) 1414-1416
- [3] Q. Xu, X. Li, T. Pan, C. Yu, J. Deng, Q. Guo, Y. Fu; *Green Chem.* 18 (2016) 1287-1294
- [4] X.-J. Zhai, C. Li, X. Di, D.-D. Yin, C.-H. Liang; *J. Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 537–546
- [5] M.G. Al-Shaal, A. Dzierbinski, R. Palkovits; *Green Chem.* 16 (2014) 1358-1364
- [6] D. Sun, T. Saito, S. Otsuka, T. Ozawa, Y. Yamada, S. Sato; *Appl. Catal. A* 590 (2020) 117309
- [7] L.E. Manzer; *App. Catal. A* 272 (2004) 249-256.
- [8] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479-4483.
- [9] J.C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J.A. Dumesic; *Green Chem.* 12 (2010) 574–577.
- [10] J. Köhler, L. Whitmarsh, B. Nysvist, M. Schilperoord, N. Bergman, A. Haxeltine; *Ecol. Econ.* 68 (2009) 2985-2995.
- [11] B.D. Solomon; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1185 (2010) 119-134.
- [12] M. Besson, P. Gallezot, C. Pinel; *Chem. Rev.* 114 (2014) 1827-1870.
- [13] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra; *Green Chem.* 16 (2014) 516-547.
- [14] C. Mounaïm-Rousselle, F. Halter, F. Foucher, F. Contino, G. Dayma, P. Dagaut Fuel Class Valerates. En *Biofuels from Lignocellulosic Biomass*. ISBN: 9783527338139 (2016) Wiley-VCH. Weinheim, Germany. p. 59-81.
- [15] P. Sun, G. Gao, Z. Zhao, C. Xia, F. Li; *ACS Catal.* 4 (2014) 4136-4142.
- [16] K. Kon, W. Onodera, K.-i. Shimizu; *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3227-3234.
- [17] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria; *RSC Adv.* 3 (2013) 1302–1306.
- [18] R.J. Haan, J.-P. Lange. (2015). *EE.UU. Patente N°. 9,012,680 B2*. Houston, TX: United States Patent.
- [19] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wu, X. Xie; *Chem. Commun.* 51 (2015) 6984-6987.
- [20] N. Scotti, M. Dangat, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria; *ACS Catal.* 4 (2014) 2818- 2826.
- [21] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li; *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 2282-2291.
- [22] S. Liu, G. Fan, L. Yang, F. Li; *Appl. Catal. A: General* 543 (2017) 180-188.



CAPÍTULO *III*
METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS Y DROGAS.....	III-1
III.1.1 Gases.....	III-1
III.1.2 Solventes.....	III-1
III.1.3 Precursores metálicos.....	III-1
III.1.4 Reactivos.....	III-1
III.1.5 Soportes y catalizadores comerciales.....	III-2
III.1.6 Estándar cromatográfico.....	III-2
III.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	III-2
III.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores.....	III-2
III.2.2 Tratamientos térmicos.....	III-9
III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	III-13
III.3.1 Composición química.....	III-13
III.3.2 Difracción de rayos X.....	III-15
III.3.3 Propiedades texturales.....	III-18
III.3.4 Reducción a temperatura programada.....	III-21
III.3.5 Quimisorción selectiva de gases.....	III-23
III.3.6 Microscopía electrónica de transmisión.....	III-28
III.3.7 Desorción a temperatura programada de NH ₃	III-30
III.3.8 Desorción a temperatura programada de reactivos.....	III-34
III.3.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de piridina adsorbida.....	III-36
III.3.10 Oxidación a temperatura programada.....	III-38
III.3.11 Ensayos calorimétricos de adsorción.....	III-40
III.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	III-46
III.4.1 Equipo de reacción.....	III-46
III.4.2 Estudio de reuso del catalizador.....	III-48
III.4.3 Análisis cromatográfico.....	III-48
III.4.4 Parámetros de actividad catalítica.....	III-50
III.5 BIBLIOGRAFÍA.....	III-53

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS Y DROGAS.

III.1.1 Gases.

- Aire, calidad industrial (compresor).
- Argón (Ar), INDURA, pureza 5.0.
- Helio (He), INDURA, pureza 5.0.
- Hidrógeno (H₂), INDURA, pureza 4.5.
- Mezcla H₂/Argón, INDURA, concentración de H₂ (5,0 ± 0,1) % volumen.
- Mezcla NH₃/He, INDURA, concentración de NH₃ (1,01 ± 0,1) % volumen.
- Mezcla de O₂/N₂, INDURA, concentración de O₂ (2,12 ± 0,06) % volumen.
- Nitrógeno (N₂), INDURA, pureza 4.8.

III.1.2 Solventes.

- Agua.
- Etanol, 99,5% (CICARELLI).
- Pentanol (PeOH), 99% (Sigma-Aldrich).

III.1.3 Precusores metálicos.

- Ácido cloroirídico (H₂IrCl₆), 99,98% (Sigma-Aldrich).
- Ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆), > 99,9% (Sigma-Aldrich).
- Dicloruro de níquel hexahidratado (NiCl₂•6H₂O) (CICARELLI).
- Dicloruro de paladio (PdCl₂), 99,90% (Alfa).
- Dicloruro de zinc (ZnCl₂), 99,5% (Aldrich).
- Cloruro de amonio (NH₄Cl), 99,8% (Merck).
- Tricloruro de rodio (RhCl₃), 98% (Sigma-Aldrich).
- Tricloruro de rutenio (RuCl₃), 99,98% (Sigma-Aldrich).
- Nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂•6H₂O), 98% (Aldrich).
- Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂•3H₂O), 98% (ANEDRA).
- Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂•6H₂O), 98% (ANEDRA).

III.1.4 Reactivos.

- Ácido tungstofosfórico (HPA, H₃PW₁₂O₄₀), 99% (Merck).

- γ -valerolactona (GVL), 99% (Sigma-Aldrich).
- Piridina, pro-análisis (Merck).

III.1.5 Soportes y catalizadores comerciales.

- γ -alúmina (Cyanamid Ketjen CK 300).
- Sílice, grado 62, 60-200 mesh, 99.7% (Sigma-Aldrich).
- Sílice-alúmina, grade 135; Si/Al = 7,0; 99% (Aldrich).
- Zeolita HBeta (H β) (Zeocat PB/H, Si/Al = 12,5)
- Zeolita HZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20)
- Zeolita H-Mordenita ZM-210, Si/Al = 30.
- Zeolita H-Mordenita ZM-760, Si/Al = 60.
- Zeolita H-Mordenita ZM-980, Si/Al = 80.
- Zeolita NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2,4)

III.1.6 Estándar cromatográfico.

- Ácido pentanoico (AP), $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich).
- γ -valerolactona (GVL), 99% (Sigma-Aldrich).
- Hexadecano, 99% (Sigma-Aldrich).
- Pentano, $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich).
- Pentanol (PeOH), 99% (Sigma-Aldrich).
- Valerato de pentilo (VP), $\geq 97,0\%$ (Aldrich).

III.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

III.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores.

Inicialmente, se realizó la estabilización de la SiO₂ y la SiO₂-Al₂O₃ (SA), soportes empleados en los catalizadores preparados por los métodos de impregnación a humedad incipiente y precipitación-deposición. El proceso de estabilización del soporte se llevó a cabo pretratando los mismos térmicamente de forma de acondicionarlos para el proceso y de homogeneizar la superficie del mismo entre las distintas preparaciones [1]. Este acondicionamiento consistió en una calcinación en un reactor de flujo, con un caudal de aire de 60 cm³/min. A continuación, en la Tabla III.1 se detalla el tratamiento térmico aplicado a los soportes empleados en la preparación de los catalizadores.

Una vez, efectuado el proceso de estabilización del soporte se procedió a preparar

los catalizadores ácidos y los catalizadores bifuncionales mediante diferentes métodos.

Tabla III.1 Tratamiento térmico aplicado a los soportes empleados en la preparación de los catalizadores.

SOPORTE	TRATAMIENTO TÉRMICO	ATMÓSFERA
SiO ₂		Aire
SiO ₂ -Al ₂ O ₃		

Los catalizadores fueron preparados por los métodos de intercambio iónico, impregnación a humedad incipiente y precipitación-deposición. En particular, el método de intercambio iónico se utilizó únicamente para la preparación de la zeolita HY. Las muestras de HPA/SiO₂, ZnO/SiO₂, los catalizadores de metales no nobles (Co/SA, Cu/SA y Ni/SA) y nobles (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA) se prepararon por impregnación a humedad incipiente, mientras que sólo uno de los catalizadores de metales no nobles (Ni/SA-PD) se preparó por precipitación-deposición. A continuación, se detallan los fundamentos de los diferentes métodos.

III.2.1.1 Método de intercambio iónico.

Las propiedades químicas de las zeolitas incluyen el intercambio de iones, adsorción, deshidratación o rehidratación. Estas propiedades dependen de la estructura del cristal de cada especie y de la composición catiónica.

Una de las características más importantes de las zeolitas, es su capacidad de intercambiar parcial o totalmente sus cationes de compensación de carga como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, en lo que se basa el proceso de intercambio catiónico en las zeolitas. De esta manera, el intercambio de iones es una reacción química reversible entre un sólido (intercambiador iónico) o una solución acuosa por medio de la cual los iones pueden

intercambiarse de una sustancia a otra.

El intercambio catiónico de una zeolita se puede describir como la sustitución de los iones de la zeolita por cationes de otros tamaños y otra carga, siendo esta una de las características esenciales de las zeolitas. Así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita para los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

- 1) Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
- 2) Intercambio con una sal fundida.
- 3) Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso.

El intercambio de iones en una zeolita depende de:

- 1) La naturaleza de las especies catiónicas.
- 2) La temperatura.
- 3) La concentración de las especies catiónicas en solución.
- 4) Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- 5) El solvente.
- 6) Las características estructurales de la zeolita en particular [2].

Un aspecto importante a tener en cuenta en el método de intercambio iónico es evitar trabajar en condiciones tales que conduzcan a la precipitación de compuestos insolubles. Además, se debe evitar trabajar con soluciones fuertemente ácidas que pueden causar daños estructurales en el material zeolítico.

2.1.2 Método de impregnación a humedad incipiente.

El método de impregnación a humedad incipiente (I) consiste en poner en contacto un cierto volumen de una solución acuosa, que contiene el precursor del metal activo del catalizador, con el soporte sólido. En este método se agrega la cantidad de solución necesaria para llenar los poros del soporte por efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante a su vez debe permitir obtener la carga metálica deseada. El volumen total de solución utilizado en la impregnación generalmente, coincide con el volumen de mojado del sólido, el cual se determina previamente para cada soporte. Durante el

agregado, es necesario agitar el sólido húmedo de manera de asegurar la homogeneidad del mismo, lo cual es clave para llevar a cabo esta preparación de la forma repetitiva y reproducible posible.

Los factores más importantes a considerar en la elección de la solución impregnante son: solubilidad de la sal empleada, estabilidad de la solución, condiciones de preparación y presencia de especies que pueden llegar a actuar como venenos de la fase activa.

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método de impregnación a humedad incipiente es que al emplear pequeñas cantidades de soporte se necesitará un volumen de solución impregnante muy pequeño que podría ser insuficiente para mojar todo el soporte, en consecuencia, se obtendría una distribución heterogénea del precursor y el método resultaría poco práctico. Por esto mismo, se debe preparar una cantidad de catalizador que permita efectuar las operaciones de manera reproducible, es decir, que el volumen de solución impregnante se pueda medir con precisión y además el sólido se pueda agitar.

El método de impregnación a humedad incipiente se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa interacciona en forma débil con la superficie del soporte, y el mismo consta de una serie de etapas las cuales se detallan a continuación:

- Determinación del volumen de mojado:

- 1) Pesar una cierta masa de soporte previamente calcinado (W_0).
- 2) Agregar gota a gota agua destilada sobre la masa W_0 de soporte hasta obtener una especie de gel, sin la presencia de sobrenadante sobre el mismo. Se obtiene así el volumen de solución (V_0) necesario para mojar completamente la cantidad W_0 del soporte. La relación V_0/W_0 , se denomina volumen de mojado del soporte (V_M):

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \qquad \text{Ecuación III. 1}$$

- Procedimiento de impregnación a humedad incipiente:

- 1) Pesar la masa de soporte a impregnar (W) y determinar el volumen de solución impregnante necesario a emplear (V) mediante la siguiente ecuación:

$$V = W \cdot V_M = W \cdot \frac{V_0}{W_0} \qquad \text{Ecuación III. 2}$$

- 2) En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte (c_p) se determina la masa de precursor metálico (W_p) mediante la siguiente ecuación:

$$W_p = c_p \cdot W \quad \text{Ecuación III.3}$$

donde c_p se define como g de precursor/g de soporte.

- 3) Preparar la solución del precursor de concentración C , obtenida con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{W_p}{V} \quad \text{Ecuación III.4}$$

Reemplazando las *Ecuaciones III.2 y III.3* en la ecuación *III.4*, se obtiene:

$$C = C_p = \frac{W_0}{V_0} \quad \text{Ecuación III.5}$$

La *Ecuación III.5* muestra que la concentración de la solución depende únicamente de la carga en el soporte y del volumen de mojado, pero no es función de la masa de catalizador a preparar.

- 4) Agregar gota a gota el volumen correspondiente de solución impregnante sobre los W (g) del soporte, agitando el sólido húmedo de manera de lograr la homogeneización del mismo hasta obtener un gel homogéneo.

III.2.1.3 Método de precipitación-deposición.

En este método el objetivo es la deposición del elemento activo sobre las partículas de un soporte que se encuentra formando una suspensión mecánica en un medio líquido como, por ejemplo, H_2O . Una forma de lograr la precipitación y posterior deposición del elemento activo es por agregado simultáneo de las soluciones que contienen el precursor del elemento activo (solución ácida) y el agente precipitante (solución básica). La esencia de este método es que pequeños cristales, de una especie poco soluble del metal de interés, precipitan de la solución por nucleación heterogénea en la interface entre el líquido y el

soporte. Si lo que se desea es una buena homogeneidad y distribución de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte, entonces es necesario mantener el pH en un rango lo más estrecho posible, por ejemplo, entre $7,20 \pm 0,2$. Por lo que, se requiere de un sistema de control de pH y agitación adecuado [3]. Este método permite obtener precursores activos homogéneos y altamente dispersos, inclusive para altos contenidos metálicos. Los catalizadores preparados por este método presentan en general mayor interacción metal-soporte que los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente [4].

El proceso químico que ocurre durante la preparación por este método involucra el uso de un agente precipitante, el cual transforma el precursor activo en una forma insoluble que se genera lentamente, de manera que su concentración en solución se eleva homogéneamente. Cuando ocurre la nucleación, el precipitado se deposita exclusivamente sobre el soporte. Para que la preparación sea efectiva se requiere que la velocidad de nucleación sea mayor en la superficie del soporte que en la solución. Esto se consigue gracias a que la precipitación sobre el soporte necesita una menor sobresaturación que la que se requiere para la formación de una nueva fase sólida en el seno del líquido. Es necesario por lo tanto que se conserve la homogeneidad de la solución, manteniendo la sobresaturación en un nivel constante. Lo último se consigue con el agregado a velocidad constante del agente precipitante y con una agitación vigorosa, lo cual redistribuye rápidamente el agente precipitante favoreciendo una precipitación homogénea. Si el soporte es poroso, como la sílice, la precipitación se produce preferencialmente en la superficie externa del soporte [5]. Luego de la etapa de precipitación se realiza una digestión durante una hora, durante la cual se produce el crecimiento de los cristales del precursor hidratado. Para que el anterior sea un proceso homogéneo es necesario mantener el pH, la temperatura y la agitación constantes.

Al igual que en el método de impregnación a humedad incipiente, la cantidad de elemento activo a agregar se calcula en función de la carga metálica deseada en el catalizador final. Se utiliza como precursor del elemento activo el nitrato correspondiente para cada caso. Las soluciones ácidas se preparan a partir de soluciones madres con contenidos del metal perfectamente determinados. La solución básica o agente precipitante consiste en una solución de carbonato de potasio (K_2CO_3).

III.2.1.3.1 Equipo de precipitación.

El equipo utilizado para la preparación de catalizadores por precipitación-

deposición se compone de un reactor de vidrio de capacidad aproximada de 1 L, el mismo posee una tapa que permite la colocación de las boquillas de goteo de las soluciones, los sensores de pH y de temperatura, y el agitador mecánico. La agitación se realiza a través de un agitador de 4 palas inclinadas, construido en vidrio para evitar su corrosión en el ambiente ácido, conectado a un motor de corriente continua de velocidad variable (100 a 2000 rpm). La temperatura se controla a través de un baño termostatzado, y la misma se mide con un sensor envainado en vidrio en contacto con la suspensión. La solución básica se agrega a velocidad constante, gota a gota, mediante una bomba jeringa con capacidad de 50 cm³. El agregado de la solución ácida se realiza a través del sistema de control automático de pH: el sensor electroquímico en contacto con la suspensión está conectado a un controlador electrónico si-no, que actúa energizando una bomba peristáltica de velocidad regulable que aspira desde el depósito de solución ácida, produciendo el goteo de la misma sobre la suspensión. En la Figura III.1 se muestra un esquema del equipo de precipitación.

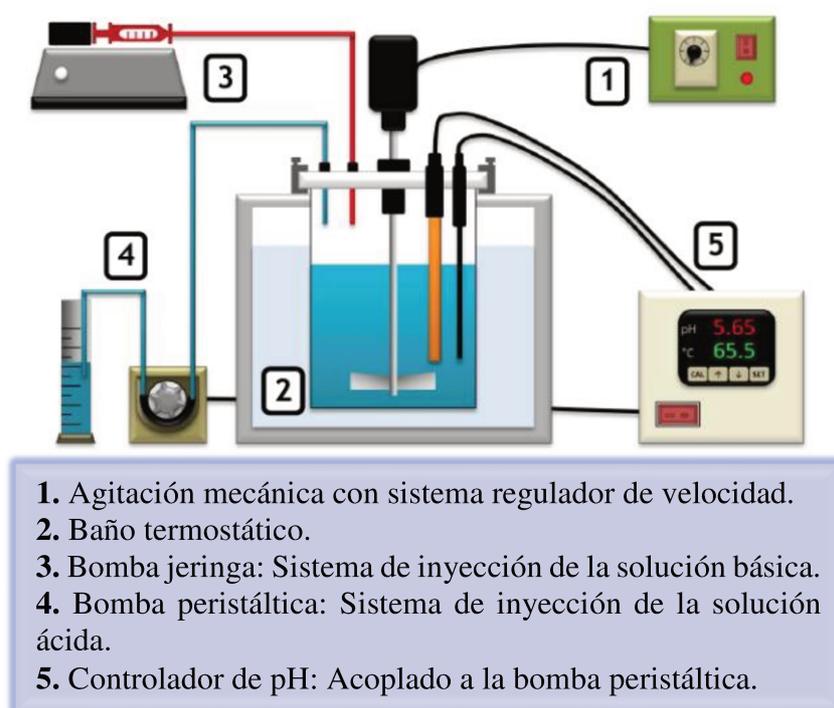


Figura III.1 Esquema del equipo de precipitación a pH constante.

III.2.1.3.2 Descripción experimental del método.

La operación del equipo se realiza de la siguiente manera:

- 1) Carga de una masa conocida del soporte previamente calcinado en el reactor, junto con 400 cm³ de agua deionizada.

- 2) Armado del equipo: colocación de agitador y tapa, ubicación en el baño termostático, calibración y configuración de pH-metro.
- 3) Carga de la bomba jeringa con solución básica y la línea de la bomba peristáltica con solución ácida (el depósito de solución ácida contiene 50 cm³ de la misma).
- 4) Comienzo de la etapa de preparación al encender ambas bombas. A partir de este punto el equipo se conduce de forma automática, siendo el pH controlado mediante la adición de solución ácida.
- 5) Comienzo de la etapa de digestión. Una vez que toda la solución ácida es consumida, se deja el equipo a temperatura y con la agitación encendida durante una hora.
- 6) Detención de la agitación en el reactor y filtrado de la suspensión resultante bajo vacío en un embudo Büchner, seguida de lavado con 500 cm³ de agua deionizada.
- 7) Secado del sólido resultante en estufa durante toda la noche a una temperatura de 80 - 90 °C.

III.2.2 Tratamientos térmicos.

En general, el aire se empleó para tratamientos de calcinación de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos (NaY, HY, HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60, H-MOR80, SiO₂, γ -Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃, ZnO/SiO₂ y HPA/SiO₂), y de los precursores de los catalizadores bifuncionales (Co/SA, Cu/SA, Ni/SA, Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA). Además, el hidrógeno se empleó para procesos de reducción de los precursores oxídicos de los catalizadores bifuncionales después de efectuarse el proceso de calcinación de los mismos.

La finalidad de someter a los diferentes sólidos zeolíticos y no zeolíticos a tratamientos térmicos en flujo de aire es eliminar las sustancias adsorbidas, ya que estos adsorben agua del ambiente, componentes volátiles y partículas presentes en el aire, lo que ocasiona el bloqueo de los sitios ácidos activos que se encuentren presentes en los sólidos.

Por otra parte, el principal objetivo del tratamiento de calcinación de los precursores de los catalizadores bifuncionales, previamente secados, es descomponer la sustancia precursora en un óxido simple o mixto que posea las características estructurales y texturales adecuadas en el catalizador.

En líneas generales, durante el proceso de calcinación de los precursores de los catalizadores bifuncionales, se llevan a cabo dos etapas que involucran:

1) Descomposición térmica o calcinación de la sustancia precursora.

Esta etapa se realiza en atmósfera y temperatura controlada es de suma importancia para la creación de las propiedades texturales, debido principalmente a la pérdida de H₂O, CO₂, NO_x, u otras moléculas de sustancias volátiles. Este proceso debe llevarse a cabo a temperatura y velocidad de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales y texturales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados, evitando cambios estructurales y/o texturales indeseados como, por ejemplo, el colapso de la estructura porosa.

2) Estabilización.

La finalidad de esta etapa es estabilizar la estructura y textura del catalizador luego de la descomposición térmica o calcinación del precursor. Por lo general, este proceso se realiza a temperatura constante, siendo ésta generalmente la máxima temperatura alcanzada en la descomposición térmica o calcinación. Las variables más importantes de este proceso son el tiempo, temperatura y la atmósfera del tratamiento térmico. Estos parámetros se eligen en función de la naturaleza fisicoquímica del precursor a tratar y/o del precursor óxido que se pretende obtener. Esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas obtenidas en la descomposición térmica, razón por la cual se debe dejar el sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera que este sistema evolucione hacia el equilibrio.

Una vez obtenidos los diferentes precursores oxídicos de los catalizadores bifuncionales se llevó a cabo un segundo tipo de tratamiento térmico que corresponde a la etapa de activación e implica reducir el óxido metálico hasta lograr el estado metálico activo en flujo de H₂ y a la temperatura adecuada. En esta etapa de activación, el sólido resultante es el catalizador final que contiene la fase activa necesaria (M⁰) para la reacción de hidrogenación.

Sin embargo, los metales no nobles pueden sufrir oxidación parcial o total cuando se exponen al oxígeno ambiente, especialmente cuando se encuentran en un estado

altamente disperso. Por dicho motivo, en general se intenta producir la activación final in-situ, es decir, en el mismo equipo de reacción. De todos modos, para poder estudiar las muestras reducidas en equipos que no poseen la capacidad de reducción in-situ, se realizó un procedimiento de reducción en pasaje de H_2 a alta temperatura, seguido de pasivación en aire diluído en N_2 a temperatura ambiente. De esta forma, se logró estabilizar la fase metálica formada en la reducción, a través de la formación de una fina capa superficial de óxido que actúa como pasivante. Este tratamiento permitió evitar la oxidación masiva de las partículas metálicas del catalizador reducido al entrar en contacto con el oxígeno del aire.

III.2.2.1 Descripción del equipo de tratamientos térmicos.

En la Figura III.2 se muestra el equipo empleado para realizar los tratamientos térmicos necesarios para la preparación de los catalizadores.

En el equipo de tratamientos térmicos se puede suministrar aire, nitrógeno o hidrógeno a las muestras a tratar, por lo cual posee un sistema de llaves que permiten realizar la selección del gas. El aire y nitrógeno se emplean para tratamientos de descomposición o calcinación de precursores para obtener el óxido metálico correspondiente, mientras que el hidrógeno se utiliza para procesos de activación de catalizadores, es decir la reducción del elemento metálico presente en el catalizador, como ya se mencionó anteriormente. Cada línea dispone de un reactor (cuarzo o vidrio) y de un horno de calentamiento con un controlador marca NOVUS, que permite realizar diferentes programas de rampas y mesetas de temperatura según el tratamiento a realizar. La temperatura de los reactores se mide por medio de termocuplas tipo K que se colocan en el interior de las vainas que los reactores poseen. Estas termocuplas se encuentran conectadas a los controladores. Además, ambas líneas del equipo están provistas de llaves que permiten el pasaje o corte del flujo de nitrógeno, aire o hidrógeno a sus respectivos rotámetros. El efluente de salida del reactor es enviado a un sistema de exhaustión.

III.2.2.2 Procedimientos y condiciones experimentales.

El procedimiento de trabajo consistió en cargar la muestra, en un reactor de vidrio o cuarzo (dependiendo de la temperatura máxima a alcanzar) que se colocó en el horno del equipo de tratamientos térmicos. La operación de las llaves respectivas permitió seleccionar el gas a utilizar para realizar el tratamiento. A continuación, se realizó uno los siguientes tratamientos:

- 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

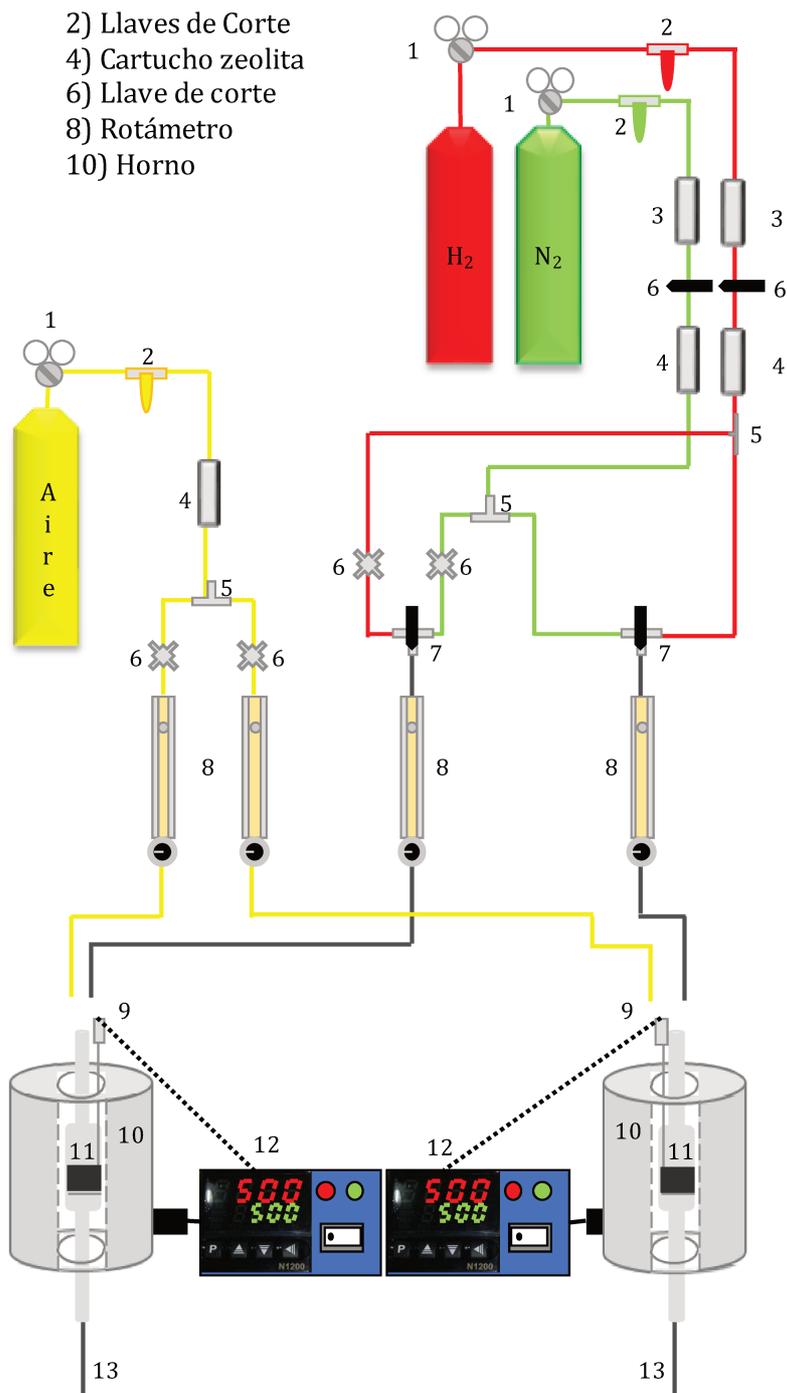


Figura III.2 Esquema del equipo de tratamientos térmicos.

1) Calcinación.

El procedimiento consistió en la calcinación de una alícuota de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos, y de los precursores de los catalizadores en flujo de aire a la temperatura adecuada a cada muestra, seguido de un procedimiento de enfriamiento en atmósfera de aire hasta temperatura ambiente.

2) Reducción o activación de las muestras metálicas.

El purgado de la línea con N₂ previamente al paso de H₂, de manera de reducir el riesgo de explosión debido al contacto entre H₂ y aire remanente en la línea con el catalizador metálico. Luego de purgar la línea con N₂ (60 cm³/min) durante 5 minutos, se admitió H₂ al reactor.

El procedimiento consistió en la reducción de una alícuota de los precursores oxídicos de los catalizadores bifuncionales en flujo de H₂ a la temperatura adecuada a cada muestra, seguido de un enfriamiento en atmósfera de H₂ hasta temperatura ambiente. Luego se produjo un barrido en N₂ durante 5 min para eliminar el H₂ de la fase gas y el adsorbido sobre la superficie del sólido.

III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

III.3.1 Composición química.

III.3.1.1 Espectrometría de absorción atómica.

La espectrometría de absorción atómica (AAS, por *atomic absorption spectroscopy*) es una técnica ampliamente usada para el análisis elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Esta técnica tiene como fundamento la absorción de la radiación electromagnética de una determinada longitud de onda por los elementos que constituyen la muestra. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tienen niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponde al valor de la energía de los fotones incidentes. Para una radiación monocromática, la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico b a través del medio y la concentración c de la especie, estas relaciones vienen dadas por la ley de Beer:

$$A = a \cdot b \cdot c \qquad \text{Ecuación III. 6}$$

donde:

a : Coeficiente de absorción, es característica para cada especie absorbente, evaluada en una longitud de onda específica.

b : Espesor de la celda.

c : Concentración de la muestra.

El fundamento de la técnica de absorción atómica consiste en el análisis de una muestra líquida que es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ocurren una serie de procesos como la evaporación del disolvente para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido y la disociación de estas moléculas en un gas atómico. Estos átomos absorben la radiación emitida por una fuente externa (generalmente una lámpara de cátodo hueco) y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La radiación que no es absorbida pasa a través de un monocromador que tiene como finalidad aislar la línea espectral excitante de la fuente de luz y enviarla a un detector [6].

La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado. Mediante esta técnica se determinó Na en las muestras NaY y HY, Si y Al en los sólidos zeolíticos y no zeolíticos, y el contenido metálico de los catalizadores bifuncionales.

III.3.1.1.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

La composición química de las muestras se determinó empleando un espectrómetro Perkin-Elmer 3110. Previo al análisis elemental por absorción atómica las muestras sólidas fueron inicialmente sometidas a digestión ácida para luego ser analizadas en el espectrómetro. Las muestras fueron digeridas según el siguiente procedimiento:

- *Determinación del contenido de Na:* El procedimiento consistió en un ataque de la muestra con una solución de H₂SO₄ preparada mezclando volúmenes iguales de agua y de ácido. La mezcla se calentó mediante una plancha calefactora a 150 °C hasta disolución total de la muestra sólida. Luego, se enrasó a un volumen previamente establecido y se diluyó nuevamente para determinar así el contenido de Na por absorción atómica.
- *Determinación de Si y Al:* Las muestras fueron digeridas por ebullición en HF 50%v/v durante 1 hora. La solución resultante se transvasó a un matraz de 50 mL y fue analizada por absorción atómica.
- *Determinación de la carga metálica:* Las muestras fueron sometidas a un tratamiento de digestión por ebullición en solución de HCl 30%v/v durante 1 hora. La solución resultante se transvasó a un matraz de 50 mL y fue analizada por absorción atómica.

III.3.1.2 Espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión en energía.

La fluorescencia de rayos X de dispersión en energía (EDXRF, por *energy dispersive X-ray fluorescence*) es una técnica espectroscópica que se basa en la absorción de rayos X para producir iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones que involucran a los electrones de los niveles de mayor energía. El exceso energético resultante de estas transiciones se disipa en forma de fotones, emisión de radiación X, fluorescente o secundaria con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra. La radiación característica de la emisión de cada átomo colimada incide sobre un cristal analizador (con un espaciado interatómico d) que la difracta en un ángulo θ , en función de su longitud de onda (λ) de acuerdo a la ecuación de Bragg (*Ecuación III.6*). La intensidad de la radiación en un ángulo determinado y una longitud de onda específica es registrada en un detector, permitiendo así relacionarla con la concentración del elemento en la muestra [6].

III.3.1.2.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

El contenido de W en el catalizador HPA/SiO₂ y el contenido metálico de algunos catalizadores bifuncionales se determinó empleando un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X, por dispersión en energía, Modelo EDX-720, marca Shimadzu, con colimador de 5 mm. El análisis de muestras sólidas se realizó sobre diferentes pastillas elaboradas con diferentes porciones de la misma muestra empleando el método de parámetros fundamentales y por comparación con patrones. Para el análisis de muestras fuera del rango de calibración se realizó una corrección de los coeficientes de sensibilidad de los parámetros fundamentales (FP), método de cuantificación que utiliza la teoría de emisión fluorescente de rayos X sin la adición de estándares externos.

III.3.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que brinda información útil sobre la composición, fases 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,

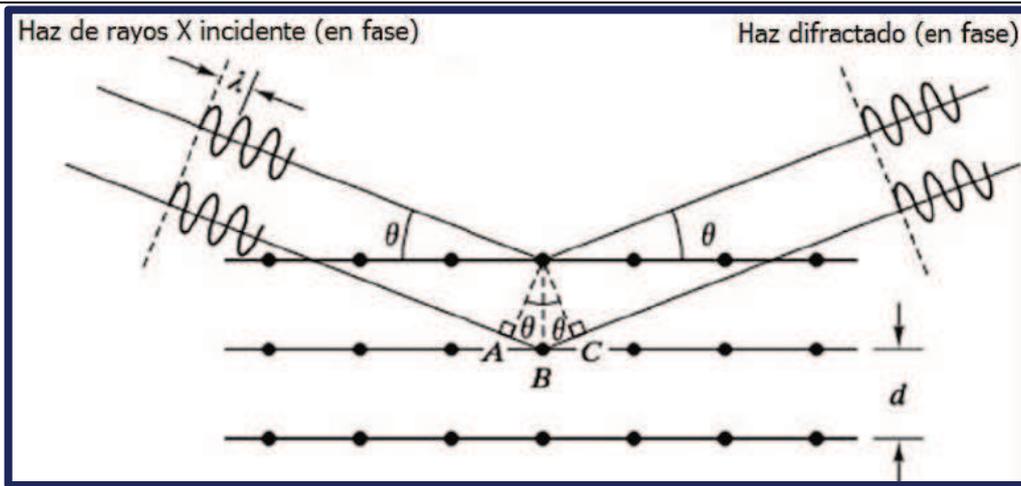


Figura III.3 Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalográficos.

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 Figura III.3.

Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{Ecuación III.7}$$

donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å).

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å).

n : número entero que representa el orden de reflexión.

Si el ángulo de incidencia satisface la condición, $\sin \theta = n\lambda/2d$, la interferencia es constructiva, mientras que 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 sobre una placa o película fotográfica, construyendo de esta manera el patrón o diagrama de difracción, el cual está caracterizado por un conjunto de arcos o de círculos concéntricos

oscuros, conocido como diagrama de Laue o por una serie de picos denominado difractograma [7].

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 sentido del 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 [8].

III.3.2.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

La estructura de los diferentes sólidos fue evaluada por difracción de rayos X en un difractómetro PANalytical Empyrean y radiación Cu-K α (40 kV y 45 mA) con una velocidad de barrido de 2°/min. Los difractogramas de las muestras zeolíticas fueron comparados con los registrados en la base de datos para zeolitas [9] y para la identificación de fases de los diferentes catalizadores se empleó la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN.

Los espectros de difracción obtenidos permitieron identificar las fases cristalinas presentes y estimar un tamaño promedio de los cristales.

III.3.2.2 Estimación del tamaño promedio del cristal.

El ancho de los picos de difracción depende de lo perfecto que es el cristal y de su tamaño. A medida que crece el tamaño medio de los cristales disminuye la extensión angular del pico haciéndose más agudo. La determinación del tamaño medio del cristal se hace a partir del difractograma mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación relaciona el ancho medio de un pico de difracción con el número de planos apilados correspondientes a esa orientación, entonces el tamaño del cristal se estima multiplicando la distancia interplanar, d , por el número de planos apilados en esa dirección. Bajo estas consideraciones se deduce la ecuación de Scherrer [10]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación III.8}$$

donde:

L: tamaño promedio del cristal (\AA).

K: factor de forma del cristal, vale entre 0,7-1,7.

θ : ángulo de difracción del pico de referencia (grados).

b: ancho del pico de referencia a la altura media (rad).

λ : longitud de onda de los rayos X utilizados (\AA).

III.3.2.3 Cristalinidad de las muestras.

La cristalinidad de las muestras, expresada como grado de cristalinidad relativo, fue obtenida por el método del halo amorfo, y calculadas automáticamente por el software del equipo, con un valor unitario adoptado para el parámetro K.

III.3.3 Propiedades texturales.

La caracterización textural de los catalizadores se realizó mediante la obtención de isotermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de las cuales se estimó la superficie específica (S_g) empleando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) y el tamaño medio de poro (V_p) por el método BJH (modelo de poro cilíndrico). En el caso de los materiales zeolíticos, se empleó el método de t -plot para calcular el volumen de microporos ($V_{\text{microporos}}$), y discriminar entre la superficie de microporos ($S_{\text{microporos}}$) y la superficie externa (S_{externa}) de este tipo de materiales en los cuales coexisten micro y mesoporos [11].

III.3.3.1 Método BET

El método BET es uno de los métodos más comunes para determinar superficie específica a partir de la isoterma de adsorción de un gas inerte, usualmente N_2 , sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas ($-196\text{ }^\circ\text{C}$ para el caso de N_2).

El modelo BET está basado en la teoría desarrollada por Langmuir para la adsorción de gases sobre una superficie y se fundamenta en las siguientes suposiciones:

- 1) La superficie es homogénea y no hay sitios preferenciales donde se produzca la adsorción.
- 2) Cada sitio acomoda una sólo partícula adsorbida.
- 3) La energía de adsorción de todos los sitios es la misma y no es afectada por el grado de cubrimiento.
- 4) El equilibrio adsorción-desorción es similar al que ocurre en el proceso de

vaporización-condensación.

5) La superficie es homogénea y no hay sitios preferenciales donde se produzca la adsorción.

Este estado es descrito por la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, dada por la *Ecuación III.9*:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III.9}$$

donde:

V_M : Volumen de monocapa.

P: Presión de equilibrio.

P_0 : Presión de saturación del nitrógeno.

V: Volumen de gas adsorbido en condiciones normales ($P = 1 \text{ atm}$ y $T = 0^\circ\text{C}$) a la presión parcial P de adsorbato.

C: Constante relacionada con la energía de adsorción neta según la *Ecuación III.4*:

Para la determinación del V_M se utilizan los volúmenes de gas adsorbido correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Los valores de V_M y C se pueden calcular usando la pendiente (α) y la ordenada al origen (β) respectivamente:

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_M \cdot C} \quad \text{Ecuación III.10}$$

$$\beta = \frac{1}{V_M \cdot C} \quad \text{Ecuación III.11}$$

A partir de estos dos valores se determina directamente V_M , de acuerdo a la *Ecuación III.12*:

$$V_M = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ecuación III.12}$$

Una vez obtenido el valor del volumen de la monocapa, se puede calcular el valor de la superficie específica, mediante la siguiente expresión:

$$S_g = \left(\frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_0 \cdot \sigma}{v + W} \right) \quad \text{Ecuación III. 13}$$

donde:

S_g : Superficie específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_M : Volumen de gas requerido para formar una monocapa (mL).

v : Volumen molar ($22400 \text{ mL} \cdot \text{gmol}^{-1}$).

N_0 : Número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas} \cdot \text{gmol}^{-1}$).

W : Masa de muestra (g).

σ : Área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida ($16,2 \text{ \AA}^2$ a -196°C).

III.3.3.2 Método t-plot.

Este método se basa en la comparación de la cantidad adsorbida a diferentes presiones relativas bajas con la de un estándar no poroso. El gráfico *t*-plot relaciona la cantidad adsorbida en función del parámetro *t* (espesor estadístico de cada capa). Si el sólido en estudio es macroporoso el gráfico de V_{ads} en función de *t* es una línea recta que pasa por el origen, cuya pendiente es proporcional al área superficial del sólido (Figura III.4.a). En cambio, si la muestra es mesoporosa los datos del gráfico se desvían hacia arriba a presiones relativas altas debido a la condensación capilar (Figura III.4.b). Si el sólido es microporoso, este tipo de poros se llena progresivamente, la superficie de adsorción disminuye y posteriormente la pendiente de la curva *t* decrece. Una vez se completa el llenado se obtiene una intersección positiva en el eje Y al extrapolar la parte lineal de la curva ($2-12 \text{ \AA}$), esta intersección corresponde al volumen de microporos y la pendiente es el área externa (área no asociada a microporos). El área de microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa (Figura III.4.c).

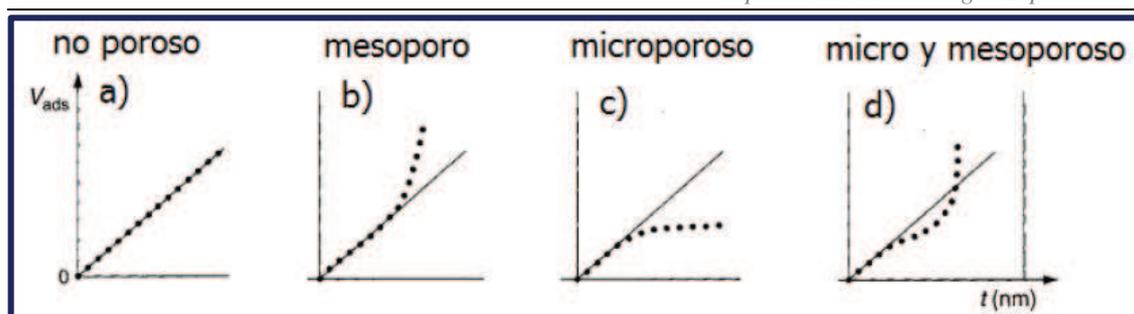


Figura III.4 Curvas t -plot para sólidos con diferente porosidad: a) sólido no poroso, b) sólido mesoporoso, c) sólido microporoso y d) sólido micro y mesoporoso [12].

En el caso de las zeolitas el valor del parámetro t se calculó empleando la ecuación de Harkins-Jura (*Ecuación III.14*) [13].

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P^0)} \right)^{1/2} (\text{Å}) \quad \text{Ecuación III. 14}$$

III.3.3.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

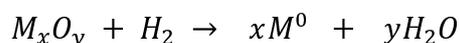
La determinación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ se realizó empleando un sortómetro ASAP 2020 V4.02. Las muestras fueron desgasadas al vacío. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizaron mediante el método volumétrico introduciendo sucesivas cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando pasar el tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto, con una tolerancia del 5 % a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas. De esta forma, se puede obtener la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Para el análisis de los resultados se empleó la ecuación linealizada del modelo BET para determinar el volumen de monocapa y poder así determinar el área de superficie específica aplicando la ecuación correspondiente. Para la determinación de microporos se obtuvieron mediciones a valores muy bajos de presiones relativas (del orden de 10^{-7}).

III.3.4 Reducción a temperatura programada.

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR, por *temperature-programmed reduction*) permite caracterizar óxidos metálicos soportados y másicos [14], brindando información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras. Esta técnica consiste en la reducción de un sólido mediante un gas reductor que fluye a

través de la muestra, mediante un cambio controlado de temperatura del sistema.

Típicamente el gas reductor es el H_2 (mezclado con un inerte), y el análisis consiste en registrar el consumo de H_2 como una función de la temperatura del lecho del sólido. Cuando el óxido (M_xO_y) se reduce, ocurre la siguiente reacción:



Con esta técnica, se obtiene un perfil de reducción, que presentará una serie de picos de diferente forma y tamaño. Cada uno de estos picos representa la reducción de una especie o componente químico particular que se encuentra presente en el sólido.

La posición del pico en el perfil dada por la temperatura a la que se produce el máximo local de consumo de H_2 , determina la naturaleza química y el entorno químico de la especie que se reduce, mientras que el área del pico es proporcional a la cantidad de la especie que se está reduciendo (concentración), lo que permite establecer un grado o extensión de la reducción del catalizador.

III.3.4.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en un equipo de flujo acoplado a un espectrómetro de masas Baltzer Omnistar cuyo esquema se muestra en la Figura III.5.

La muestra de catalizador se cargó en el reactor tubular de cuarzo, capaz de resistir una temperatura de hasta 900 °C. En todos los casos se cargaron en el reactor aproximadamente 100-150 mg de muestra sólida. La temperatura del horno calefactor se controló mediante una termocupla colocada externamente al reactor, mientras que la temperatura del lecho del sólido se monitoreó con otra termocupla colocada en dicho lecho.

Una vez instalado el reactor tubular con la muestra en el horno, se realizó un pretratamiento de la muestra, que consistió en un flujo de N_2 de 60 cm^3/min calentando hasta una temperatura de 200 °C a razón de 10 °C/min y manteniendo durante media hora a esta temperatura el calentamiento, de manera de barrer las impurezas que el sólido pudiera tener en la superficie. Luego la muestra se llevó a temperatura ambiente en flujo de N_2 , y a partir de ese momento se comenzó a pasar por el reactor la mezcla de $H_2(5\%)/Ar$ (60 cm^3/min). Estabilizada la línea de base del detector se aplicó una rampa de calentamiento al horno de 10 °C/min desde temperatura ambiente a una temperatura

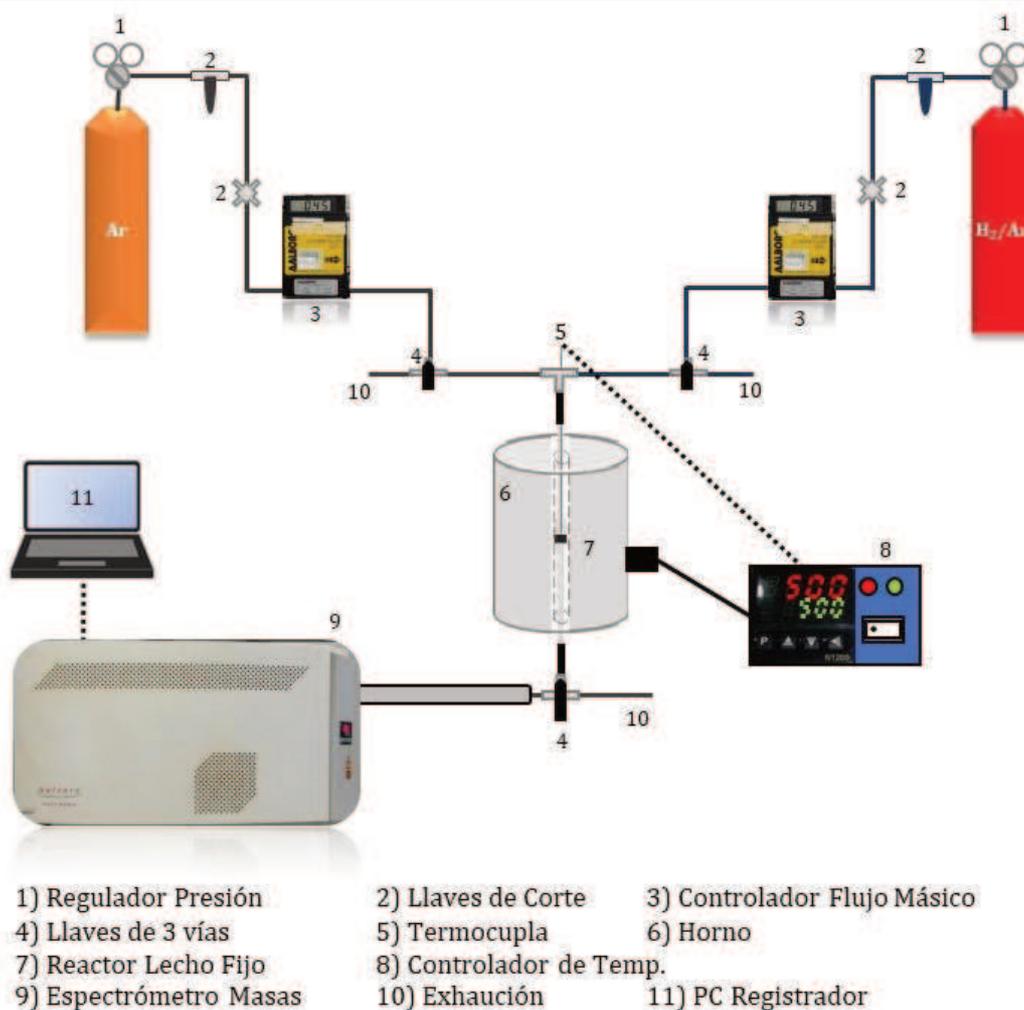


Figura III.5 Esquema del equipo de reducción a temperatura programada.

de 800 °C. El sistema permitió el registro simultáneo de la señal en función del tiempo y en función de la temperatura. Todas las operaciones antes mencionadas son controladas en forma automática desde un software donde se configura todo el procedimiento a realizar sobre la muestra. Ese mismo programa es el que adquiere los resultados de la experiencia y los almacena en un formato adecuado de datos procesables.

III.3.5 Quimisorción selectiva de gases.

La quimisorción es la reacción superficial más simple y el primer paso para que una molécula reaccione catalíticamente sobre una superficie sólida. El proceso de quimisorción ocurre cuando interacciones fuertes, incluyendo enlaces de hidrógeno y formación de enlaces covalentes e iónicos, se producen entre el adsorbato y la superficie del sólido. La quimisorción ocurre típicamente incluso a concentraciones muy bajas y las especies quimisorbidas a menudo están unidas "irreversiblemente" a la superficie, es

decir, no se desorben fácilmente. El punto final de la quimisorción es cuando todos los sitios activos en la superficie sólida están ocupados por moléculas quimisorbidas.

La quimisorción selectiva de gases es un método sencillo que brinda información acerca de la dispersión del metal M soportado. La dispersión metálica (D_M) se define como:

$$D_M = \left(\frac{n_M^S}{n_M^T} \right) \quad \text{Ecuación III. 15}$$

donde n_M^S es el número de átomos de metal M en la superficie y n_M^T es el número total de átomos de metal M.

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. En esto se diferencia del método BET en que el gas se adsorbe débilmente y en forma no selectiva sobre toda la superficie expuesta, la del metal y la del soporte.

Los resultados obtenidos con la técnica de quimisorción dependen del conocimiento de las condiciones experimentales bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales y su correspondiente estequiometría. La estequiometría de adsorción se determina midiendo la adsorción de un determinado gas sobre un metal puro de área superficial conocida. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 10 Å o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comúnmente usados en quimisorción son H₂, O₂ y CO, los dos primeros se quimisorben disociativamente sobre la mayoría de los metales [15,16,17].

El método de quimisorción empleado en esta tesis fue el método volumétrico estático. La quimisorción volumétrica estática consiste en determinar el número de moles adsorbidos 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 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 obtuvo por el método de la doble isoterma [17] que consiste en determinar el monóxido de

carbono total adsorbido mediante la isoterma total y el monóxido de carbono reversible mediante la 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. Por otro lado, su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.

III.3.5.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

La determinación del volumen de CO quimisorbido por mol de metal se realizó en un equipo como el esquematizado en el Figura III.6. El volumen quimisorbido se determinó utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. En el esquema de la Figura III.5, la sección (4) tiene un volumen conocido, al igual que el reactor que contiene la

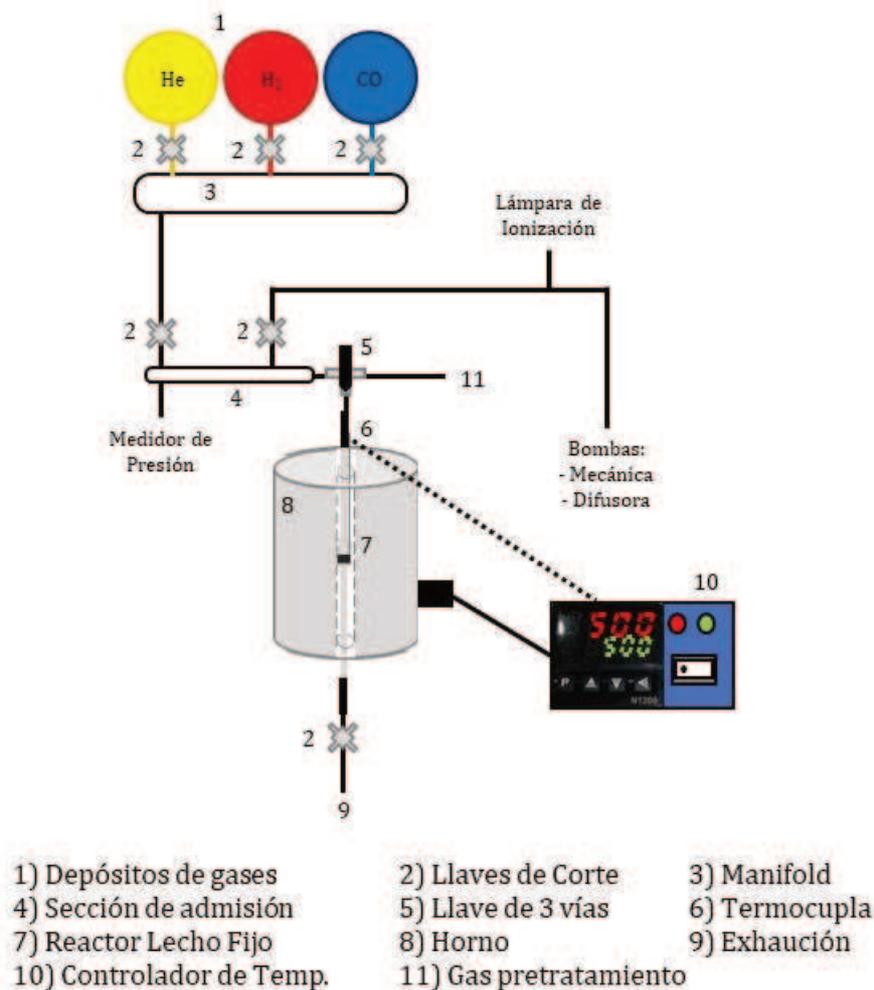


Figura III.6 Esquema del equipo de quimisorción selectiva de gases.

muestra. Ambos volúmenes fueron calibrados con helio. En particular, el volumen muerto del reactor se midió en cada experimento con la muestra a analizar. El sistema permite realizar la reducción in situ con hidrógeno cuyo caudal es de 80 mL/min.

Finalizado el pretratamiento, se cerró la llave a la salida del reactor y se conectó el reactor al equipo volumétrico mediante una llave de tres vías. El sistema se evacuó mediante una bomba mecánica acoplada a una bomba difusora de aceite (Varian). El vacío inicial alcanzado en todos los casos fue de alrededor de $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg, medido con un sistema dual de sensores Pirani de termocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío, marca MKS). Las mediciones de volumen de gas quimisorbido en función de la presión fueron realizadas a temperatura ambiente. Se tomaron cinco puntos para cada isoterma, a presiones entre 5 y 100 mmHg. La primera isoterma, correspondiente al CO total adsorbido, se construyó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido una presión de CO conocida. Luego se conectó la sección (4) al reactor con la muestra pretratada, y se midió la presión alcanzada utilizando sensor Baratron. Cuando la lectura se estabilizó (luego de aproximadamente 15 minutos), se registró la presión de equilibrio. El volumen total de CO quimisorbido en este punto, se calculó mediante la *Ecuación III.16*:

$$V_1^T = \left[P_1 V_S - P_2 (V_S + V_R) \cdot \frac{298}{T, P} \right] \quad \text{Ecuación III. 16}$$

donde:

V_1^T : Volumen total de CO quimisorbido en el punto 1 de la isoterma (mL).

P_1 : Presión de CO admitida en la sección (4) (atm).

P_2 : Presión alcanzada por el sistema luego de la expansión al reactor (atm).

V_S : Volumen de la sección (13) (mL).

V_R : Volumen muerto del reactor (mL).

T : Temperatura ambiente (K).

P : Presión en condiciones normales (1 atm).

Luego de medida la presión final (P_2), se cerró la válvula entre la sección (4) y el reactor. A continuación, se admite CO que corresponde a la P_1 del segundo punto de la isoterma. La nueva cantidad de CO incorporada al sistema fue calculada considerando la cantidad de CO remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se

midieron de la misma manera, considerando siempre el remanente de CO del punto anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma resulta:

$$V_1^T = [(P_i - P_{i-1})V_S - P_i^*(V_S + V_R) + P_{i-1}^*V_R] \cdot \frac{298}{T \cdot P} \quad \text{Ecuacion III. 17}$$

donde:

V_1^T : Volumen total de CO adsorbido en el punto i (mL).

P_i : Presión de CO admitida en la sección (4) para el punto i (atm).

P_{i-1}^* : Presión final del punto $i-1$ (atm).

P : Presión en condiciones normales (1 atm).

P_i^* : Presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del CO al reactor (atm).

Luego de completar la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacuó nuevamente el sistema hasta $5 \cdot 10^{-5}$ mmHg a temperatura ambiente. Esto elimina el CO quimisorbido reversiblemente. A continuación, se realizó la segunda isoterma de adsorción.

Los volúmenes total y reversible de CO adsorbido se obtuvieron linealizando la isoterma de Langmuir, y utilizando los últimos cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtuvo el volumen de CO quimisorbido irreversiblemente (V_{CO}). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal (v_{CO}) se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$v_{CO} = \frac{V_{CO} \cdot PA}{m_{cat} \cdot w} \quad \text{Ecuacion III. 18}$$

donde:

v_{CO} : Volumen de CO quimisorbido por mol de metal (L.mol metal⁻¹).

V_{CO} : Volumen de CO quimisorbido (L).

PA : Peso atómico del metal (g.mol⁻¹).

m_{cat} : Masa de catalizador (g).

w : Carga metálica del catalizador (g metal.g⁻¹ catalizador).

A partir de v_{CO} , las dispersiones metálicas se obtuvieron con la siguiente ecuación:

$$D(\%) = \frac{v_{CO} \cdot \vartheta_M}{R \cdot 273,15} \quad \text{Ecuacion III. 19}$$

donde:

ϑ_M : Estequiometría de la quimisorción del CO sobre el metal (moles metal.mol⁻¹ CO).

R : Constante universal de los gases (L.atm.mol⁻¹.K⁻¹).

La determinación del tamaño de partícula metálica a partir de los datos de dispersión metálica se efectuó mediante un modelo de partícula cúbica. Considerando a la partícula como un cubo de lado \bar{d} apoyado por una de sus caras sobre el soporte, la ecuación que relaciona la dispersión metálica con \bar{d} es la siguiente:

$$\bar{d} = \frac{5 \cdot PA \cdot c}{D \cdot \rho_M \cdot N_A \cdot 10^{-8}} \quad \text{Ecuacion III. 20}$$

donde:

\bar{d} : Diámetro promedio de partícula (Å).

PA: Peso atómico del metal (g.mol⁻¹).

D : Dispersión metálica.

ρ_M : Densidad del metal (g.cm⁻³).

N_A : Número de Avogadro.

c : Densidad de átomos expuestos (átomos.cm⁻²).

La densidad de átomos expuestos c varía ligeramente según el metal y según el plano cristalino, con valores que oscilan entre 1,2 y 1,6.10¹⁵ átomos/cm² [18,19,20,21,22]. En virtud de lo anterior, se adoptó para el parámetro c un valor promedio de 1,5.10¹⁵ átomos/cm² para todos los elementos, sin que en la estimación del tamaño de partícula se agregue un error significativo.

III.3.6 Microscopía electrónica de transmisión.

La utilidad del microscopio óptico se ve limitada cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al rango de longitudes de onda que abarca la luz visible en el espectro electromagnético (Ley de Abbe). Es entonces cuando entra en juego la

microscopía electrónica de transmisión (TEM, por *transmission electron microscopy*), cuya capacidad de resolución es consecuencia de utilizar como fuente de radiación una emisión lineal de electrones [23]. Los electrones acelerados, como toda carga eléctrica en movimiento, producen una radiación electromagnética cuya longitud de onda es inversamente proporcional a la velocidad, resultando varios órdenes de magnitud inferior a la de la luz visible.

Todo microscopio electrónico basa su funcionamiento en tres componentes fundamentales:

- 1) *Fuente de electrones*. Se usan normalmente de tres tipos: filamento de W, filamento de LaB₆, o emisor de efecto de campo (FEG, Field-Emission Gun). Mientras en los dos primeros los electrones son expelidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Una vez libres, los electrones son acelerados sometiéndolos a una gran diferencia de potencial eléctrico.
- 2) *Lentes electromagnéticas*. Cumplen diversas funciones, a saber, afinar el haz, definiendo su tamaño y nivel de convergencia para irradiar la muestra (condensadoras), formar la imagen inicial del espécimen (objetivo) y proveer un aumento en la imagen inicial (intermedia y proyectora).
- 3) *Sistema de detección*. Capta los efectos del haz incidente sobre la muestra y los traduce en forma de una imagen visible.

Además, existen bobinas electromagnéticas que se encargan de desplazar longitudinalmente el haz de electrones cuando es necesario.

III.3.6.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

Las imágenes de TEM se obtuvieron 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).

Previo a la obtención de las imágenes de TEM, se realizó el pretratamiento de las

muestras en flujo de 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 1 mL de alcohol etílico, llevando la suspensión a ultrasonido durante 5 minutos. Luego, se tomaron 10 µL 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.

Los tamaños de partículas determinados a partir de las imágenes de TEM se midieron utilizando el software SightX Viewer. En todos los casos fue posible medir más de 100 partículas, de modo que los histogramas reflejan una aceptable distribución de tamaños de partículas metálicas en los catalizadores.

III.3.7 Desorción a temperatura programada de NH₃.

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD, por *temperature-programmed desorption*) consiste en la quimisorción de un gas (adsorbato) sobre un catalizador sólido a una determinada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del mismo, realizándose luego la desorción del gas quimisorbido mediante el calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [24]. Durante esta etapa, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo, un detector de ionización de llama (FID) o un espectrómetro de masas.

Debido a que, por lo general, los sitios superficiales sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, el adsorbato interacciona con diferente fuerza con cada uno de ellos. Por esta razón, dependiendo de las características superficiales del sólido a analizar se pueden caracterizar distintos tipos de sitios mediante el empleo de moléculas sonda. De esta manera, para determinar la densidad de sitios básicos (n_B) y ácidos (n_A), así como también la distribución de fuerzas (baja, media y alta) de dichos sitios básicos y ácidos, se emplean las técnicas de desorción a temperatura programada de CO₂ (TPD de CO₂) y NH₃ (TPD de NH₃), respectivamente.

Con la finalidad de determinar la cantidad de sitios ácidos totales (n_A) presentes en la superficie de los catalizados y la distribución de fuerza de dichos sitios ácidos, se empleó la técnica de desorción de NH₃ a temperatura programada. La misma consiste en adsorber NH₃ sobre la superficie del sólido y desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, al mismo tiempo que se registra la cantidad de gas desorbido en un espectrómetro de masas (Baltzers Omnistar).

III.3.7.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

Las experiencias de TPD de NH_3 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.7. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo, sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico con una termocupla acoplada a un controlador de temperatura. El reactor se conecta a una llave de tres vías que permite la admisión de He o de la mezcla $\text{NH}_3(1\%)/\text{He}$ según corresponda. La salida del reactor se conecta a través de otra llave de tres vías, a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas que actúa de detector cuando se realiza el TPD de NH_3 .

Durante las experiencias de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/z), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.2.

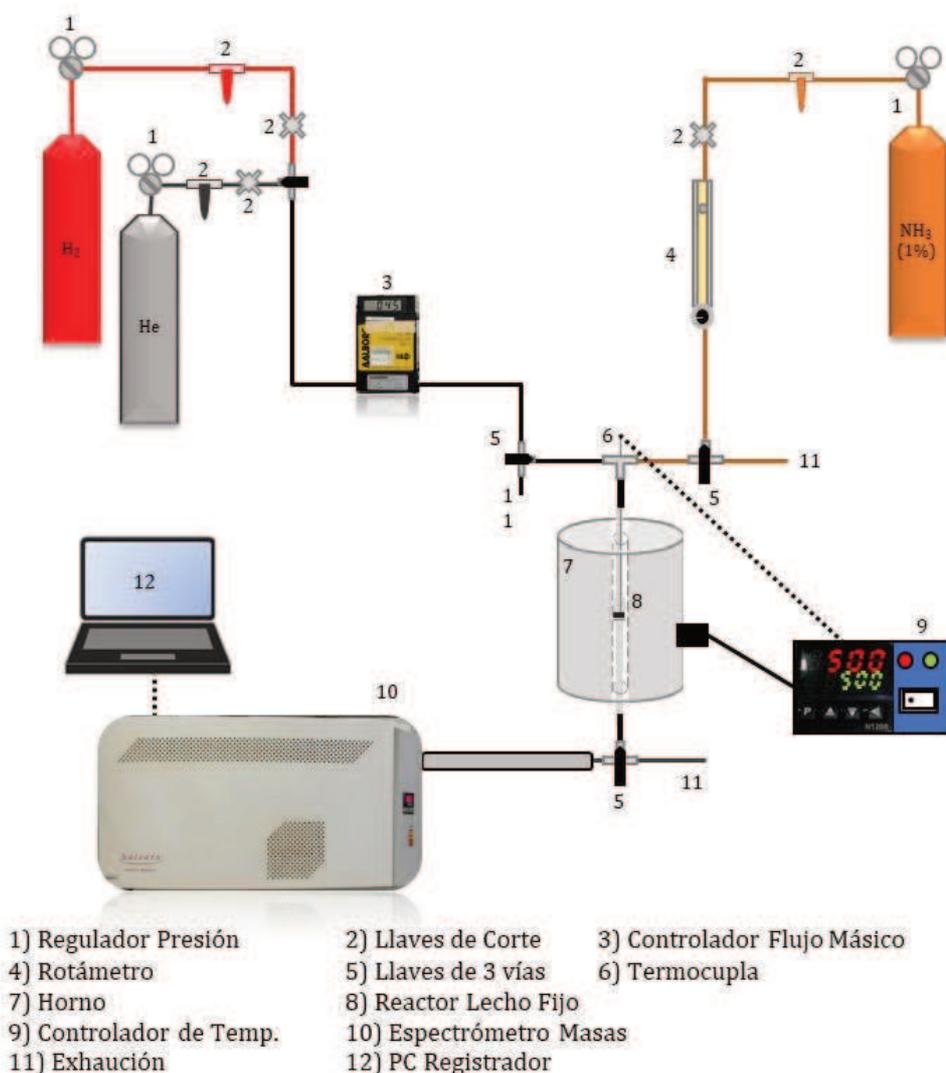


Figura III.7 Esquema del equipo de TPD de NH_3 .

Tabla III.2 Fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH₃.

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

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

1) *Pretratamiento de la muestra a analizar.*

Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en corriente de He. Para esto se procedió a calentar la muestra (100-150 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió hasta 100 °C. En el caso de los catalizadores bifuncionales el pretratamiento consistió en realizar el proceso de reducción del catalizador.

2) *Adsorción de NH₃ y barrido.*

Luego del pretratamiento térmico, se realizó la adsorción de NH₃ a 100 °C alimentando el reactor con una mezcla 1,0 % NH₃/He (60 ml/min) durante 45 minutos. Una vez realizada la saturación de la muestra con NH₃, se anuló la circulación de la mezcla NH₃/He y se eliminó el NH₃ excedente o débilmente adsorbido mediante un barrido en corriente de He (60 mL/min) durante 1 h para lograr que la señal del fragmento de relación m/z = 16, característico del NH₃, permaneciera estable en el tiempo.

3) *Desorción de NH₃ a temperatura programada.*

Luego del barrido en He, se calentó la muestra desde 100 °C hasta 800 °C,

empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en flujo de He (60 mL/min). La evolución del NH₃ (m/z = 16) desorbido durante la experiencia fue registrada en función del tiempo en el espectrómetro de masas. Además, se registró la temperatura a lo largo del programa de calentamiento.

4) Determinación del factor de calibración.

El factor de calibración se determinó en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/z = 16, empleando dos puntos experimentales. El primero cuando se alcanzó la saturación de la muestra y el segundo al finalizar el barrido del NH₃ débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas. Para realizar el cálculo del factor de calibración (f_c) se utilizó la Ecuación III.21:

$$f_c = \frac{C_{NH_3} \cdot F_T}{(S_{STD} \cdot S_Z)} \quad \text{Ecuación III. 21}$$

donde:

C_{NH_3} : Concentración molar de NH₃ en la mezcla de NH₃/He (0,0101 moles de NH₃/moles totales)

S_{STD} : Señal (Ampere) generada por la mezcla de 1,01 %v/v NH₃/He.

S_Z : Señal (Ampere) tomada como cero para la señal m/z= 16, antes de comenzar la etapa de desorción.

F_T : Caudal molar total de mezcla 1,01 %v/v NH₃/He empleado en la desorción de NH₃ (moles/h).

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

$$F_T = \frac{F_V \cdot P_T}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación III. 22}$$

donde:

F_V : Caudal volumétrico total de la mezcla 1,01 %v/v NH₃/He empleado en la desorción de NH₃ (3,6 L/h).

P_T : Presión total (1 atm =101,3 kPa).

R : Constante de los gases (0,082 L.atm/mol.K).

T : Temperatura (298,15 K).

5) Determinación de la densidad de sitios ácidos.

A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al fragmento $m/z = 16$ en función del tiempo durante la experiencia de TPD de NH_3 , se construyeron perfiles de TPD de NH_3 .

La velocidad de desorción (r) se calculó a partir de la Ecuación III.23:

$$r_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol/h.g}) = \frac{S \cdot f_{\text{NH}_3} \cdot 10^6}{m_{\text{cat}}} \quad \text{Ecuacion III.23}$$

donde:

r_{NH_3} : Velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol/h.g}$).

S : Intensidad de la señal del fragmento de relación $m/z = 16$ (A).

f_{NH_3} : Factor de calibración ($\mu\text{mol NH}_3/\text{A.h}$).

m_{cat} : Masa del catalizador (g).

10^6 : Factor de conversión entre μmol y mol .

Por medio de la integración del perfil de TPD de NH_3 se obtuvo el área bajo la curva. La integración de la curva de velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo corresponde a la densidad másica de sitios ácidos totales. También puede obtenerse la densidad superficial de sitios ácidos totales dividiendo la cantidad anterior por el área específica de la muestra.

III.3.8 Desorción a temperatura programada de reactivos.

Con el fin de estudiar la interacción de la γ -valerolactona (GVL) y el pentanol (PeOH) con la superficie del catalizador se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada. Los mismos consistieron en poner en contacto la GVL o el PeOH con la superficie de la muestra sólida a temperatura ambiente hasta producir la saturación de la superficie, seguido de la etapa de desorción, durante la cual se registró la evolución de las especies desorbidas con la temperatura. El reactivo se alimentó al reactor conteniendo la muestra sólida con la ayuda de un saturador que consiste en un reservorio del reactivo a través del cual se hace burbujear un gas inerte (He) que actúa como carrier. La mezcla de gas inerte y vapor de reactivo se hace circular por el lecho del catalizador y con ello se consigue el contacto entre el reactivo y la superficie activa. Las especies que se desorben desde la superficie catalítica a medida que se aumenta progresivamente la

temperatura da información acerca de la naturaleza de la interacción reactivo-catalizador.

III.3.8.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

Los ensayos de TPD de reactivos constan de tres etapas diferentes: la activación de los catalizadores, la adsorción del reactivo a temperatura ambiente y la desorción a temperatura programada del mismo. En la Figura III.8 se muestra en un esquema del equipo que fue utilizado para las experiencias. El procedimiento experimental constó de las siguientes etapas:

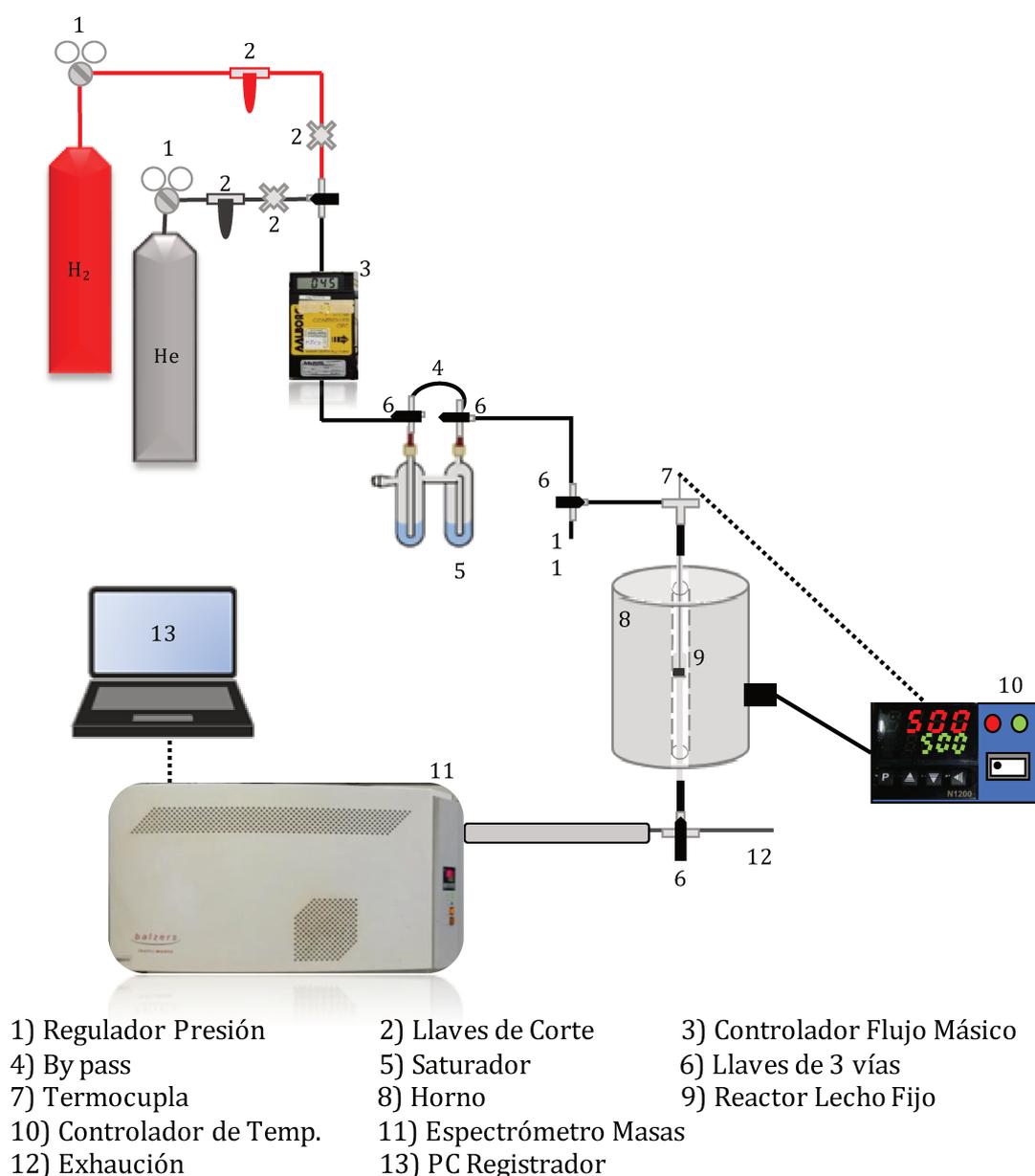


Figura III.8 Esquema del equipo de TPD de reactivos.

1) *Pretratamiento de la muestra a analizar.*

Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en corriente de He. Para esto se procedió a calentar la muestra (100-150 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente.

2) *Adsorción de reactivo y barrido.*

Luego del pretratamiento térmico, se hizo burbujear el He en el saturador, previamente cargado con el reactivo. El saturador se encontraba también a temperatura ambiente. Se registró la evolución de las señales de los fragmentos más importantes del reactivo en el espectrómetro de masas. Se mantuvo el pasaje de gas He saturado con reactivo hasta obtener una señal estable para el reactivo. Una vez alcanzada esta señal estable, se realizó el barrido del sistema con He hasta que se observó la desaparición de las señales de los fragmentos correspondientes al reactivo.

3) *Desorción de reactivo a temperatura programada.*

Luego del barrido en He, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta 800 °C, empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en flujo de He (60 mL/min). Se registró la evolución de los diferentes fragmentos y la temperatura a lo largo del programa de calentamiento. Finalizado el TPD, se cortó la calefacción del horno y se dejó enfriar el sistema con He hasta temperatura ambiente.

III.3.9 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) de piridina adsorbida.

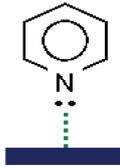
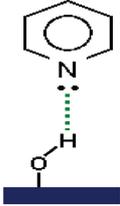
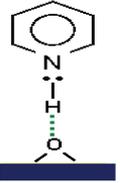
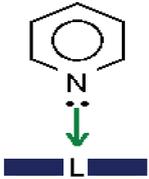
La técnica de espectroscopía IR de piridina previamente adsorbida se empleó para determinar la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador ya que esta técnica permite discriminar entre sitios de naturaleza Brønsted y Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través de su átomo de nitrógeno interaccionando con los sitios ácidos del catalizador. Se eligió piridina ($pK_b = 9$) en lugar de amoníaco ($pK_b = 5$) debido a que el menor carácter básico de este último producirá la adsorción sólo en sitios ácidos de determinada fuerza.

En el espectro IR de piridina, la zona entre 3000 y 4000 cm^{-1} brinda información sobre el estiramiento de los grupos OH presentes en el sólido que retienen las moléculas

de piridina en función de su fuerza, mientras que la región entre 1400 y 1700 cm^{-1} permite discriminar entre el tipo de sitios ácido presente en el sólido (Lewis o Brønsted). Para la molécula de piridina (molécula no lineal) se debería esperar 27 modos de vibración, sin embargo, las vibraciones que son activas en el espectro IR y que son importantes para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son ν_{19b} y ν_{8a} que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno. En la Tabla III.3. se muestran las vibraciones entre la molécula de piridina y el sólido [25].

Como se mencionó, las bandas que aparecen en el espectro IR en la zona entre 1700 y 1400 cm^{-1} son las bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis

Tabla III.3 Vibraciones de la molécula de piridina con un sólido ácido.

ESPECIE	CONFIGURACIÓN	$\nu\text{ CCN/cm}^{-1}$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
PPy (piridina fisisorbida)		1585	1445-1435
HPy (interacción de la piridina con OH de acidez débil)		1600-1580	1447-1440
BPy (interacción de la piridina con sitios Brønsted)		1640-1630	1540-1500
LPy (interacción de la piridina con sitios Lewis)		1633-1600	1460-1445

(banda cercana a 1450 cm^{-1} atribuida a la piridina enlazada a sitios Lewis) y sitios Brønsted (banda en 1540 cm^{-1} debida al ion piridinio). La banda a 1440 cm^{-1} corresponde a la piridina fisisorbida en espectros evacuados a baja temperatura, la cual desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III.3.9.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

Previo a la adsorción de piridina, se preparó una pastilla de cada catalizador (0,01-0,02 g) y fue transferida a una celda Pyrex equipada con una ventana de CaF_2 . Todas las muestras fueron tratadas en vacío (10^{-5} torr) y $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, excepto el catalizador de HPA/SiO_2 que fue tratado hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente la celda se enfrió hasta temperatura ambiente y se obtuvo el espectro IR de la matriz. Luego se inyectó en la celda aproximadamente 1-2 μL de piridina a temperatura ambiente y se evacuó a 10^{-5} torr durante 30 min. Por último, se obtuvieron los espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar a 150 , 300 y $450\text{ }^\circ\text{C}$ para la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores bifuncionales de metales nobles reducidos. La evacuación se realizó a solamente a temperatura ambiente y a $150\text{ }^\circ\text{C}$ para los sólidos zeolíticos y no zeolíticos. Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro IR con transformada de Fourier Prestige 21. Las contribuciones relativas de sitios ácidos de Lewis y Brønsted se obtuvieron mediante integración de las bandas de adsorción de piridina.

III.3.10 Oxidación a temperatura programada.

Uno de los catalizadores de Ni/SA usado en una reacción catalítica fue posteriormente caracterizado por oxidación a temperatura programada (TPO, por *temperature programmed oxidation*).

La técnica de oxidación a temperatura programada es una de las técnicas térmicas más ampliamente usadas en catálisis para la determinación del contenido y tipo de residuos carbonosos depositado en catalizadores usados en reacción.

En un experimento típico de TPO, una pequeña cantidad de catalizador contenido en un reactor se calienta en un horno empleando un programa de temperatura y en una corriente de oxígeno contenida en un gas inerte. El CO_2 formado se convierte en metano y se cuantifica en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID) [26]. Mediante la integración del perfil obtenido al graficar la velocidad de formación de CO_2 en función del tiempo y empleando un factor de calibración puede obtenerse el contenido de carbón depositado sobre el catalizador.

III.3.10.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

El equipo utilizado para realizar la oxidación a temperatura programada se muestra en la Figura III.9. Consta de suministros de gases de línea (N_2 , H_2 y Aire), y de mezcla $O_2(2\%)/N_2$ para la oxidación. Todas las líneas cuentan con un cartucho de tamiz molecular. A través del reactor de oxidación puede circular N_2 u $O_2(2\%)/N_2$, mediante un controlador de flujo másico. El metanador está constituido por un reactor de vidrio que contiene un lecho catalítico de Ni/Kieselguhr. Al mismo ingresa el efluente del reactor de oxidación mezclado con H_2 . La corriente de salida del metanador ingresa al GC-FID que se encuentra acoplado a una PC que registra la señal en función del tiempo. Ambos reactores, el de oxidación y el de metanación, poseen un sistema individual de control y programación de temperatura.

Previo al comienzo de cada experimento de TPO, el catalizador del metanador fue activado, llevándolo lentamente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ en una corriente de H_2 puro, manteniéndose

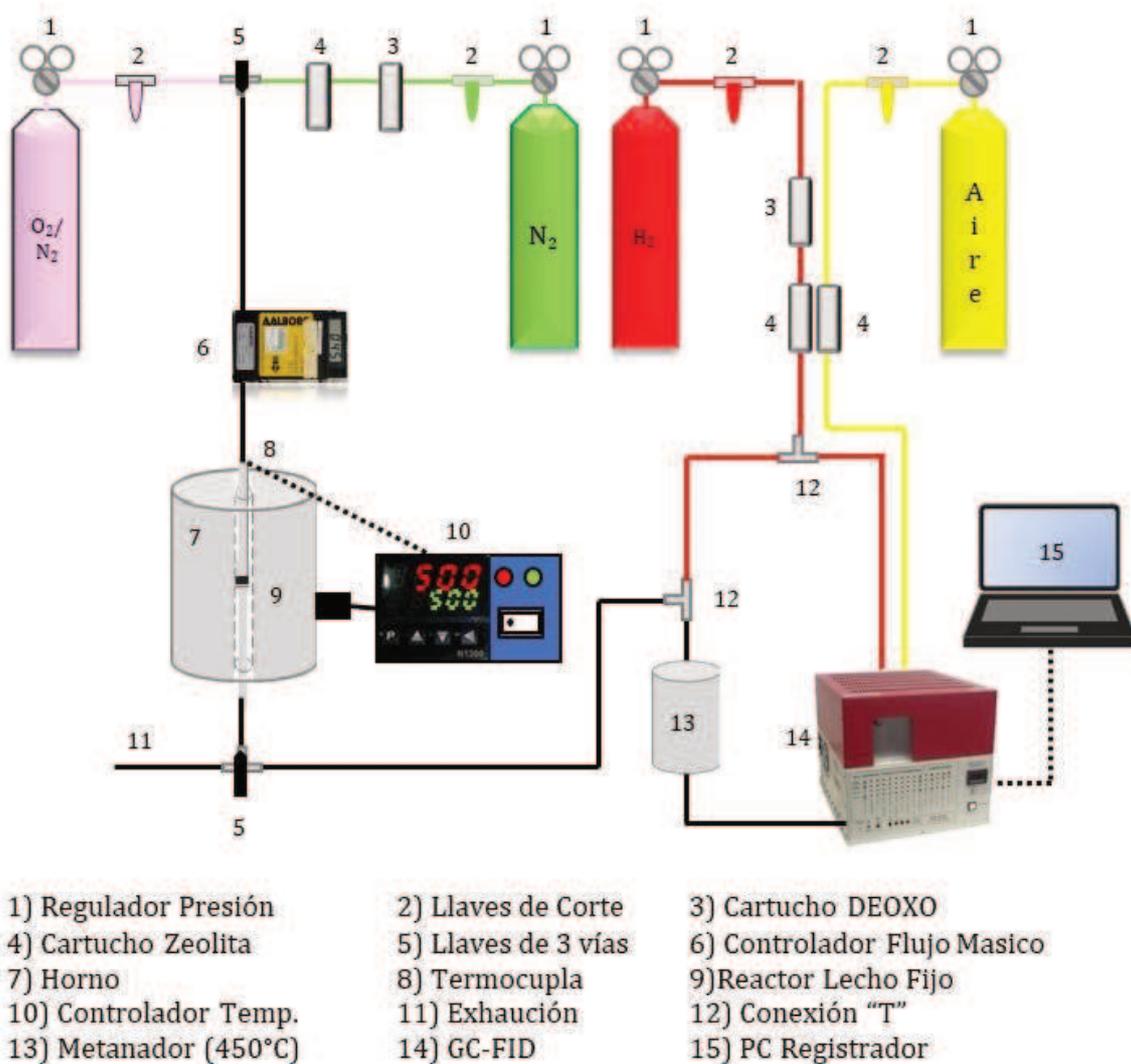


Figura III.9 Esquema del equipo de TPO.

a esta temperatura por el resto del experimento. Luego se cargaron en el reactor aproximadamente, 15 mg de una muestra de catalizador utilizado en reacción, se colocó el reactor en el equipo y se efectuó un pretratamiento en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 90 °C durante 30 minutos con el objetivo de eliminar reactivos y productos débilmente adsorbidos. Posteriormente, el catalizador pretratado fue calentado en una corriente de O₂ (2%)/N₂ desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El CO₂ generado por el tratamiento oxidativo de los depósitos de carbono presentes en el catalizador se convirtió a metano empleando para ello un reactor metanador y usando un catalizador de Ni/kieselghur. La evolución de metano fue cuantificada empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama, FID (cromatógrafo de gases SRI 8610C). Las condiciones experimentales de operación del equipo se muestran en la Tabla III.4.

Tabla III.4 Condiciones experimentales de las experiencias de TPO.

PARÁMETRO	VALOR
Caudal de la mezcla O ₂ (2%)/N ₂ (cm ³ .min ⁻¹)	60
Caudal de H ₂ del metanador (cm ³ .min ⁻¹)	60
Temperatura del metanador (°C)	400
Temperatura inicial del reactor (°C)	Ambiente
Velocidad de calentamiento (°C min ⁻¹)	10
Temperatura final del reactor (°C)	800

Por otra parte, el porcentaje de carbono por gramo de catalizador se determinó a partir del área de los perfiles de oxidación. Previo a realizar las cuantificaciones del carbón depositado sobre los catalizadores empleados en reacción, se debió calibrar el equipo de oxidación a temperatura programada, obteniéndose un factor de calibración *f* que permite transformar la señal de salida del FID en μmol de C por unidad de tiempo.

III.3.11 Ensayos calorimétricos de adsorción.

La calorimetría es una técnica basada en la evaluación de cambios en la energía interna de un sistema cuya evolución comprende el desarrollo del fenómeno en estudio, en este caso la adsorción superficial. Consiste básicamente en la realización de un balance de energía, donde las variaciones de energía interna del sistema se asocian con mediciones

de los cambios de temperatura, ya sea en el propio sistema o en una masa de fluido que intercambia energía con el sistema. La estimación de la propiedad asociada a la evolución queda así explícita en el balance de energía. El recipiente donde todo el experimento tiene lugar (que es el volumen de control al que se aplica el balance) se denomina calorímetro, y su diseño varía según su aplicación a la determinación de una propiedad particular.

La adsorción sobre la superficie del catalizador es un proceso exotérmico y se produce por lo tanto de manera espontánea si el sólido no se encuentra saturado, siendo los valores de entalpía de adsorción negativos. En principio, si el valor absoluto de la entalpía de adsorción es pequeño la interacción del solvente con el catalizador no es muy intensa y en condiciones de reacción, el reactivo podría desplazar moléculas del solvente débilmente adsorbidas para reaccionar sobre los sitios ácidos. Si, por lo contrario, el valor de la entalpía de adsorción es elevado las moléculas del solvente se mantienen firmemente unidas a los sitios ácidos activos obstaculizando el acceso del reactivo a los mismos.

III.3.11.1 Procedimientos y condiciones experimentales.

En el caso del diseño experimental aplicado a la determinación de los calores de adsorción, las condiciones del experimento se seleccionaron de manera de asegurar la mayor sensibilidad a los cambios de temperatura asociados al intercambio de calor. Esto implicó usar la mayor relación catalizador/solvente posible, pero garantizando la impregnación completa del sólido y una agitación adecuada de la mezcla. El fluido calorimétrico, n-dodecano, se escogió por tener un elevado punto de ebullición, ser estable en las condiciones del ensayo y fundamentalmente por poseer un valor de capacidad calorífica (C_p) elevado. Esta última característica posibilita mejorar las lecturas de temperatura durante los termogramas reduciendo el error relativo, dado que un mismo calor de adsorción producirá un mayor aumento térmico en un fluido con menor capacidad de calorífica. El volumen del n-dodecano fue el mínimo que garantice que el matraz donde tiene lugar la mezcla catalizador-solvente quede completamente rodeado por el fluido calorimétrico. Las experiencias calorimétricas se llevaron a cabo utilizando 1 g de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 20 mL de solvente los cuales se colocaron en un matraz de vidrio de 50 mL acondicionado dentro de un termo de 500 mL de capacidad que cumplió la función de calorímetro. Se empleó un volumen de 40 mL de n-dodecano como fluido calorimétrico, el cual se ubicó dentro del termo entre las paredes del mismo y el exterior del matraz. La mezcla solvente-catalizador se agitó mecánicamente a través de un agitador mecánico de turbina mientras que la agitación del fluido calorimétrico se realizó

mediante un agitador magnético IKA C-MAG HS 7. Las medidas de temperatura fueron realizadas con un termómetro digital ERTCO-EUTECHNICS modelo 4400 con resolución de 0,01 °C.

La calorimetría requiere una medida de calibración que da cuenta de la energía dispersada en las diferentes piezas que conforman el calorímetro. Tal constante suele denominarse Equivalente en fluido calorimétrico (E) y consiste en una masa en gramos de fluido calorimétrico definido según:

$$E (g) = \frac{\sum m_i \cdot Cp_i}{Cp_{FC}^l} \quad (\text{Ecuación III. 24})$$

donde:

m_i : Masa de material i .

Cp_i : Capacidad calorífica del material i .

Cp_{FC}^l : Capacidad calorífica del fluido calorimétrico.

El valor de E se determinó el mismo día que se efectuaron las experiencias (considerando así las condiciones ambientales) y utilizando como estándar el calor de mezcla de agua (desmineralizada) y etanol absoluto, dado que para dicho sistema binario se conoce perfectamente el valor del calor de mezcla a una dada composición.

Las correcciones de temperatura, para compensar la falta de adiabaticidad del calorímetro y el trabajo por agitación, fueron realizadas por el método gráfico desarrollado por Dickinson [27]. En la Figura III.10 se esquematiza el dispositivo confeccionado en el laboratorio para la determinación de la entalpía de adsorción.

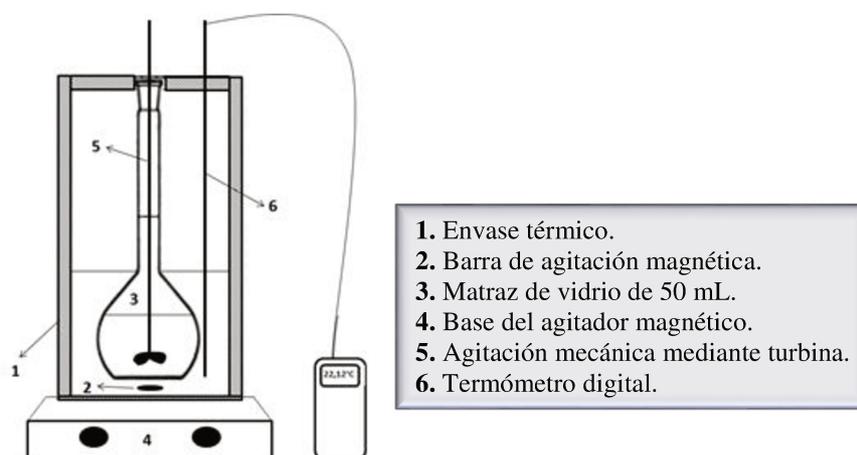


Figura III.10 Dispositivo utilizado en los experimentos calorimétricos.

Con los valores de tiempo y temperatura obtenidos se construyeron los termogramas correspondientes, a los cuales se le aplicó el método de Dickinson (Figura III.11) para corregir las temperaturas. Luego se realizaron los cálculos de la entalpía de adsorción (Kcal/mol de solvente).

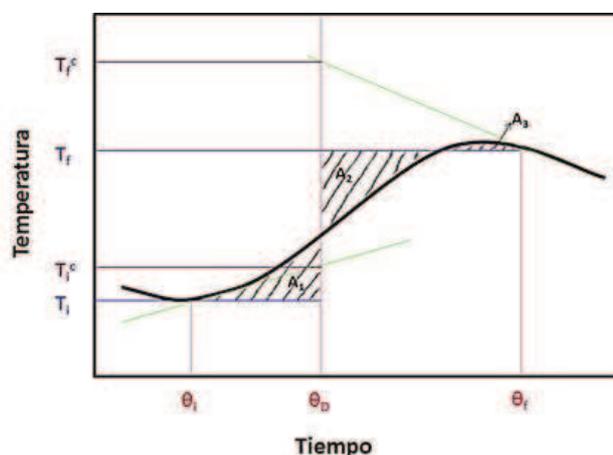


Figura III.11 Representación del método de Dickinson en un termograma.

Para aplicar el método de Dickinson sobre el termograma, se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Identificación del tiempo inicial (θ_i) en donde se produjo el inicio del intercambio de calor de adsorción hacia el fluido calorimétrico producto de la liberación del calor de adsorción.
- 2) Identificación del tiempo final (θ_f) donde finalizó la evolución de temperatura debido al intercambio de calor. Este se localiza en el comienzo de la zona de variación lineal de la temperatura.
- 3) Localización del “tiempo de Dickinson” (θ_D) entre θ_i y θ_f , de manera que corte la gráfica dividiendo áreas iguales sobre la curva y bajo la curva ($A_1 + A_3 = A_2$). El cálculo de θ_D se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\theta_D = \frac{A + T_i\theta_i - T_f\theta_f}{(T_i - T_f)} \quad (\text{Ecuación III. 25})$$

- 4) Trazo de horizontales en θ_i y θ_f .
- 5) Trazo de las rectas tangentes a la curva en los puntos θ_i y θ_f .
- 6) Búsqueda de la intersección de las tangentes con el θ_D .

7) Finalmente, a partir de dicha intersección, obtención en ordenadas del valor de las temperaturas inicial y final corregidas (T_i^c y T_f^c).

La corrección de temperaturas se realizó tanto para las experiencias llevadas a cabo en cada solvente como para las determinaciones de sus respectivos equivalentes.

El cálculo del equivalente determinado empleando la mezcla agua-etanol se efectuó a partir de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{n_{EtOH} \cdot [q_{EtOH}^s - Cp_{EtOH}^l \cdot (T_f^c - T_{EtOH}^\circ)] - n_{H_2O} \cdot Cp_{H_2O}^l \cdot (T_f^c - T_i^c) - n_{FC} \cdot Cp_{FC}^l \cdot (T_f^c - T_i^c)}{Cp_{FC}^l \cdot (T_f^c - T_i^c)} \quad (\text{Ecuación III.26})$$

donde:

n_{FC} : Moles de fluido calorimétrico (n-dodecano).

E : Equivalente del calorímetro (expresado en moles de n-dodecano).

Cp_{FC}^l : Calor específico del fluido calorimétrico ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

n_{H_2O} : Moles de agua.

$Cp_{H_2O}^l$: Calor específico del agua ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

n_{EtOH} : Moles de etanol.

Cp_{EtOH}^l : Calor específico del etanol ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T_i^c : Temperatura inicial corregida (K).

T_{EtOH}° : Temperatura inicial del etanol (K).

T_f^c : Temperatura final corregida (K).

q_{EtOH}^s : calor sensible del etanol a la temperatura final corregida ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

A partir de los saltos de temperatura obtenidos en cada experiencia y una vez corregidas las temperaturas inicial y final y calculado el valor del equivalente del calorímetro, se calculó el calor de adsorción para cada caso a través del planteo del balance de energía del sistema usando además datos bibliográficos de los calores específicos (C_p) del fluido calorimétrico, de los solventes empleados y del catalizador.

Por lo que la entalpía o calor de adsorción queda expresada como:

$$\Delta H_{Ads} = -[(n_{FC} + E) \cdot Cp_{FC}^l \cdot (T_f^c - T_i^c) + n_{Ste} \cdot Cp_{Ste}^l \cdot (T_f^c - T_i^c) + n_{cat} \cdot Cp_{cat}^s \cdot (T_f^c - T_{cat}^0)]$$

(Ecuación III.27)

donde:

n_{FC} : Moles de fluido calorimétrico (n-dodecano).

E : Equivalente del calorímetro (expresado en moles de n-dodecano).

Cp_{FC}^l : Calor específico del fluido calorimétrico (cal. mol⁻¹.K⁻¹).

n_{Ste} : Moles de solvente.

Cp_{Ste}^l : Calor específico del solvente (cal. mol⁻¹.K⁻¹).

n_{cat} : Moles de SiO₂-Al₂O₃.

Cp_{cat}^s : Calor específico de SiO₂-Al₂O₃ (cal. mol⁻¹.K⁻¹).

T_i^c : Temperatura inicial corregida (K).

T_{cat}^0 : Temperatura inicial de SiO₂-Al₂O₃ (K).

T_f^c : Temperatura final corregida (K).

ΔH_{Ads} : Entalpía de adsorción (cal).

Los valores de C_p de los solventes utilizados, del fluido calorimétrico (n-dodecano) y del catalizador se obtuvieron de la base de datos NIST [28].

Para el agua y SiO₂-Al₂O₃, las respectivas capacidades caloríficas promedio se calcularon de acuerdo a correlaciones empíricas dadas en función de la temperatura.

Las entalpías de adsorción se expresaron por mol de solvente adsorbido. La relación total de moles de solvente adsorbidos se adoptó en base a una relación estequiométrica 1:1 con el número total de sitios ácidos por gramo de catalizador (n_A), que fue determinado para la SiO₂-Al₂O₃ a partir del perfil de desorción de NH₃.

Las entalpías de adsorción expresadas por mol de solvente adsorbido se utilizaron para la comparación de los resultados obtenidos en los experimentos calorimétricos. Los resultados previamente obtenidos de ΔH_{Ads} se transformaron de acuerdo a:

$$\Delta h = \frac{\Delta H_{Ads}}{m_{cat} \cdot n_A} \quad (Ecuación III.28)$$

donde:

Δh : Entalpía de adsorción por mol de solvente (cal.mol⁻¹).

ΔH_{Ads} : Entalpía extensiva de adsorción (cal).

m_{cat} : Masa de SiO₂-Al₂O₃ (g).

n_A : Densidad de sitios ácidos (mol.g⁻¹).

III.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

III.4.1 Equipo de reacción.

Los ensayos de actividad catalítica de la conversión de la γ -valerolactona se llevaron a cabo en un reactor tanque discontinuo de acero inoxidable comercial, marca Parr Modelo 4565, como se observa en la Figura III.12. El mismo consta de un recipiente de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, la tapa del recipiente provista de diferentes conexiones, un manómetro que permite trabajar en un rango de 0 a 200 bar, una manta calefactora y un motor de agitación conectados a un controlador *Parr 4848*. Dicho controlador permite controlar la temperatura en el interior del reactor por medio de una termocupla, además controla la velocidad de agitación del reactor (0 - 1375 rpm) y transmite la potencia al dispositivo de agitación compuesto por un motor eléctrico y un agitador magnético (Parr N°: A1120HC6). Además, por razones de seguridad, el reactor se encuentra dentro de una vitrina de protección de vidrio reforzado con un laminado compuesto por capas de film de un poliéster (PMMA: polimetilmetacrilato) resistente a altos impactos.

El reactor dispone de un sistema de entrada de gases acoplado y un sistema de toma de muestra. Este último consiste en un loop para contener y enfriar 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.

El procedimiento de carga y operación del reactor para llevar a cabo la reacción de conversión de la γ -valerolactona se realizó una vez finalizado el proceso de preparación del catalizador. Previo al ensayo catalítico correspondiente, el catalizador calcinado o activado según el caso, se introdujo en el reactor previamente cargado con el solvente (pentanol). Seguidamente, se cerró el reactor, se colocó el mismo en el horno calefactor, y se lo acopló al sistema de muestreo y suministro de gases. Se encendió el sistema de agitación y se purgó el interior del reactor con una corriente de N₂ durante 5 minutos,

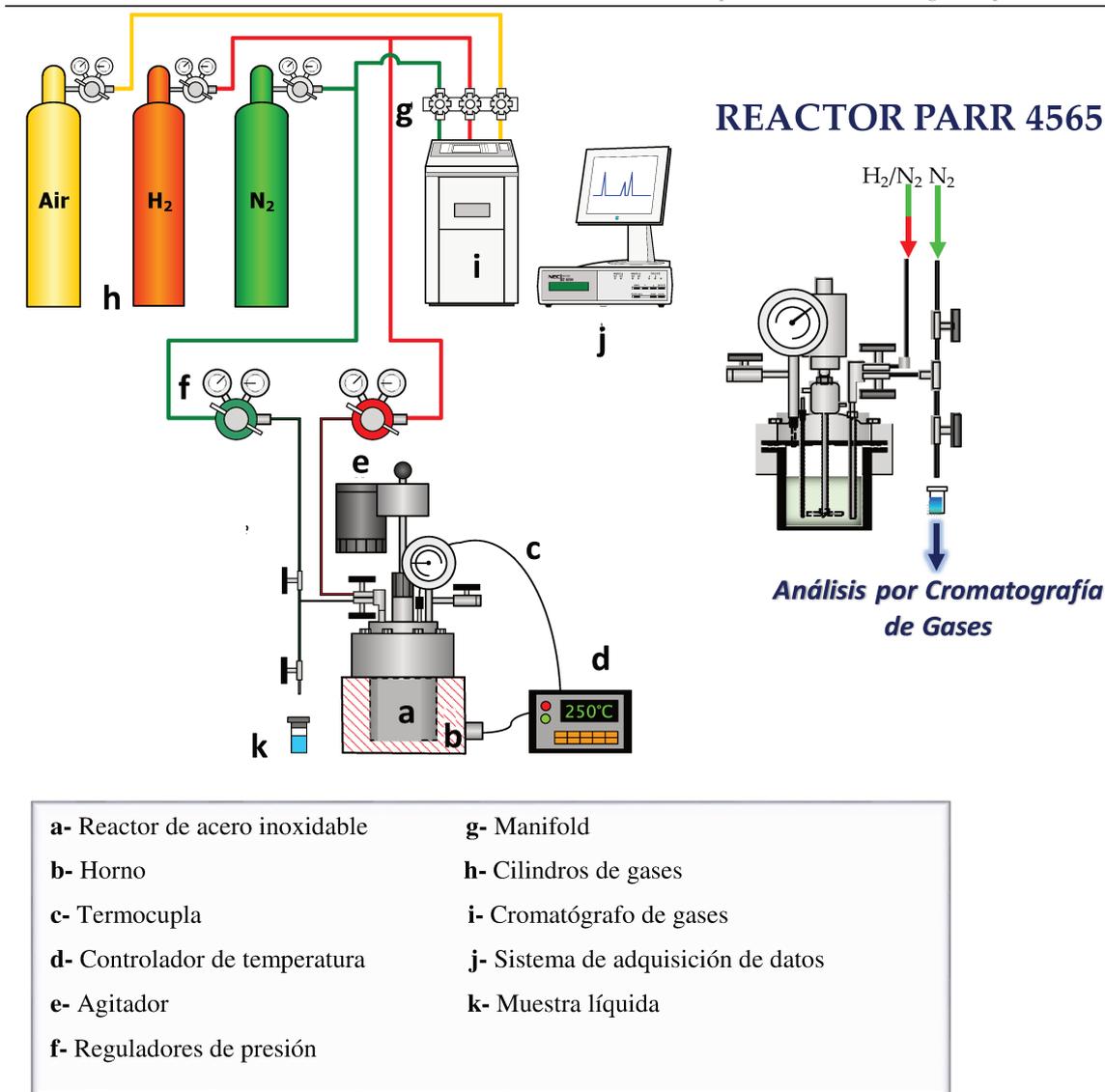


Figura III.12 Reactor discontinuo de alta presión.

aproximadamente. En caso de realizarse un experimento con $H_2(g)$ como reactivo, se barrió con H_2 gaseoso el interior del reactor durante 5 minutos de manera de eliminar el N_2 remanente. Se dejó una leve sobrepresión de H_2 en el interior del reactor antes de comenzar el calentamiento hasta la temperatura de inyección ($80\text{ }^\circ\text{C}$). A través de un septum en la entrada del reactor, se inyectó el estándar interno y el volumen de reactivo necesario. Luego se inyectó de la misma forma 10 mL del solvente utilizado en la reacción con el objetivo de limpiar tanto la jeringa de inyección como el conducto de entrada al reactor. A continuación, se aplicó el programa de temperatura deseado para alcanzar la temperatura de reacción a una velocidad de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, una vez alcanzada la temperatura de reacción se aumentó rápidamente la presión en el interior del reactor a 10 bar con H_2 o 10 bar con N_2 según el caso. El tiempo de reacción comenzó a contabilizarse a partir

del ajuste final de la presión. A partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras a intervalos regulares de tiempo para monitorear el avance de la reacción. Las muestras líquidas extraídas, se filtraron con una jeringa de vidrio de 5 mL utilizando un filtro para jeringas de acero inoxidable (Supelco), de manera de separar los restos de catalizador presentes en la misma. La muestra filtrada es así almacenada en otro vial limpio para su posterior análisis cromatográfico.

III.4.2 Estudio de reuso del catalizador.

Un caso particular de operación en el reactor Parr son las pruebas en las que se estudia el posible reuso del catalizador, realizando ciclos de reacción alternados con separación y reactivación. Las mismas son efectuadas con el fin de estudiar la estabilidad y la reusabilidad de las muestras catalíticas y las causas de desactivación de los catalizadores.

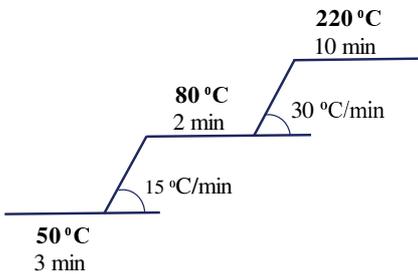
En el caso de los experimentos de reutilización, entre ciclos de reacción se recuperó el catalizador sólido del medio de reacción por filtración, luego se secó en estufa a 100 °C durante la noche y se efectuaron los tratamientos térmicos de calcinación en flujo de aire y reducción en flujo de H₂ a la temperatura adecuada a la muestra.

III.4.3 Análisis cromatográfico.

Para llevar a cabo el análisis cromatográfico de las muestras de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6850 GC, equipado con un detector de ionización por llama (FID), control electrónico de caudales de gas y una columna cromatográfica capilar HP-1 (Hewlett Packard; longitud: 50 m, diámetro interno: 0,32 mm, espesor de película: 1,05 mm). La columna cromatográfica empleada consiste en una fase estacionaria 100% de dimetilpolisiloxano, que mostró alta resolución hacia los productos y reactivos de reacción. La señal originada en el detector fue registrada con una computadora personal provista de una placa de adquisición de datos digital, operada con el programa RIAC, desarrollado en el Laboratorio de Electrónica de la Facultad de Ingeniería Química (UNL). Modificando sucesivamente condiciones operativas tales como la velocidad de calentamiento y el caudal de flujo de la columna cromatográfica se lograron separar eficientemente todos los productos y reactivos.

Las condiciones utilizadas en el cromatógrafo son las que se detallan en la Tabla III.5:

Tabla III.5 Condiciones cromatográficas

INYECTOR (SPLIT)	HORNO	DETECTOR (FID)
- Modo: Split. - Temperatura: 300 °C. - Relación de split: 120. - Flujo: 193,2 mL.min ⁻¹ . - Gas: N ₂ .	- Modo: Rampa de Temp.  - Tiempo total: 22 min. - Flujo gas portador: 1,61 mL.min ⁻¹ .	- Temperatura: 300 °C. - Flujo H ₂ : 40 mL.min ⁻¹ . - Flujo aire: 450 mL.min ⁻¹ . - Gas auxiliar: N ₂ . - Flujo gas auxiliar: 50 mL.min ⁻¹ .

III.4.3.1 Análisis cualitativo.

La identificación de los componentes presentes en la muestra de reacción se llevó a cabo inyectando patrones cromatográficos. A partir del análisis se identificó cada especie y se determinó el tiempo de retención.

En los casos que no fue posible adquirir una muestra patrón de la sustancia en forma comercial, la identificación de los componentes de las muestras 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, diámetro interno: 0,25 mm y espesor del film: 0,25 µm). El gas portador utilizado fue He (flujo por columna: 1,5 mL.min⁻¹). La rampa de temperatura fue similar a la utilizada en el GC Agilent 6850.

Por último, la identificación se hizo mediante comparación de los espectros de masa obtenidos con datos espectroscópicos disponibles en la biblioteca NIST [28].

III.4.3.2. Análisis cuantitativo.

La cuantificación de la composición de la mezcla de reacción se realizó utilizando el método del estándar interno. El compuesto elegido como estándar fue n-hexadecano; perfectamente soluble en la mezcla de reacción. Además, es inerte en el medio de reacción, dado que no presenta insaturaciones potencialmente hidrogenables ni otros grupos funcionales orgánicos que sean reactivos a reacciones como hidrogenólisis o deshidratación, en las condiciones utilizadas.

III.4.3.2.1 Método del estándar interno.

El método del estándar interno requiere la determinación de los factores de respuesta del detector relativos al estándar interno para cada una de las sustancias de interés. Estos factores de respuesta se determinaron mediante la preparación de soluciones de concentraciones conocidas de los compuestos a analizar y el estándar, preparadas mediante pesada con balanza analítica de los patrones puros. Inyectando dichas soluciones en el cromatógrafo gaseoso y cuantificando las áreas de los picos, se pueden determinar los factores de respuesta relativos al estándar mediante la siguiente ecuación:

$$f_i = \frac{n_p \cdot A_i}{n_i \cdot A_p} \quad (\text{Ecuación III. 29})$$

donde:

f_i : Factor de respuesta relativo del compuesto i.

n_i : Moles del compuesto i en la solución de calibrado.

n_p : Moles del estándar interno en la solución de calibrado.

A_p : Área del pico del patrón en el cromatograma de la solución de calibrado.

A_i : Área del pico del compuesto i en el cromatograma de la solución de calibrado.

A partir de los datos obtenidos del análisis cromatográfico (f_i , factor de respuesta relativo del compuesto i relativo al estándar interno previamente determinado), se calcula el número de moles del componente i en la mezcla de reacción a un dado tiempo con la siguiente ecuación:

$$n_i = \frac{f_i \cdot A_i \cdot n_p}{A_p} \quad (\text{Ecuación III. 30})$$

III.4.4 Parámetros de actividad catalítica.

Los parámetros que se emplearon para comparar los resultados de actividad catalítica fueron: conversión (X), rendimiento (η), selectividad (S), velocidad inicial intrínseca (TOF, por *turn over frequency*) balance de carbono (B.C.) y la productividad (P).

La conversión del reactivo se define como la fracción del reactivo (en moles) que se convirtió en producto al cabo de un tiempo:

$$X_A(\%) = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} \cdot 100 = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación III. 31})$$

donde:

X_A : Conversión de A.

n_A^0 : Número de moles iniciales del reactivo A.

n_A : Número de moles de A en ese tiempo que permanecen sin reaccionar.

C_A^0 : Concentración molar inicial del reactivo A.

C_A : Concentración molar de A en un tiempo particular.

El rendimiento en el compuesto i (η_i) al tiempo t se define como la fracción de los moles totales del reactivo A que se convirtieron en el producto i al cabo del tiempo t :

$$\eta_i(\%) = \frac{n_i}{n_A^0} \cdot 100 = \frac{C_i}{C_A^0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación III. 32})$$

donde:

n_i : Moles del producto i al tiempo t .

C_i : Concentración del producto i al tiempo t .

La selectividad al compuesto i (S_i) al tiempo t se define como la fracción de los moles del reactivo A convertidos que se transformaron en el producto i :

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{n_A^0 - n_A} \cdot 100 = \frac{C_i}{C_A^0 - C_A} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación III. 33})$$

La velocidad inicial intrínseca (TOF) se define como:

$$TOF(h^{-1}) = \frac{r_{GVL}^\circ}{n_A \cdot S_g} \cdot 1000 \quad (\text{Ecuación III. 34})$$

donde:

r_{GVL}° : Velocidad inicial de conversión de GVL ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

n_A : Densidad de sitios ácidos superficiales ($\mu\text{moles} \cdot \text{m}^{-2}$).

S_g : Superficie específica ($m^2 \cdot g^{-1}$).

1000: Factor de conversión de mmol a μ moles.

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 alimentado provenientes de la molécula del reactivo:

$$BC(\%) = \frac{C_A - \sum C_j}{C_A^0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación III. 35})$$

donde:

$\sum C_j$: Concentración total de producto.

Por otro lado, el balance de carbono faltante (BCF) se define como:

$$BCF(\%) = 100 - BC \quad (\text{Ecuación III. 36})$$

Por último, la productividad del compuesto i (P_i) se define como:

$$P_i(\text{mmol} \cdot g_{Metal}^{-1} \cdot h^{-1}) = \frac{n_i}{m_{cat} \cdot Carga_{Metal} \cdot t} \cdot 1000 \quad (\text{Ecuación III. 37})$$

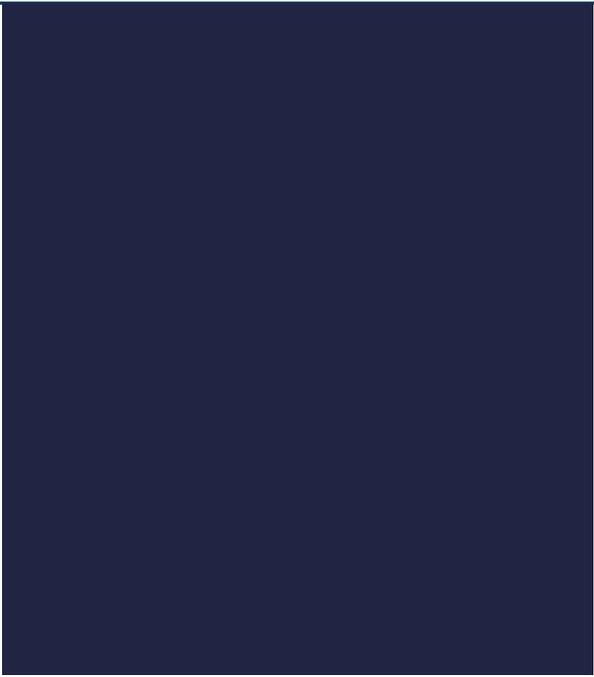
donde:

1000: Factor de conversión de mol a mmol.

III.5 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] R.L. Augustine; Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist ISBN 9781003067122 (1995) Marcel Dekker. New York, USA.
- [2] A. Curi, W.J.V. Granda, H.M. Lima, W.T. Sousa; SciELO 7 (2006) 111-118.
- [3] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet; Concepts of Modern Catalysis and Kinetics ISBN-13 9783527316724 (2003) WILEY-VCH. Weinheim, Alemania.
- [4] J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu; Chem. Rev. 95 (1995) 477-510.
- [5] B.J. Haber, J.H. Block, B. Delmon; Pure & Appl. Chem. 67 (1995) 1257-1306.
- [6] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman; Principios de Análisis Instrumental ISBN-13: 978-0495012016 (2001) McGrawHill. España.
- [7] M. Faraldos, C. Goberna; Difracción de rayos X. En Técnicas de análisis y caracterización. ISBN: 9788400093877 (2011) CSIC. Madrid, España.
- [8] W.F. Smith, J. Hashemi; Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales ISBN 970-10-5638-8 (2006) McGraw-Hill. México.
- [9] Database of Zeolite Structures (2017), <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [10] L.V. Azároff; Elements of X-Ray Crystallography ISBN-13 978-0070026674 (1968) McGraw-Hill. New York, USA.
- [11] B.C. Lippens, J.H. de Boer; J. Catal. 4 (1965) 319-323.
- [12] J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth; Micro/Mesoporous Composites. En Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 168 ISBN: 978-0-444-53063-9 (2007) Elsevier. Reino Unido.
- [13] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; Catal. Today 41 (1998) 207-219.
- [14] A. Jones, B. McNicol; Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization ISBN 13: 9780824775834 (1986) Marcel Dekker. New York, USA.
- [15] T.R. Hughes, R.J. Houston, R.P. Sieg; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1 (1962) 96-102.
- [16] J.E. Benson, M. Boudart; J. Catal. 4 (1965) 704-710.
- [17] J.M. Sinfelt, J. Carter, D.C. Yates; J. Catal. 24 (1972) 283-296.
- [18] S. Gwo, C.-P. Chou, C.-L. Wu, Y.-J. Ye, S.-J. Tsai, W.-C. Lin, M.-T. Lin; Phys. Rev. Lett. 90 (2003) 185506-1 – 185506-4.
- [19] C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmenr, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Mühler, F. Schuth; J. Catal. 216 (2003) 110-119.
- [20] C. Neyertz, M. Volpe, C. Gigola; Appl. Catal. A: General, 277 (2004) 137-145.
- [21] H. Zhao, B.E. Koel; Surf. Sci. 572 (2004) 261-268.
- [22] R.D. Kelley, D. W. Goodman; Surf. Sci. 123 (1982) L743-L749.
- [23] P.L. Gai, E.D. Boyes; Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis ISBN 13: 978-1-420-3441-7 (2003) CRC Press. USA.

- [24] J.R. Anderson, K.C. Pratt; *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts* ISBN-13: 978-0120583201 (1985) Academic Press. New York, USA.
- [25] E.P. Parry; *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [26] S.C. Fung, C.A. Querini; *J. Catal.* 138 (1992) 240-254
- [27] F.D. Rossini; *Experimental Thermochemistry: Measurement of Heats of Reaction* ISBN 13: 9789110141278 (1956) Interscience Publishers Inc. New York, USA.
- [28] National Institute of Standards and Technology (NIST) (2017), <https://www.nist.gov/>



CAPÍTULO *IV*

ESTUDIOS

**PRELIMINARES DE
ACTIVIDAD CATALÍTICA**

CAPÍTULO IV

ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

IV.1 ANÁLISIS DE LA MEZCLA DE REACCIÓN.	IV-1
IV.1.1 Identificación de los componentes de la mezcla de reacción.	IV-1
IV.1.2 Determinación de los factores de respuesta cromatográficos.	IV-2
IV.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.	IV-3
IV.3 FUNDAMENTOS DE LA TRANSFERENCIA DE MASA.	IV-5
IV.3.1 Transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido.	IV-7
IV.3.2 Transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido.	IV-11
IV.3.3 Transferencia de materia interna y reacción química.	IV-13
IV.4 ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.	IV-16
IV.4.1 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa Líquido/Sólido...IV-17	
IV.4.2 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa intrapartícula.....IV-20	
IV.4.3 Influencia de la velocidad de agitación.....IV-22	
IV.4.4 Influencia del tamaño de partícula.IV-24	
IV.5 SELECCIÓN DE LAS VARIABLES OPERATIVAS.	IV-24
IV.6 BIBLIOGRAFÍA.	IV-26

CAPÍTULO IV: ESTUDIOS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

IV.1 ANÁLISIS DE LA MEZCLA DE REACCIÓN.

Inicialmente, se desarrolló el análisis cromatográfico de la mezcla de reacción para realizar la posterior cuantificación de los resultados. La correcta cuantificación dependerá de la eficiencia de la separación de los distintos compuestos presentes en reacción; la obtención de picos cromatográficos bien resueltos garantiza, en efecto, la confiabilidad de los resultados obtenidos.

IV.1.1 Identificación de los componentes de la mezcla de reacción.

Las muestras de reacción fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 6850 GC, equipado con un detector de ionización de llama (FID). Modificando sucesivamente condiciones operativas tales como la velocidad de calentamiento y el caudal de flujo de la columna cromatográfica se lograron separar eficientemente todos los productos y reactivos. En la Figura IV.1 se muestra un cromatograma típico obtenido. Se observan los picos correspondientes a las señales del solvente, reactivo, los productos de reacción y el estándar interno.

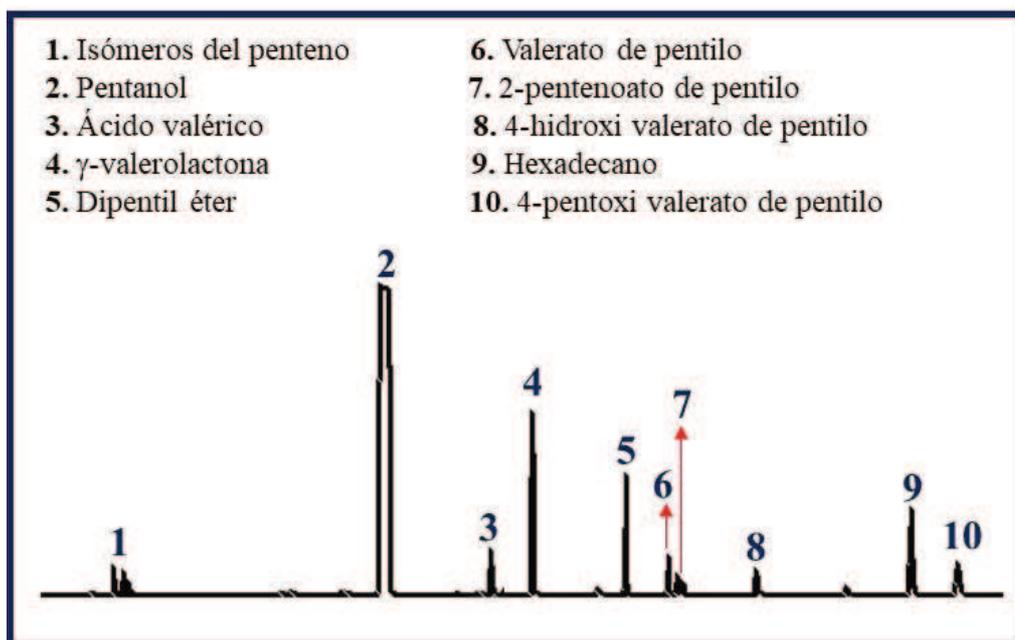


Figura IV.1 Cromatograma típico del reactivo, producto y estándar interno.

La identificación de los compuestos presentes en la muestra de reacción se llevó a cabo inyectando patrones cromatográficos. En los casos que no fue posible adquirir una muestra patrón de la sustancia en forma comercial, la identificación de los componentes de las muestras se realizó mediante comparación de los espectros de masa obtenidos con datos espectroscópicos disponibles en la biblioteca NIST [1], para ello se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo Scientific ISQQD). A partir del análisis se identificó cada especie y se determinó el tiempo de retención. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1 Tiempos de retención cromatográficos de los componentes de una mezcla de la reacción de conversión de la GVL.

Nº	COMPUESTOS QUÍMICOS	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
1	Isómeros del penteno	4,17
2	Pentanol (PeOH)	8,20
3	Ácido Valérico (AV)	9,84
4	γ -valerolactona (GVL)	10,44
5	Dipentil éter	11,89
6	Valerato de pentilo (VP)	12,62
7	2-pentenoato de pentilo (PP)	12,66
8	4-hidroxi valerato de pentilo (HVP)	13,88
9	Hexadecano	16,20
10	4-pentoxi valerato de pentilo (PVP)	16,96

IV.1.2 Determinación de los factores de respuesta cromatográficos.

En la Tabla IV.2 se listan los valores de los factores de respuestas obtenidos para los diferentes compuestos presentes en la mezcla de reacción. En los casos que no fue posible adquirir una muestra patrón de la sustancia en forma comercial, el valor de f se adoptó por similitud estructural con el de otra con factor de respuesta conocido, realizando la corrección correspondiente en función de la relación H/C.

Tabla IV.2 Factores de respuesta relativos al hexadecano de los reactivos y productos.

COMPUESTOS QUÍMICOS	FACTOR DE RESPUESTA (f)
Pentanol (PeOH)	0,309
Ácido valérico	0,265
γ -valerolactona (GVL)	0,229
Valerato de pentilo (VP)	0,560
2-pentenoato de pentilo (PP)	0,553
4-hidroxi valerato de pentilo (HVP)	0,612
4-pentoxi valerato de pentilo (PVP)	0,840

IV.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA.

La velocidad de las reacciones químicas se encuentra fuertemente influenciada por la temperatura, mientras que los fenómenos de transferencia de masa disminuyen significativamente la energía de activación aparente [2]. Los valores experimentales de energía de activación próximos a 10 Kcal/mol son obtenidos para reacciones catalíticas heterogéneas bajo control químico. Energías de activación del orden de 5 Kcal/mol implican posibles limitaciones de transferencia de masa [3,4,5].

Por lo tanto, utilizando el catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se realizaron experimentos de actividad catalítica en el rango de temperaturas de 200 a 250 °C manteniendo constantes la presión de H_2 , la concentración de reactivo, la masa de catalizador y la velocidad de agitación. Los resultados se muestran en la Figura IV.2 a partir de la cual se extrae la información resumida en la Tabla IV.3. Como era de esperarse, la actividad se incrementa al aumentar la temperatura, alcanzando luego de 7 h de reacción una conversión del 55,5%, a una temperatura de 250 °C. Mientras que a los 200 °C sólo se alcanzó una conversión

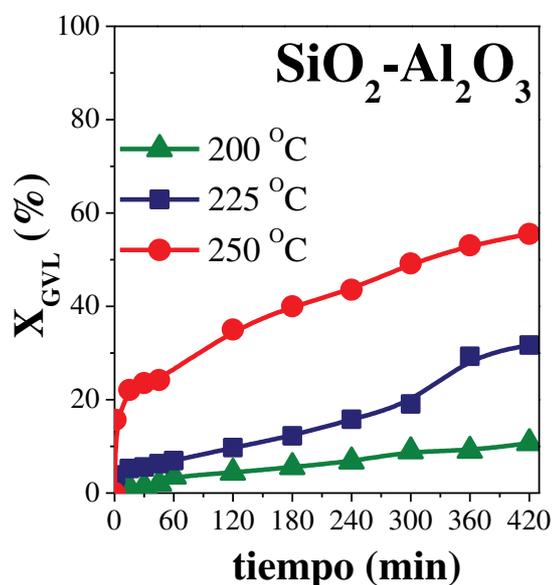


Figura IV.2 Perfiles temporales de la conversión de la GVL a diferentes temperaturas [$P_{\text{H}_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{\text{PeOH}} = 40$ mL, $C^{\circ}_{\text{GVL}} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

del 10,7%. Estos resultados demuestran que la temperatura tiene una influencia significativa en la conversión de la GVL, tal como se observa en la Figura IV.2.

Tabla IV.3 Conversión de la GVL sobre SA: Efecto de la temperatura [$P_{N_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C_{GVL}^0 = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

T (°C)	r_{GVL}^0 (mmol/hg _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)			B.C. ^a (%)
			PP	HVP	PVP	
200	1,92	10,7	4,9	0,0	4,9	99,1
225	5,19	31,7	7,8	3,4	9,4	88,9
250	38,2	55,5	16,5	1,4	11,3	73,6

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 7 h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

$$r_{GVL}^0 = k \cdot (C_{GVL}^0)^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación IV. 1}$$

y para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Ecuación IV. 2}$$

se llega a:

$$\ln(r_{GVL}^0) = \ln[A \cdot (C_{GVL}^0)^n \cdot (P_{H_2})^m] - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación IV. 3}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^0)$ en función de $1/T$ es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (E_a). En la Figura IV.3 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del inverso de la temperatura absoluta. Al realizar el ajuste lineal de los datos experimentales, se obtuvo un valor para la energía de activación aparente de 29,2 Kcal.mol⁻¹.

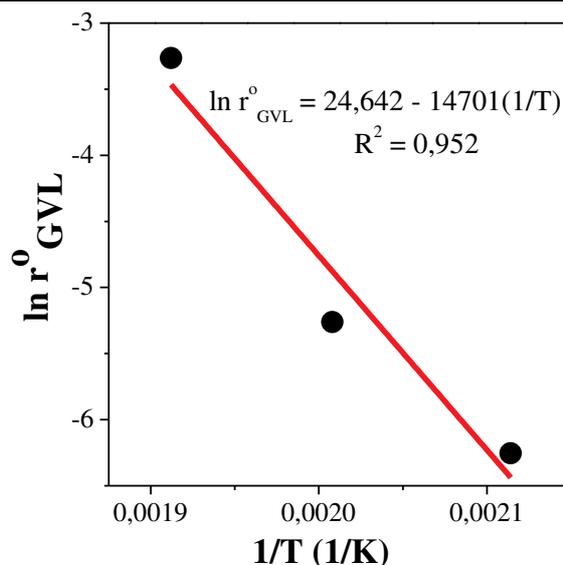


Figura IV.3 Influencia de la temperatura sobre la velocidad inicial de conversión de GVL sobre SA [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^0_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

IV.3 FUNDAMENTOS DE LA TRANSFERENCIA DE MASA.

En una reacción química catalizada por un sólido poroso, ocurren una serie de procesos físicos y químicos en serie, los cuales están relacionados con el transporte de los reactivos desde la fase en que se alimentan al reactor hasta la superficie del catalizador donde reaccionan para producir las sustancias deseadas.

Para que un reactivo gaseoso pueda ser convertido catalíticamente en productos en un sistema trifásico, en general debe ocurrir una secuencia dada. En primer lugar, es necesario que el mismo sea transferido desde la fase gaseosa a la fase líquida, luego a la interfase catalítica, que sea adsorbido sobre la superficie del catalizador y que reaccione para formar el producto adsorbido. El producto debe luego ser desorbido y transferido desde la interfase a la fase líquida. La Figura IV.4 muestra un esquema de las etapas de transporte. Las mismas pueden clasificarse de la siguiente manera, considerando un catalizador de estructura porosa:

- 1) Difusión del o los reactivos líquidos y/o gaseosos del seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula de catalizador (difusión externa). En el caso, del o los reactivos gaseosos hay que considerar que antes de que se lleve a cabo esta etapa se produce la difusión del o los reactivos gaseosos hacia la interfase gas-

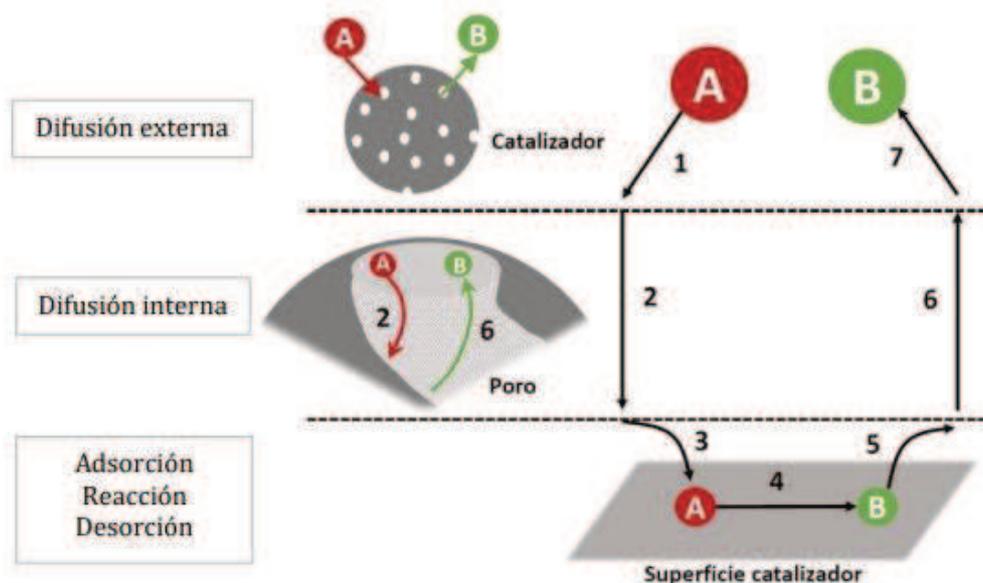


Figura IV.4 Etapas de una reacción catalítica heterogénea [6].

líquido.

- 2) Difusión de los reactivos en los poros del catalizador (difusión interna).
- 3) Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.
- 4) Reacción química en la superficie activa del catalizador.
- 5) Desorción de los productos.
- 6) Difusión de los productos al exterior de la partícula de catalizador.
- 7) Difusión de los productos desde la partícula a la corriente líquida.

Las etapas 1, 2, 6 y 7 son físicas, mientras que las restantes son químicas. La velocidad de la corriente de fluido, el tamaño de las partículas y las características difusionales del fluido afectan las etapas 1 y 7. Las etapas 2 y 6 son determinadas por el grado de porosidad del catalizador, las dimensiones de los poros, el tamaño de las partículas, las características difusionales del sistema y la velocidad a la que transcurre la reacción. Las etapas 3 y 5 dependen de las energías requeridas para la adsorción y la desorción de cada uno de los componentes del fluido. En tanto la etapa 4 está determinada por la extensión de la superficie activa y por la energía de activación requerida para reacción superficial.

Debido a que, una expresión cinética única que involucre todas las etapas sería muy compleja, las expresiones cinéticas se refieren a las etapas 3, 4 y 5, que ocurren en serie, y constituyen lo que se denomina cinética química intrínseca de la reacción catalítica. De

esta forma, la velocidad total de reacción es igual a la velocidad del paso más lento en el mecanismo. Cuando los pasos de difusión son muy rápidos (1, 2, 6 y 7), en comparación con los pasos de reacción (3, 4 y 5), las concentraciones en la vecindad inmediata de los sitios activos no se diferencian de aquellas del seno del fluido. En este caso, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad total de la reacción, pueden ser despreciados y se suele enfocar solo en las etapas de adsorción, reacción superficial y desorción para determinar la velocidad total de la reacción [6].

Sin embargo, es necesario realizar ensayos previos para verificar la existencia o no de limitaciones a la transferencia de materia en las interfase Gas/Líquido y Líquido/Sólido, y en el interior del catalizador para poder elegir las condiciones operativas en las cuales el catalizador trabaja en control químico. Debido a que, los procesos de transferencia de masa pueden afectar la velocidad de reacción y deben estar ausentes para garantizar que la reacción esté gobernada por parámetros cinéticos y no de transferencia de masa. Esto implica que la velocidad de los procesos físicos sea mayor que la velocidad de las reacciones químicas. A continuación, se detallan cada una de las etapas en las que los procesos de transferencia tienen efecto sobre la velocidad de reacción.

IV.3.1 Transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido.

Al ponerse 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. El modelo más utilizado para describir los fenómenos que ocurren cuando una fase gaseosa es puesta en contacto con una líquida se denomina “*Teoría de la Doble Película*” [7]. 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:

$$P_A^i = H \cdot C_A^i \quad \text{Ecuación IV.4}$$

donde:

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

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

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

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.

En otras palabras, se puede definir la velocidad de transferencia de materia designando coeficientes de transferencia como $K_G \cdot a_G$, $K_L \cdot a_G$, entre otros, donde el factor a_G representa el área interfacial por unidad de volumen del equipo:

$$\begin{aligned} N_A &= k_G \cdot a_G \cdot \frac{(P_A - P_A^i)}{H} = K_G \cdot a_G \cdot \frac{(P_A - P_A^0)}{H} \\ &= k_L \cdot a_G \cdot (C_A^i - C_A) = K_L \cdot a_G \cdot (C_A^0 - C_A) \end{aligned} \quad \text{Ecuación IV. 5}$$

donde:

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

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 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{1}{K_G a_G} = \left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{m}{k_L a_G} \right) \quad \text{Ecuación IV.6}$$

$$\frac{1}{K_L a_G} = \left(\frac{1}{k_L a_G} + \frac{1}{m k_G a_G} \right) \quad \text{Ecuación IV.7}$$

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

$$N_A = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{H}{k_L a_G} \right)} \cdot (P_A - H \cdot C_A) \quad \text{Ecuación IV.8}$$

Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido (R_{GL}) se puede definir como:

$$R_{GL} = \left(\frac{1}{k_G a_G} + \frac{H}{k_L a_G} \right) \quad \text{Ecuación IV.9}$$

En el caso particular de este trabajo de tesis, el gas reactivo es H_2 , el cual se alimenta con una presión parcial de 10 bar. 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 se define como:

$$R_{GL} = \frac{H}{k_L a_G} \quad \text{Ecuación IV.10}$$

Existen diferentes correlaciones empíricas para estimar los coeficientes de transferencia que dependen del tipo de reactor empleado y las fases presentes. Chaudhari y colaboradores [8] 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:

$$k_L a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot N^{2,18} \cdot \left(\frac{V_G}{V_L}\right)^{1,88} \cdot \left(\frac{D_I}{D_R}\right)^{2,16} \cdot \left(\frac{h_1}{h_2}\right)^{1,16} \quad \text{Ecuación IV.11}$$

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 [9].

Sin embargo, es necesario aclarar que como la reacción de hidrogenación de PP a VP es la tercera reacción del proceso “one-pot” y no es posible determinar una velocidad de reacción para el intermediario PP en este esquema de reacción relativamente complejo, la determinación de si la reacción de hidrogenación de PP a VP se encuentra o no en control químico carece de sentido, dado que difiere de una reacción de hidrogenación la cual tiene lugar directamente a partir del reactivo líquido alimentado.

IV.3.2 Transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido.

Al encontrarse los reactivos en el seno de la fase líquida y producirse la reacción en los sitios activos de la superficie del catalizador, es necesario que las moléculas difundan hacia la interfase Líquido/Sólido. Al igual que en caso de la transferencia de materia en la interfase Gas/Líquido, existe un coeficiente de transferencia de materia (k_C) que indica la velocidad con que este proceso se lleva a cabo. Además, si se conoce k_C se puede 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. Partiendo de la siguiente expresión de velocidad de transferencia de materia:

$$N_A = k_C \cdot a_C \cdot m_C \cdot (C_A - C_A^S) \quad \text{Ecuación IV. 12}$$

donde:

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

k_C : Coeficiente de transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

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

m_C : Concentración de catalizador ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

C_A : Concentración de la especie A en el seno del líquido ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

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

Se tiene que, la expresión para la resistencia a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido queda expresada como:

$$R_{LS} = \frac{1}{k_C a_C m_C} \quad \text{Ecuación IV. 13}$$

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:

$$a_c = \frac{6}{d_p \rho_p} \quad \text{Ecuación IV.14}$$

Reemplazando la expresión de a_c en la ecuación de la R_{LS} (Ecuación IV.13):

$$R_{LS} = \frac{d_p \rho_p}{6 k_c m_c} \quad \text{Ecuación IV.15}$$

El coeficiente de transferencia de materia k_c , puede estimarse empleando la correlación de Sano [10]:

$$k_{c|i} = \frac{Sh_i \cdot D_i}{d_p} \quad \text{Ecuación IV.16}$$

donde:

Sh_i : Número de Sherwood para reactivo i .

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

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 (Re) y número de Schmidt (Sc) [11,12].

$$Sh_i = 2 + 0,6 \cdot \sqrt{Re} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Ecuación IV.17}$$

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:

$$Re = \frac{N \cdot D \cdot \rho_L}{\mu_L} \quad \text{Ecuación IV.18}$$

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 (Pa.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 $10 < Re < 10^4$.

Por último, el número de Schmidt relaciona la cantidad de movimiento con la difusión de materia de una especie dada:

$$Sc_i = \frac{v_L}{D_i} \quad \text{Ecuación IV.19}$$

donde:

v_L : Viscosidad cinemática del fluido (m².s⁻¹).

D_i : Difusividad de la especie i en el fluido (m².s⁻¹).

IV.3.3 Transferencia de materia interna y reacción química.

En las 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 “intrapartícula” puede disminuir la velocidad de reacción global.

La existencia de importantes limitaciones difusionales dentro de los poros de catalizador genera marcados perfiles de concentración, 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:

$$\frac{N_A}{4\pi r^2} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad \text{Ecuación IV.20}$$

donde:

D_{ef} : Difusividad efectiva de la especie A (m².s⁻¹).

C_A : Concentración de la especie A función de la posición r ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

r : Variable radial (m).

N_A : Velocidad de Transferencia de Materia en interior de la partícula ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

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:

$$\frac{dN_A}{dr} + r_A \rho_P 4\pi r^2 = 0 \quad \text{Ecuación IV.21}$$

donde:

r_A : Velocidad de reacción másica de la especie A ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$).

ρ_P : Densidad de partícula del catalizador ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Uniando las dos ecuaciones anteriores (Ecuación IV.20 y IV.21):

$$\frac{d(-4\pi r^2 D_{ef} \frac{dC_A}{dr})}{dr} + r_A \rho_P 4\pi r^2 = 0 \quad \text{Ecuación IV.22}$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} + \frac{r_A \rho_P}{D_{ef}} = 0 \quad \text{Ecuación IV.23}$$

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:

$$\text{Si } r = 0 \rightarrow C_A = \text{valor finito}$$

$$\text{Si } r = R \rightarrow C_A = C_{A_S}$$

Definiendo las siguientes variables adimensionales:

$$r^* = \frac{r}{R} \quad \text{Ecuación IV.24}$$

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A_S}} \quad \text{Ecuación IV.25}$$

Reemplazando:

$$\frac{d^2 C_A^*}{dr^{*2}} + \frac{2}{r^*} \frac{dC_A^*}{dr^*} - \frac{R^2 k C_{A_S}^{n-1} \rho_P}{D_{ef}} C_A^{*n} = 0 \quad \text{Ecuación IV.26}$$

Existe un parámetro ampliamente utilizado, denominado Módulo de Thiele (φ), el cual se obtiene de la *Ecuación IV.26*:

$$\varphi = \frac{R_P}{3} \cdot \sqrt{\frac{n+1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{k C_{A_S}^{n-1} \rho_P}{D_{ef}}} \quad \text{Ecuación IV.27}$$

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 tiene valores bajos, 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 “intrapartícula” y no existe un perfil de concentración radial ($C_A^* = \frac{C_A}{C_{A_S}} \approx 1$).

La difusividad efectiva (*Ecuación IV.28*) 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.

$$D_{ef} = D_A \frac{\theta \sigma}{\tau} \quad \text{Ecuación IV.28}$$

donde:

θ : Porosidad.

σ : Factor de Constricción.

τ : Factor de Tortuosidad.

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:

$$\tau = \frac{\text{distancia real entre 2 puntos}}{\text{distancia más corta entre 2 puntos}} \quad \text{Ecuación IV.29}$$

Generalmente suelen aproximarse los valores de τ y σ teniendo en cuenta la porosidad:

$$\frac{\sigma}{\tau} = \theta \quad \text{Ecuación IV.30}$$

Finalmente, la difusividad efectiva se estima como:

$$D_{ef} = D_A \theta^2 \quad \text{Ecuación IV.31}$$

IV.4 ESTUDIO DE LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.

En la identificación de la existencia de limitaciones difusionales se pueden utilizar criterios experimentales o criterios analíticos. En el primer caso, se estudia la variación de la velocidad de reacción o algún parámetro directamente relacionado con la misma con respecto a parámetros experimentales. En el segundo caso, se compara la velocidad de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas, mediante el cálculo de coeficientes de transferencia y difusividades.

Al utilizar criterios experimentales, se estudia la variación de la velocidad inicial de reacción con respecto a variables experimentales como:

- Velocidad de agitación, con el fin de analizar la transferencia de masa en la interfase gas/líquido (extra-partícula).
- Velocidad de agitación, con el fin de analizar la transferencia de masa inter-partícula o externa (TME).
- Tamaño de partícula, con el fin de analizar la transferencia de masa intra-

partícula o interna (TMI).

En los criterios analíticos se compara la velocidad inicial de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas. En el caso particular del proceso estudiado en esta tesis, dado que las dos primeras reacciones son catalizadas por el soporte ácido, mientras que la hidrogenación es la tercera reacción para la cual no resulta posible determinar la velocidad de consumo del reactivo PP dado que simultáneamente se forma desde HVP, estos criterios se aplicaron únicamente para estimar la velocidad de transporte de GVL y PeOH. A continuación, se presentan cada una de las etapas involucradas en el proceso catalítico heterogéneo global

El estudio de las limitaciones en la transferencia de masa se llevó a cabo utilizando el catalizador ácido de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las condiciones fueron extrapoladas a los demás catalizadores utilizados en este trabajo de tesis. Además, se utilizaron tanto criterios experimentales como analíticos para determinar la existencia de limitaciones difusionales.

IV.4.1 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa Líquido/Sólido.

La presencia o ausencia de limitaciones de difusión en la interfase Líquido/Sólido se determinan mediante el criterio de Ramachandran y Chaudhari [13]. Este criterio indica la ausencia de limitaciones a la transferencia de materia cuando la velocidad de reacción observada es inferior al 10% de la máxima velocidad de transferencia de masa. Es importante destacar que la velocidad de reacción observada para GVL y PeOH decrece con el tiempo, debido a que la reacción se lleva a cabo en una modalidad discontinua. Este hecho en combinación con los cambios que ocurren en la composición del medio de reacción a medida que la reacción progresa, podría modificar la difusividad de los reactivos en la interfase Líquido/Sólido e incluso dentro de las partículas catalíticas. La concentración típica de GVL en los experimentos realizados es menor al 10% molar, y en algunos casos los productos de reacción (HVP, PP, VP y PVP) son formados con niveles de concentración aún menores. De esta forma, las propiedades físicas de la mezcla líquida inicial no cambian significativamente durante la reacción y las propiedades de transporte como las difusividades y los coeficientes de transferencia de masa estimados en condiciones iniciales de reacción son relativamente invariantes. Esto justifica aplicar este criterio sólo en las condiciones iniciales de reacción para obtener una buena estimación de la relevancia de las limitaciones difusionales en la interfase Líquido/Sólido en el

sistema.

La importancia de las limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido para un reactivo genérico A (GVL o PeOH) se evaluó usando el parámetro α_2 , el cual se define como el cociente entre la velocidad de reacción observada y la máxima velocidad de transferencia de masa Líquido/Sólido, como lo expresa la *Ecuación IV.32*:

$$\alpha_2^A = \frac{(r_A)_{OBS}}{k_s \cdot a_p \cdot W_c \cdot C_A^*} < 0.1 \quad \text{Ecuación IV. 32}$$

donde:

$(r_A)_{OBS}$: Velocidad de reacción observada por gramo de catalizador ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$).

W_c : Masa de catalizador (g).

k_s : Coeficiente de transferencia de masa de A en la película Líquido/Sólido ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

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

C_A^* : Máxima concentración de A en el seno de la fase líquida ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

Este criterio establece que las limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido no son significativas si α_2 es menor a 0,1. Este parámetro debe ser evaluado tanto para la GVL como para el PeOH, dado que ambos son reactivos en la primera reacción de formación de HVP.

Para el cálculo de α_2^A , se utilizaron los valores iniciales de r_i y de C_i , es decir r_{GVL}^0 y C_{GVL}^0 para la GVL y r_{PeOH}^0 y C_{PeOH}^0 en el caso del PeOH. Cabe aclarar que como la formación de HVP es una reacción mol a mol entre GVL y PeOH, entonces se adoptó $r_{PeOH}^0 = r_{GVL}^0$.

Si se utiliza la correlación de Sano [11] (*Ecuación IV.16*) para el cálculo de los coeficientes de transferencia de masa (k_s), es necesario conocer la difusividad de la GVL en la mezcla reaccionante. La difusividad de la GVL en una mezcla binaria de GVL-PeOH puede estimarse con la ecuación de Leffler y colaboradores [14]:

$$D_{GVL-M} = \frac{(D_{PeOH-GVL}^0 \cdot \mu_{GVL})^{x_{GVL}} \cdot (D_{GVL-PeOH}^0 \cdot \mu_{PeOH})^{x_{PeOH}}}{\mu_M} \quad \text{Ecuación IV. 33}$$

donde:

D_{GVL-M} : Difusividad de la GVL en la mezcla de reacción ($m^2 \cdot s^{-1}$).

$D^{\circ}_{PeOH-GVL}$: Difusividad a dilución infinita del PeOH en el solvente GVL ($m^2 \cdot s^{-1}$).

$D^{\circ}_{GVL-PeOH}$: Difusividad a dilución infinita de GVL en el solvente PeOH ($m^2 \cdot s^{-1}$).

μ_M : Viscosidad de la solución o de la mezcla GVL-PeOH (Pa.s).

Para el cálculo de los coeficientes de difusión a dilución infinita de la GVL en PeOH ($D^{\circ}_{GVL-PeOH}$) y del PeOH en GVL ($D^{\circ}_{PeOH-GVL}$) se puede utilizar la correlación de King y colaboradores [15], la cual es válida para calcular la difusividad de cualquier soluto diluido A (concentración menor al 10% molar) en cualquier solvente excepto agua.

$$D^{\circ}_{A-SOLV} = (4,4 \times 10^{-15}) \frac{T}{\mu_{SOLV}} \cdot \left(\frac{V_{SOLV}}{V_A} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\lambda_{SOLV}^V}{\lambda_A^V} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación IV. 34}$$

donde:

D°_{A-SOLV} : Difusividad a dilución infinita del componente A en el solvente ($m^2 \cdot s^{-1}$).

T: Temperatura absoluta (K).

μ_{SOLV} : Viscosidad del solvente puro en las condiciones de reacción (Pa.s).

V_A : Volumen molar del componente A en su punto de ebullición normal ($m^3 \cdot Kmol^{-1}$).

V_{SOLV} : Volumen molar del solvente puro en su punto de ebullición normal ($m^3 \cdot Kmol^{-1}$).

λ_A^V : Entalpía de vaporización del compuesto A puro ($KJ \cdot Kmol^{-1}$).

λ_{SOLV}^V : Entalpía de vaporización del solvente puro ($KJ \cdot Kmol^{-1}$).

La viscosidad de la mezcla a partir de los componentes puros (GVL y PeOH) puede ser estimada con: [16]:

$$\mu_M = (\mu_{GVL})^{x_{GVL}} \cdot (\mu_{PeOH})^{x_{PeOH}} \quad \text{Ecuación IV. 35}$$

En la Tabla IV.4 se presentan los valores necesarios para el cálculo de las difusividades, obtenidos de diversas fuentes bibliográficas [17,18,19].

Tabla IV.4 Propiedades de las sustancias necesarias para el cálculo de la difusividad.

SUSTANCIA	λ^v (KJ.Kmol ⁻¹)	v (m ³ .Kmol ⁻¹)	μ (Pa.s)
GVL	54800	0,1152	9,789x10 ⁻⁶
Pentanol	57000	0,1235	1,017x10 ⁻⁵

Con los datos de la tabla anterior y la Ecuación IV.33, se obtiene el valor de la difusividad de la GVL en la solución, $D_{GVL-M} = 2,34x 10^{-7} m^2/s$, valor muy similar a la difusividad de la GVL a dilución infinita en PeOH ($D^{\circ}_{GVL-PeOH} = 2,33x 10^{-7} m^2/s$) debido al muy bajo valor de la fracción molar de la GVL en la mezcla de reacción inicial ($x_{GVL} = 4.24x 10^{-3}$). Por otro lado, la estimación de la difusividad del PeOH en la mezcla de reacción arrojó un valor de $D_{PeOH-M} = 2,26x 10^{-7} m^2/s$.

Al realizar una estimación para el número de Sherwood, $Sh_p = 2$ es posible obtener un valor conservativo para el coeficiente de transferencia de materia, situándose así en el peor escenario para que las limitaciones a la transferencia de materia sean significativas. Los valores estimados para los coeficientes de transferencia de materia son $k_s^{GVL} = 3,12x 10^{-3} m. s^{-1}$ y $k_s^{PeOH} = 3,01x 10^{-3} m. s^{-1}$. Sin embargo, es necesario aclarar que los valores reales de los coeficientes de transferencia de materia podrían ser uno o dos órdenes de magnitud mayores que estos valores obtenidos para el peor escenario.

Utilizando estos valores en el criterio de Ramachandran y Chaudhari fue posible obtener $\alpha_2^{GVL} = 2,75 x 10^{-4}$ en el caso de la GVL y $\alpha_2^{PeOH} = 1,19 x 10^{-5}$ para el PeOH, lo que sugiere fuertemente que las limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido en estas condiciones experimentales resultan despreciables.

IV.4.2 Criterios de limitaciones en la transferencia de masa intrapartícula.

Se estudió el transporte de GVL en el interior de la partícula de catalizador y la significancia de las limitaciones a la transferencia de materia a través de dos criterios: Criterio de Weisz-Prater [20] y Criterio de Ramachandran [13].

IV.4.2.1 Criterio de Weisz-Prater.

Este criterio considera que las limitaciones a la difusión del reactivo A en el interior de los poros de las partículas catalíticas resultan despreciables si el parámetro Φ es

considerablemente menor a la unidad, como lo muestra la Ecuación IV.36:

$$\Phi_A = \frac{(r_A)_{OBS} \cdot R^2}{D_A^e \cdot C_A^s} \ll 1 \quad \text{Ecuación IV.36}$$

donde:

$(r_A)_{OBS}$: Velocidad de reacción observada por unidad de volumen ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$).

R : Radio de las partículas esféricas del catalizador (m).

D_A^e : Difusividad efectiva del reactivo A dentro de los poros del catalizador ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

C_A^s : Concentración del reactivo A en la superficie de las partículas del catalizador ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

Para la obtención de los valores de la difusividad efectiva de los reactivos dentro de los poros del sólido se consideró que la porosidad del catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 0,5 [21].

Tabla IV.5 Resultados de la aplicación del criterio de Weisz-Prater para las limitaciones a la difusión intrapartícula.

SUSTANCIA	D_A^e ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	C_A^s ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	Φ_A
GVL	$5,85 \times 10^{-8}$	370	$1,66 \times 10^{-5}$
PeOH	$5,65 \times 10^{-8}$	8900	$7,15 \times 10^{-7}$

Como se puede observar en la Tabla IV.5, los valores del parámetro Φ , tanto para la GVL como para el PeOH, resultan mucho menores a la unidad, lo que sugiere fuertemente que las limitaciones a la transferencia de masa dentro de las partículas del catalizador pueden despreciarse en estas condiciones experimentales.

IV.4.2.2 Criterio de Ramachandran y Chaudhari.

El criterio de Ramachandran y Chaudhari asegura la ausencia de limitaciones difusivas internas en el transporte del reactivo A si el parámetro ϕ_A es menor a 0,2 [13]:

$$\phi_A = \frac{d_P}{6} \sqrt{\frac{(r_A)_{OBS} \cdot \rho_P}{W_C \cdot D_A^e \cdot C_A^S}} < 0,2 \quad \text{Ecuación IV.37}$$

donde:

$(r_A)_{OBS}$: Velocidad de reacción observada por unidad de volumen ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$).

W_C : Masa de catalizador utilizado en la experiencia (g).

ρ_P : Densidad de las partículas del catalizador ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

D_A^e : Difusividad efectiva del reactivo A dentro de los poros del catalizador ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$).

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

Utilizando estos valores en el criterio de Ramachandran y Chaudhari fue posible obtener $\phi_{GVL} = 1,92 \times 10^{-2}$ en el caso de la GVL y $\phi_{PeOH} = 1,19 \times 10^{-2}$ para el PeOH. Estos resultados, en acuerdo con lo obtenido con el criterio de Weisz-Prater, sugieren fuertemente que las limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido en estas condiciones experimentales resultan despreciables. De esta forma, aplicando ambos criterios se llega a la misma conclusión, probando así la ausencia de limitaciones difusionales en el interior de las partículas del catalizador $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

IV.4.3 Influencia de la velocidad de agitación.

En un reactor “slurry”, la agitación de la mezcla reaccionante es fundamental no sólo para mantener las partículas de catalizador suspendidas uniformemente, sino para facilitar el transporte del reactivo gaseoso a través de la interfase Gas/Líquido y del reactivo líquido hacia la superficie del catalizador. En el caso del reactivo gaseoso, a mayor velocidad de agitación, mayor resulta al área superficial expuesta del líquido con el gas y mayor cantidad de moléculas de gas pasan a la solución a través de dicha interfase. Con la finalidad de asegurar la ausencia de 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 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las distintas velocidades del agitador fueron calibradas previamente utilizando un tacómetro óptico (modelo DT2234C). Los perfiles temporales de conversión de la GVL para las diferentes velocidades de agitación se muestran en la Figura IV.5. Además, en la Figura IV.6 se representa la velocidad inicial de conversión de la GVL en función de la velocidad de agitación.

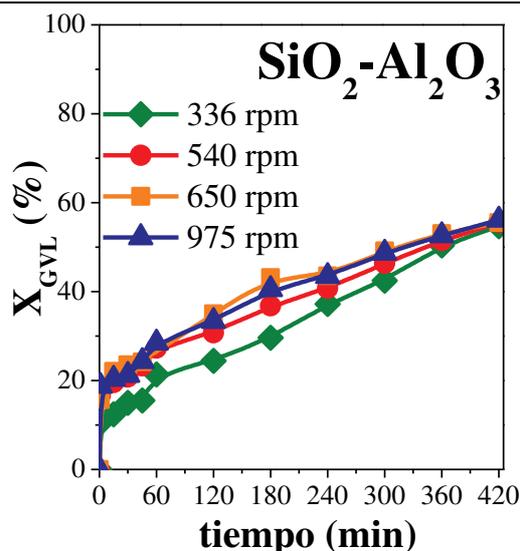


Figura IV.5 Perfiles temporales de conversión de la GVL a diferentes velocidades de agitación [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, masa SA = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Observando la Figura IV.5 se desprende que a partir de 650 rpm las curvas de conversión de la GVL coinciden. Esto también se evidencia en la Figura IV.6. En esta última figura, se puede constatar que, a velocidades de agitación menores a 650 rpm, la velocidad inicial de reacción desciende, indicando la existencia de limitaciones a la transferencia de H₂ en la interfase Gas/Líquido. Teniendo en cuenta estos resultados, se adoptó una velocidad de agitación de 650 rpm para las experiencias sucesivas.

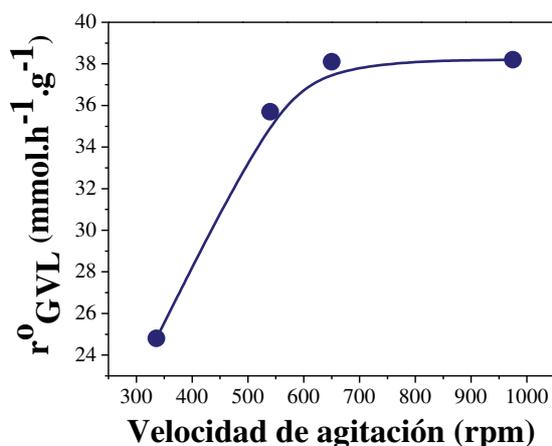


Figura IV.6 Velocidades iniciales de la conversión de la GVL en función de la velocidad de agitación [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, masa SA = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

IV.4.4 Influencia del tamaño de partícula.

Así como la velocidad de agitación influye en la transferencia de masa en la interfase Gas/Líquido, el tamaño de partícula del catalizador influye en la magnitud de la resistencia a la transferencia de masa en la interfase Líquido/Sólido. Si la reacción se lleva a cabo con partículas catalíticas grandes, el transporte de materia en la interfase Líquido/Sólido y dentro de los poros de la partícula de catalizador pueden convertirse en limitantes de la velocidad de reacción. Esta resistencia se vuelve despreciable para tamaños de partícula suficientemente pequeños.

El criterio práctico para la evaluación de la magnitud de esta resistencia consiste en llevar a cabo experimentos de actividad catalítica utilizando diversos tamaños de partículas. Se debe graficar la velocidad de reacción inicial observada en función del tamaño de partícula, para determinar a partir de qué tamaño la velocidad de reacción permanece constante. Dicho tamaño representa el límite a partir del cual utilizando partículas de mayor tamaño la resistencia a la transferencia de masa se vuelve importante.

En el caso particular de este trabajo de tesis, las partículas de SiO₂-Al₂O₃ comercial utilizada tienen una granulometría de 100 mesh, lo que corresponde a partículas cuyo diámetro máximo es de 149 μm. Este tamaño de partícula tan pequeño permitiría considerar despreciables las limitaciones difusionales en la interfase Líquido/Sólido y en la partícula del catalizador.

IV.5 SELECCIÓN DE LAS VARIABLES OPERATIVAS.

Con el propósito de realizar los estudios sobre la conversión de la GVL a VP en presencia de PeOH e H₂, en una primera instancia se seleccionaron las condiciones operativas tales como temperatura de reacción, presión de H₂, relación solvente/reactivo, masa de catalizador y velocidad de agitación. Cabe aclarar que, en este caso, no es necesario seleccionar un solvente adicional, dado que como la reacción se lleva a cabo en exceso de PeOH, el mismo actúa como reactivo y solvente a la vez.

En lo referente a la temperatura, la misma ha sido utilizada en este tipo de reacción por distintos autores en un rango de 230 a 250 °C a presiones entre 10 y 15 bar. Se seleccionó 250 °C como temperatura de reacción teniendo en cuenta la información bibliográfica y que al realizar experimentos de actividad catalítica en el rango de temperaturas de 200 a 250 °C con la SA, se alcanzó una mayor conversión de GVL a 250 °C (resultados presentados en la sección IV.2). Para el caso de la presión de H₂, se trabajó a 10 bar de H₂. Utilizando esta presión se podrá posteriormente tanto aumentarla como

reducirla, por lo que a esta altura del estudio resulta adecuada.

El volumen del solvente a utilizar debe asegurar que la turbina del agitador proporcione una correcta agitación, sin llegar a ser demasiado grande por motivos de costos. En este sentido, se seleccionó un volumen de solvente de 40 mL y una relación solvente/reactivo de 26,7 (en volumen). La masa de catalizador adoptada, considerando la carga metálica de los catalizadores que deben ser preparados, fue de 0,25 g, que representa una masa manejable.

Por último, se adoptó una velocidad de agitación de 650 rpm ya que, a velocidades de agitación menores a 650 rpm, la velocidad inicial de reacción desciende, indicando la existencia de limitaciones a la transferencia de H₂ en la interfase Gas/Líquido (resultados presentados en la sección IV.4.4).

Las condiciones experimentales seleccionadas permitirán realizar una comparación adecuada del desempeño catalítico de las muestras preparadas, permitiendo extraer conclusiones valiosas para el desarrollo de procesos catalíticos de producción de VP a partir de GVL, PeOH e H₂, donde se trate de aumentar la productividad en VP. Los catalizadores que muestren los mayores valores de productividad de VP podrían resultar promisorios para el futuro desarrollo de procesos catalíticos que obtengan grandes volúmenes de biocombustibles valéricos basados en VP. Por supuesto, en estos casos y al igual que lo que ocurre en una refinería petroquímica, la producción de combustibles debe estar basada en procesos continuos que aseguren la obtención de los elevados volúmenes de combustibles necesarios para poder abastecer la demanda del sector del transporte. En este sentido, el desarrollo inicial de estos procesos donde se ensayan diferentes especies catalíticas, condiciones de reacción y materias primas conviene que sea llevado a cabo en reactores de laboratorio de bajo volumen y operando en condiciones discontinuas.

IV.6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] National Institute of Standards and Technology (NIST) (2017), <https://www.nist.gov/>
- [2] G.F. Froment, K.B. Bischoff; *Chemical Reactor Analysis and Design*. ISBN 13: 9780471024477 (1979) John Wiley & Sons. New York, USA.
- [3] J. Hájek, D. Murzin; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2030-2038.
- [4] P. Gallezot, D. Richard; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 40 (1998) 81-126.
- [5] G. Neri, L. Bonaccorsi, L. Mercadante, S. Galvagno; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3554-3562.
- [6] H. Fogler; *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Ed. ISBN-13: 978-0130473943 (2008) Prentice Hall. New Jersey, USA.
- [7] W.K. Lewis, W.G. Whitman; *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1215–1220.
- [8] R.V. Chaudhari, R.V. Gholap, G. Emig, H. Hofmann, *Can. J. Chem. Eng.* 65 (1987) 744–751.
- [9] R.H. Perry, D.W. Green; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. ISBN-13: 978-0070498419 (1997) McGraw-Hill. New York, USA.
- [10] Y. Sano, N. Yamaguchi, T. Adachi; *J. Chem. Eng. Japan* 7 (1974) 255–261.
- [11] F. Scala; *Heat and mass transfer in fluidized bed combustion and gasification systems*. En *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*. ISBN-13: 978-0857095411 (2013) Woodhead Publishing. Cambridge, Reino Unido.
- [12] A.N. Hayhurst; *Combust. Flame* 121 (2000) 679-688.
- [13] P. A. Ramachandran and R. V. Chaudhari; *Three-Phase Catalytic Reactors*. ISBN: 0677056508 (1983) Gordon and Breach Science Publishers. New York, USA.
- [14] J. Leffler, H.T. Cullinan; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9 (1970) 84-88.
- [15] C.J. King, L. Hsueh, K. Mao; *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 348-350.
- [16] R.P. Danner, T. E. Daubert; *Manual for predicting chemical process design data: data prediction manual / Design Institute for Physical Property Data*. ISBN: 081690233X (1983) American Institute of Chemical Engineers. New York, USA.
- [17] M. Al-Lami, D. Havasi, B. Batha, É. Pusztai, L.T. Mika; *J. Chem. Eng. Data* 65 (2020) 3063-3071.
- [18] H. Ariba, Y. Wang, C. Devouge-Boyer, R. Stateva, S. Leveneur; *J. Chem. Eng. Data* 65 (2020) 3008-3020.
- [19] T.S. Khasanshin, T.B. Zykova; *J. Appl. Phys.* 48 (1985) 184-190.
- [20] P.B. Weisz, C.D. Prater; *Adv. Catal.* 6 (1954) 143–196.
- [21] J.Q. Bond, D. Wang, D.M. Alonso, J.A. Dumesic; *J. Catal.* 281 (2011) 290-299.



CAPÍTULO V
CONVERSIÓN DE LA
 γ -VALEROCTONA
SOBRE SÓLIDOS
ÁCIDOS

CAPÍTULO V

CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROCTONA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS

V.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.....	V-1
V.2 SÓLIDOS ÁCIDOS SELECCIONADOS EN EL ESTUDIO SOBRE LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.....	V-2
V.2.1 Preparación de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.	V-3
V.2.2 Tratamientos térmicos aplicados a los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.	V-5
V.3 ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.....	V-7
V.3.1 Estructura de las zeolitas NaY y HY.....	V-7
V.3.2 Estructura de la zeolita HZSM-5.....	V-7
V.3.3 Estructura de la zeolita H β	V-8
V.3.4 Estructura de la mordenita (MOR).....	V-9
V.3.5 Estructura de la sílice (SiO ₂).....	V-10
V.3.6 Estructura de la alúmina (γ -Al ₂ O ₃).....	V-10
V.3.7 Estructura de la sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃).....	V-11
V.3.8 Estructura del HPA/SiO ₂	V-11
V.3.9 Estructura del ZnO/SiO ₂	V-13
V.4 CARACTERIZACIÓN FISICO-QUÍMICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS..	V-14
V.4.1 Composición química.....	V-14
V.4.2 Identificación de las fases cristalinas.	V-15
V.4.3 Propiedades texturales.....	V-17
V.4.4 Propiedades ácidas.	V-23
V.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.	V-38
V.5.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	V-38
V.5.2 Relación entre las propiedades de los sólidos ácidos y la conversión de la GVL.	V-46
V.6 ESTUDIOS ADICIONALES SOBRE LA SiO ₂ -Al ₂ O ₃	V-51
V.6.1 Ensayos calorimétricos de adsorción combinados con oxidación a temperatura programada (TPO).	V-51
V.6.2 Ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) de reactivos.	V-53

V.6.3 Efecto de la temperatura de calcinación.....	V-56
V.7 ASPECTOS RELEVANTES.....	V-58
V.8 BIBLIOGRAFÍA.....	V-60

CAPÍTULO V: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS

V.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS EN LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.

La síntesis del valerato de pentilo (VP) empleando como reactivos la γ -valerolactona (GVL) y pentanol (PeOH), se puede llevar cabo a través de la formación del intermediario 2-pentenoato de pentilo (PP), el cual requiere de sitios ácidos ya que en una primera instancia se produce una reacción de equilibrio entre la GVL y el pentanol para dar 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP) y posteriormente, mediante una deshidratación intramolecular del HVP se genera el PP, tal como se evidencia en la Figura V.1. Al mismo tiempo, el HVP en presencia de pentanol y sitios ácidos puede eterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP) que es un producto indeseado.

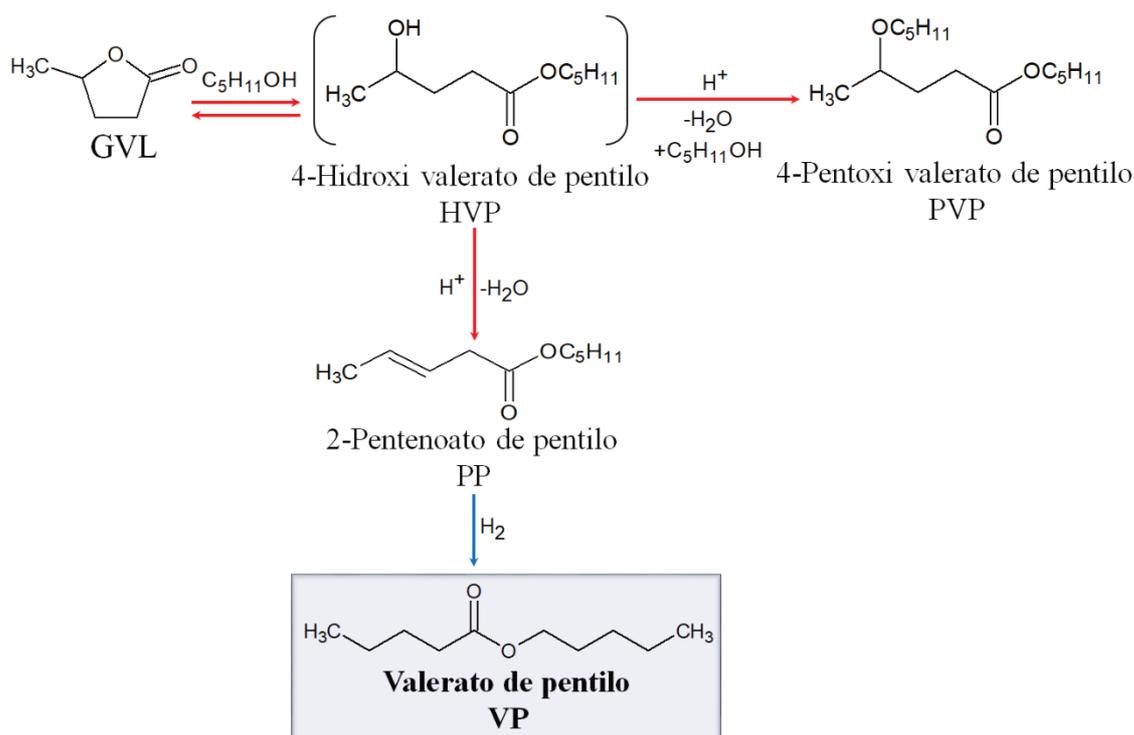


Figura V.1 Síntesis del valerato de pentilo a partir de la GVL y PeOH (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales) [1].

Los requerimientos de acidez de los catalizadores en referencia a su naturaleza, fuerza y densidad de sitios para llevar a cabo esta reacción resultan contradictorios, debido a que algunos autores indican que los sitios ácidos tipo Lewis favorecen la

formación del valerato de pentilo [1,2], mientras que otros señalan que tanto los sitios ácidos tipo Lewis como Brønsted son importantes en la síntesis del VP [3]. Este panorama junto con los escasos estudios sobre la síntesis del valerato de pentilo, llevó a plantear como primer objetivo, evaluar una serie de diferentes sólidos con propiedades ácidas bien diferenciadas con el propósito de determinar los requerimientos de acidez (naturaleza, fuerza y densidad de sitios) para obtener selectivamente el intermediario 2-pentenoato de pentilo (PP) desde GVL en un proceso “one pot”.

V.2 SÓLIDOS ÁCIDOS SELECCIONADOS EN EL ESTUDIO SOBRE LA CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA.

A fin de estudiar la obtención selectiva del intermediario 2-pentenoato de pentilo desde GVL, se emplearon dos grupos de sólidos ácidos, los zeolíticos y no zeolíticos. Teniendo en cuenta naturaleza de sitios ácido se usaron sólidos con sitios ácidos de Lewis o Brønsted únicamente, y también con ambos tipos de sitios con diferentes relaciones L/B. Además, se utilizaron sólidos fuertemente ácidos y otros con acidez moderada o débil, variando también la densidad de sitios ácidos totales. En efecto, los sólidos ácidos seleccionados para realizar el estudio sobre los requerimientos de acidez necesarios para obtener PP desde GVL se presentan, a continuación, en la Tabla 5.1

Tabla V.1 Sólidos zeolíticos y no zeolíticos seleccionados para realizar el estudio sobre los requerimientos de acidez del soporte para obtener el PP desde GVL.

SÓLIDOS ZEOLÍTICOS	SÓLIDOS NO ZEOLÍTICOS
NaY	SiO ₂
HY	γ -Al ₂ O ₃
HZSM-5	
H β	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
H-MOR10 (Si/Al = 10)	HPA/SiO ₂
H-MOR60 (Si/Al = 60)	
H-MOR80 (Si/Al = 80)	ZnO/SiO ₂

Algunos de los sólidos seleccionados se adquirieron de forma comercial, mientras que otros se prepararon en el laboratorio. Las muestras sólidas adquiridas comercialmente fueron: NaY, HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60, H-MOR80, SiO₂, γ -Al₂O₃ y SiO₂-

Al_2O_3 . Las muestras de sólidos preparados en el laboratorio fueron: HY, ZnO/SiO_2 y HPA/SiO_2 . A continuación, se detalla, el proceso empleado en la preparación de éstas muestras no comerciales, así como los tratamientos térmicos aplicados a cada uno de los sólidos antes de ser utilizados.

V.2.1 Preparación de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.

V.2.1.1 Zeolita HY.

La zeolita HY fue preparada a partir de la muestra comercial NaY por el método de intercambio iónico, el cual es favorecido por altas temperaturas y depende fuertemente del tamaño del catión a intercambiar, si los cationes que participan en el intercambio tienen igual valencia [4]. Durante el proceso de intercambio iónico para obtener HY a partir de NaY es necesario llevar a cabo dos reacciones químicas.

La primera reacción química representa el proceso intercambio de los iones Na^+ de la zeolita por iones NH_4^+ . Por otro lado, en la segunda reacción se produce la eliminación de amoníaco de la zeolita intercambiada (NH_4Y) para obtener la zeolita HY después de una calcinación en aire, tal como se observa en la Figura V.2.

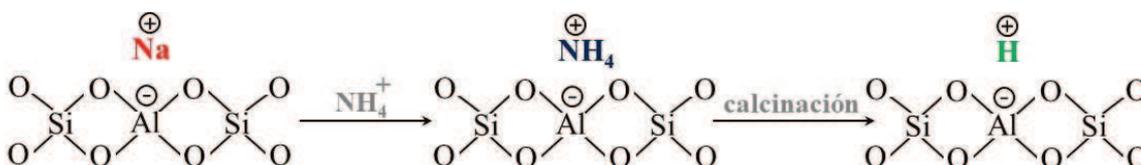
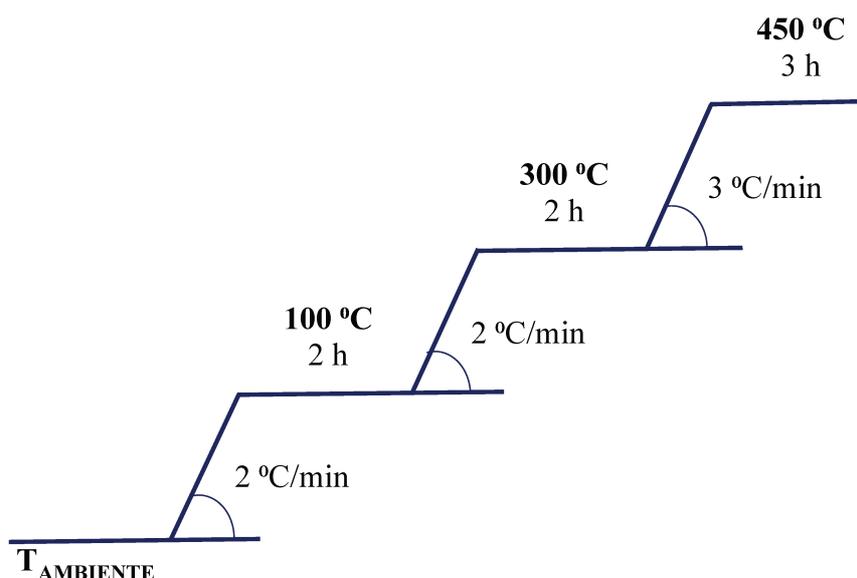


Figura V.2 Reacciones involucradas en la preparación de la zeolita HY a partir de NaY mediante intercambio iónico.

En concreto, la zeolita HY se obtuvo a partir de la zeolita NaY comercial ($\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$) mediante doble intercambio iónico con una solución acuosa de cloruro de amonio (NH_4Cl) de concentración 1 M a 80°C . Se intercambiaron 10 g de zeolita NaY empleando 250 mL de solución de NH_4Cl y un rotavapor con un baño termostático a 80°C durante 2 h. Luego de cada intercambio, se filtró la muestra y se lavó con agua desionizada a 80°C . Posteriormente, la muestra se secó en estufa a 100°C durante 12 h y se calcinó en flujo de aire hasta 450°C empleando la siguiente rampa de temperatura:



Además, se determinó el grado de intercambio mediante el análisis del contenido de Na en la muestra después de cada intercambio, empleando la técnica de espectroscopia de absorción atómica. Los resultados obtenidos en el proceso de intercambio iónico se presentan en la Tabla V.2.

Tabla V.2 Grado de intercambio para los sucesivos intercambios de la zeolita NaY con NH_4Cl .

MUESTRA	Contenido de Na ^a (%)	Grado de Intercambio (%)
NaY	6,85	---
NaY + 1 Intercambio	1,20	82,5
NaY + 2 Intercambios	0,33	95,2

^a Valores determinados por AAS.

El grado de intercambio se define como:

$$\% \text{ de intercambio} = \frac{(\%Na_{\text{inicial}} - \%Na_{\text{final}})}{\%Na_{\text{inicial}}} \times 100$$

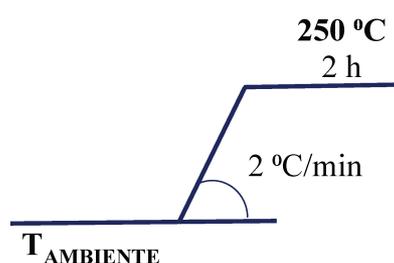
donde,

$\%Na_{\text{inicial}}$: Proporción en peso de sodio inicial en la zeolita.

$\%Na_{\text{final}}$: Proporción en peso de sodio en la zeolita al final del intercambio.

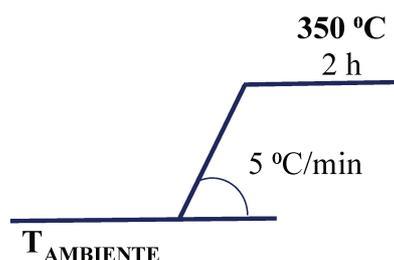
V.2.1.2 HPA/SiO₂.

La muestra de HPA(42%)/SiO₂ se preparó mediante el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente empleando como soporte SiO₂ comercial (Sigma Aldrich Grado 62; 99,7%; 247 m²/g) y como precursor una solución de ácido tungstofosfórico o HPA (H₃PW₁₂O₄₀•6H₂O; 99,0%; Merck) en etanol/agua (50 %v/v) para preservar la estructura Keggin [5]. Luego se secó en estufa a 100 °C por 12 h y se calcinó en atmósfera de aire a 250 °C empleando el siguiente programa de temperatura:



V.2.1.3 ZnO/SiO₂.

El óxido de zinc o ZnO se soportó sobre el soporte de SiO₂ comercial (Sigma Aldrich Grado 62; 99,7%; 247 m²/g) empleando el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente con una solución acuosa de ZnCl₂ (99,5%; Aldrich). El precursor obtenido luego de la impregnación se secó en estufa 100 °C por 12 h y se calcinó en atmósfera de aire a 350 °C empleando el siguiente programa de temperatura:

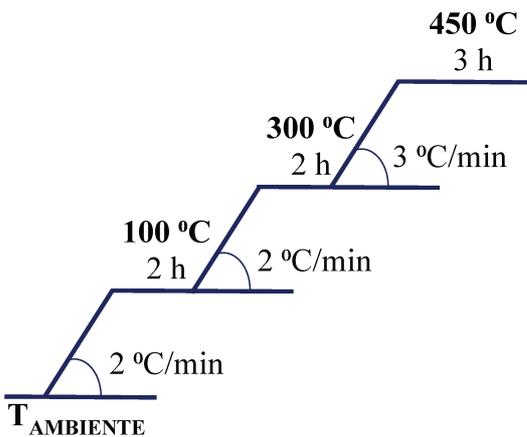
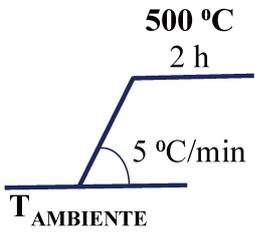
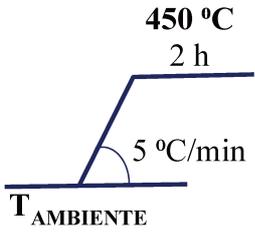
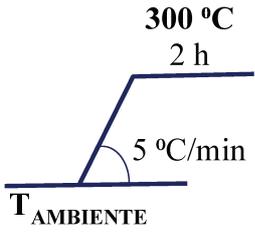


V.2.2 Tratamientos térmicos aplicados a los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.

Los sólidos ácidos seleccionados para el estudio de la conversión de la GVL en PP, adsorben agua del ambiente, componentes volátiles y partículas presentes en el aire, lo que ocasiona el bloqueo de los sitios ácidos activos. Por lo tanto, con la finalidad de eliminar estas sustancias adsorbidas, los sólidos ácidos antes de ser utilizados fueron sometidos a un tratamiento térmico, tanto los que se prepararon en el laboratorio como los que se adquirieron de forma comercial. Este tratamiento, además de desorber las

sustancias ambientales adsorbidas, muchas veces resulta útil para estabilizar la estructura de los sólidos y descomponer ciertos precursores obtenidos al cabo del método de preparación. El tratamiento térmico aplicado a cada una de las muestras preparadas en el laboratorio se especificó en el apartado anterior, y a continuación en la Tabla V.3 se detalla el tratamiento térmico aplicado a los sólidos adquiridos de forma comercial.

Tabla V.3 Tratamiento térmico aplicado a los sólidos zeolíticos y no zeolíticos comerciales.

CATALIZADOR	TRATAMIENTO TÉRMICO	ATMÓSFERA
NaY		Aire
HZSM-5		
H-MOR10		
H-MOR60		
H-MOR80		
H β		Aire
SiO ₂ -Al ₂ O ₃		
SiO ₂		
γ -Al ₂ O ₃		

V.3 ESTRUCTURA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.

V.3.1 Estructura de las zeolitas NaY y HY.

La zeolita Y (ver Figura V.3) pertenece a la familia de las faujasitas (FAU) y su estructura se encuentra compuesta por 24 unidades de cubo octaédricos (unidades sodalita) que están organizados de la misma manera que los átomos de carbono en la estructura del diamante. Estas unidades están conectadas a través de prismas hexagonales (dobles anillos de seis miembros), formando una estructura de canales poros tridimensionales a lo largo de [110] caracterizado por una ventana abierta de anillos de 12 oxígenos con una apertura cristalográfica de 8 Å de diámetro y una supercavidad, aproximadamente de 12 Å de diámetro. Estas cavidades y poros permiten el acceso de moléculas bastante grandes, lo que hace que su estructura sea útil en aplicaciones catalíticas [6].

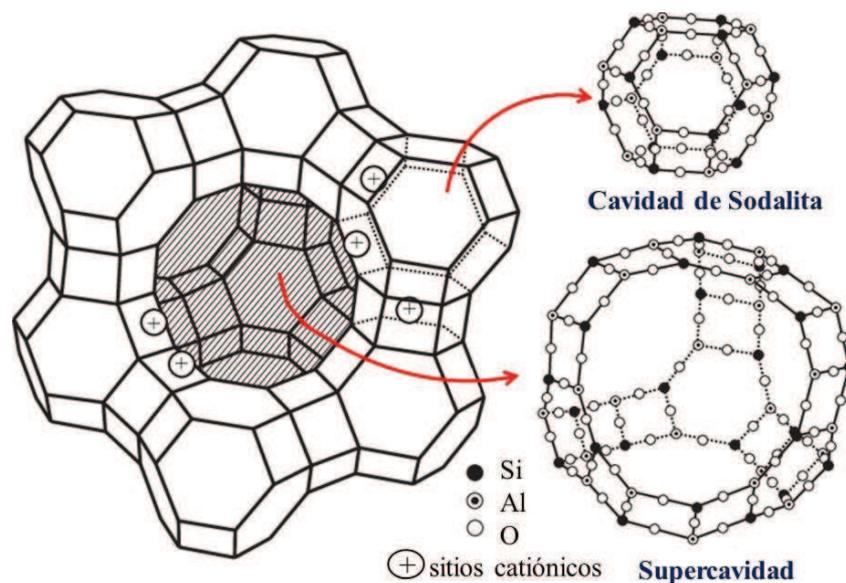


Figura V.3 Estructura de las zeolitas NaY y HY.

V.3.2 Estructura de la zeolita HZSM-5.

La zeolita ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) es un aluminosilicato que tiene una estructura tipo MFI y pertenece a la familia de zeolitas pentasil. Las unidades pentasil se encuentran compuestas por cationes de silicio (Si^{4+}) y aluminio (Al^{3+}) que están rodeados por cuatro aniones de oxígeno (O^{2-}). Estas unidades pentasil se unen entre sí mediante átomos de oxígeno para formar cadenas pentasil. De esta forma, catorce tetraedros se

combinan para formar una subunidad, con ocho caras, todas pentagonales; constituyéndose así la estructura microporosa tridimensional de la zeolita ZSM-5, la cual se caracteriza por exhibir un tamaño de poro medio, que consiste en canales rectos y sinusoidales de 10 miembros con un tamaño de 5,1 - 5,6 Å e intersecciones de canales con un tamaño, aproximadamente de 8 Å, como se evidencia en la Figura V.4. Estos canales y poros característicos de la zeolita de ZSM-5 tienen diámetros uniformes que son adecuados para la catálisis selectiva de forma; y para formación de aromáticos y olefinas [7].

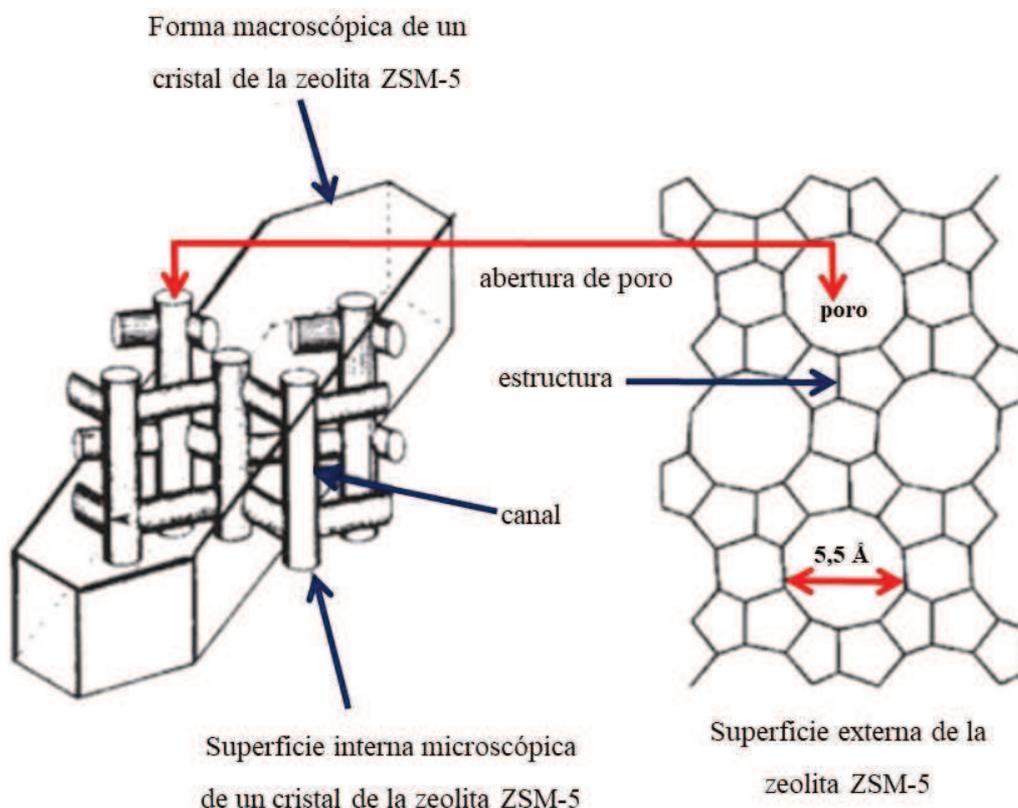


Figura V.4 Diagrama esquemático de la estructura de la zeolita ZSM-5.

V.3.3 Estructura de la zeolita H β .

La característica más singular de la zeolita BETA (*BEA) radica en su estructura compleja (ver Figura V.5), formada por el entrecruzamiento alternado de distintos polimorfos estrechamente relacionados (polimorfo A, polimorfo B y polimorfo C). Los polimorfos están constituidos por dos sistemas de canales tridimensionales delimitados por anillos de 12 miembros interconectados. Un sistema está compuesto de dos canales rectos paralelos a los ejes a y b y perpendiculares entre sí con una dimensión de (7,7 x 6,6 Å), mientras que el otro sistema consiste en un canal sinusoidal de (5,6 x 5,6 Å)

paralelo al eje c [8,9,10].

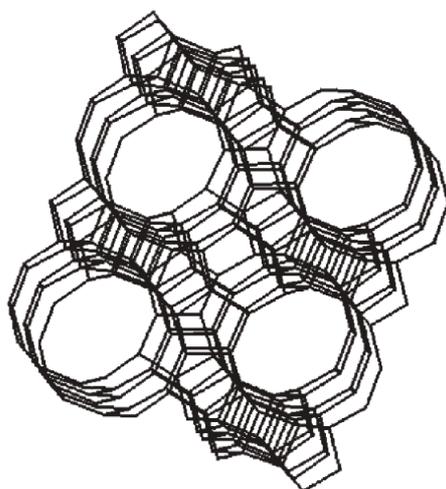


Figura V.5 Estructura de la zeolita H β .

V.3.4 Estructura de la mordenita (MOR).

La mordenita es una de las zeolitas naturales más ricas en sílice, cuya composición química ideal es $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ y que se caracteriza por presentar una celda unitaria del tipo ortorrómbica ($a = 18,13$; $b = 20,5$; $c = 7,52 \text{ \AA}$). Su estructura se puede describir como anillos de tetraedros de cinco miembros que comparten bordes formando cadenas a lo largo de c , al mismo tiempo, estas cadenas están entrecruzadas con otras idénticas para formar la estructura cristalina. La estructura porosa de la mordenita consiste en canales elípticos paralelos de ocho y doce anillos de ($2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$) y ($6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$), respectivamente, como se evidencia en la Figura V.6 [11,12].

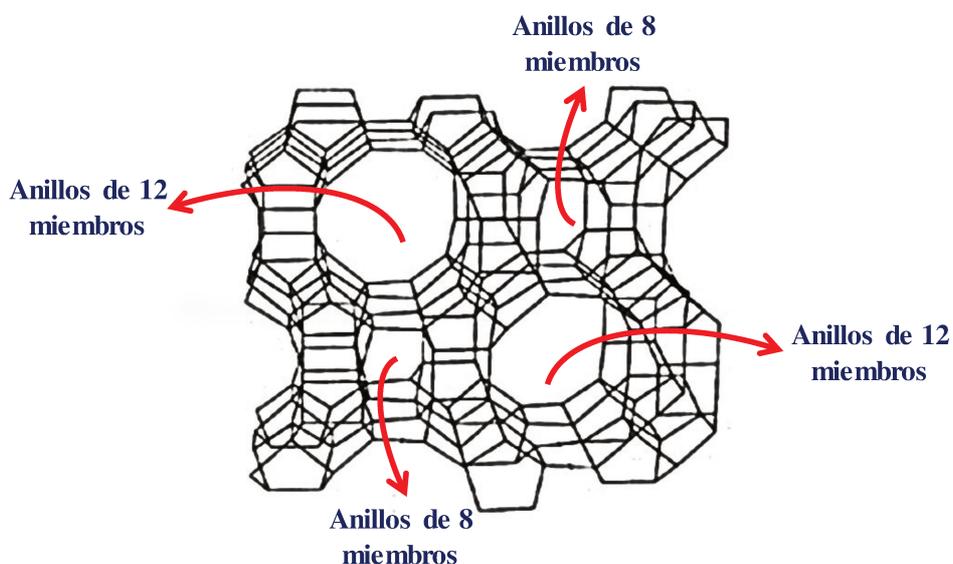


Figura V.6 Estructura de la mordenita.

V.3.5 Estructura de la sílice (SiO_2).

La sílice está formada por moléculas de dióxido de silicio (SiO_2), estas moléculas poseen una estructura tetraédrica, en la cual un átomo de silicio forma enlaces covalentes con cuatro átomos de oxígeno. Las moléculas de SiO_2 se unen formando enlaces “Si-O-Si”. Los ángulos de los enlaces “Si-O-Si” presentan una distribución uniforme y continua que abarca desde los 110° hasta los 160° , lo que le confiere a la sílice una estructura amorfa sin un orden a corto alcance. Sin embargo, a largo alcance la sílice muestra un cierto grado de ordenamiento y aparecen estructuras anilladas [13] formadas por grupos de tres y diez miembros (moléculas de SiO_2), predominando los anillos entre 5 y 7 miembros con un ángulo de enlace “Si-O-Si” de 145° en promedio [14]. El número de miembros de un anillo se encuentra determinado por el número de tetraedros que deben recorrerse por el camino más corto, para llegar desde un par de enlaces de un tetraedro a otro par de enlaces del mismo tetraedro. En la Figura V.7 se muestra un esquema de una estructura típica de anillos en sílice.

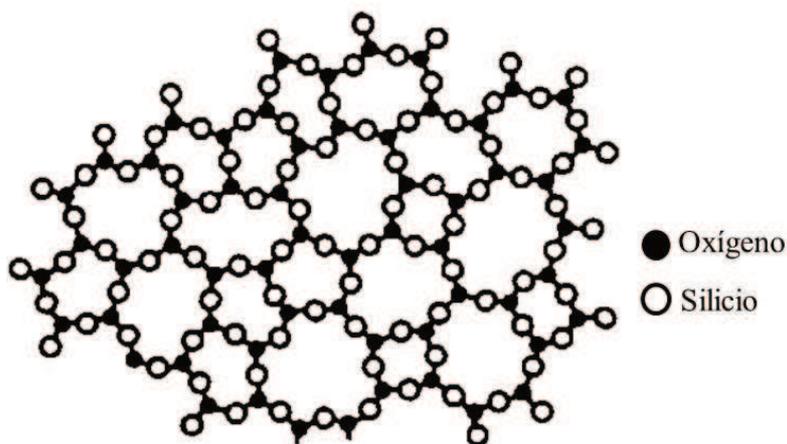


Figura V.7 Esquema de una estructura típica de anillos en sílice.

V.3.6 Estructura de la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se considera, tradicionalmente, como un tipo de espinela (MgAl_2O_4) defectuosa en la que los átomos de magnesio están sustituidos por átomos de aluminio. El término “defectuoso” significa que existe una pequeña distorsión tetragonal de la red cúbica, donde los átomos de oxígeno forman un apilamiento cúbico de capas de oxígeno y los átomos de aluminio ocupan sitios octaédricos y tetraédricos. Sin embargo, la distribución precisa de los átomos de Al es controversial y parece depender de las condiciones de preparación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por ejemplo, se informó la obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetragonal a partir de boehmita altamente cristalina. Mientras que cuando se deriva

de precursores amorfos (síntesis sol-gel), la γ - Al_2O_3 parece adoptar, preferentemente, la estructura cúbica [15,16].

V.3.7 Estructura de la sílice-alúmina (SiO_2 - Al_2O_3).

La SiO_2 - Al_2O_3 es una combinación del óxido de silicio y óxido de aluminio como se evidencia en la Figura V.8. Este sólido amorfo se encuentra constituido por una red tetragonal de sílice en la que los átomos de silicio han sido parcialmente sustituidos por átomos de Al coordinados tetraédricamente. El reemplazo isomórfico del Al en la estructura genera una carga parcial negativa que es neutralizada por un catión (H^+) [17,18].

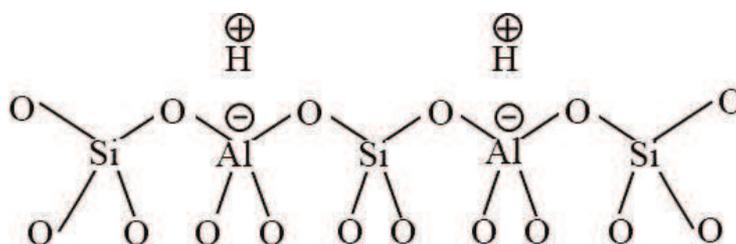


Figura V.8 Estructura de SiO_2 - Al_2O_3 .

V.3.8 Estructura del HPA/ SiO_2 .

Los heteropolíácidos (HPAs) son ácidos protónicos complejos que contienen aniones de polioxometalato (heteropolianiones), los cuales se encuentran formados por unidades estructurales básicas de octaedros de metal-oxígeno. El primero y más estudiado es el heteropolianión Keggin, típicamente representado por la fórmula $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$ donde X es el átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , entre otros), x es su estado de oxidación y M es el ion metálico (Mo^{6+} o W^{6+}). Los iones M^{6+} pueden sustituirse por muchos otros iones metálicos (V^{5+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , entre otros). El anión Keggin está compuesto por un tetraedro central XO_4 rodeado de 12 octaedros de oxígeno metálicos MO_6 que comparten bordes y esquinas, como se evidencia en la Figura V.9. Los octaedros

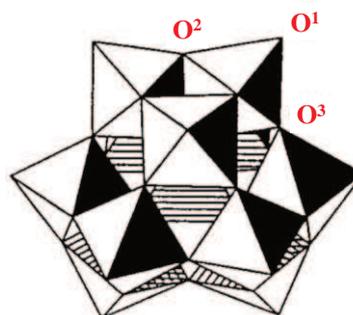


Figura V.9 Estructura Keggin del anión $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$. O^1 : Oxígeno terminal; O^2 : oxígeno puente-arista (unen el grupo de tres octaedros por sus vértices); y O^3 : oxígeno que une octaedros dentro de un mismo grupo.

están dispuestos en cuatro grupos M_3O_{13} . Cada grupo está formado por tres octaedros que comparten bordes y tienen un átomo de oxígeno en común que también se comparte con el tetraedro central XO_4 . Entre una amplia variedad de HPA, los Keggin son los más estables y más comunes para ser utilizados en el área de catálisis [5].

El anión Keggin constituye la estructura primaria de los catalizadores sólidos de HPA, los cuales se encuentran formados por tres tipos de estructuras. La estructura primaria, secundaria y terciaria, tal como se evidencia en la Figura V.10. La estructura primaria es la del heteropolianión y detalla la naturaleza molecular del catalizador HPA sólido.

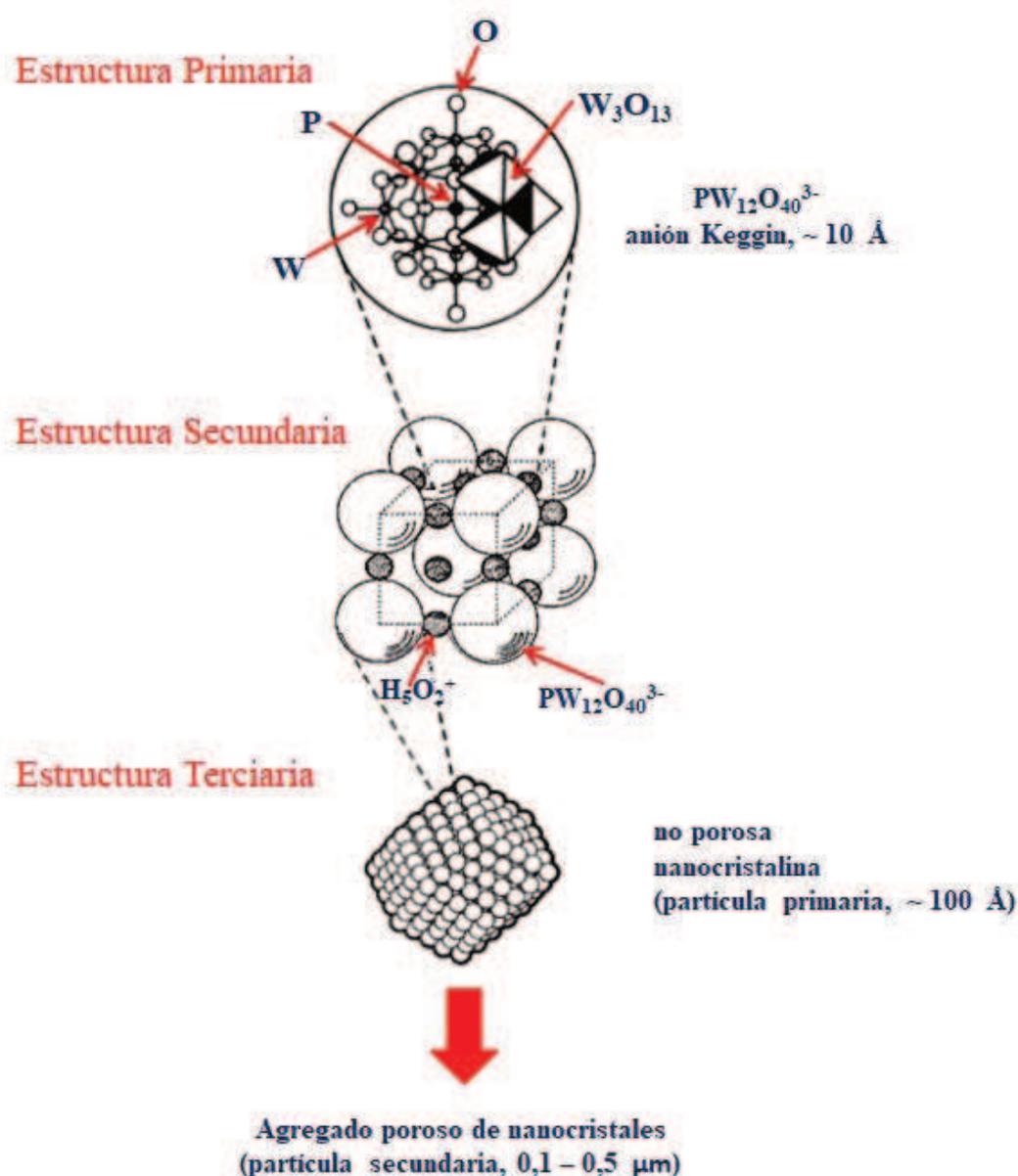


Figura V.10 Estructura primaria, secundaria y terciaria; estructura jerárquica de los compuestos heteropolíácidos en estado sólido.

La estructura secundaria es la disposición tridimensional, generalmente regular que consiste en polianiones, contracaciones y moléculas adicionales. La estructura terciaria representa la manera en que las estructuras secundarias se ensamblan para formar partículas de un sólido, lo cual determina propiedades tales, como el tamaño de partícula, superficie específica y estructura de los poros [19].

Una de las propiedades más sobresalientes que presentan los heteropoliácidos es que en solución son ácidos mucho más fuertes que el H_2SO_4 , HBr , HCl , HNO_3 y HClO_4 [20]. Además, los HPA sólidos, como $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, son ácidos de Brønsted más fuertes que los sólidos ácidos convencionales, como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ y zeolitas HX e HY [21,22]. Sin embargo, presentan un área superficial específica baja ($1\text{-}5\text{ m}^2/\text{g}$) por lo que, los HPA se han soportado sobre diferentes materiales ácidos o neutros como SiO_2 , carbón activado y resinas ácidas de intercambio iónico. La acidez y las propiedades catalíticas de los HPA soportados dependen del tipo de soporte, cantidad de HPA soportado y condiciones de pretratamiento, entre otros. De los diferentes soportes empleados, la SiO_2 es el soporte más utilizado, ya que es relativamente inerte y la estabilidad térmica del HPA/SiO_2 es similar o ligeramente menor a la del HPA sin soportar [5].

V.3.9 Estructura del ZnO/SiO_2 .

El ZnO es un semiconductor que cristaliza principalmente, en dos formas, blenda de cinc cúbica y wurtzita hexagonal, siendo esta última fase la más estable termodinámicamente bajo condiciones estándar, por ende, es la más común. En la estructura wurtzita hexagonal cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa, tal como se evidencia en la Figura V.11, donde los parámetros de red son $a = 3,25\text{ \AA}$ y $c = 5,2\text{ \AA}$. Esta coordinación tetraédrica es típica de un enlace covalente sp^3 , pero estos materiales también tienen un carácter iónico sustancial [23,24]. Por otra parte, en aplicaciones catalíticas es común depositar el ZnO sobre un soporte como la SiO_2 , con la finalidad de aumentar la superficie específica, ya que este sólido presenta un valor relativamente bajo de área superficial [25].

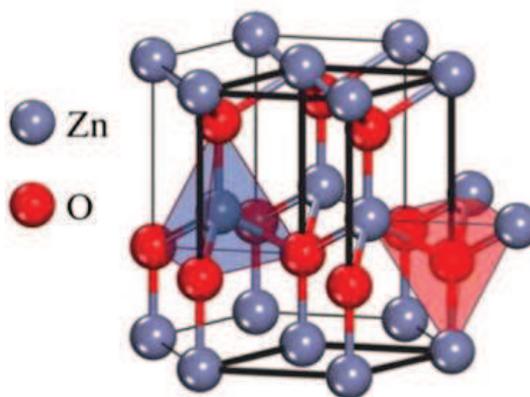


Figura V.11 Estructura wurtzita hexagonal del ZnO .

V.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.

V.4.1 Composición química.

La composición química elemental de los sólidos ácidos se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS), exceptuando al HPA/SiO₂ cuya composición química se determinó a través de la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF, por sus siglas en inglés). Los resultados se presentan en la Tabla V.4. Los valores de la relación de Si/Al indican que los sólidos ácidos seleccionados en la conversión de la GVL con PeOH exhiben un rango amplio de esta relación, con valores entre 0 y 80 (exceptuando a la SiO₂ pura que tendría una relación Si/Al infinita).

Tabla V.4 Composición química de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.

MUESTRA	COMPOSICIÓN QUÍMICA			
	Si/Al ^a	% HPA ^b	% Zn ^c	% Na ^c
<i>Sólidos Zeolíticos</i>				
NaY	2,8	----	----	6,85
HY	2,4	----	----	0,33
HZSM-5	20,0	----	----	0,43
H β	12,5	----	----	0,03
H-MOR10	10	----	----	----
H-MOR60	60	----	----	----
H-MOR80	80	----	----	----
<i>Sólidos no Zeolíticos</i>				
SiO ₂	∞	----	----	----
γ -Al ₂ O ₃	0	----	----	----
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	7,0	----	----	----
HPA/SiO ₂	----	42,2	----	----
ZnO/SiO ₂	----	----	20	----

^a Relación informada por el fabricante.

^b Valores determinados por EDXRF.

^c Valores determinados por AAS.

V.4.2 Identificación de las fases cristalinas.

Los difractogramas de rayos X de los sólidos zeolíticos se muestran en la Figura V.12 (NaY, HY, HZSM-5, H β , H-MOR10 y H-MOR80), comparándose los mismos con sus respectivos patrones de referencia [8], dicha comparación permitió corroborar que tanto la posición de los picos como las intensidades relativas fueron similares. Además, empleando el método del halo amorfo se determinó el grado de cristalinidad de los sólidos zeolíticos, los valores obtenidos se muestran en la Tabla V.5 y resultaron ser particularmente elevados.

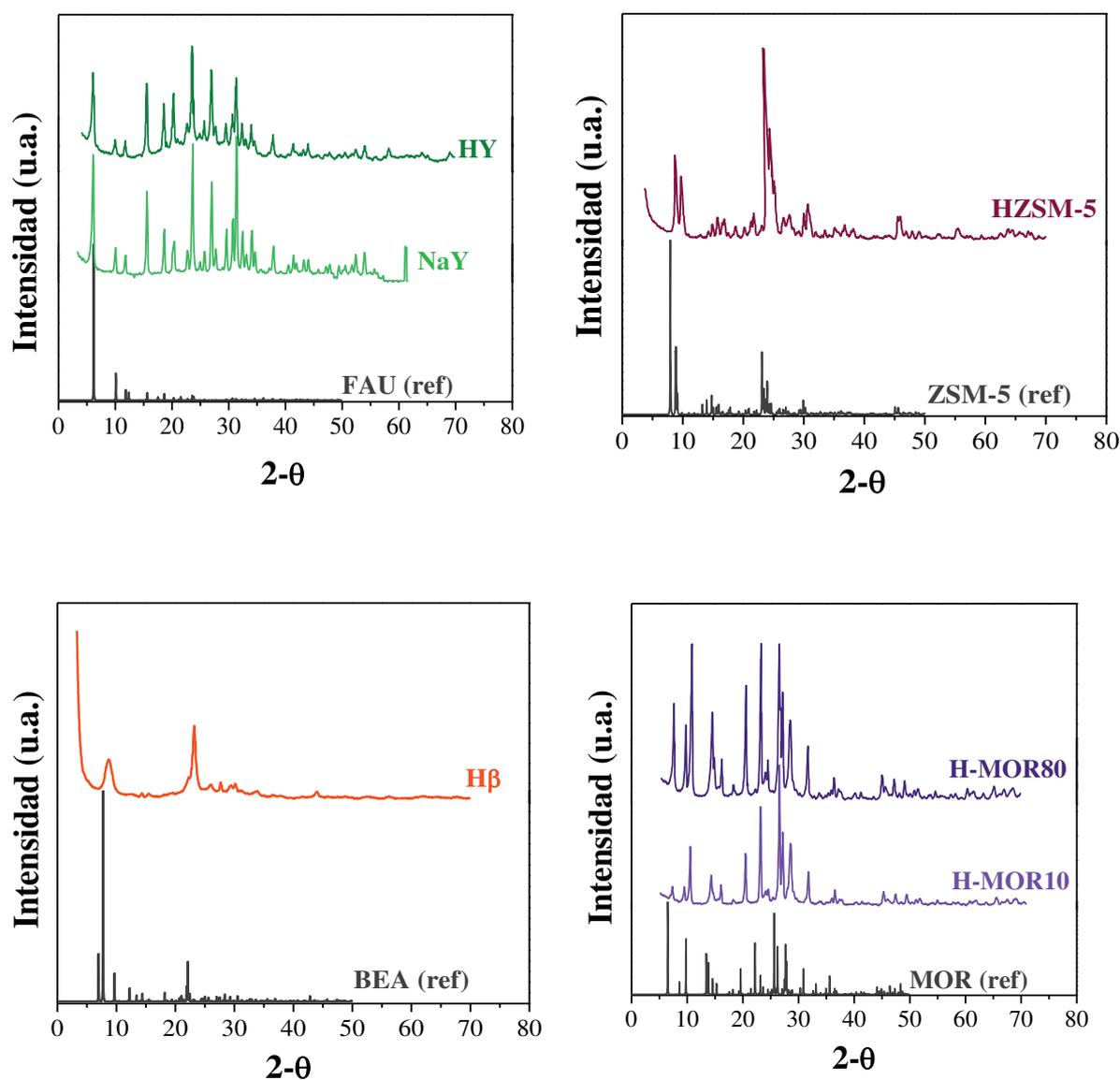


Figura V.12 Difractogramas de rayos X de los sólidos zeolíticos.

Tabla V.5 Grado de cristalinidad de los sólidos zeolíticos.

MUESTRA	GRADO DE CRISTALINIDAD (%) ^a
NaY	84,5
HY	69,0
HZSM-5	99,5
H β	99,5
H-MOR10	89,5
H-MOR60	87,3
H-MOR80	87,1

^a Determinado por el método del halo amorfo.

Al comparar los difractogramas de las zeolitas NaY y HY se observa una cierta pérdida de la cristalinidad en esta última zeolita. Sin embargo, la estructura zeolítica se preservó y la zeolita HY exhibió los mismos picos de difracción que la forma sódica, aunque con menor intensidad, por lo tanto, el intercambio no alteró la estructura de la zeolita de partida.

En cuanto a las muestras comerciales de mordenitas (H-MOR10 y H-MOR80), se evidencia que tanto la estructura cristalina como el grado de cristalinidad no sufrieron una modificación significativa durante el proceso de desaluminización llevado a cabo por el fabricante. Por lo tanto, la estructura cristalina característica de estos sólidos no sufrió alteraciones y resulta similar.

En la Figura V.13 se muestran los difractogramas de los sólidos no zeolíticos (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HPA/ SiO_2 y ZnO/SiO_2). La SiO_2 no presenta ninguna señal de difracción, lo cual concuerda con el hecho de que es un sólido amorfo. Por el contrario, el difractograma de rayos X de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibe las señales características de la fase cristalina γ , a $2\theta = 37,2^\circ$; $39,1^\circ$; $45,3^\circ$ y $66,9^\circ$ (PDF-29-0063).

En tanto que, el difractograma de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una señal ancha con un máximo alrededor de $2\theta = 22 - 23^\circ$ que coincide con la obtenida para la SiO_2 . Esto confirma que ambas muestras, SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentan una estructura amorfa y esta última una alta dispersión de Al_2O_3 en la estructura de la SiO_2 mayoritaria.

Con respecto a las muestras soportadas en SiO_2 , el difractograma de rayos X de ZnO/SiO_2 exhibe solo el halo amorfo del soporte de SiO_2 y no muestra ninguna señal de difracción, indicando que posiblemente los cristales de la fase wurtzita son muy pequeños ($\leq 40 \text{ \AA}$) para ser visibles por esta técnica. Por otro lado, el difractograma de rayos X de la muestra de HPA/ SiO_2 presenta las líneas de difracción características de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

con estructura Keggin en $2\Theta = 10,0^\circ$; $14,2^\circ$; $20,3^\circ$; $25,0^\circ$; $29,0^\circ$; $34,3^\circ$; $37,3^\circ$; $52,9^\circ$ y $59,6^\circ$ (PDF-75-2125).

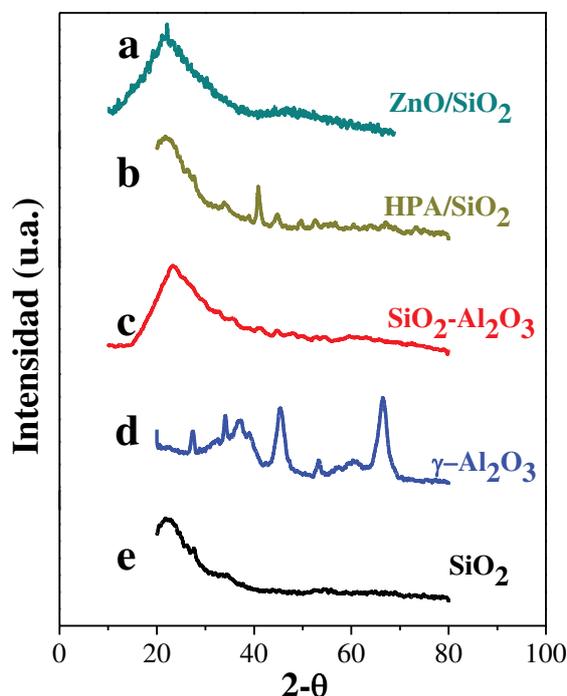


Figura V.13 Difractogramas de rayos X de los sólidos no zeolíticos: a) ZnO/SiO₂, b) HPA/SiO₂, c) SiO₂-Al₂O₃, d) γ -Al₂O₃ y e) SiO₂

V.4.3 Propiedades texturales.

Las propiedades texturales de los sólidos ácidos se determinaron empleando adsorción física de N₂ a -196°C . En la Figura V.14 se presentan las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras: NaY, HY, HZSM-5, H β , SiO₂, γ -Al₂O₃, ZnO/SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃.

Las zeolitas NaY, HY, HZSM-5 y H β exhiben una isoterma típica de los materiales microporosos que corresponde al tipo I según la clasificación BDDT [26]. En general, el comportamiento mostrado por estas zeolitas se caracteriza por un significativo aumento del volumen de adsorción para valores relativamente bajos de presión relativa (P/P_0). En el caso de la zeolita H β se observa la formación de un ligero bucle de histéresis para valores de P/P_0 más elevados, lo cual indica la presencia de mesoporos en su estructura.

Con respecto a las muestras no zeolíticas (SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y ZnO/SiO₂) se observa que exhiben isotermas de adsorción de N₂ correspondientes al tipo IV con un bucle de histéresis asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Según la clasificación IUPAC, el bucle de histéresis en estos materiales mesoporosos

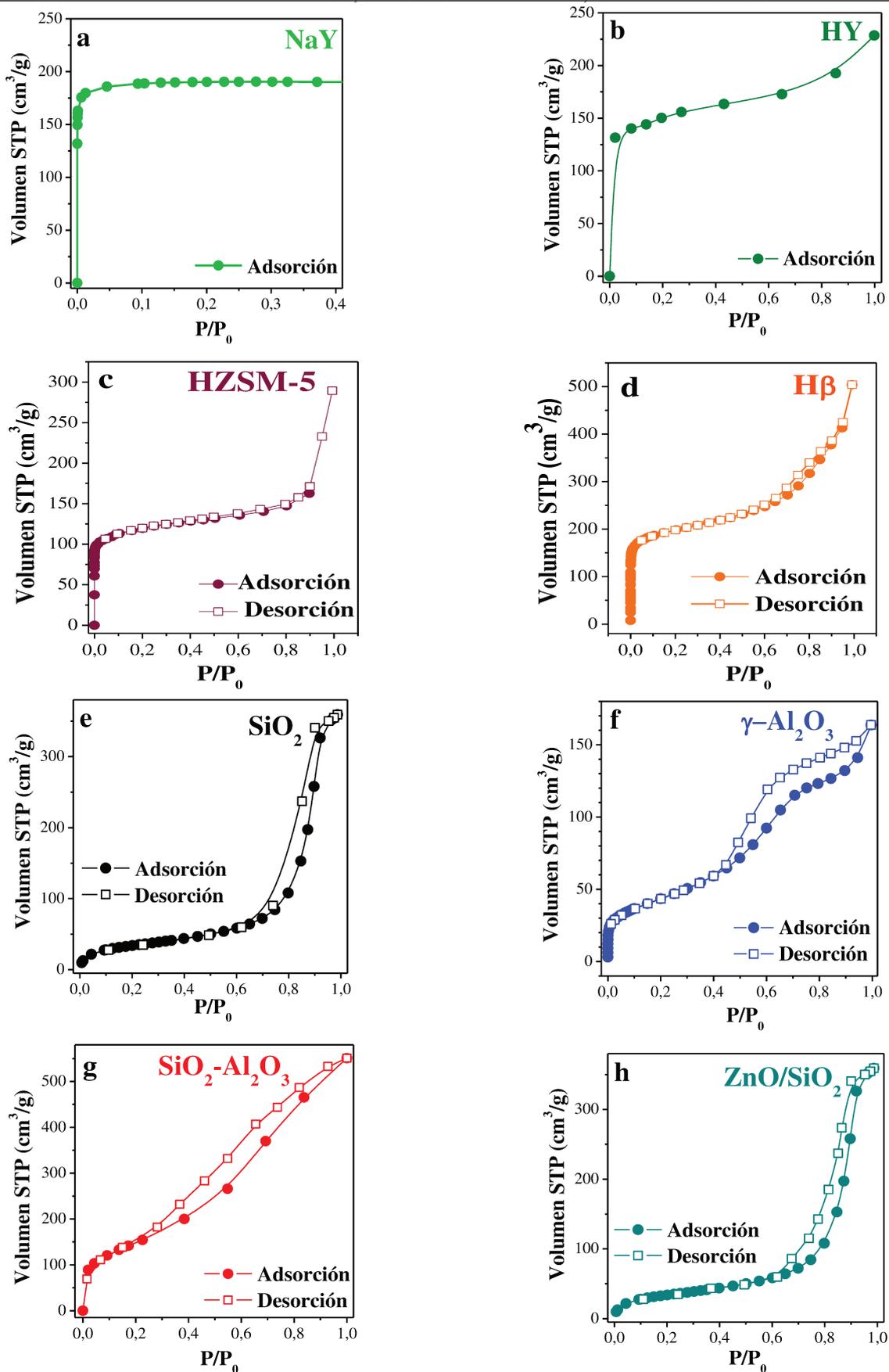


Figura V.14 Isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C de las muestras: a) NaY, b) HY, c) HZSM-5, d) H β , e) SiO₂, f) γ -Al₂O₃, g) SiO₂-Al₂O₃ y h) ZnO/SiO₂.

corresponde a una histéresis tipo H1, caracterizada por presentar un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. La histéresis tipo H1 está asociada a estructuras porosas que tienen distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones, aproximadamente uniformes [27].

Por otra parte, se calculó la superficie específica (S_g) por el método BET [28] y el tamaño medio de poro por el método BJH (suponiendo un modelo de poro cilíndrico) a partir de las isotermas de adsorción de los sólidos ácidos. Los valores obtenidos se detallan en la Tabla V.6, a través de la cual se puede constatar que las diferentes zeolitas mostraron valores de superficie específica en un rango comprendido entre 350 y 700 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, siendo la zeolita NaY la que presentó mayor área y HZSM-5 la que exhibió el menor valor. En cuanto a los sólidos no zeolíticos se evidenció que la superficie específica en estos sólidos fue superior a 180 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (valor correspondiente a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), siendo la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la que presentó mayor área (460 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

En el caso de las muestras de HPA/SiO_2 y ZnO/SiO_2 se evidenció una disminución de la superficie específica con respecto a la SiO_2 , el HPA/SiO_2 presenta una superficie inferior en un 15%, aproximadamente a la del soporte original (240 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que en el ZnO/SiO_2 es de un 8%, aproximadamente. Esto indica que durante el método de preparación por impregnación a humedad incipiente parte de la estructura porosa del soporte fue bloqueada por el precursor depositado, siendo esto más crítico en el caso de la muestra de HPA/SiO_2 . Resulta importante destacar que la disminución observada en de la superficie específica al impregnar HPA sobre SiO_2 concuerda con lo informado por otros autores [29].

Por otra parte, en la Tabla V.6 también se verificó que la muestra con menor tamaño de poro fue la zeolita HZSM-5. Esta muestra presenta una estructura tridimensional con dos tipos de canales: uno de 5,1 x 5,5 Å y el otro de 5,3 x 5,6 Å.

Tabla V.6 Propiedades texturales de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.

MUESTRA	S_g^a ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Diámetro de poro (Å)
Sólidos Zeolíticos		
NaY	700	7,4 ^b
HY	660	7,4 ^b
HZSM-5	350	5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6 ^b
H β	560	6,6 x 6,7; 5,6 x 5,6 ^b
H-MOR10	500	6,5 x 7,0; 3,4 x 4,8; 2,6 x 5,7 ^b
H-MOR60	610	6,5 x 7,0; 3,4 x 4,8; 2,6 x 5,7 ^b
H-MOR80	650	6,5 x 7,0; 3,4 x 4,8; 2,6 x 5,7 ^b
Sólidos no Zeolíticos		
SiO ₂	240	200 ^c
γ -Al ₂ O ₃	180	41 ^c
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	460	50 ^c
HPA/SiO ₂	205	220 ^c
ZnO/SiO ₂	220	170 ^c

^a Superficie específica determinada por el método BET.

^b Valores extraídos de la base de datos para información estructural de zeolitas, IZA [8].

^c Valores determinados por el método BJH.

Además, se determinó la distribución de tamaño de poro para las muestras de SiO₂, γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ y ZnO/SiO₂ a partir de la isoterma de adsorción empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) basado en la ecuación de Kelvin [30]. Estas distribuciones de tamaño de poro se presentan en la Figura V.15.

La muestra de SiO₂-Al₂O₃ presenta una distribución amplia de poros entre 20 y 100 Å y un hombro en un diámetro cercano a 100 Å, lo que indica que la distribución de tamaño de poros de esta muestra es bimodal. En cambio las muestras de SiO₂, γ -Al₂O₃, y ZnO/SiO₂ presentan distribuciones de tamaño de poros unimodales con diámetro de poro promedio de 200, 41 y 170 Å, respectivamente.

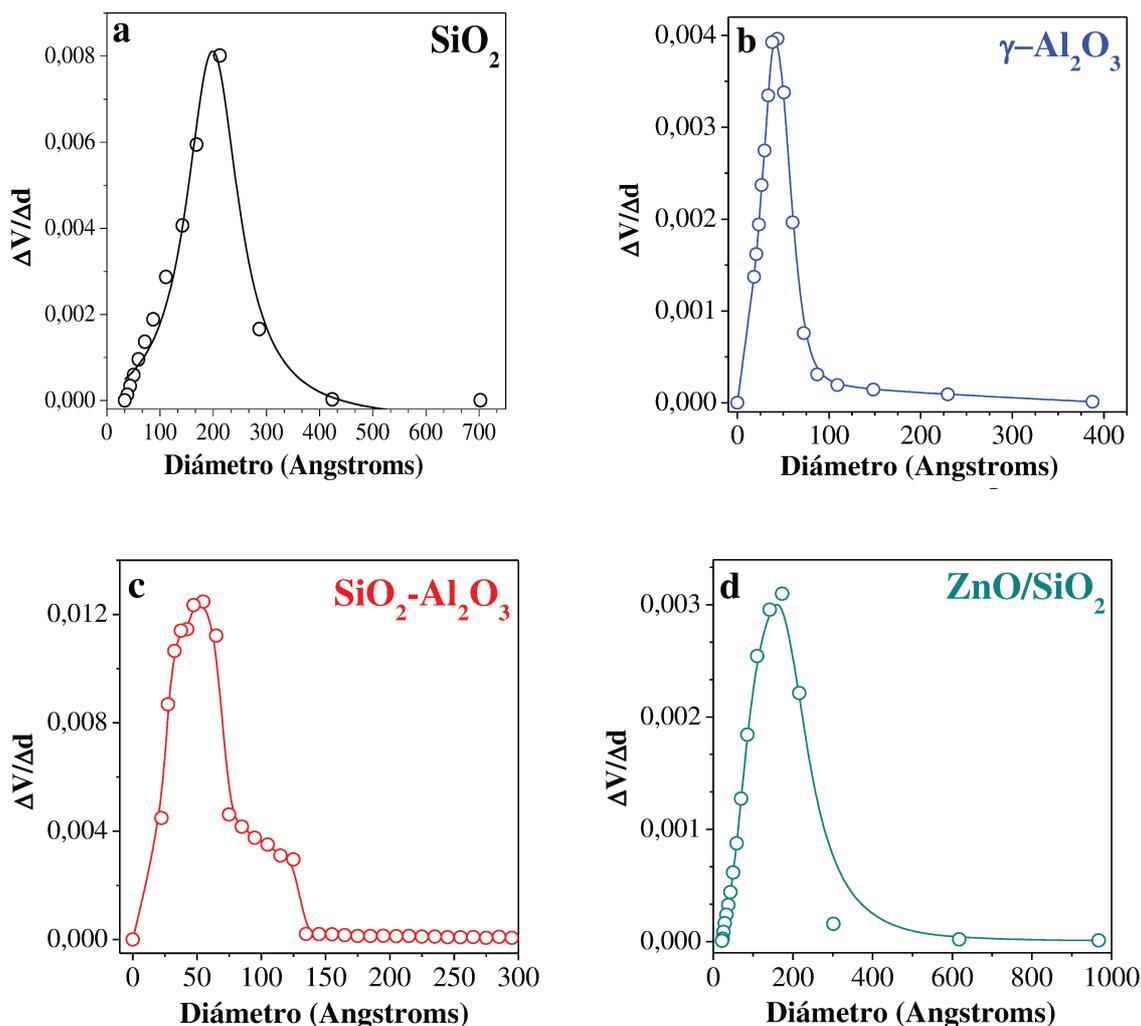


Figura V.15 Distribución de tamaño de poro de las muestras: a) SiO₂, b) γ -Al₂O₃, c) SiO₂-Al₂O₃ y d) ZnO/SiO₂.

Por último, se determinó el volumen de microporos y el área externa de las zeolitas HY, HZSM-5 y H β mediante el método de t -plot, calculando el parámetro t partir de la ecuación de De Boer, ecuación muy utilizada y ampliamente aceptada en el caso de los materiales zeolíticos [30]. En la Figura V.16 se muestra la determinación del volumen de microporos para las zeolitas HY, HZSM-5 y H β . La ordenada al origen en cada gráfica corresponde al volumen de microporos y la pendiente de la recta representa el área externa.

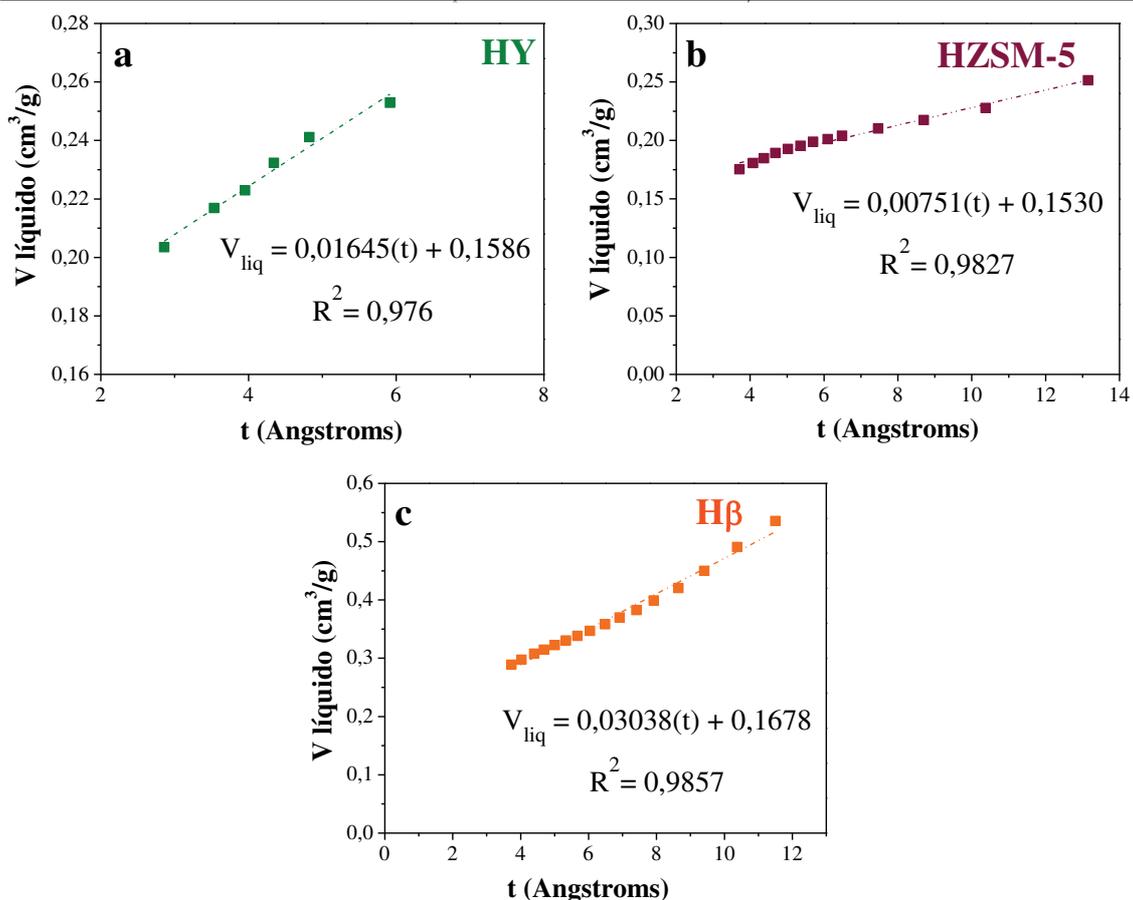


Figura V.16 Método t -plot aplicado a las zeolitas: a) HY, b) HZSM-5 y c) Hβ.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del método t -plot a las diferentes zeolitas, se detallan la Tabla V.7, en la cual se evidencia que la zeolita HY presentó una mayor área asociada a los microporos ($S_{\text{microporos}}$) en comparación con las otras zeolitas. En cuanto al volumen de microporos ($V_{\text{microporos}}$) se observa que fue similar en las tres zeolitas, encontrándose en un rango entre 0,15 y 0,17 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabla V.7 Superficie específica, externa y de microporos; y volumen de microporos de las zeolitas HY, HZSM-5 y Hβ.

MUESTRA	S_g^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{externa}^b ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{microporos}}^c$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}^d$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
HY	660	164,5	495,5	0,159
HZSM-5	350	75,1	274,9	0,153
Hβ	560	303,8	256,2	0,168

^a Superficie específica determinada por el método BET.

^b Superficie externa determinada por el método t -plot.

^c Superficie asociada a los microporos determinada por el método t -plot.

^d Volumen de microporos determinado por el método t -plot.

En resumen, los sólidos ácidos seleccionados para el estudio de la conversión de la GVL en presencia de PeOH presentan diámetros medio de poros muy diferentes, teniendo sólidos microporosos como son las zeolitas, y materiales mesoporosos como γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂ y ZnO/SiO₂ de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. De lo anterior se desprende que, la serie de sólidos a ensayar como catalizadores posee un amplio rango de propiedades texturales.

V.4.4 Propiedades ácidas.

V.4.4.1 Densidad de sitios ácidos.

Los perfiles de desorción a temperatura programada (TPD) de NH₃ de los sólidos zeolíticos (NaY, HY, HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60 y H-MOR80) se presentan en la Figura V.17.

En el perfil de TPD de NH₃ de la zeolita NaY se evidencia, claramente, una banda asimétrica de desorción que comienza alrededor de los 190 °C extendiéndose hasta los 390 °C y presentando su máximo entre los 227 - 260 °C. Teniendo en cuenta que las bandas de desorción a bajas temperaturas indican que esos sitios son de menor fuerza que

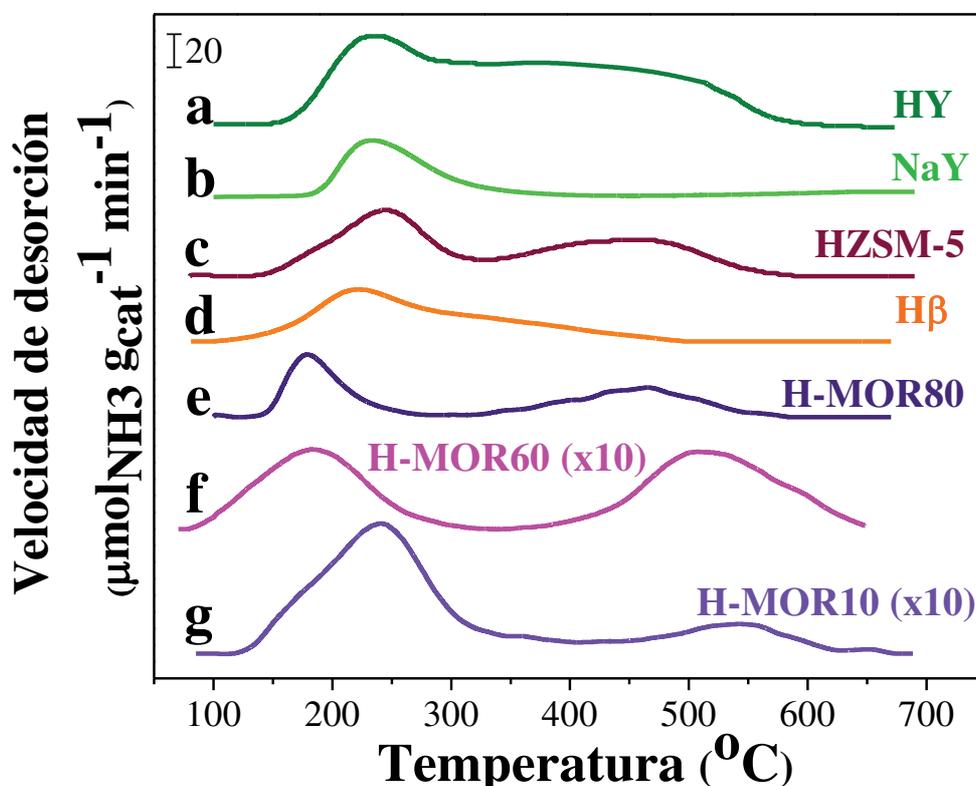


Figura V.17 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH₃ de los sólidos zeolíticos: a) HY, b) NaY, c) HZSM-5, d) H β , e) H-MOR80, f) H-MOR60 y g) H-MOR10.

las bandas de desorción a altas temperaturas, es posible afirmar que la zeolita NaY presenta, exclusivamente, sitios ácidos débiles ya que la banda de desorción de amoníaco obtenida se observa a bajos niveles térmicos. Este resultado concuerda con el perfil de desorción obtenido por Reedy y col. [31], quienes adsorbieron el amoníaco a 80 °C y realizaron la desorción del mismo con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Por otro lado, el perfil de TPD de NH₃ de la zeolita HY resultó diferente a la de NaY, a partir de la cual se sintetizó, dado que en el caso de la zeolita protónica se observó una banda de desorción muy ancha y asimétrica que comienza en 140 °C y termina aproximadamente en 610 °C, y cuyo máximo se encuentra entre 230-250 °C, mostrando la presencia de sitios de amplia fuerza ácida [32,33].

En el caso de la muestra de HZSM-5 se observó un perfil de desorción de NH₃ caracterizado por la presencia de dos bandas bien diferenciadas. La de menor temperatura, entre 140 °C y 330 °C asignables a sitios débiles, mostró su máximo a una temperatura similar que HY, es decir, aproximadamente a 245 °C, mientras que la banda a mayor temperatura detectada entre 330 °C y 600 °C correspondiente a sitios ácidos fuertes mostró su máximo entre 440 y 460 °C. Estos resultados sugieren fuertemente la presencia de dos grupos de sitios ácidos con fuerzas bien diferenciadas y coinciden con los resultados publicados en la literatura por otros autores [33,34].

Por otra parte, la zeolita H β exhibió un perfil de desorción de NH₃ similar al de HY, es decir, una banda muy ancha y asimétrica que comienza en 110 °C y se extiende hasta 470 °C, la cual presenta su máximo entre los 209 - 219 °C, lo que evidencia la presencia mayoritaria de sitios ácidos débiles, aunque existen también sitios relativamente fuertes sobre su superficie. El perfil de desorción de NH₃ de la zeolita H β coincide con el obtenido por Miyamoto y col. [35], quienes determinaron la acidez de varias muestras de zeolita H β con diferentes relaciones de Si/Al mediante esta técnica.

En el caso de las mordenitas, el perfil de TPD de NH₃ de H-MOR10 presenta dos bandas. La primera corresponde a la desorción de NH₃ sobre sitios ácidos débiles y se caracteriza por ser una banda muy intensa situada entre los 127 - 352 °C, con el máximo situado, aproximadamente a los 240 °C. La segunda banda comienza alrededor de los 450 °C y se extiende hasta los 620 °C con un máximo situado alrededor de los 540 °C, esta banda corresponde a la desorción de NH₃ sobre sitios ácidos fuertes y en comparación con la primera banda es menos intensa. Con respecto, a las mordenitas desaluminizadas, H-MOR60 y H-MOR80, se evidencian igualmente dos bandas de desorción de NH₃, pero de intensidades similares, la primera asignable a los sitios ácidos débiles con un máximo

a los 187 °C, y la segunda corresponde a sitios ácidos fuertes con un máximo entre los 447 - 497 °C. Al comparar los perfiles de desorción de amoníaco de estas tres mordenitas (H-MOR10, H-MOR60 y H-MOR80), es posible observar una disminución de la densidad de los sitios ácidos al efectuarse el proceso de desaluminización, siendo este efecto más relevante en la banda correspondiente a los sitios ácidos débiles. Estos resultados están de acuerdo con el hecho de que, durante la desaluminización se produce una disminución del número de átomos de Al en la red de las zeolitas [36], los cuales son los generadores de la acidez.

En relación a las muestras no zeolíticas (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO/SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HPA/SiO_2), sus perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 , se muestran la Figura V.18.

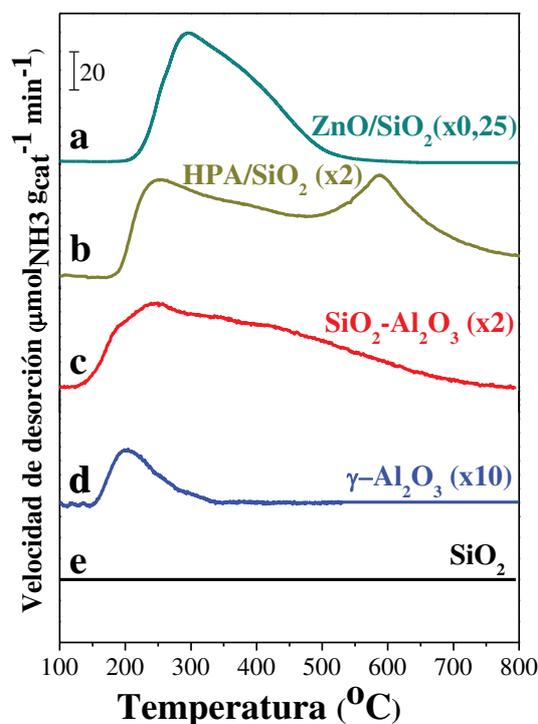
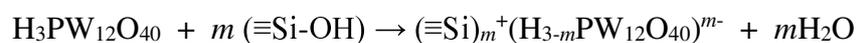


Figura V.18 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de los sólidos no zeolíticos: a) Zn/SiO_2 , b) HPA/SiO_2 , c) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) SiO_2 .

En la Figura V.18 se evidencia que la SiO_2 no presenta ninguna banda de desorción de amoníaco, por lo que, puede considerarse como un soporte no ácido, lo cual es consistente a lo informado por otros investigadores [37]. En cuanto a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa una pequeña banda asimétrica con un máximo a los 200 °C, lo que indica que este sólido posee sólo sitios ácidos débiles en su superficie [38].

En el caso de la muestra de HPA/SiO₂, se observan dos bandas de desorción de amoníaco. El primer pico se encuentra ubicado a bajas temperatura y presenta un máximo a los 250 °C, mientras que el segundo se encuentra posicionado a altas temperaturas, exhibiendo un máximo a los 567 °C. Esta última banda indica que este sólido presenta sitios de elevada fuerza ácida, característico del HPA sin soportar, como lo informan Soled y col. [39]. Además, el perfil de desorción de NH₃ obtenido sobre HPA/SiO₂ puede ser interpretado como la contribución de dos tipos de sitios protónicos. Mastikhin y col. [40] encontraron que la interacción de HPA con la SiO₂ conduce a la formación de un nuevo sitio protónico sobre la superficie de la SiO₂, provocando una disminución en la fuerza ácida del HPA. Estos autores sugirieron como explicación una protonación de la superficie seguida de una deshidratación:



De hecho, Levehvre y col. [41] utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear en el ángulo mágico (³¹P MAS NMR), detectaron dos señales en muestras de HPA/SiO₂ con cargas de HPA que variaban entre 13 y 87% en peso. Estas señales fueron asignadas a moléculas de HPA volumétricas (“bulk”) y a las que interactúan con la superficie ($\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ (H₂PW₁₂O₄₀)⁻).

Por otra parte, el ZnO/SiO₂ presenta una banda de desorción ancha e intensa entre los 190 °C y se extiende hasta 550 °C con un máximo a los 300 °C, lo que sugiere la presencia de sitios ácidos de variada fuerza en este material.

Finalmente, la muestra de SiO₂-Al₂O₃ mostró una banda de desorción de NH₃ ancha y asimétrica, la cual comienza en aproximadamente 120 °C y se extiende hasta 750 °C con un máximo en 240 °C y un hombro alrededor de los 430 °C. Dado el mayor rango térmico de desorción de NH₃, puede decirse que esta muestra contiene sitios ácidos de fuerza más variada que la muestra de ZnO/SiO₂, la cual también desorbió NH₃ en un amplio rango de temperaturas.

Por otra parte, a partir de la integración de los perfiles de desorción de las Figuras V.17 y V.18 se obtuvo el valor de la densidad de sitios ácidos superficiales (n_A) de cada muestra. Los resultados se expresaron como μmoles.g⁻¹ o μmoles.m⁻² de NH₃ desorbido y se informan en la Tabla V.8. En esta Tabla se puede observar que el ZnO/SiO₂ es el material que presenta la mayor densidad de sitios ácidos tanto por gramo (2244 μmol.g⁻¹) como por unidad de superficie (17,81 μmol.m⁻²). En orden decreciente de n_A le siguen

las zeolitas HY y H-MOR10, que presentan una densidad de sitios ácidos por unidad de masa muy similares, aunque, la zeolita H-MOR10 presenta mayor densidad de sitios ácidos por unidad de superficie. Con una densidad menor de sitios ácidos por unidad de masa se encuentran las zeolitas HZSM-5 y H β , siendo la densidad de sitios ácidos superior en el caso de la zeolita HZSM-5, tanto por gramo como por unidad de superficie.

Tabla V.8 Densidad de sitios ácidos superficiales de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos.

MUESTRA	n_A^a	
	$\mu\text{mol.g}^{-1}$	$\mu\text{mol.m}^{-2}$
Sólidos Zeolíticos		
NaY	280	0,40
HY	1380	2,09
HZSM-5	770	2,20
H β	500	0,89
H-MOR10	1350	2,70
H-MOR60	122	0,20
H-MOR80	101	0,15
Sólidos no Zeolíticos		
SiO ₂	$\cong 0$	$\cong 0$
γ -Al ₂ O ₃	19,8	0,11
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	279	0,59
HPA/SiO ₂	317,8	1,55
ZnO/SiO ₂	2244	10,20

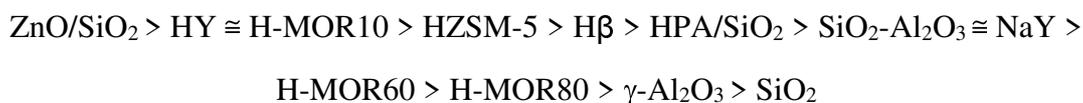
^a Densidad de sitios ácidos superficiales determinada por TPD de NH₃.

Por otro lado, el HPA/SiO₂ exhibió una menor densidad de sitios ácidos por unidad de masa respecto a las zeolitas H β y HZSM-5, aunque su densidad de sitios ácidos por unidad de superficie resultó mayor que en el caso de H β . Con una densidad de sitios ácidos aún menor, se encuentran la zeolita NaY y la SiO₂-Al₂O₃, que presentan una densidad de sitios ácidos por unidad de masa muy similares. Sin embargo, la SiO₂-Al₂O₃ presenta mayor densidad de sitios ácidos por unidad de superficie que NaY.

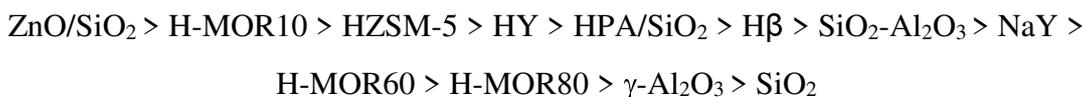
Finalmente, las zeolitas H-MOR60 y H-MOR80 exhibieron un valor de densidad de sitios ácidos por unidad de masa ligeramente menor a la mitad del valor mostrados por NaY y SiO₂-Al₂O₃. En el caso de las mordenitas desaluminizadas se observó, claramente, que después del proceso de desaluminización, disminuyó de manera importante la

densidad total de sitios ácidos. Finalmente, la γ -Al₂O₃ y la SiO₂ fueron los sólidos ácidos que presentaron la menor densidad de sitios ácidos por unidad de masa y por unidad de superficie de todo el conjunto de estas muestras. En el caso de γ -Al₂O₃, el valor de n_A fue dos órdenes de magnitud inferior al máximo valor determinado (ZnO/SiO₂), mientras que en el caso de la SiO₂, el valor de n_A resultó nulo.

En síntesis, entre las muestras de sólidos ácidos seleccionadas para realizar el estudio de la obtención de PP desde GVL y PeOH, la densidad superficial de sitios ácidos (n_A) por unidad de masa determinada por TPD de NH₃ siguió el siguiente patrón:



En cuanto a la densidad superficial de sitios ácidos (n_A) por unidad de superficie determinada por TPD de NH₃, el patrón determinado fue:



V.4.4.2 Naturaleza de los sitios ácidos.

La naturaleza de los sitios ácidos de los sólidos zeolíticos y no zeolíticos se determinó mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) empleando como molécula sonda piridina. Los espectros FT-IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 150 °C para los diferentes catalizadores ácidos en la región comprendida entre 1700 y 1400 cm⁻¹ se muestra en la Figura V.19. La adsorción de la piridina en esta región permite identificar los sitios ácidos de Lewis (L) y Brønsted (B).

La adsorción de la piridina sobre sitios Lewis se atribuye a la región comprendida entre los 1440 y 1460 cm⁻¹, mientras que la banda alrededor de 1540 cm⁻¹ corresponde a la interacción de la piridina en forma de ion piridinio con sitios ácidos de naturaleza Brønsted. Las bandas en la región de 1600 cm⁻¹ son asociadas a piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis (sitios Na⁺ de naturaleza débil a 1600 cm⁻¹ y sitios Al³⁺ de naturaleza fuerte a 1625 cm⁻¹) y sitios Brønsted (1634 cm⁻¹) [42,43].

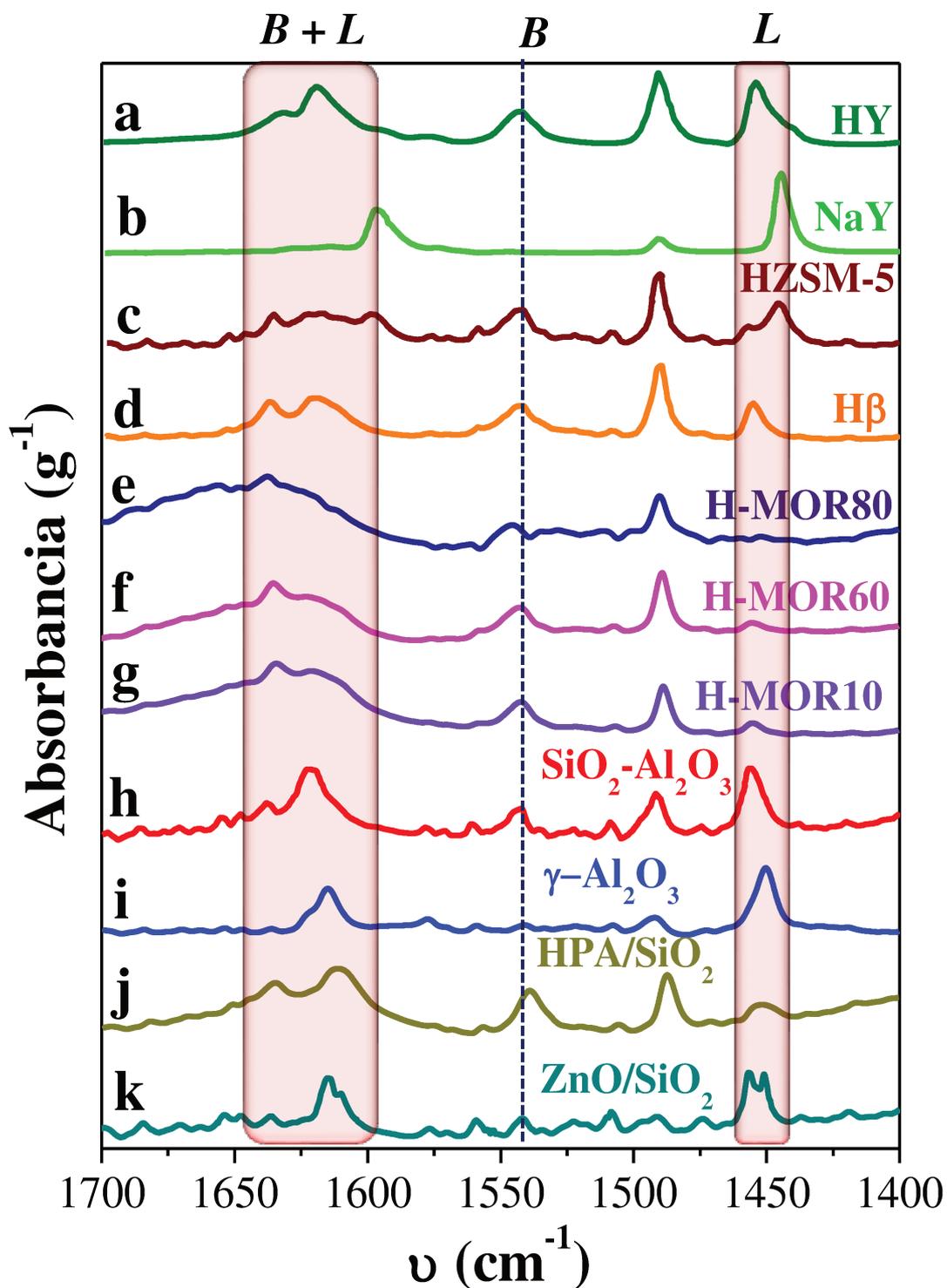


Figura V.19 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a 150 °C de los sólidos ácidos: a) HY, b) NaY, c) HZSM-5, d) H β , e) H-MOR80, f) H-MOR-60, g) H-MOR10, h) SiO₂-Al₂O₃, i) γ -Al₂O₃, HPA/SiO₂ y j) ZnO/SiO₂.

Las contribuciones relativas de sitios ácidos de Lewis y Brønsted se obtuvieron mediante deconvolución e integración de las bandas de absorción de piridina mostradas en la Figura V.19, y los resultados se presentan en la Tabla V.9.

Tabla V.9 Contribuciones relativas de sitios ácidos de Lewis y Brønsted de los sólidos ácidos.

MUESTRA	Sitios Brønsted ^a (area.g ⁻¹)	Sitios Lewis ^a (area.g ⁻¹)	L/(L+B)
Sólidos Zeolíticos			
NaY	0	525	1
HY	310	465	0,60
HZSM-5	337	341	0,50
H β	150	151	0,50
H-MOR10	96	28	0,23
H-MOR60	154	26	0,14
H-MOR80	58	7	0,11
Sólidos no Zeolíticos			
γ -Al ₂ O ₃	0	150	1
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	53	200	0,79
HPA/SiO ₂	140	60	0,20
ZnO/SiO ₂	0	51	1

^a Valores determinados por FT-IR de piridina.

En la Figura V.19 se observa que la zeolita HY presenta tanto sitios ácidos de Brønsted como Lewis, predominando levemente los sitios Lewis ($L/(L+B) = 0,6$); los cuales se encuentran asociados a la presencia de aluminio tricoordinado [44]. Por otro lado, en el espectro de la zeolita NaY únicamente se evidencia la presencia de sitios ácidos de Lewis, no exhibiendo ninguna banda de absorción en la región de los sitios ácidos de Brønsted, por lo que $L/(L+B) = 1$. Adicionalmente, en el espectro de la zeolita NaY también se observa que la frecuencia de vibración de la piridina asociada a los sitios de Lewis se encuentra desplazada hacia menores números de onda en comparación con las otras zeolitas, dado que sobre NaY se adsorbe de manera polarizada debido al campo generado por el catión de compensación [45]. Debido a esto es posible que la interacción de la piridina se encuentre asociada con el Na y no con el Al.

En cuanto al espectro de la zeolita HZSM-5, al igual que lo informado por otros

autores [46], se observa la presencia de ambos tipos de sitios ácidos (B y L). La banda atribuida a los sitios Lewis en la región comprendida entre 1440 y 1460 cm^{-1} se compone de dos bandas solapadas cuyos máximos se encuentran a 1445 y 1455 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a la adsorción de piridina sobre Al^{3+} (1455 cm^{-1}) y Na^+ (1445 cm^{-1}). De hecho, en el espectro FT-IR de la piridina adsorbida sobre la zeolita H β también se observa la presencia de ambos tipos de sitios ácidos (B y L) y con contribuciones similares, lo que arrojó una relación L/(L+B) idéntica a la de HZSM-5. De acuerdo a lo informado previamente en la literatura, la banda característica de los sitios ácidos de Lewis corresponde a la adsorción de piridina sobre Al^{3+} [42,45,47].

En el caso de las mordenitas (H-MOR10, H-MOR60 y H-MOR80) se observa al igual que en las zeolitas HY, HZSM-5 y H β las señales correspondientes a la piridina adsorbida sobre sitios Brønsted y Lewis en 1544 y 1456 cm^{-1} , respectivamente. Sin embargo, sobre las mordenitas se observó una disminución significativa de los sitios ácidos, siendo más evidente para los sitios Lewis. Sobre estas mordenitas la relación L/(L+B) disminuyó a medida que la relación de Si/Al aumentó, como se muestra en la Tabla V.9. Por ejemplo, se observa que la contribución relativa de los sitios ácidos de Lewis disminuyó en una cuarta parte en H-MOR80 (zeolita más desaluminizada) en comparación con la zeolita H-MOR10. Este resultado concuerda con el estudio realizado por Karge y colaboradores [48], quienes sugieren que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted se vuelve más significativa con la desaluminación progresiva en un rango de relación Si/Al entre 12 y 39. Estos autores, además detectaron la presencia de cuatro tipos de sitios ácidos en las muestras de mordenitas desaluminizadas, dos Brønsted y dos Lewis. Uno de estos sitios corresponde a grupos hidroxilos presentes en el interior de los canales más grandes de la estructura de este material. En el caso de la zeolita sin desaluminizar (H-MOR10), éste sitio ácido podría estar bloqueado por especies de Al extra-red presentes en la estructura [49].

En referencia a los sólidos no zeolíticos, en la muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solamente se observa una banda de absorción en la región de los sitios ácidos de Lewis. En cambio, en la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se evidencian dos bandas correspondientes a la adsorción de la piridina sobre sitios de Brønsted y Lewis, presentando una intensidad mayor la banda atribuida a los sitios Lewis, debido a la presencia de Al^{3+} (1455 cm^{-1}), obteniéndose un valor para la relación L/(L+B) de 0,79. Por otra parte, en el espectro de FT-IR del heteropoliácido soportado (HPA/ SiO_2) se evidencian las bandas asociadas a la interacción del ion piridinio con los sitios ácidos Brønsted, ya que durante el proceso de impregnación

de la sílice se incorporaron en conjunto con los aniones especies H^+ , que pueden interactuar con los oxígenos del anión Keggin o con los grupos Si-OH, Si-O, u otros similares [50].

El espectro de ZnO/SiO₂ exhibe dos bandas atribuidas a los sitios Lewis, una a 1456 cm⁻¹ característica del número de sitios existentes en la superficie, y otra a 1616 cm⁻¹ que provee información sobre la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos Lewis y es sensible al modo de adsorción [51]. Este comportamiento particular del espectro IR se encuentra íntimamente relacionado con el tipo de sal precursora utilizada en la preparación de la muestra de ZnO/SiO₂, la cual fue ZnCl₂. Incluso después de someter el ZnO/SiO₂ al proceso de calcinación en flujo de aire a 350 °C, podría existir una cantidad de cloro (Cl) residual en la estructura del ZnO formado durante el tratamiento térmico. En presencia de Cl, las bandas IR de piridina adsorbida se desplazan a frecuencias mayores, pasando desde 1451 a 1454 cm⁻¹ y de 1612 a 1616 cm⁻¹ [52]. Estos corrimientos en las señales de absorción IR son indicativos que la fuerza de los sitios ácidos de Lewis incrementa por la presencia del Cl residual. De hecho, se ha informado en la literatura que la banda a los 1456 cm⁻¹ es más intensa en presencia de cloro, revelando un aumento en el número de sitios ácidos de Lewis. En este material, la relación L/(L+B) resultó ser igual a 1, indicando la ausencia total de los sitios ácidos Brønsted y la existencia solamente de sitios ácidos Lewis.

Adicionalmente, en la Figura V.20 se presentan los espectros de FT-IR de las matrices de los sólidos ácidos en la región comprendida entre los 4000 y 3000 cm⁻¹, es decir, la zona de los grupos OH superficiales. Estos espectros se obtuvieron luego de realizar el proceso de evacuación a 450 °C, excepto para la muestra de HPA/SiO₂ cuya temperatura de evacuación fue de 200 °C. Estos espectros proporcionan información sobre los grupos OH existentes en los diferentes sólidos ácidos previo a la adsorción de piridina.

Al observar el espectro obtenido para la zeolita NaY en la Figura V.20, es notorio el hecho de que dicha zeolita no muestra bandas de absorción, es decir, que no presenta grupos OH en su superficie. En tanto que, todas las demás muestras presentan una banda de absorción, aproximadamente o cercana a los 3745 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del grupo OH (ν_{OH}) de los silanoles terminales Si-OH [47]. En el caso particular de las zeolitas HY, H β y HZSM-5 se detectaron otras bandas de absorción, además de la correspondiente a los silanoles terminales cercana a los 3745 cm⁻¹.

La zeolita HY presenta, además de la banda de absorción a los 3745 cm⁻¹, dos

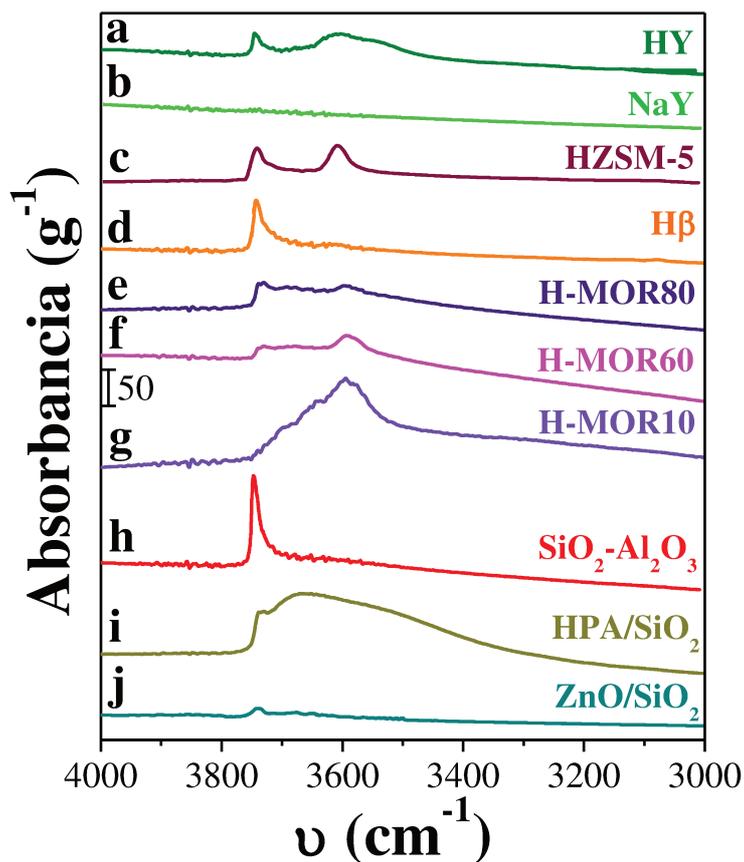


Figura V.20 Espectros de infrarrojo en la zona de los grupos OH luego de evacuar a 250 o 450 °C (espectro matriz) de los sólidos ácidos: a) HY, b) NaY, c) HZSM-5, d) H β , e) H-MOR-80, f) H-MOR-60, g) H-MOR-10, h) SiO₂-Al₂O₃ y i) HPA/SiO₂ y j) ZnO/SiO₂.

bandas adicionales solapadas en esa región del espectro. Una banda de absorción a alta frecuencia, cercana a los 3640 cm⁻¹, correspondiente a los grupos hidroxilos localizados en las grandes cavidades. La otra banda de absorción a baja frecuencia que se localiza a los 3550 cm⁻¹, se atribuye los grupos OH situados en los prismas hexagonales de la estructura de la zeolita y en las cavidades de la sodalita [44,53]. En el espectro de la zeolita HZSM-5, además de la banda a 3745 cm⁻¹, se observa una importante banda de absorción a los 3610 cm⁻¹, que fue asignada por otros autores a los grupos hidroxilos tipo puente Si-OH-Al [54,55].

En cuanto al espectro de la zeolita H β se observa claramente la banda característica de los silanoles terminales, tal como se mencionó anteriormente. Otros autores informaron la presencia de otra banda solapada y de una intensidad más débil que se encuentra localizada a los 3606 cm⁻¹ y que corresponde al estiramiento del OH en los grupos Si-OH-Al dentro de la red [56]. Además, en la muestra analizada no se detectó la presencia de dos pequeñas bandas de absorción a los 3785 y 3670 cm⁻¹, las cuales fueron

observadas por Maache y colaboradores [57]. La banda de absorción a los 3785 cm^{-1} fue asignada por estos autores a especies Al-O-OH amorfas y la banda a los 3670 cm^{-1} a grupos Al-OH, donde el Al estaría enlazado a la red de la zeolita mediante uno o dos enlaces químicos.

Con respecto a los espectros de FT-IR de las muestras comerciales de mordenitas se observa que al efectuarse el proceso de desaluminización las bandas de absorción en la zona de los grupos OH disminuyen. Como se dijo anteriormente, la banda a 3747 cm^{-1} corresponde a los grupos silanoles terminales Si-OH. En cambio, la señal a 3725 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de los grupos ácidos Si-OH en la superficie exterior de los cristales de zeolita, mientras que la banda de absorción de 3660 a 3700 cm^{-1} se vincula a los grupos OH unidos a átomos de aluminio extraestructurales (Al-OH). La banda de absorción de 3610 a 3615 cm^{-1} corresponde a los grupos hidroxilo con puentes fuertemente ácidos Si-OH-Al en los canales de zeolita. La amplia banda de absorción entre 3400 - 3500 cm^{-1} se ha asociado a grupos hidroxilo puentes, perturbados por enlaces de hidrógeno con grupos OH vecinos [58]. Como se puede observar en los espectros de las mordenitas, estas muestras presentan una gran variedad de grupos -OH superficiales.

Por último, en las muestras no zeolíticas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HPA/SiO_2 y ZnO/SiO_2 se observa la banda de absorción correspondiente al estiramiento del grupo OH (ν_{OH}) de los grupos silanoles terminales en valores de frecuencia próximos a los detallados para las muestras zeolíticas. Sin embargo, en el caso del ZnO/SiO_2 la intensidad de la banda es menor en comparación con los otros sólidos ácidos no zeolíticos. Por otro lado, en la muestra de HPA/SiO_2 , se observa una reducción significativa de la intensidad de la banda de absorción a los 3745 cm^{-1} en comparación con la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguida por la formación de una banda que se extiende por debajo de los 3750 cm^{-1} , probablemente causada por la formación de iones hidróxidos (HO^-).

En resumen, todos los sólidos ácidos con excepción de la zeolita NaY presentan grupos OH en su superficie. Algo importante de destacar es que, el número de onda de la vibración no siempre se puede correlacionar con la fuerza ácida del grupo hidroxilo según las investigaciones realizadas por Lercher y colaboradores [59]. Sin embargo, es posible obtener mayor información de la fuerza relativa de los sitios ácidos de Brønsted analizando la diferencia entre los espectros de la matriz evacuada a $200\text{ }^\circ\text{C}$ o $450\text{ }^\circ\text{C}$ según sea el caso, y el espectro de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura V.21 se exhiben para los diferentes sólidos zeolíticos los espectros de

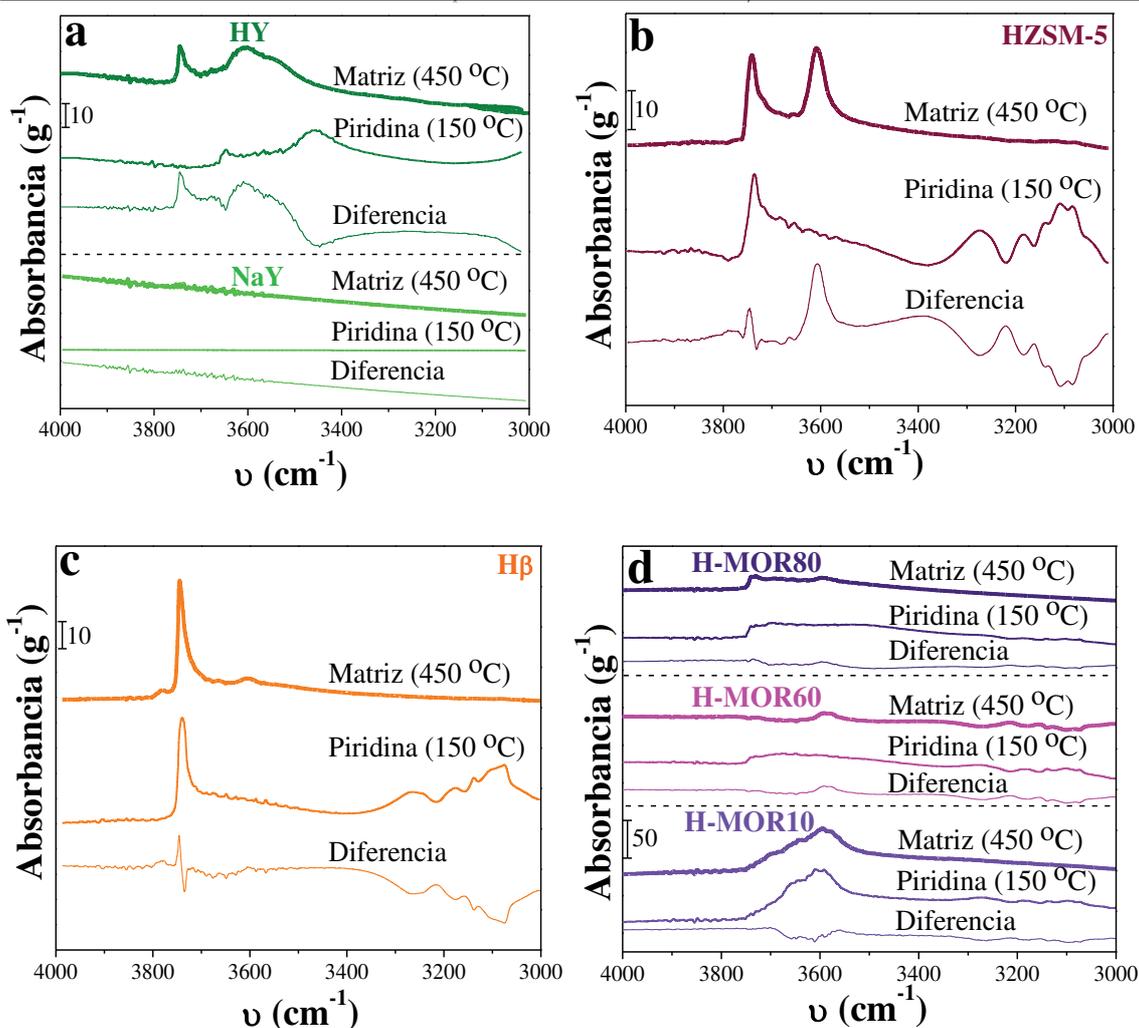


Figura V.21 Espectros de infrarrojo en la zona de los grupos OH de los sólidos zeolíticos: a) HY y NaY, b) HZSM-5, c) H β y d) H-MOR80, H-MOR60 y H-MOR10.

la matriz (Matriz (450 °C)) en conjunto con los espectros obtenidos luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 150 °C (Piridina (150 °C)). Al igual que los espectros correspondientes a la diferencia entre la matriz (antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 150 °C (Diferencia).

El espectro obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 150 °C permite identificar los sitios sobre los que se han adsorbido en mayor medida las moléculas de piridina. Mientras que la diferencia entre la matriz (antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 150 °C proporciona información acerca de la cantidad y fuerza de los sitios OH que están afectados por la adsorción de piridina [59].

El espectro de la zeolita HY (Figura V.21.a) obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 150 °C, muestra la banda de absorción de alta

frecuencia localizada a los 3640 cm^{-1} , lo cual permite deducir que la piridina no se adsorbe fuertemente sobre los OH correspondientes a los grupos Si-OH-Al localizados en las cavidades de gran tamaño de esta zeolita [44]. Contrariamente, la banda de baja frecuencia localizada a 3550 cm^{-1} , que corresponde a los grupos OH ubicados dentro de la cavidad de la zeolita, resulta ser afectada en mayor medida por la adsorción de la piridina. Por otro lado, los grupos silanoles (Si-OH) débilmente ácidos correspondientes a la banda ubicada a los 3743 cm^{-1} son afectados significativamente por la adsorción de piridina. Una posible explicación para este fenómeno es que la piridina adsorbida sobre sitios de Lewis vecinos provoca algún tipo de perturbación sobre estos grupos silanoles [47,59].

Los espectros obtenidos para la zeolita HZSM-5 muestran que la evacuación efectuada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ no logra remover la piridina adsorbida sobre los grupos OH puente que corresponden a la banda localizada a los 3610 cm^{-1} , esto permite deducir que la piridina se encuentra fuertemente adsorbida sobre los grupos Si-OH-Al tipo puente. El caso contrario se produce en los grupos silanoles terminales (3745 cm^{-1}), debido a que la interacción entre la piridina y dichos sitios resulta ser muy débil.

En el caso de la zeolita H β , luego de adsorber piridina y evacuar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observó una banda a los 3740 cm^{-1} correspondiente a los grupos silanoles terminales, aunque con una intensidad algo menor que la observada sobre la matriz evacuada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica una cierta adsorción de piridina sobre estos sitios. Adicionalmente, los sitios correspondientes a los grupos puente Si-OH-Al dentro de la red parecen también adsorber piridina, desapareciendo dicha banda débil luego de evacuar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Con respecto a las mordenitas, si se observan detenidamente los espectros correspondientes a la H-MOR10 es posible verificar que la amplia banda localizada aproximadamente, entre los 3400 a 3780 cm^{-1} es de una intensidad similar en el espectro matriz que en el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuarla a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto indica que la piridina, luego de evacuar a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, fue casi totalmente removida de la superficie de la zeolita H-MOR10. Por otro lado, en las mordenitas H-MOR60 y H-MOR80, se evidencia que la evacuación efectuada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ no logra eliminar totalmente la piridina adsorbida sobre los grupos OH de estas muestras, indicando que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted se vuelve más significativa a medida que el proceso de desaluminización es más intenso. Estos resultados concuerdan con el estudio realizado por Karge y colaboradores [48].

En el caso de los sólidos no zeolíticos, los espectros correspondientes se presentan

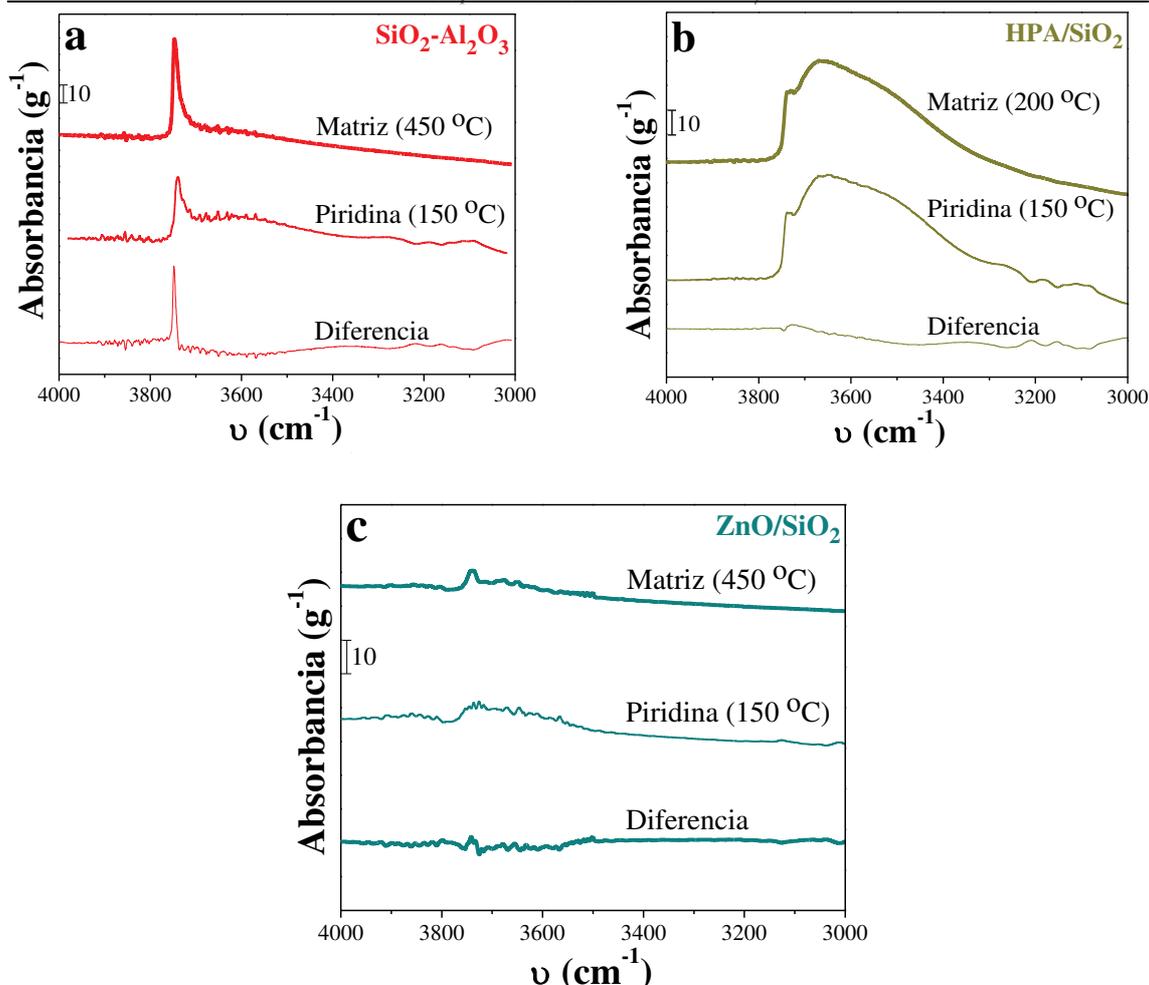


Figura V.22 Espectros de infrarrojo en la zona de los grupos OH de los sólidos no zeolíticos: a) SiO₂-Al₂O₃, b) HPA/SiO₂ y c) ZnO/SiO₂.

en la Figura V.22. En el caso de la SiO₂-Al₂O₃, luego de la evacuación a 150 °C todavía permanece adsorbida una cantidad significativa de piridina. Estos resultados reflejan la significativa acidez de los grupos OH superficiales de la SiO₂-Al₂O₃. En cambio, tanto sobre ZnO/SiO₂ como HPA/SiO₂, el espectro de la matriz fue muy similar al de la piridina evacuada a 150 °C, lo que indica que los grupos -OH presentes en estos sólidos no resultan ser muy fuertes.

Los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades ácidas de las muestras sólidas zeolíticas y no zeolíticas permiten concluir que los sólidos ácidos seleccionados difieren entre sí en la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales. Se tienen muestras zeolíticas que poseen elevada fuerza ácida y sitios ácidos mayoritariamente de Brønsted, mixtos Lewis/Brønsted y exclusivamente de Lewis, como también solamente de Lewis con baja fuerza. En las muestras no zeolíticas se tiene un catalizador ácido con sitios mayoritariamente de Brønsted, otros que tienen sólo sitios Lewis y otro con ambos tipos de sitios, de fuerza variable y con distintas relaciones

L/(L+B). Todas estas características, posiblemente permitan relacionar el comportamiento catalítico de cada sólido con la conversión de la GVL en presencia de PeOH, aportando valiosa información para el desarrollo de sistemas catalíticos bifuncionales eficientes en la obtención del biocombustible VP.

V.5 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS ÁCIDOS.

V.5.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.

Con la finalidad de evaluar las dos primeras etapas ácidas que se muestran en la Figura V.23 de la conversión de la GVL en presencia de pentanol (PeOH), se emplearon diferentes sólidos ácidos. En la primera etapa, se produce una reacción de equilibrio entre la GVL y el pentanol para dar 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP) y posteriormente, mediante una deshidratación intramolecular del HVP se genera el intermediario 2-pentenoato de pentilo (PP), precursor directo del valerato de pentilo (VP). Sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, la presencia de sitios ácidos en el sólido podría ocasionar la formación del 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP), producto indeseable en este caso.

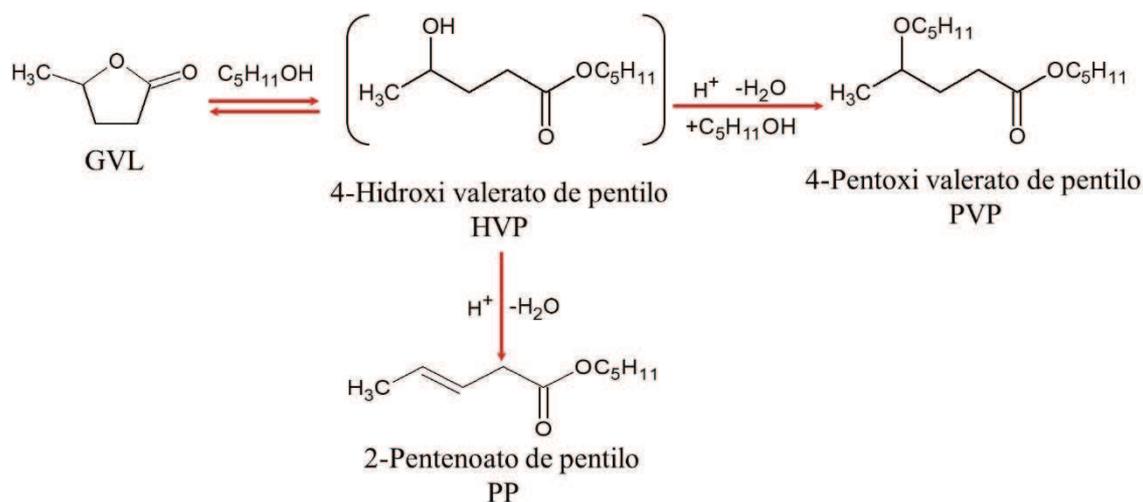


Figura V.23 Conversión de la GVL en presencia de PeOH y sitios ácidos.

La conversión de la GVL en presencia de PeOH se ensayó utilizando todo el grupo de sólidos ácidos caracterizados, los zeolíticos y no zeolíticos, a 250 °C; 10 bar de N_2 ; 1,5 mL de GVL; 40,0 mL de PeOH; 0,5 mL de hexadecano; 0,25 g de catalizador y una velocidad de agitación de 650 rpm. Como se detalló anteriormente, el grupo zeolítico se encontraba constituido por: NaY, HY, HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60 y H-

MOR80, mientras que el grupo no zeolítico se encontraba compuesto por: γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , HPA/SiO_2 y ZnO/SiO_2 . El sólido no ácido SiO_2 también fue ensayado para verificar la necesidad de la presencia de este tipo de sitios.

Previamente a los ensayos de actividad catalítica sobre los distintos sólidos ácidos seleccionados, se realizó una prueba en ausencia de catalizador (blanco). En esta prueba se alcanzó una conversión de GVL del 5% y un rendimiento de HVP de 3%, aproximadamente después de 8 h de reacción. Además, no se detectó la formación de PP ni PVP, lo que demuestra que se requiere la presencia de un catalizador ácido para promover significativamente ambas reacciones.

Los resultados obtenidos en la conversión catalítica de GVL en presencia de PeOH sobre los sólidos ácidos se muestran en la Figura V.24 y se resumen en la Tabla V.10. En la Figura V.24, no solo se presentan las evoluciones con el tiempo de la concentración adimensional de GVL y la de los productos, sino también el balance de carbono faltante (BCF) durante la reacción. Este BCF se consideró como un producto de reacción adicional, aunque, en realidad, representa la GVL, intermediarios derivados de GVL o productos fuertemente adsorbidos en la superficie del sólido.

Inicialmente, se probó en la reacción la SiO_2 comercial, la cual ya se determinó que no presenta acidez de ningún tipo. Después de 8 h, se convirtió el 23,0% de la GVL cargada inicialmente en el reactor. Sin embargo, solo se detectó un rendimiento de HVP de aproximadamente 2,9%, sin formación de PP o PVP (Figura V.24.f). La evolución cualitativa de BCF con el tiempo (similar a la de un producto de reacción primario con pendiente inicial positiva y diferente de cero) sugiere que una fracción importante de GVL, o intermedio proveniente de su adsorción, permanece fuertemente adsorbido sobre la SiO_2 , incluso desde el inicio de la reacción. El BCF final fue de aproximadamente el 20,1%, lo que indica que sólo una pequeña fracción de la GVL convertida se transformó en el HVP observado en fase líquida.

El catalizador de ZnO/SiO_2 se comportó catalíticamente de manera similar a la SiO_2 , es decir, se alcanzó una conversión final de GVL del 21,8% después de 8 h, con una formación de HVP muy baja ($\eta_{\text{HVP}} = 2,8\%$) y rendimientos de PVP y PP casi insignificantes (Figura V.24.j). Sobre ZnO/SiO_2 luego de 8 h el BCF fue igual al 18,2%, siendo su evolución con el tiempo similar a la observada sobre SiO_2 , es decir, el rendimiento de BCF aumentó rápidamente con el tiempo, lo que sugiere fuertemente que la GVL podría estar directamente involucrada en la formación de estos depósitos sobre el catalizador.

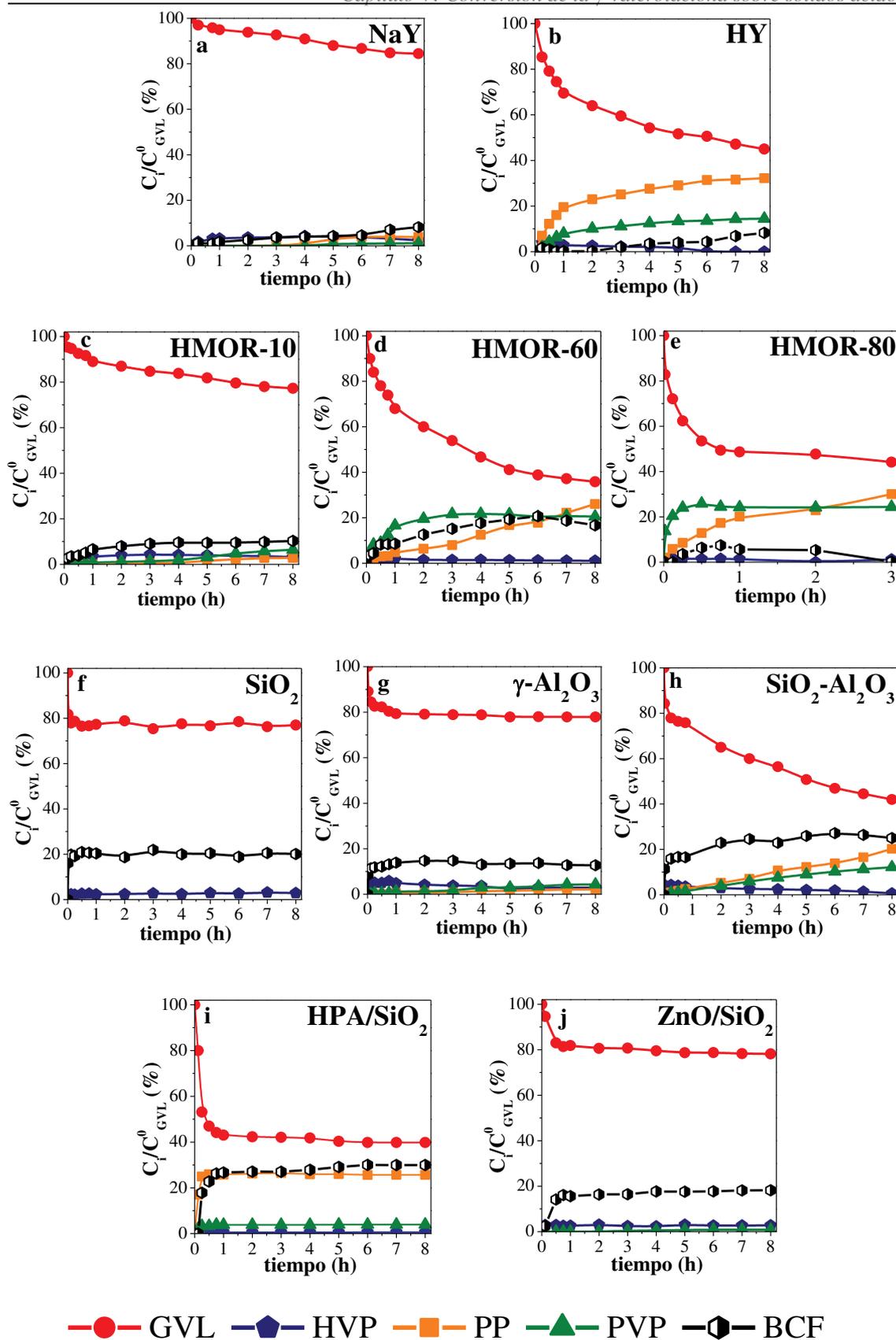


Figura V.24 Conversión de la GVL sobre los sólidos ácidos: a) NaY, b) HY, c) H-MOR10, d) H-MOR60, e) H-MOR80, f) SiO₂, g) γ -Al₂O₃, h) SiO₂-Al₂O₃, i) HPA/SiO₂ y j) ZnO/SiO₂ [T = 250 °C, P_{N2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C⁰GVL = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla V.10 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL sobre diferentes catalizadores ácidos [T = 250 °C, P_{N2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATALIZADOR	r ^o _{GVL} (mmol/h g _{cat})	X _{GVL} ^a (%)	Rendimiento ^a (%)			BC ^a (%)
			PP	HVP	PVP	
NaY	3,7	15,5	3,8	2,4	1,1	91,8
HY	31,6	55,0	32,2	0,0	14,5	91,7
H-MOR10	7,0	22,7	2,8	3,2	6,4	89,7
H-MOR60	27,6	64,2	26,0	1,1	20,5	83,4
H-MOR80 ^b	65,1	55,8	30,0	1,2	24,4	99,8
SiO ₂	17,5	23,0	0,0	2,6	0,0	79,9
γ -Al ₂ O ₃	11,5	22,1	2,1	2,9	4,3	87,2
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	38,2	58,0	20,2	0,6	12,2	75,0
HPA/SiO ₂	41,6	60,2	25,7	0,6	4,0	70,1
ZnO/SiO ₂	17,8	21,8	0,0	2,8	0,8	81,8

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

^b Valores determinados al final de la reacción (t = 3 h).

Sobre HPA/SiO₂ los resultados fueron totalmente diferentes a los observados con SiO₂ y ZnO/SiO₂. HPA/SiO₂ fue muy activo alcanzando una conversión final de GVL de X_{GVL} = 60,2% después de 8 h, aunque se observó una desactivación notable después de 1 h de reacción (Figura V.24.i). El rendimiento de HVP fue muy bajo durante todo el ciclo ($\eta_{HVP} < 0,9\%$), y el η_{PP} y η_{PVP} finales, ambos alcanzados al cabo de solo 1 h de reacción, fueron de 25,7% y 4,0%, respectivamente. De esta manera, la deshidratación intramolecular de HVP a PP y la eterificación de HVP con PeOH que conduce a PVP ocurren rápidamente sobre HPA/SiO₂. El BCF observado sobre HPA/SiO₂ fue algo superior a los observados sobre SiO₂ y ZnO/SiO₂, alcanzando un $\eta_{BCF} = 29,9\%$ al final de la corrida. Sin embargo, la evolución con el tiempo de η_{BCF} fue cualitativamente diferente. Realizando un análisis a bajos tiempos de reacción es posible observar que el BCF mostró una pendiente inicial de formación nula, lo que sugiere fuertemente que estos depósitos probablemente provienen de un producto de reacción secundario. Más aún, debido a la alta relación PP/PVP en fase líquida observada con este catalizador, que

contiene principalmente sitios ácidos de Brønsted, la causa más probable de este BCF significativo es una alta concentración de intermedio de PP fuertemente adsorbido. Además, se evidenció una formación importante de dipentil éter mediante análisis cromatográfico de las muestras en fase líquida, lo que indica que la deshidratación intermolecular del pentanol tiene lugar sobre los sitios ácidos de Brønsted fuertes presentes en HPA/SiO₂.

El comportamiento catalítico de la γ -Al₂O₃ fue muy similar al de ZnO/SiO₂ y SiO₂. Después de 8 h, se alcanzó una $X_{GVL} = 22,1\%$, con valores finales de η_{PP} y η_{PVP} de 2,1% y 4,3%, respectivamente (Figura V.24.g). En este caso, se observó un η_{HVP} máximo de 5,5% al cabo de aproximadamente 1 h de reacción, que luego disminuyó hasta el valor final de 2,9%. Con respecto a la evolución del BCF, γ -Al₂O₃ también exhibió un comportamiento similar al de un producto primario de reacción, que al cabo de 8 h, representó el 12,8% de los moles de GVL alimentados inicialmente.

La muestra de SiO₂-Al₂O₃ fue considerablemente activa para la conversión de GVL y PeOH en HVP, PP y PVP (Figura V.24.h), mostrando una velocidad inicial de conversión de GVL menor que HPA/SiO₂, pero mayor que ZnO/SiO₂ y γ -Al₂O₃. La conversión final de GVL a las 8 h fue $X_{GVL} = 58,0\%$, mostrando una mayor producción de PP en comparación con PVP, alcanzando un η_{PP} y η_{PVP} finales iguales a 20,2% y 12,2%, respectivamente. El rendimiento de HVP fue máximo a los 15 min ($\eta_{HVP} = 4,3\%$) y disminuyó lentamente con el tiempo hasta un valor final de 0,6% a las 8 h. La evolución temporal de BCF también indicó que GVL, o intermedios provenientes directamente del reactivo, permanecen fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador, alcanzando un valor final de $\eta_{BCF} = 25,0\%$. La presencia de estas especies fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador, las cuales podrían bloquear sitios donde el PeOH se adsorba y reaccione, parece responsable de la formación relativamente baja de dipentil éter observada sobre SiO₂-Al₂O₃.

En cuanto a los materiales zeolíticos, los resultados catalíticos obtenidos sobre zeolita NaY fueron similares a los obtenidos con ZnO/SiO₂ y γ -Al₂O₃, es decir una conversión de GVL inferior al 20% a las 8 h ($X_{GVL} = 15,5\%$) con muy baja formación de HVP, PP y PVP, lo que llevó a valores de rendimiento final iguales a 2,4%, 3,8% y 1,1%, respectivamente (Figura V.24.a). Con respecto al BCF, se observó una formación relativamente baja pero primaria de estos intermedios adsorbidos, alcanzando un valor final de $\eta_{BCF} = 8,2\%$.

La zeolita HY exhibió una velocidad inicial de conversión de GVL mucho más alta que NaY, alcanzando una $X_{GVL} = 55,0\%$ luego de 8 h (Figura V.24.b). Aunque la evolución de la conversión de GVL y η_{HVP} fue bastante similar a la observada sobre el catalizador $SiO_2-Al_2O_3$, las velocidades de formación de PP y PVP fueron significativamente mayores, alcanzando valores finales de $\eta_{PP} = 32,2\%$ y $\eta_{PVP} = 14,5\%$ sobre HY. Contrariamente a lo ocurrido con $SiO_2-Al_2O_3$, el BCF siguió una evolución temporal completamente diferente sobre HY, porque la pendiente inicial del η_{BCF} fue nula, lo que indica que el BCF en la muestra HY proviene de la fuerte adsorción de un producto de reacción secundario (PP o PVP). El BCF después de 8 h de reacción fue igual a $8,3\%$, un tercio del valor observado sobre $SiO_2-Al_2O_3$ con una conversión final de GVL similar. Por otro lado, es relevante mencionar que durante toda la corrida se evidenció un aumento importante en la presión total dentro del reactor, sugiriendo una producción significativa de productos gaseosos con la zeolita HY. Un análisis cromatográfico indicó que los componentes principales eran isómeros de penteno, subproductos provenientes de la deshidratación del PeOH, el cual actúa como solvente y reactivo. Además, se detectó una cantidad relativamente alta de dipentil éter en la fase líquida, lo que indica que la deshidratación intermolecular indeseable del PeOH también tiene lugar sobre la zeolita HY

La muestra de zeolita H-MOR10 mostró un comportamiento catalítico similar al de la zeolita NaY, aunque la actividad fue ligeramente superior, alcanzando una conversión final de GVL de $22,7\%$ después de 8 h (Figura V.24.c). Durante toda la corrida, el intermediario HVP incrementó lentamente su rendimiento hasta un valor máximo de $4,3\%$ a las 3 h, disminuyendo hasta un valor final de $3,2\%$, debido a una producción lenta de PP y PVP. Los rendimientos finales de estos productos secundarios fueron $\eta_{PP} = 2,8\%$ y $\eta_{PVP} = 6,4\%$. El BCF mostró un comportamiento similar al de un producto primario con un valor máximo al final de la experiencia de $\eta_{BCF} = 10,3\%$. No se observó ningún aumento significativo de la presión total dentro del reactor con H-MOR10, aunque sí se detectó la formación de dipentil éter.

Por otro lado, la zeolita H-MOR60, con una relación Si/Al más alta, fue significativamente más activa que la H-MOR10, con una mayor producción de productos secundarios PP y PVP (Figura V.24.d). En este caso, el rendimiento de HVP fue inferior al 2% durante toda la experiencia. Sin embargo, PVP se acumuló en la fase líquida a una velocidad considerablemente mayor que la de PP, alcanzando un rendimiento de PVP igual al $20,5\%$ al cabo de 8 h. Por el contrario, el rendimiento de PP aumentó

constantemente con el tiempo, hasta un valor final después de 8 h de $\eta_{PP} = 26,0\%$, es decir, un rendimiento más alto que el producto indeseable PVP. Es importante destacar que el BCF, aunque inicialmente se comportó como un producto de reacción primario (con una tasa de formación inicial diferente de cero) alcanzó un rendimiento máximo de $\eta_{BCF} = 20,7\%$ a las 6 h y luego disminuyó hasta un valor final $\eta_{BCF} = 16,6\%$ a las 8 h. Esta evolución particular del BCF sugiere que a altos niveles de conversión de GVL ($X_{GVL} > 60\%$), los intermediarios superficiales provenientes de la adsorción de GVL pueden convertirse principalmente en PP, a la luz de que η_{PP} aumenta con el tiempo y que η_{PVP} permanece constante después de 3 h. Como en el caso de HY, sobre esta zeolita se observó un aumento significativo en la presión total dentro del reactor, indicando una importante formación de isómeros penteno a partir de PeOH, reacción indeseable en este complejo esquema de reacción. Además, se observó una concentración mucho más alta de dipentil éter en fase líquida que con H-MOR10, siendo similar a la concentración obtenida con la zeolita HY.

Los resultados catalíticos obtenidos con zeolita H-MOR80 siguieron la tendencia observada con H-MOR60. H-MOR80 fue inicialmente más activo que H-MOR60 tanto en la conversión de GVL en PP y PVP, como también en la conversión de PeOH en isómeros de penteno por deshidratación intramolecular y dipentil éter por deshidratación intermolecular. La deshidratación intramolecular del pentanol fue tan significativa que la presión del reactor aumentó más de 30 bar luego de 3 h. Esta rápida formación de penteno hizo imposible continuar el experimento debido a las condiciones de seguridad y dicho experimento de actividad catalítica tuvo que detenerse a las 3 h (Figura V.24.e). A pesar de este tiempo de reacción más corto, se alcanzó una conversión final de GVL del 55,8%. Las evoluciones con el tiempo de los rendimientos de HVP, PP, PVP y BCF en H-MOR80 fueron similares a las de H-MOR60, es decir:

- 1) Una formación inicial de PVP considerablemente mayor en comparación con PP.
- 2) El rendimiento de PVP alcanzó un valor máximo de aproximadamente el 25%.
- 3) El rendimiento de PP siguió aumentando hasta un valor final de 30,0%.
- 4) El BCF siguió una evolución similar a un producto primario alcanzando un valor máximo de 7,4%, pero luego descendió volviéndose casi nulo a las 3 h.

Finalmente, el desempeño catalítico de H β y HZSM-5 para convertir GVL en PP y PVP no pudo evaluarse, debido a una dramática formación de isómeros de penteno a

partir de PeOH. Con ambas zeolitas, la presión se elevó con mayor celeridad que al usar las zeolitas HY, H-MOR60 y H-MOR80, debido a que se alcanzó un valor de presión total relativamente inseguro ($P > 40$ bar) durante el calentamiento del reactor. Esto hizo imposible poder llevar a cabo la reacción en condiciones de seguridad apropiadas. A la luz de estos resultados, la zeolita H β y HZSM-5 no son adecuadas para usarse como soporte ácido de catalizadores bifuncionales para el proceso “one-pot” de conversión de GVL en presencia de PeOH e H₂.

En síntesis, las zeolitas HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60 y H-MOR80 no resultan ser soportes ácidos apropiados, debido a que con este grupo de zeolitas se promueve fuertemente la deshidratación intermolecular del PeOH en dipentil éter y la deshidratación intramolecular a isómeros del penteno, debido a la alta capacidad de deshidratación de las zeolitas mencionadas [60,61,62,63]. En la Figura V.25 se presentan los cromatogramas a los 15 o 20 min de reacción con las zeolitas HZSM-5, H β y H-MOR80 en comparación con otro silicoaluminato como SiO₂-Al₂O₃ después de 30 min.

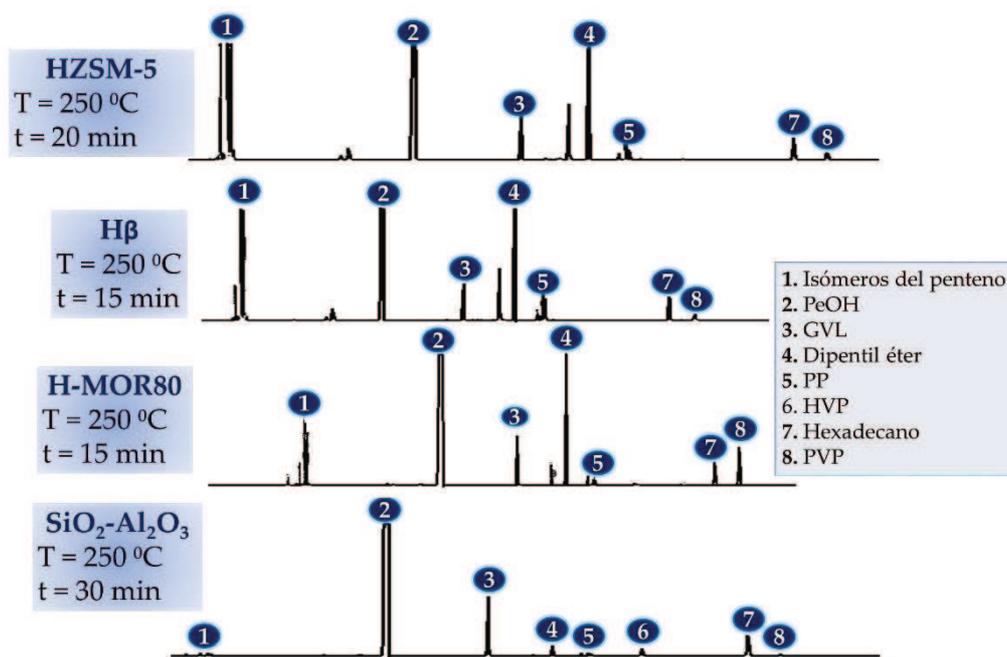
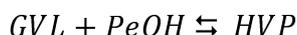


Figura V.25 Cromatogramas obtenidos a diferentes tiempos durante la conversión de la GVL sobre HZSM-5, H β , H-MOR80 y SiO₂-Al₂O₃ [T = 250 °C, P_{N₂} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C°GVL = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Cabe aclarar que usando SiO₂-Al₂O₃, la presión autógena alcanzada dentro del reactor al cabo del proceso de calentamiento fue solamente de 8 bar, debida principalmente a la elevada temperatura y no a la formación de isómeros de penteno a

partir del PeOH.

En líneas generales, en la Figura V.24 y en la Tabla V.10 se observa en todos los casos que en la distribución de productos se detectó el intermediario HVP en baja concentración, producto de su conversión consecutiva a PP y/o PVP sobre los sitios ácidos. Sólo cuando la reacción se llevó a cabo en condiciones homogéneas (sin catalizador sólido) y cuando se usó SiO₂ (sólido sin acidez) no se observó la formación de PP ni PVP a partir del HVP. Esto estaría indicando que los requerimientos de acidez para la primera reacción del ataque del PeOH al grupo carboxílico de la GVL son muy bajos o prácticamente nulos. Sin embargo, si el catalizador no posee sitios ácidos el intermediario HVP no es convertido en PP o PVP, por lo que el equilibrio de la reacción



no se desplaza marcadamente hacia el producto HVP.

V.5.2 Relación entre las propiedades de los sólidos ácidos y la conversión de la GVL.

La serie de sólidos empleados en el estudio de la conversión GVL a 2-pentenoato de pentilo (PP) poseen variadas propiedades texturales y ácidas. Respecto a las propiedades texturales, las muestras presentan valores de superficie específica y diámetro medio de poros muy diferentes, incluyendo sólidos microporosos como son las zeolitas y materiales mesoporosos como γ -Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, HPA/SiO₂ y ZnO/SiO₂. Todas las muestras no zeolíticas exhiben una distribución de tamaño de poros unimodal, excepto la SiO₂-Al₂O₃ que presenta un hombro en la distribución en un diámetro cercano a 100 Å (Figura V.15.c), indicando que la distribución de tamaños de poros de esta muestra es bimodal. Por otro lado, dentro del grupo de las zeolitas, los tamaños de los microporos resultan sensiblemente menores para HZSM-5 que para H β , H-MOR, NaY y HY.

En vistas de las significativas diferencias observadas en el comportamiento catalítico de estos sólidos y el amplio rango en el que se encuentran sus propiedades texturales y ácidas, estas últimas relacionadas con la naturaleza, fuerza y densidad superficial de los sitios ácidos, resulta imposible establecer una correlación válida para todos los sólidos. Sin embargo, es posible analizar ciertas tendencias claramente observables de la relación entre el desempeño catalítico y las propiedades ácidas con ciertos grupos de ellos.

Los sólidos ácidos que contienen exclusivamente sitios de Lewis como γ -Al₂O₃,

ZnO/SiO₂ o sin acidez apreciable (SiO₂) parecen convertir aproximadamente un 20% de la GVL, aunque la concentración de productos de reacción en fase líquida HVP, PP y PVP no fue importante (Figuras V.24.a, V.24.b y V.24j). Por esta razón, se observa un notable balance de carbono faltante (BCF) que oscila entre el 10 y 20%, lo que indica que GVL y/o un intermediario superficial proveniente de GVL permanecen fuertemente adsorbidos en la superficie del sólido. Esto también se observó con zeolita NaY, aunque la conversión inicial aparente de GVL fue más lenta que en el resto de sólidos con sitios ácidos de Lewis (Figura 24.a). Además, con estas muestras que contienen exclusivamente sitios ácidos de Lewis, no se observó la conversión de pentanol en isómeros de penteno y/o dipentil éter. Estos resultados sugieren fuertemente que ni los sitios ácidos de Lewis débiles en γ -Al₂O₃ y NaY, ni los sitios de Lewis fuertes en ZnO/SiO₂, promueven la apertura del anillo de la GVL. El progreso de esta reacción tampoco se vió fuertemente afectado por la densidad de sitios ácidos, a la luz de que ni una baja densidad de sitios ácidos en γ -Al₂O₃ ni la muy alta densidad de los mismos en ZnO/SiO₂ promovió la conversión de GVL en HVP, PP y PVP. En otras palabras, aunque la GVL se adsorbe fuertemente sobre estos sitios ácidos de Lewis, sólo una pequeña cantidad se convierte en HVP por reacción con PeOH y posteriormente se deshidrata en PP o se convierte en PVP por la acción del PeOH.

La SiO₂-Al₂O₃, que contiene sitios ácidos de gran fuerza y aproximadamente un 20% de la naturaleza de Brønsted, fue considerablemente activa alcanzando una $X_{\text{GVL}} = 58\%$ después de 8 h. Aunque el significativo BCF en esta muestra también parece provenir de la adsorción de GVL, a tiempos de reacción altos (o $X_{\text{GVL}} > 50\%$), el BCF comienza a disminuir a medida que la formación de PP y PVP se vuelve importante (Figura 24.h). Es probable que los sitios ácidos de Brønsted cubiertos inicialmente por GVL (a bajas conversiones de GVL), se encuentren disponibles a altos niveles de X_{GVL} para la deshidratación de HVP en PP o conversión a PVP con PeOH. Esto concuerda con resultados obtenidos en investigaciones anteriores del grupo de trabajo, en las cuales se estudió el rol de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted en la deshidratación intramolecular de alcoholes en fase líquida, revelando que la presencia simultánea de ambos tipos de sitios aumenta la selectividad a la olefina con respecto al producto de éter en la deshidratación de alcoholes secundarios [36,62]. Por ende, el ataque del PeOH al grupo carboxílico de la GVL es una reacción reversible catalizada por ácido [2,3] y la conversión del intermedio HVP a PP es una reacción de deshidratación intramolecular catalizada también por sitios ácidos; es probable que la presencia simultánea de ambos

tipos de sitios (Lewis y Brønsted) en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorezca la selectividad hacia el 2-pentenoato de pentilo (PP), el cual podría quedar adsorbido. En este sentido, estos resultados podrían sugerir que el elevado BCF se debe principalmente a PP fuertemente adsorbido sobre los sitios ácidos. Por otro lado, sobre esta muestra la formación de dipentil éter indeseable fue insignificante y el aumento de presión en el reactor debido a la formación de isómeros de penteno desde el PeOH tampoco alcanzó niveles significativos.

Si la proporción de sitios Brønsted es relativamente alta, como en el caso de HPA/ SiO_2 , la conversión aparente de GVL es más rápida que sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, observándose una producción más significativa de PP en comparación con el PVP indeseable (Figura V.24.i). Sin embargo, HPA/ SiO_2 se desactiva significativamente luego de 1 h, por lo que la conversión de GVL no puede superar el 60%. Por EDXRF se determinó que en el catalizador, luego de ser separado, lavado con PeOH y secado, el contenido de W era del 0,8%. Esto indica que la carga de HPA disminuyó desde el 42,2% en el catalizador fresco hasta el 0,8% después de la reacción, evidenciando un marcado proceso de lixiviación. Esto está en línea con los hallazgos de otros autores, quienes observaron una considerable lixiviación de HPA soportado cuando la reacción se lleva a cabo en solventes polares [5,64]. Respecto a la evolución temporal del BCF, la cual es similar a la de un producto de reacción secundario, la misma parece sugerir fuertemente que estos depósitos sobre el catalizador provienen de un producto de reacción secundario. Aún más, debido a la alta relación PP/PVP en fase líquida observada con este catalizador, una alta concentración de PP y principalmente PVP en la superficie sólida es probablemente la causa del BCF significativo. Finalmente, sobre HPA/ SiO_2 no se evidenció aumento de la presión durante la reacción, pero sí se observó una formación importante de dipentil éter, lo que indica que los sitios ácidos de Brønsted son muy activos no solo para la formación del producto deseable PP, sino también para la eterificación indeseable de pentanol a dipentil éter.

Por otro lado, las zeolitas que contienen proporciones considerables de sitios ácidos de Brønsted y Lewis tales como HY, H β y HZSM-5 mostraron una actividad considerable, aunque el tamaño medio de los poros parece influir fuertemente en el rendimiento. La tasa de conversión de GVL con zeolita HY (Figura V.24.b), con un diámetro de poro de aproximadamente 7,4 Å, fue muy similar a la observada con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura V.24.h), aunque la distribución y evolución de los productos fue totalmente diferente. Contrariamente a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HY tiene una densidad relativamente alta de

sitios ácidos débiles y esto marca una diferencia notable no sólo en la formación de PP y PVP, sino también en el comportamiento del BCF. Sobre HY, el BCF siguió una evolución en el tiempo similar a la de un producto de reacción secundario, lo que sugiere fuertemente que el BCF no se debe a la fuerte adsorción de GVL sino a la adsorción de productos de reacción secundarios como PP o PVP o a la formación de coque. Cabe destacar que sobre HY, la formación de PP es notablemente más alta que la de PVP, por lo que este resulta ser un catalizador más selectivo con respecto a la conversión de GVL. Sin embargo, esta zeolita también fue muy activa no sólo para deshidratar intramolecularmente PeOH a isómeros de penteno, aumentando notablemente la presión dentro del reactor, sino también para convertir pentanol en dipentil éter por deshidratación intermolecular. El significativo progreso de la primera reacción indeseable es una clara desventaja del uso de HY como soporte ácido, porque la conversión de PeOH en isómeros de penteno reduce la concentración de PeOH en fase líquida y aumenta la probabilidad de desactivación de sitios ácidos.

En línea con lo anterior, las zeolitas H β y HZSM-5, con una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted y microporos más pequeños que HY, fueron extremadamente activas para deshidratar PeOH en pentenos, aumentando drásticamente la presión del reactor, incluso durante el proceso de calentamiento. Esta alta actividad y selectividad de estas muestras para deshidratar alcoholes en fase líquida a olefinas ya ha sido reportada, incluso a una temperatura mucho más baja como 90 °C [62,63]. Además de este serio inconveniente, los poros de tamaño mediano de H β y HZSM-5, cuyos poros más grandes tienen 6,6 x 6,7 Å y 5,3 x 5,6 Å respectivamente, no son lo suficientemente grandes para permitir la formación del intermediario clave HVP, el cual tiene un tamaño aproximado de 8,5 x 6,2 Å. Por estas razones, tanto las zeolitas H β como las HZSM-5 se descartan como un soporte ácido apropiado para este proceso.

En el caso de las mordenitas, dado que las tres cuentan con la misma estructura microporosa pero diferente relación Si/Al, es posible analizar el efecto de dicha relación la cual impacta directamente en la densidad total de sitios ácido, su fuerza y la relación L/(L+B), sobre la selectividad a los productos. En las muestras de H-MOR se formaron todos los productos de reacción HVP, PP y PVP, lo que indica que no se produce un fenómeno de selectividad de forma, como podría ocurrir con poros más pequeños. El proceso de desaluminización, que conduce a una relación Si/Al más alta en las zeolitas H-MOR, disminuyó notablemente la densidad total de sitios ácidos n_A (Figura V.17) y aumentó ligeramente la proporción de sitios ácidos de Brønsted (Figura V.19). Estos

cambios en la acidez, provocaron cambios en la distribución de productos y por lo tanto en el rendimiento (Tabla V.10). Se observa que cuanto menor es la densidad total del sitio ácido (H-MOR60 y H-MOR80), mayor es el rendimiento para PP y PVP (Tabla V.10). A su vez, una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted parece aumentar el rendimiento de PP y PVP (Tabla V.10). Aunque se lograron valores de rendimiento de PP relativamente altos en las muestras de H-MOR60 y H-MOR80, también la deshidratación de PeOH a penteno fue significativa en estas zeolitas. Aún más, para la muestra de H-MOR80, el experimento de actividad catalítica debió detenerse después de 3 h, por el aumento dramático en la presión del reactor. Por estas razones, las zeolitas H-MOR tampoco pueden considerarse un soporte ácido eficaz para los catalizadores bifuncionales.

Todos los resultados discutidos anteriormente permiten inferir que $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual contiene sitios ácidos de Lewis y Brønsted de fuerza amplia, sería un buen candidato para ser usado como soporte ácido de los catalizadores bifuncionales para este proceso debido a exhibir:

- a) Actividad considerable en la conversión de GVL incluso después de 8 h.
- b) Mayor selectividad a PP que a PVP.
- c) Formación insignificante de subproductos gaseosos provenientes de la deshidratación de PeOH.
- d) Estabilidad apreciable en estas condiciones de reacción.

En el caso de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada en este trabajo, la composición de este material amorfo es aproximadamente en un 90% SiO_2 (de hecho 89,2% basado en Si/Al= 7), donde el aluminio se ha incorporado a la SiO_2 durante el proceso de fabricación. En silicoaluminatos con esta composición, se ha observado una cantidad importante de Al penta y tetracoordinado mediante diferentes técnicas de caracterización [65]. En estos casos, sólo una pequeña fracción de grupos -OH se encuentra en la vecindad de los átomos de Al, mientras que la mayoría de los sitios ácidos de Brønsted son grupos silanoles ubicados relativamente lejos de los átomos de Al. En este sentido, Crépeau y col. señalaron que los grupos -OH en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pueden clasificar en dos tipos:

- a) Grupos silanoles como los presentes en la SiO_2 pura.
- b) Grupos hidroxilo unidos a átomos de Si, pero en la vecindad de átomos de Al.

Como se puede observar, la acidez de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es bastante compleja a la luz de las diferentes especies presentes, sitios ácidos de Lewis provenientes de la presencia de átomos de Al en la red de SiO_2 y sitios ácidos de Brønsted, principalmente grupos Si-OH, cuya fuerza puede verse fuertemente influenciada por la distancia a los átomos de Al.

Con el objetivo de profundizar el conocimiento acerca de la interacción de GVL y PeOH con los sitios ácidos en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se llevaron a cabo no sólo estudios adicionales de desorción y oxidación a temperatura programadas de GVL y PeOH, sino también estudios de adsorción calorimétrica sobre este sólido seleccionado.

V.6 ESTUDIOS ADICIONALES SOBRE LA $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V.6.1 Ensayos calorimétricos de adsorción combinados con oxidación a temperatura programada (TPO).

Las entalpías de adsorción molar promedio (ΔH , Kcal.mol^{-1}) de GVL y PeOH sobre la muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se determinaron por calorimetría combinada con experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) de las muestras de este sólido posteriores a las pruebas calorimétricas.

Los termogramas observados durante las pruebas calorimétricas se presentan en las Figuras V.26.a y V.26.b para GVL y PeOH, respectivamente. Aplicando el método de Dickinson fue posible estimar una entalpía de adsorción extensiva de 0,0299 Kcal para GVL y 0,0174 Kcal para PeOH. Con el fin de obtener valores intensivos de la entalpía de adsorción de los reactivos, se determinó por TPO la cantidad de carbono depositado en estas muestras durante los ensayos calorimétricos. Los perfiles de TPO determinados para GVL y PeOH se muestran en la Figura V.26.c. En el caso del PeOH adsorbido, se observó una banda de oxidación única y relativamente estrecha, con su máximo en 220 °C. Contrariamente, la oxidación de la GVL adsorbida tuvo lugar en un rango de temperatura más amplio, mostrando un máximo a 292 y 492 °C. Teniendo en cuenta que la cantidad de C depositado durante las adsorciones de GVL y PeOH, obtenido por integración de los perfiles de TPO, fue de 56,4 μmol y 23,5 μmol y el coeficiente estequiométrico entre moles de C y moles de GVL y PeOH es 5, entonces las entalpías de adsorción intensiva para GVL y PeOH son 61,9 Kcal.mol^{-1} y 59,1 Kcal.mol^{-1} . Estos valores relativamente altos reflejan una fuerte adsorción de GVL y PeOH sobre los sitios ácidos superficiales de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en acuerdo con los hallazgos de otros autores que también utilizaron

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [66] y otros con materiales de tipo silicoaluminato. En este último caso, Novodárszki y col. [67] observaron la formación de fuertes enlaces de hidrógeno entre la GVL y los grupos hidroxilo de los sitios ácidos de Brønsted en la forma protónica de magadiita que contiene aluminio (HMAG). Los resultados de FT-IR de estos autores sugieren fuertemente que tanto los silanoles como los grupos hidroxilo de los sitios de Brønsted fuertes están involucrados en la adsorción de GVL sobre HMAG, lo que podría explicar la entalpía relativamente alta de adsorción de GVL determinada en este trabajo. Aunque los autores de esos dos trabajos estudiaron la hidroconversión de GVL en ácido pentanoico sin la presencia de PeOH, ambos grupos de autores están de acuerdo con el hecho de que la apertura del anillo de la GVL conduce muy probablemente al intermediario ácido pentenoico, el cual es luego hidrogenado por la acción del H_2 . En

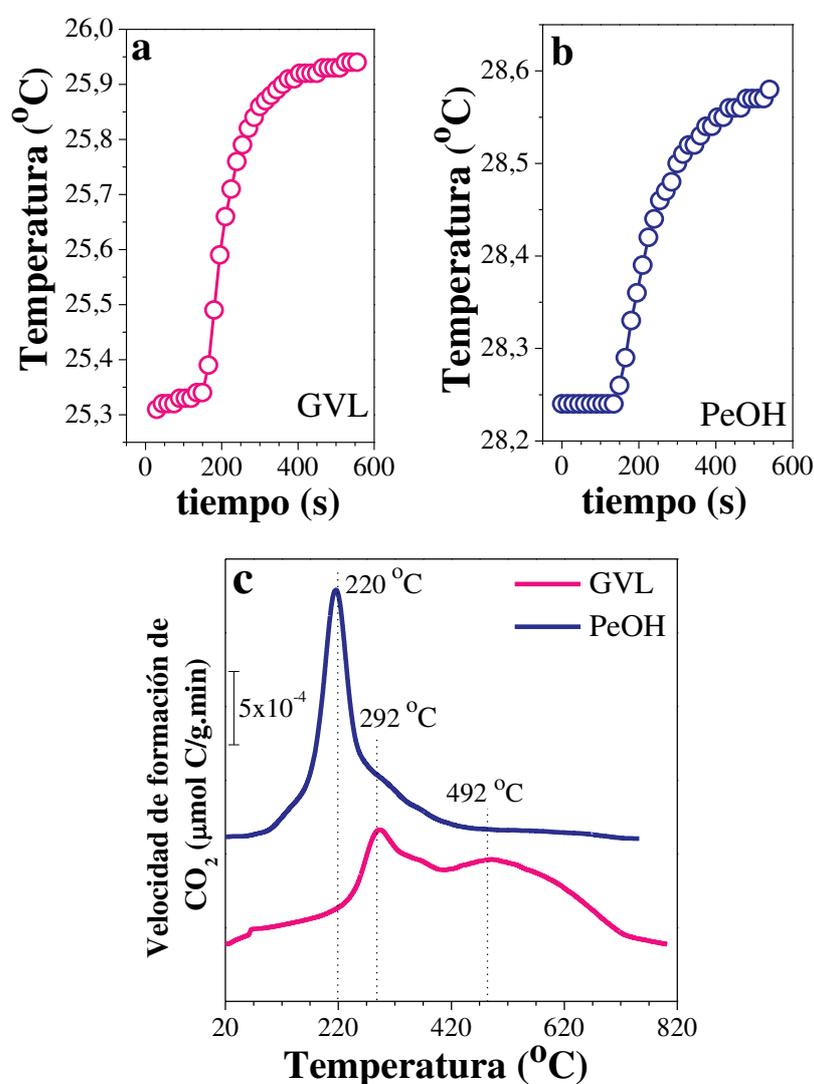


Figura V.26 Adsorción calorimétrica con: a) GVL y b) PeOH; y c) perfiles de oxidación a temperatura programada de GVL y PeOH adsorbidos sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

contraste con el presente estudio, aunque la interacción y fuerte adsorción de GVL con sitios ácidos de Brønsted podría ser muy similar, la presencia de PeOH adsorbido modifica completamente el esquema de reacción, formando como producto de reacción primario HVP en lugar de ácido pentenoico.

V.6.2 Ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) de reactivos.

La fuerza y naturaleza de la adsorción de GVL y PeOH sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se estudiaron mediante desorción a temperatura programada (TPD) y los resultados se presentan en la Figura V.27. En estas pruebas, la temperatura de desorción de la molécula preadsorbida (GVL o PeOH) se tomó como una medida de la fuerza de adsorción sobre los sitios ácidos. Cuando el reactivo no se desorbe como la molécula original, se detectaron los fragmentos que provenían de su descomposición, lo que indica que la adsorción del reactivo sobre los sitios ácidos fue muy fuerte e irreversible.

Los principales fragmentos con su abundancia relativa observada en el espectro de masas de GVL tomado como referencia (Figura V.27.a) son: $m/z = 56$ (100%), 85 (48%), 41 (47%) y 43 (30%). Los resultados obtenidos en los experimentos TPD con GVL se muestran en la Figura V.28.a. Se detectó un solo pico de desorción con su máximo a 320 °C, caracterizado por la evolución de los fragmentos $m/z = 41, 39, 27$ y 56. Simultáneamente a estos fragmentos, se observó la evolución de un fragmento relativamente intenso $m/z = 44$. No se observaron fragmentos con $m/z = 85$ y 43 y el fragmento $m/z = 56$ no fue la señal más abundante. Estos resultados indican que la GVL se quimisorbe muy fuerte y de manera irreversible sobre los sitios ácidos de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los fragmentos evolucionados están de acuerdo con la descomposición de GVL fuertemente adsorbida en buteno y CO_2 , productos provenientes de la descarboxilación de la GVL. Los fragmentos que se muestran en la Figura V.28.a están en acuerdo con los espectros de referencia de 1-buteno y CO_2 (Figuras V.27.b y V.27.c, respectivamente). Esta reacción ha sido informada previamente sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la obtención de buteno por otros autores [66]. Esta fuerte e irreversible adsorción de GVL puede explicar el significativo BCF observado durante la reacción en fase líquida con PeOH (Figura V.24.h).

Por otro lado, los principales fragmentos del espectro de masas de PeOH según la

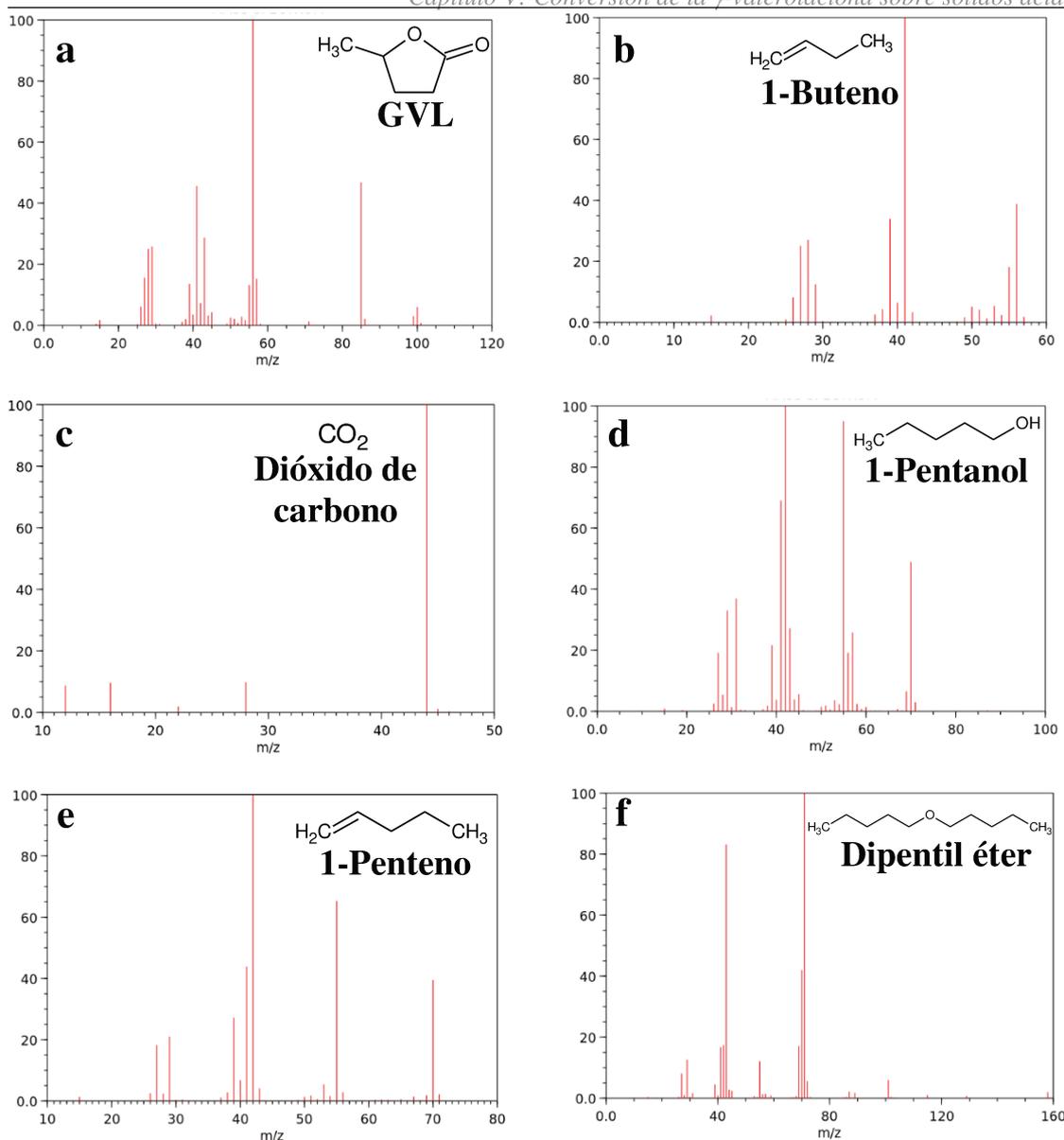


Figura V.27 Espectros de masas: a) GVL, b) 1-Buteno, c) Dióxido de carbono, d) 1-Pentanol, e) 1-Penteno y f) Dipentil éter.

literatura son $m/z = 42$ (100%), 55 (96%), 41 (70%), 70 (50%), 29 (35%) y 27 (20%) (Figura V.27.d). Los fragmentos evolucionados detectados durante el TPD de PeOH se muestran en la Figura V.28.b. Se observó un solo pico de desorción con su máximo a 205°C , caracterizado por la evolución de los fragmentos $m/z = 55, 42, 29, 27, 41$ y 70 . Simultáneamente a estos fragmentos, una señal relativamente intensa correspondiente al fragmento $m/z = 18$, lo que indica la evolución de agua. Aunque las intensidades relativas de los fragmentos observados no son muy diferentes de las del espectro de PeOH de referencia, la evolución simultánea de agua sugiere fuertemente que sobre los sitios ácidos tiene lugar la deshidratación del PeOH. Esta deshidratación podría ser tanto

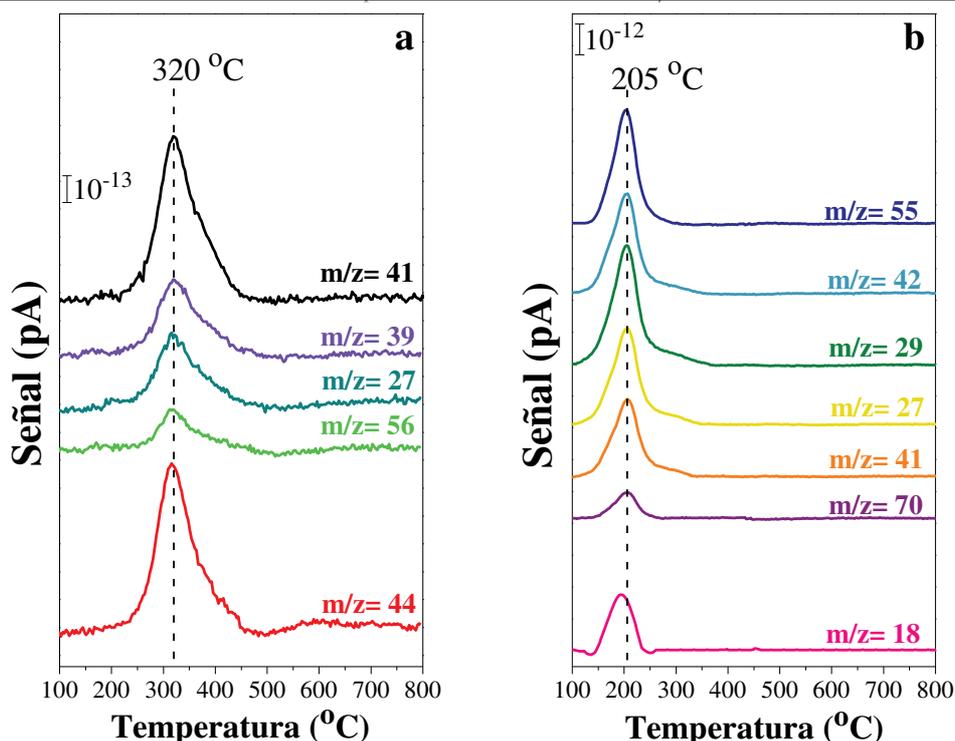


Figura V.28 Perfiles de desorción a temperatura programada de: a) GVL y b) PeOH con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

intramolecular dando lugar a 1-penteno como intermolecular a dipentil éter, como otros autores observaron sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la desorción a temperatura programada de PeOH [68]. Los principales fragmentos de 1-penteno según la literatura son $m/z = 42$ (100%), 55 (66%), 41 (44%), 70 (40%) y 39 (28%) y para el dipentil éter son $m/z = 71$ (100%), 43 (84%), 70 (42%), 41 (18%) y 69 (18%) (Figuras V.27.e y V.27.f, respectivamente). Aunque algunos fragmentos coincidieron con los detectados, los principales fragmentos para dipentil éter $m/z = 71$ y $m/z = 43$ no se detectaron en el experimento de TPD. Esto podría ser una consecuencia de una fragmentación más profunda de estos fragmentos en fragmentos más pequeños, por lo que no se puede descartar la desorción de PeOH como dipentil éter. Por otro lado, los fragmentos observados se corresponden con los fragmentos principales de PeOH y 1-penteno, lo que indica que la adsorción de PeOH tiene en parte naturaleza reversible, al desorberse como tal, y también irreversible al deshidratarse de manera intramolecular y desorberse como 1-penteno. En otras palabras, el PeOH se adsorbe relativamente fuerte sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y tanto de forma reversible como irreversible, desorbiendo como PeOH y 1-penteno, respectivamente, y probablemente también como dipentil éter, aunque esto último no se puede asegurar.

Resulta importante destacar que tanto la descomposición de la GVL adsorbida como del PeOH adsorbido observada durante los experimentos de TPD ocurre a

temperaturas superiores a la cual se lleva a cabo la reacción en fase líquida, en acuerdo con el hecho de que la presión dentro del reactor no aumentó por la formación de buteno y penteno cuando la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ensayó como catalizador a 250 °C.

En resumen, los experimentos de TPD mostraron que:

- 1) La adsorción de GVL y PeOH sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son muy fuertes.
- 2) La GVL se adsorbe ligeramente más fuerte que PeOH sobre los sitios ácidos en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 3) La adsorción de GVL es irreversible y conduce a la formación de buteno por descarboxilación.
- 4) La adsorción de PeOH es tanto reversible como irreversible, ocurriendo en este último caso la desorción del PeOH como productos de deshidratación (1-penteno y dipentil éter).

V.6.3 Efecto de la temperatura de calcinación.

Finalmente, se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación (500 °C y 600 °C) sobre el desempeño catalítico de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Es bien conocido el hecho de que un aumento en la temperatura de calcinación en aluminosilicatos conduce a una reducción de la densidad de sitios ácidos y un aumento de la relación $L/(L+B)$, debido a la deshidroxilación [65,69]. Las diferencias en los perfiles de TPD de NH_3 para la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a 500 °C y 600 °C se muestran en la Figura V.29. La densidad total de sitios ácidos n_A disminuyó aproximadamente un 10% (de $n_A = 0,59 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta $0,54 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) y la temperatura del pico del máximo de desorción se desplazó 50 °C hacia mayores niveles térmicos (de 250 °C hasta 300 °C). Además, el hombro a 430 °C exhibido por la muestra calcinada a 500 °C desapareció cuando la calcinación se realizó a 600 °C.

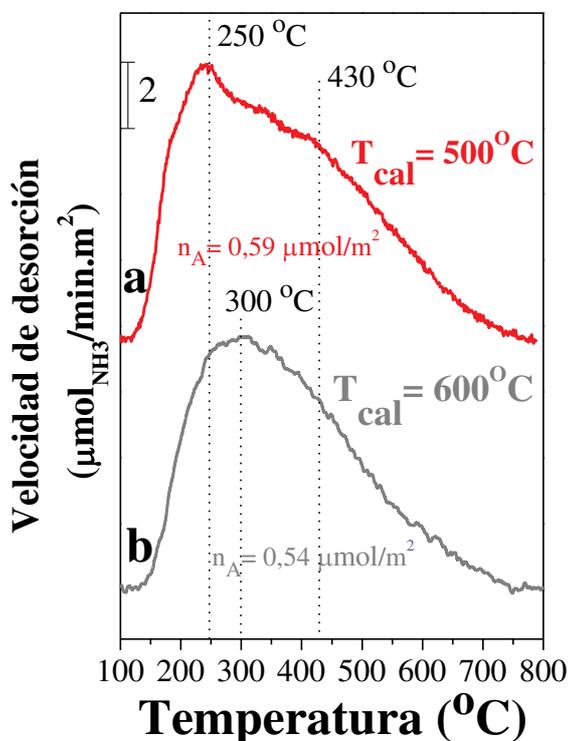


Figura V.29 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a: a) 500 °C y b) 600 °C.

El desempeño catalítico de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ se compara en la Figura V.30, observándose diferencias importantes. La muestra calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ fue ligeramente menos activa inicialmente y mostró una mayor velocidad de formación de PP y PVP en comparación con el BCF. Además, después de 8 h se alcanzó un $\eta_{\text{PP}} = 11,5\%$ y $\eta_{\text{PVP}} = 17,8\%$, lo que indica que, con una menor densidad de sitios ácidos relativamente más fuertes y una mayor proporción de sitios ácidos de Lewis, la formación de PVP se favorece más que la deshidratación intramolecular de HVP en PP. Esto podría deberse a una adsorción de PeOH más importante sobre sitios ácidos de Lewis más fuertes que la adsorción de GVL. Más aún, la evolución temporal del BCF fue totalmente diferente cuando la muestra se calcinó a $600\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere que esta calcinación más severa reduce la densidad de los sitios activos que mantiene los intermedios o GVL fuertemente adsorbidos. Así, la evolución del BCF fue similar a la de un producto de reacción secundario (Figura V.30.b), en contraste con el comportamiento primario mostrado a menor temperatura de calcinación (Figura V.30.a). Aunque esto parece un cambio positivo, el BCF sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ alcanzó un valor de $40,6\%$ después de 8 h, un valor significativamente superior al 25% observado con la calcinación menos severa.

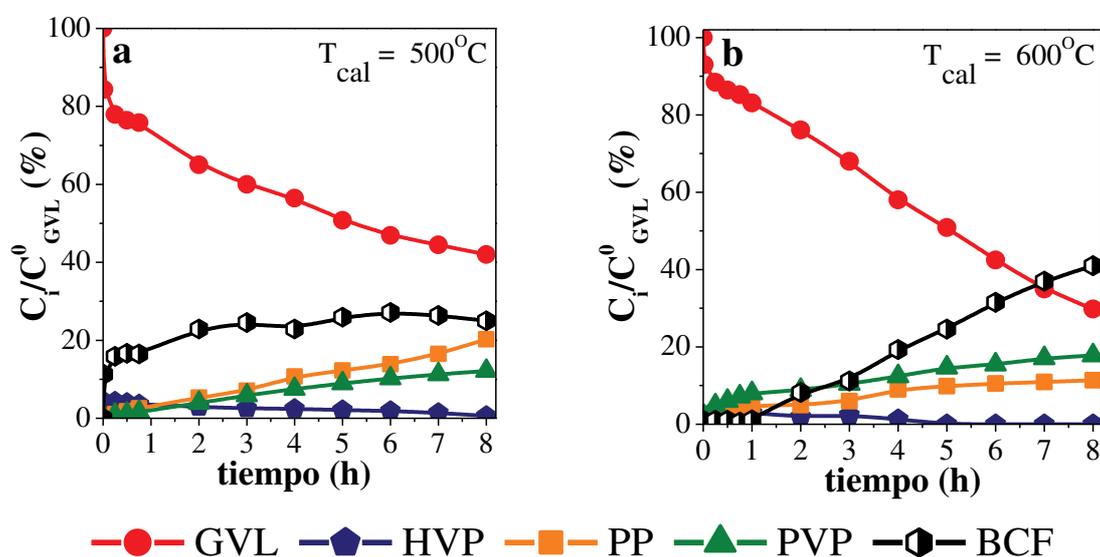


Figura V.30 Conversión de la GVL sobre la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinada a: a) $500\text{ }^\circ\text{C}$ y b) $600\text{ }^\circ\text{C}$ [$T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{N}_2} = 10\text{ bar}$, $m_c = 0,25\text{ g}$, $V_{\text{PeOH}} = 40\text{ mL}$, $C^{\circ}\text{GVL} = 0,37\text{ M}$, Velocidad de agitación = 650 rpm].

En síntesis, una temperatura de calcinación de $500\text{ }^\circ\text{C}$ para la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más apropiada para lograr una mayor formación de PP que PVP, aunque se observa un BCF relativamente alto al comienzo del proceso debido a una adsorción de GVL más fuerte.

Sin embargo, no se debe perder de vista el hecho de que la reacción completa se llevará a cabo en presencia de catalizador metálico e H_2 , lo cual podría favorecer la desorción por hidrogenación en caso de que el BCF se deba en mayor grado al producto PP fuertemente adsorbido. Además, si el intermediario PP es consumido por hidrogenación sobre la función metálica, podría ocurrir el desplazamiento de ambas reacciones secuenciales hacia los productos:



aumentando la conversión de la GVL y el rendimiento en el producto VP deseado.

V.7 ASPECTOS RELEVANTES.

En principio, del conjunto de resultados obtenidos se puede deducir que la función ácida de catalizadores bifuncionales para la conversión de γ -valerolactona en valerato de pentilo en presencia de pentanol e H_2 en procesos “one-pot”, es una parte fundamental del sistema catalítico. Para una adecuada selección del soporte ácido, se debe realizar un estudio detallado acerca de la influencia de las propiedades ácidas en la distribución inicial de productos. No sólo un equilibrio Lewis/Brønsted adecuado, sino también una apropiada densidad y fuerza relativa de los sitios ácidos, son los responsables de la producción mayoritaria del intermedio relevante 2-pentenoato de pentilo, en lugar del indeseable 4-pentoxi valerato pentilo. Al cabo de este estudio sistemático, se seleccionó a la $SiO_2-Al_2O_3$ como soporte para la preparación de los catalizadores bifuncionales presentados en los capítulos siguientes.

Adicionalmente, se verificó que resulta conveniente calcinar la $SiO_2-Al_2O_3$ a 500 °C y no a mayores temperaturas, dado que esto modifica la acidez superficial de la misma reduciendo la densidad de sitios totales, aumentando la proporción de sitios Lewis y aumentando la fuerza ácida relativa, cambios que conducen a una mayor formación de PVP sobre la de PP, observándose también un descenso en el balance de átomos de carbono. Esto sugiere que los sitios ácidos de Lewis más fuertes formados por la deshidroxilación de los grupos silanoles de la superficie parecen adsorber una mayor cantidad de PeOH. Por otra parte, sobre la $SiO_2-Al_2O_3$ seleccionada se determinó una fuerte adsorción de los reactivos mediante pruebas calorimétricas y técnicas de temperatura programada, obteniendo entalpías de adsorción de GVL y PeOH de 61,9

Kcal.mol⁻¹ y 59,1 Kcal.mol⁻¹, respectivamente. Además, la adsorción de GVL demostró tener un carácter irreversible, mientras que en el caso del PeOH es parcialmente reversible.

V.8 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria; *ACS Catal.* 4 (2014) 2818-2826.
- [2] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria; *RSC Adv.* 3 (2013) 1302-1306.
- [3] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li; *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 2282-2291.
- [4] J.A. Rabo; *Zeolite Chemistry and Catalysis (Acs Monograph 171)* ISBN 978-0841202764 (1976) American Chemical Society. Washington D.C., USA.
- [5] I.V. Kozhevnikov; *Chem. Rev.* 98 (1998) 171-198.
- [6] J.A. Kaduk, J. Faber; *The Rigaku Journal.* 12 (1995) 14-34.
- [7] Nishu, R. Liu, M.M. Rahman, M. Sarker, M. Chai, C. Li, J. Cai; *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106301.
- [8] Database of Zeolite Structures (2017), <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [9] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. De Gruyter; *Proc. R. Soc. Lond. A.* 420 (1988) 375-405.
- [10] A. Corma, M.T. Navarro, F. Rey, J. Rius, S. Valencia, *Angew. Chem. Int. Edit.* 40 (2001) 2277-2280.
- [11] P. Simoncic, T Armbruster; *Amer. Miner.* 89 (2004) 421-431.
- [12] W.M. Meier; *Z Kristallogr.* 115 (1961) 439-450.
- [13] L.W. Hobbs, C.E. Jesurum, B. Berger; *The Topology of Silica Networks. En Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide* ISBN 978-0471975366 (2000) Wiley. New York, USA.
- [14] F.L. Galeener; *Solid. State Commun.* 44 (1982) 1037-1040.
- [15] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D.M. Ladd, D.-K. Seo, F.J. Garcia-Garcia, U. Häussermann; *J. Solid State Chem.* 217 (2014) 1-8.
- [16] A. Ionescu, A. Allouche, J.-P. Aycard, M. Rajzmann; *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 9359-9366.
- [17] P. Cloos, A.J. Léonard, J.P. Moreau, A. Herbillon, J.J. Fripiat; *Clay Clay Miner.* 17 (1969) 279-287.
- [18] K.W. Perrott; *Clay Clay Miner.* 25 (1977) 417-421.
- [19] M. Misono; *Chem. Commun.* (2001) 1141-1152.
- [20] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono; *Adv Catal.* 41 (1996) 113-252.
- [21] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 400-406.
- [22] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono, Y. Yoneda; *Chem. Lett.* 8 (1979) 31-34.
- [23] H. Morkoç, Ü. Özgür; *General Properties of ZnO. En Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* ISBN 978-3-527-40813-9 (2009) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Alemania.
- [24] J. Pak. *Anal. Environ. Chem.* 19 (2018) 1-27.

- [25] Y.K. Krisnandi, R. Eckelt, H. Atia, M. Adam, I.R. Saragi, A. Martin, M. Richter; Makara J. Sci. 24 (2020) 40-49.
- [26] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller; J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723-1732.
- [27] Z.A. AlOthman; Materials. 5 (2012) 2874-2902.
- [28] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.
- [29] T. Blasco, A. Corma, A. Martínez, P. Martínez-Escolano; J. Catal. 177 (1998) 306-313.
- [30] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; Catal. Today. 41 (1998) 207-219.
- [31] K.R. Reddy, K. Ramesh, K.K. Seela, V.V. Rao, K.V.R. Chary; Catal. Commun. 4 (2003) 112-117.
- [32] A. Corma, V. Fornés, V. Melo, J. Herrero; Zeolites. 7 (1987) 559-563.
- [33] R. López-Fonseca, A. Aranzabal, P. Steltenpohl, J. I. Gutiérrez-Ortiz, J. R. González-Velasco; Catal. Today. 62 (2000) 367-377.
- [34] C. Costa, I.P. Dzikh, J.M. Lopes, F. Lemos, F. Ramoa Ribeiro; J. Mol. Catal. A Chem. 154 (2000) 193-201.
- [35] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa; Micropor. Mesopor. Mat. 40 (2000) 271-281.
- [36] N.M. Bertero, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi; Catal. Commun. 10 (2008) 261-265.
- [37] B. Qin, Y. Shen, B. Xu, S. Zhu, P. Lid, Y. Liu; RSC Adv. 8 (2018) 7579-7587.
- [38] H.A. Duarte, M.E. Sad, C.R. Apesteguía; Int. J. Hydrog. Energy. 42 (2017) vol. 42 4051-4060
- [39] S. Soled, S. Miseo, G. McVicker, W.E. Gates, A. Gutierrez, J. Paes; Catal. Today. 36 (1997) 441-450.
- [40] V.M. Mastikhin, S.M. Kulikov, A.V. Nosov, I.V. Kozhevnikov, I.L. Mudrakovsky, M.N. Timofeeba; J. Mol. Catal. 60 (1990) 65-70.
- [41] F. Lefebvre; J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992) 756-757.
- [42] E.P. Parry; J. Catal. 2 (1963) 371-379.
- [43] J. Lercher, A. Jentys; Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites. En Studies in Surface Science and Catalysis ISBN 978-0-08-055041-1 (2007) Elsevier Science and Technology.
- [44] A. Boréave, A. Aroux, C. Guimon; Micropor. Mater. 11 (1997) 275-291.
- [45] J.W. Ward; J. Catal. 10 (1968) 34-46.
- [46] G.I. Woolery, G. H. Kuehl, H. C. Timken, A. W. Chester, J. C. Vartuli, Zeolites 19 (1997) 288-296.
- [47] G. Busca; Catal. Today 41 (1998) 191-206.
- [48] H.G. Karge, V. Dondur; J. Phys. Chem. 94 (1990) 765-772.
- [49] A.J. Marchi, G. F. Froment; Appl. Catal. A: Gen. 94 (1993) 91-106.
- [50] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen, H. van Bekkum; J. Mol. Catal. A Chem. 114 (1996) 287-298.

- [51] G. Berhault, M. Lcroix, M. Breysse, F. Maugé, J. C. Lavalley, H. Mu, L. Qu; *J. Catal.* 178 (1998) 555-565.
- [52] F. Ammari, J. Lamatte, R. Touroude; *J. Catal.* 221 (2004) 32-42.
- [53] A. Corma, V. Fornés, F. Rey; *Zeolites* 13 (1993) 56-59.
- [54] P.A. Jacobs, R. von Ballmoos; *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3050-3052.
- [55] M.T. Aronson, R.J. Gorte, W.E. Farneth; *J. Catal.* 105 (1987) 455-468.
- [56] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J.C. Lavalley; *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 286-291.
- [57] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley, J.F. Joly, E. Benazzi; *Zeolites* 13 (1993) 419-426.
- [58] O.S. Travkina, M.R. Agliullin, R.Z. Kuvatova, I.N. Pavlova, N. Narender, B.I. Kutepov; *J. Porous Mater.* 26 (2019) 995-1004.
- [59] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth; *Catal. Today* 27 (1996) 353-376.
- [60] J. Tejero, C. Fité, M. Iborra, J.F. Izquierdo, F. Cunill, R. Bringué; *Microporous Mesoporous Mater.* 117 (2009) 650-660.
- [61] N.M. Bertero, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi; *Catal. Commun.* 10 (2009) 1339-1344.
- [62] N.M. Bertero, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi; *Appl. Catal. A: Gen.* 458 (2013) 28-38.
- [63] N.M. Bertero, G.D. Bustos, C.A. Ferretti, C.R. Apesteguía, A.J. Marchi; *Microporous Mesoporous Mater.* 213 (2015) 85-94.
- [64] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro; *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 416-422.
- [65] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. Maugé; *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 15172-15185.
- [66] J.Q. Bond, D. Wang, D.M. Alonso, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 281 (2011) 290-299.
- [67] G. Novodárszki, H.E. Solt, G. Lendvay, R.M. Mihályi, A. Vikár, F. Lónyi, J. Hancsók, J. Valyon; *Catal. Today.* 336 (2019) 50-62.
- [68] P.A. Clayborne, T.C. Nelson, T.C. DeVore; *Appl. Catal. A Gen.* 257 (2004), 225-233
- [69] J.W. Ward, R.C. Hansford; *J. Catal.* 13 (1969) 154-160.



CAPÍTULO VI
CONVERSIÓN DE LA
 γ -VALEROCTONA
EMPLEANDO
CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DE
METALES NO NOBLES

CAPÍTULO VI

CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROCTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NO NOBLES

VI.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-1
VI.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-2
VI.2.1 Selección de los precursores metálicos.	VI-3
VI.2.2 Secado del soporte.	VI-4
VI.2.3 Descomposición térmica de los precursores.	VI-4
VI.2.4 Activación de las muestras catalíticas.	VI-5
VI.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-6
VI.3.1 Composición química.	VI-6
VI.3.2 Identificación de las fases cristalinas.	VI-7
VI.3.3 Propiedades texturales.	VI-10
VI.3.4 Reducibilidad de los metales no nobles soportados.	VI-14
VI.3.6 Propiedades ácidas.	VI-17
VI.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON METALES NO NOBLES SOPORTADOS.	VI-24
VI.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	VI-24
VI.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales no nobles y la conversión de la GVL.	VI-27
VI.5 EFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ EN LA CONVERSIÓN DE LA GVL.	VI-29
VI.5.1 Influencia del precursor metálico.	VI-29
VI.5.2 Influencia del método de preparación.	VI-31
VI.5.3 Influencia de la carga metálica.	VI-32
VI.6 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Ni(7%)/SA.	VI-34
VI.6.1 Influencia de la temperatura.	VI-34

VI.6.2 Influencia de la presión de H ₂	VI-36
VI.6.3 Influencia de la concentración de GVL.	VI-38
VI.6.4 Influencia de la concentración de catalizador.....	VI-40
VI.6.5 Influencia del tiempo.	VI-42
VI.7 ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni(7%)/SA.....	VI-43
VI.8 BIBLIOGRAFÍA.	VI-47

CAPÍTULO VI: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NO NOBLES

VI.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.

En la síntesis del valerato de pentilo (VP) empleando como reactivos γ -valerolactona (GVL), pentanol (PeOH) e H_2 es necesaria la presencia de sitios catalíticos tanto ácidos como metálicos. Como se estudió en el capítulo V, los sitios ácidos del catalizador son los encargados de promover la apertura del anillo de la GVL a través de una reacción de transesterificación con el PeOH dando lugar a la formación del intermediario clave 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), el cual de manera secuencial puede deshidratarse a 2-pentenoato de pentilo (PP) sobre los sitios catalíticos ácidos. Finalmente, el PP puede hidrogenarse a VP sobre sitios catalíticos metálicos por acción del H_2 , tal como se evidencia en la Figura VI.1. Al mismo tiempo, el HVP en presencia de pentanol y sitios ácidos puede etericarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP), el cual como ya se ha mencionado es un producto indeseado.

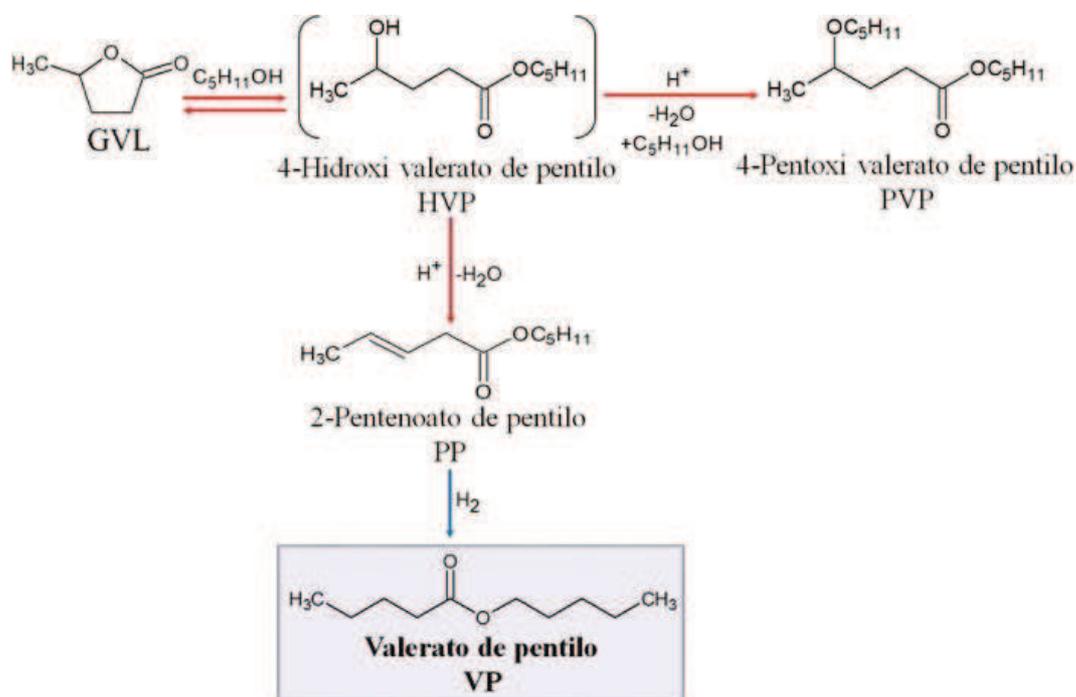


Figura VI.1 Síntesis del valerato de pentilo a partir de la GVL y PeOH (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales) [1].

Los sistemas catalíticos bifuncionales con los que se han llevado a cabo los escasos estudios realizados sobre la obtención de VP desde GVL en presencia de pentanol en fase líquida se han basado en metales no nobles [1,2,3,4], específicamente empleando catalizadores basados en Cu. En base a esto, se plantearon como objetivos:

- 1) Explorar el potencial de catalizadores basados en Cu, Co y Ni soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA).
- 2) Estudiar el efecto de diferentes variables operativas (temperatura, presión parcial de H_2 , concentración de GVL y masa de catalizador) sobre el desempeño del mejor catalizador bifuncional, con el propósito de encontrar un sistema catalítico y condiciones de reacción óptimas que permitan obtener el mayor rendimiento posible a valerato de pentilo.

VI.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NO NOBLES SOPORTADOS.

Con el propósito de evaluar la influencia del método de preparación en el desempeño de catalizadores bifuncionales de metales no nobles en la reacción de obtención de VP desde GVL, PeOH e H_2 , se seleccionaron dos métodos para la preparación de los catalizadores: el método de impregnación a humedad incipiente (I) y el método de precipitación-deposición (PD).

El método de impregnación a humedad incipiente es uno de los menos exigentes en cuanto a características de las sustancias precursoras. El único requerimiento es que la sal precursora sea soluble en el solvente de impregnación, en este caso agua. Además, se caracteriza por ser un método rápido y sencillo donde no existen muchas variables que controlar. Sin embargo, sus principales desventajas son que no permite controlar la dispersión metálica y existe un alto riesgo que el soporte pueda resultar impregnado en forma heterogénea si no se agita intensamente durante el agregado de la solución al soporte.

Por otro lado, con el método de precipitación-deposición es posible obtener precursores activos homogéneos y altamente dispersos, inclusive en el caso de altas cargas metálicas. En general, los catalizadores preparados por este método presentan mayor interacción metal-soporte que los preparados por impregnación a humedad

incipiente [5].

VI.2.1 Selección de los precursores metálicos.

En la Tabla VII.1 se detallan los precursores metálicos utilizados en la preparación de los catalizadores de Cu, Co y Ni soportados sobre SA. Las sales metálicas empleadas como precursores en la preparación de los diferentes catalizadores se caracterizaron por ser solubles en agua y contener nitratos o cloruros como aniones.

Es un hecho bien conocido que la utilización de precursores clorados puede ocasionar un aumento de la acidez en ciertos soportes, debido a la formación y fijación de especies cloradas sobre la superficie durante la etapa de descomposición del precursor. En el caso de la producción de VP a partir de GVL, PeOH e H₂, donde el papel de los sitios ácidos es clave para promover las dos primeras reacciones del proceso “one-pot”, resulta interesante explorar si un aumento en la acidez del soporte, debido a la utilización de precursores clorados resulta beneficioso.

Debido a esta razón, para la preparación de uno de los catalizadores de Ni soportados sobre SA se utilizó una sal precursora con cloro (Ni/SA-Cl), tal como se detalla en la Tabla VI.1. Para la preparación del resto de los catalizadores de metales no nobles, se emplearon sales precursoras basadas en los nitratos de los metales. De esta manera, se podrá evaluar el efecto del precursor metálico en el caso de los catalizadores de Ni.

Tabla VI.1 Sales metálicas empleadas como precursores en la preparación de las muestras de metales no nobles soportados.

MUESTRA	PRECURSOR METÁLICO
Co/SA	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
Cu/SA	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O
Ni/SA Ni/SA-PD	Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O
Ni/SA-Cl	NiCl ₂ •6H ₂ O

VI.2.2 Secado del soporte.

Al finalizar el proceso de impregnación o de precipitación-deposición, los soportes húmedos fueron secados en estufa con el propósito de evaporar el agua presente en las soluciones precursoras y de esta forma dejar depositado los metales en la estructura porosa del soporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El proceso de secado, en todos los casos, se realizó a una temperatura de 100 °C durante 12 horas.

VI.2.3 Descomposición térmica de los precursores.

Con la finalidad de descomponer térmicamente los precursores metálicos y llevarlos a su forma de óxidos, las muestras obtenidas después del proceso de secado, fueron sometidas a un tratamiento térmico de descomposición, tal como se detalla en la Tabla VI.2. Los diferentes precursores de las muestras de metales no nobles soportados fueron sometidos a un proceso de calcinación en corriente de 60 cm^3/min de aire a temperaturas entre 450 o 500 °C durante 4 horas.

Tabla VI.2 Tratamientos térmicos efectuados a los precursores de los metales no nobles soportados obtenidos después del proceso de secado

MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO	ATMÓSFERA
Co/SA	<p>450 °C 4 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	Aire
Cu/SA		
Ni/SA		
Ni/SA-Cl		
Ni/SA-PD	<p>500 °C 4 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	

VI.2.4 Activación de las muestras catalíticas.

Una vez realizado el proceso de calcinación, se llevó a cabo la reducción o activación de las muestras con un flujo de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 a elevada temperatura. De esta forma, los óxidos metálicos (M_xO_y) se redujeron a la forma metálica correspondiente (M^0). Estas especies metálicas en estado de oxidación (0) son las especies activas en reacciones de hidrogenación, debido a su elevada capacidad de activar hidrógeno por medio de la quimisorción disociativa.

En la Tabla VI.3 se detallan los programas de temperatura empleados para cada muestra. La temperatura utilizada en cada caso fue seleccionada en función de los perfiles de los ensayos de reducción a temperatura programada, presentados en la sección VI.3.4.

Es importante destacar que el procedimiento de descarga del catalizador activado en el medio de reacción, se realizó en atmósfera inerte de manera de minimizar el riesgo de reoxidación, parcial o superficial, de la fase metálica obtenida durante el tratamiento.

Tabla VI.3 Condiciones de activación efectuadas a los precursores óxidos de las muestras de metales no nobles soportados.

MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO	ATMÓSFERA
Cu/SA	<p>350 °C 1 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	H ₂
Co/SA	<p>500 °C 2 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	
Ni/SA		
Ni/SA-Cl		
Ni/SA-PD	<p>550 °C 2 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	

VI.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NO NOBLES SOPORTADOS.

VI.3.1 Composición química.

Los contenidos metálicos de los precursores óxidos de metales no nobles (Cu, Co y Ni) soportados sobre SA fueron determinados por espectrometría de absorción atómica (AAS) o espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión en energía (EDXRF), los resultados obtenidos se detallan en la Tabla VI.4. En cuanto a la serie de muestras de Ni/SA preparadas mediante el método de impregnación a humedad incipiente, los precursores exhibieron cargas metálicas entre 2,5 y 12,3%. La muestra de Ni preparada por el método precipitación-deposición (Ni(8%)/SA-PD) presentó una carga metálica cercana al 8%, similar a la carga de uno de los precursores de Ni preparados por impregnación a humedad incipiente (Ni(7%)/SA-I). La muestra de Ni(7%)/SA-I también exhibió una carga similar a los precursores de Cu/SA, Co/SA y Ni(8%)/SA-Cl.

En el caso de la muestra de Ni(8%)/SA-Cl, también se determinó el contenido de Cl presente en el catalizador o en la muestra activa mediante EDXRF. El contenido de Cl presente en el catalizador de Ni(8%)/SA-Cl fue de 0,029%.

Tabla VI.4 Contenidos metálicos de las muestras de metales no nobles soportados.

MUESTRA	C _M precursor óxido ^a (% p/p)
Co/SA	8,3 ^a
Cu/SA	8,7 ^a
Ni(3%)/SA	2,5 ^b
Ni(7%)/SA	7,3 ^a
Ni(12%)/SA	12,3 ^b
Ni(8%)/SA-Cl	7,8 ^b
Ni(8%)/SA-PD	8,2 ^a

^a Carga metálica determinada por AAS en los precursores óxidos.

^b Carga metálica determinada por EDXRF en los precursores óxidos.

VI.3.2 Identificación de las fases cristalinas.

Los difractogramas de rayos X de los precursores óxidos y las muestras reducidas o activadas de metales no nobles soportados de Co/SA y Cu/SA se muestran en la Figura VI.2. En todas estas muestras se observa una señal ancha con un máximo alrededor de $2\theta = 22 - 23^\circ$ correspondiente al halo amorfo de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada como soporte.

En el caso del precursor óxido de Co/SA se observaron señales de difracción bien definidas a valores de $2\theta = 31,21^\circ$; $36,83^\circ$; $44,83^\circ$; $59,16^\circ$; $65,31^\circ$ y $77,37^\circ$; las cuales coinciden con la tarjeta número 78-1970 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN y corresponde a la fase cristalina Co_3O_4 . Mientras que el difractograma de rayos X de la muestra reducida de Co/SA exhibe una única señal de difracción en el ángulo $2\theta = 43,59^\circ$ que coincide con el pico de mayor intensidad del CoO (PDF N°72-1474). Sin embargo, no se evidencia ningún pico de difracción correspondiente a la fase de Co^0 , que según lo informado en la literatura exhibe los picos de mayor intensidad a $2\theta = 51,83^\circ$ y $60,62^\circ$ (PDF N°15-0806).

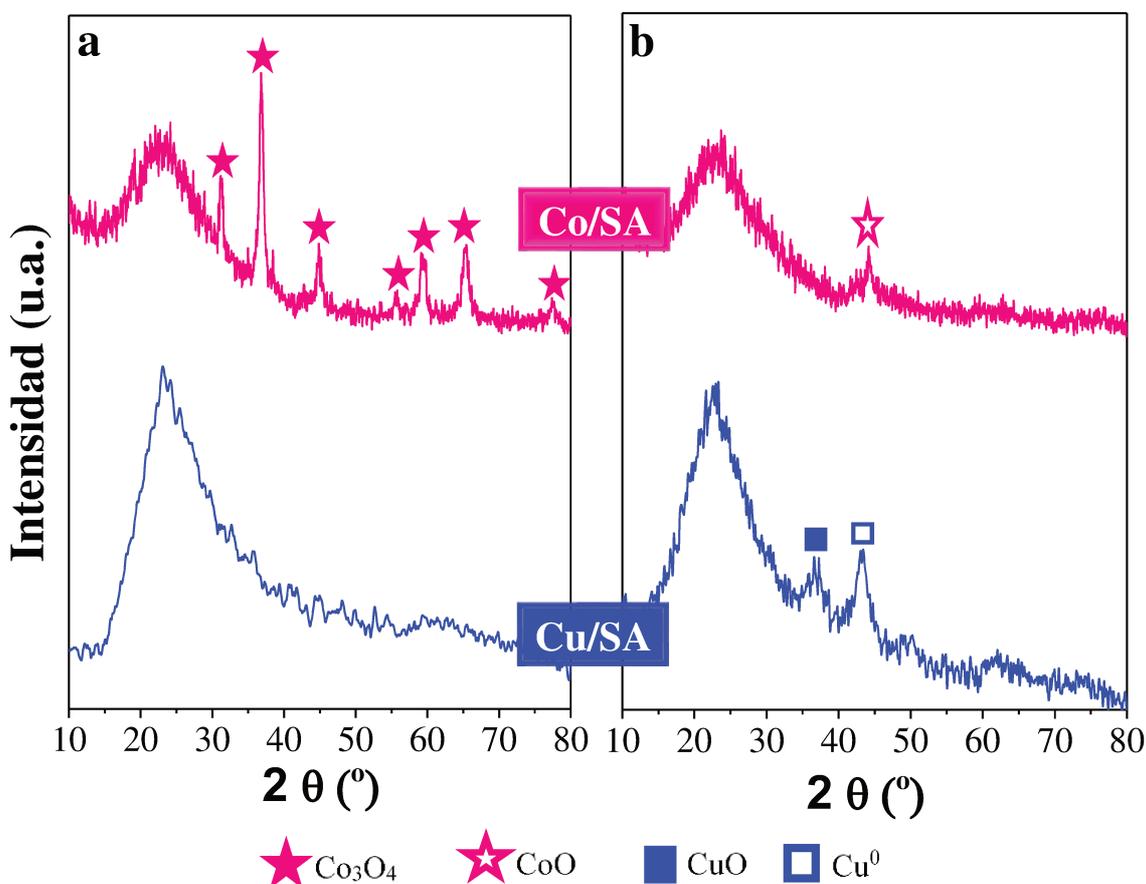


Figura VI.2 Difractogramas de rayos X (DRX) de los metales de Co y Cu soportados: a) precursores óxidos y b) muestras reducidas.

El hecho de que no se hayan observado las señales características de difracción de rayos X de la fase Co^0 en la muestra reducida de Co/SA no implica que esta fase no se encuentre presente, ya que posiblemente los cristales de Co^0 sean demasiado pequeños para ser detectados por esta técnica ($\leq 40 \text{ \AA}$). Con respecto a la presencia de la fase de CoO en la muestra reducida de Co/SA, este resultado se puede atribuir a que la reducción de la fase Co_3O_4 no es completa sobre este soporte, tal como se ha reportado en la literatura para otros metales no nobles soportados sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. Sin embargo, no se puede descartar el hecho de que la fase de CoO se formara debido a la exposición al aire antes y durante el análisis de DRX [6,7].

En el análisis por difracción de rayos X del precursor óxido de Cu/SA no se detectó ningún tipo de fase cristalina, debido a que probablemente las especies de óxido de cobre se encuentren bajo la forma de cristales menores a 40 \AA , que son indetectables por DRX. Otra posibilidad es que las especies de óxido de cobre se encuentren altamente dispersas sobre la superficie como especies CuO_x amorfas. Este comportamiento concuerda con lo observado por algunos autores en muestras de CuO soportadas sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas por impregnación a humedad incipiente o impregnación húmeda y con cargas de Cu menores al 10 o 17% en peso. Sin embargo, estos autores pudieron detectar la fase cristalina de CuO en las muestras con cargas de Cu mayores al 10 o 17% en peso, verificando que las intensidades de los picos de difracción aumentan con el incremento de la carga de Cu [8,9,10].

En cuanto a la muestra reducida de Cu/SA, mostró un pico de difracción en el ángulo $2\theta = 43,35^\circ$ que coincide con el pico de mayor intensidad del Cu^0 (PDF N°85-1326). Además, se evidencia un pico en el ángulo $2\theta = 36,55^\circ$ que coincide con el pico de mayor intensidad del CuO (PDF N°80-0076), lo cual concuerda lo informado por otros autores acerca una reducción incompleta de la fase de Cu en este soporte. Esto fue atribuido a que, luego de la calcinación, se obtienen principalmente iones de cobre aislados, probablemente pertenecientes a una fase superficial similar al aluminato de Cu y fuertemente resistentes a la reducción [1,11,12].

Por otra parte, en la Figura VI.3 se presentan los difractogramas de rayos X de los precursores óxidos y las muestras reducidas de Ni soportadas sobre SA. Inicialmente, en los precursores óxidos de Ni(7%)/SA y Ni(12%)/SA se observan las señales más representativas a valores aproximadamente a $2\theta = 37,23^\circ$; $43,25^\circ$; $62,83^\circ$ y $75,35^\circ$ que coinciden con la tarjeta número 73-1523 y corresponden con la fase de NiO. En el caso del precursor óxido Ni(3%)/SA, únicamente se observa la señal de difracción a $2\theta =$

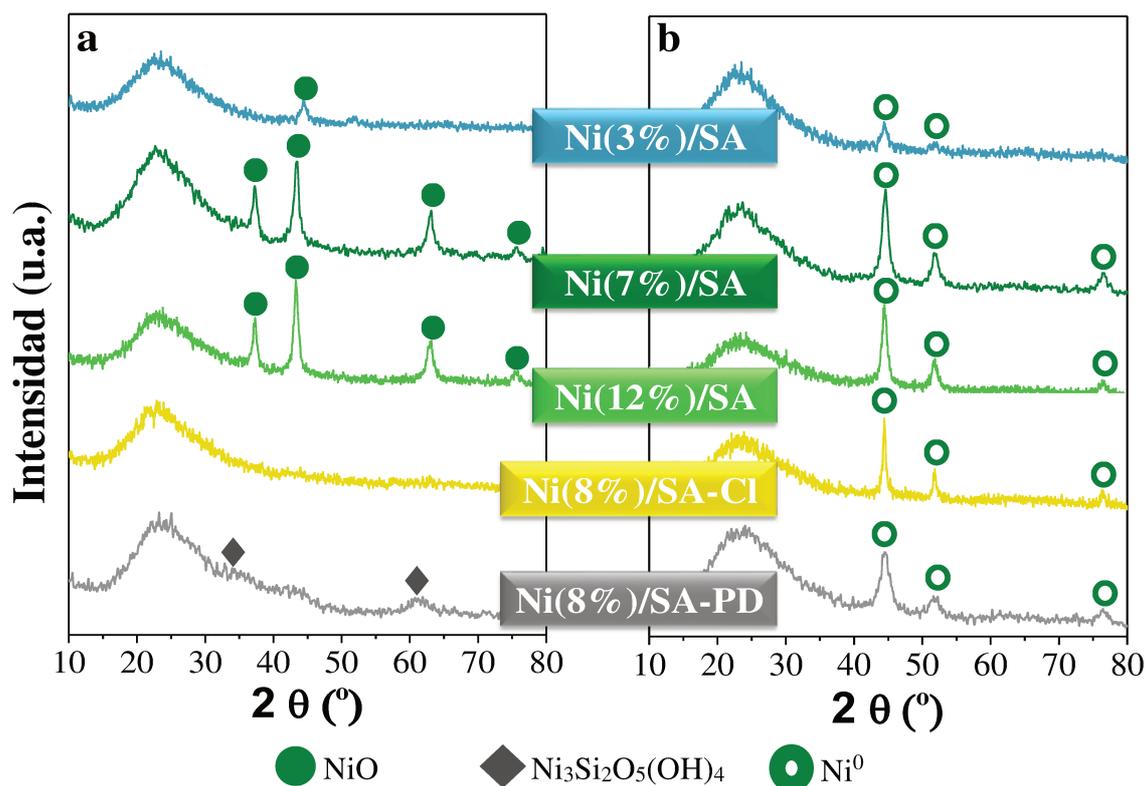


Figura VI.3 Difractogramas de rayos X (DRX) de los metales de Ni soportados: a) precursores óxidos y b) muestras reducidas.

43,25 ° que corresponde al pico de mayor intensidad del NiO (PDF N°73-1523).

En cambio, en los precursores óxidos de Ni(8%)/SA-Cl y Ni(8%)/SA-PD no se detectaron picos de difracción correspondientes a la fase NiO, lo que podría indicar que, si esta fase óxido se encuentra presente en estas muestras, lo hace bajo la forma amorfa o de cristales con un tamaño menor a 40 Å. Es importante mencionar que en el precursor óxido de Ni(8%)/SA-PD se detectó la presencia de un hidrosilicato de Ni a valores de $2\Theta = 34,25^\circ$ y $60,75^\circ$ correspondientes a la fase $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (PDF N°20-0791), lo cual concuerda con los hallazgos realizados por otros autores [13,14].

Con respecto a las muestras reducidas de Ni(7%)/SA, Ni(12%)/SA Ni(8%)/SA-Cl y Ni(8%)/SA-PD se evidencia la formación de una fase metálica de Ni^0 con señales cercanas a $2\Theta = 44,51^\circ$; $51,84^\circ$ y $76,37^\circ$ (PDF N°04-0850). En el caso difractograma de la muestra reducida Ni(3%)/SA, solamente se observan las señales características $2\Theta = 44,51^\circ$ y $51,84^\circ$ que corresponden a los picos de mayor intensidad de dicha fase cristalina de Ni^0 .

Adicionalmente, en la Tabla VI.5 se muestran los resultados del tamaño medio de los cristales óxidos y metálicos determinados por medio de la ecuación de Scherrer, evaluando el ancho medio del pico de difracción de mayor intensidad, el ángulo de

incidencia y la longitud de onda de la radiación incidente.

Tabla VI.5 Fases cristalinas identificadas mediante DRX y tamaño medio de los cristales de óxido y de la fase metálica de las muestras de metales no nobles soportados.

MUESTRA	M_xO_y	LM_{xO_y} ^a (nm)	M^0	LM^0 ^a (nm)
Co/SA	Co_3O_4	16,7	----	----
Cu/SA	CuO	----	Cu^0	4,4
Ni(3%)/SA	NiO	----	Ni^0	----
Ni(7%)/SA	NiO	10,4	Ni^0	8,1
Ni(12%)/SA	NiO	13,5	Ni^0	11,5
Ni(8%)/SA-Cl	----	----	Ni^0	20,3
Ni(8%)/SA-PD	----	----	Ni^0	5,0

^a Tamaño medio de los cristales de óxido y del metal determinados mediante la ecuación de Scherrer.

Los cristales óxidos tienen un tamaño medio considerable en las muestras de metales no nobles soportadas sobre SA, los cuales se encontraron entre 10 y 17 nm, generándose luego de la activación con hidrógeno partículas metálicas con un tamaño entre 4 y 20 nm. Resulta lógico pensar que, las muestras reducidas con las partículas metálicas más grandes exhiban valores de dispersión metálica más bajos. Es importante destacar que, entre la serie de muestras soportadas de metales no nobles, el Cu/SA presenta el menor valor del tamaño medio de los cristales de la fase metálica.

Además, en el conjunto de muestras de Ni soportados sobre SA se evidencia que la muestra reducida de Ni(8%)/SA-PD exhibe el menor valor del tamaño medio de los cristales metálicos, mientras que Ni(8%)/SA-Cl presenta el mayor valor del tamaño medio de los cristales metálicos. . En consecuencia, es probable que la dispersión metálica en la muestra reducida de Ni(8%)/SA-PD sea más alta que en el resto de las muestras reducidas basadas en Ni.

VI.3.3 Propiedades texturales.

Las propiedades texturales de las muestras de precursores óxidos de metales nobles soportados se determinaron empleando adsorción física de N_2 a -196 °C. En la Figura VI.4 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 sobre las muestras: Co/SA, Cu/SA, Ni(7%)/SA, Ni(8%)/SA-PD y SA. Estos precursores y el soporte ácido de SA, exhiben

una isoterma correspondiente al tipo IV con un bucle de histéresis que está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Según la clasificación IUPAC, el bucle de histéresis particular en estos materiales mesoporosos corresponde a una histéresis tipo H1. Este tipo de histéresis H1 se asocia a estructuras porosas que presentan distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones relativamente uniformes [15].

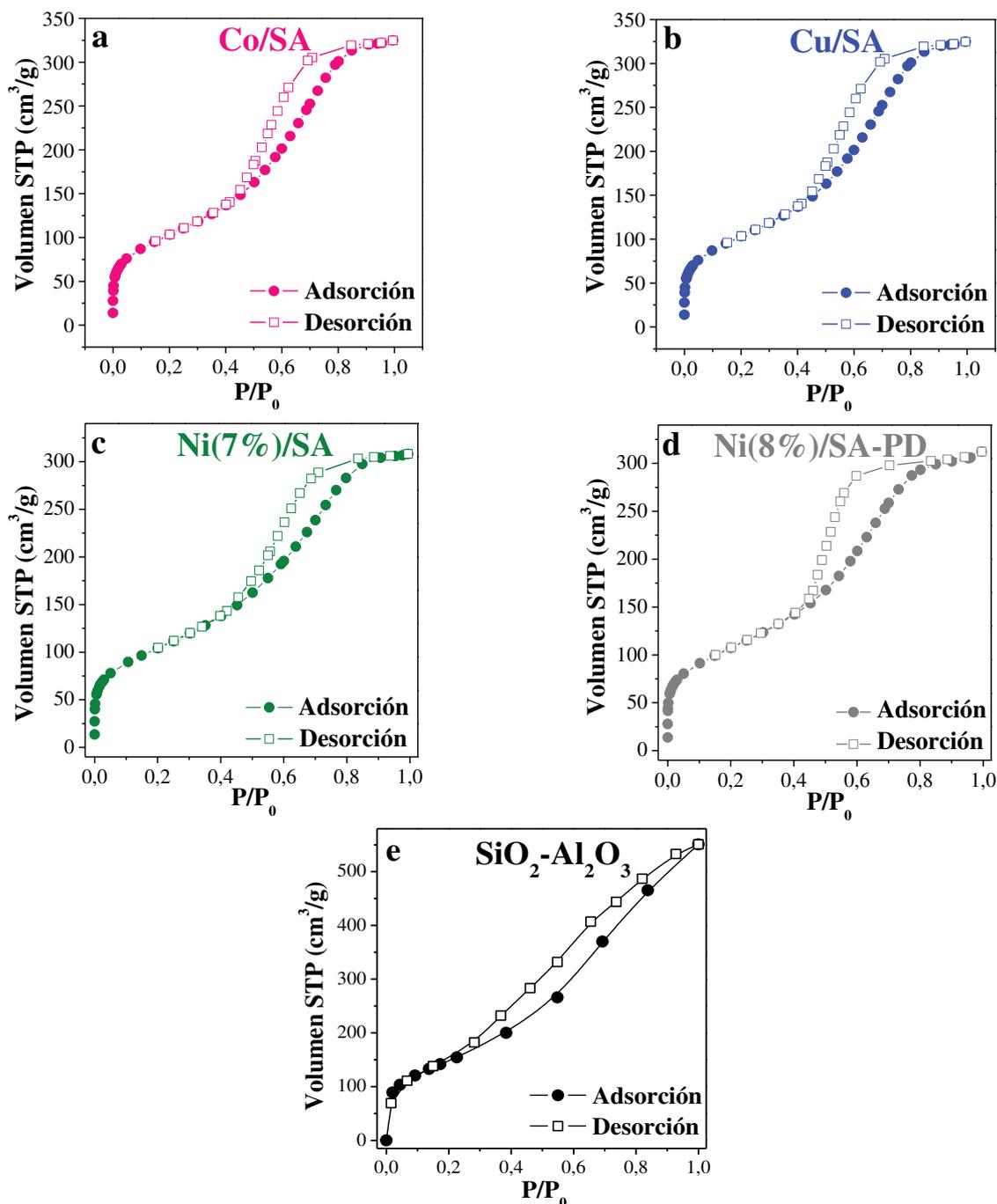


Figura VI.4 Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los precursores óxidos de metales nobles soportados: a) Co/SA, b) Cu/SA, c) Ni(8%)/SA y d) Ni(8%)/SA-PD; y del soporte ácido: e) SA.

A partir de las isotermas de adsorción, se calculó la superficie específica (S_g) de las muestras por el método BET [16] y el volumen de poro. Los valores obtenidos se detallan en la Tabla VI.6, en la cual se puede observar que las diferentes muestras de metales no nobles soportados mostraron valores de superficie específica en un rango comprendido entre 350 y 365 m^2/g , siendo la muestra de Ni(8%)/SA-PD la que presentó mayor área (365 m^2/g). Al mismo tiempo, en todas las muestras de precursores óxidos de metales nobles soportados se observó una disminución apreciable de las propiedades texturales respecto al soporte de $SiO_2-Al_2O_3$, reduciéndose entre un 20 y 24% la superficie específica, y entre un 30 y 35% el volumen total de poros. Esto indica un bloqueo parcial de la estructura porosa del soporte SA luego de efectuarse el proceso de impregnación con los precursores metálicos.

Tabla VI.6 Propiedades texturales de la $SiO_2-Al_2O_3$ y los precursores óxidos de metales no nobles soportados.

MUESTRA	S_g^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)
$SiO_2 - Al_2O_3$ (SA)	460	0,74
Co/SA	354	0,50
Cu/SA	356	0,52
Ni(7%)/SA	350	0,48
Ni(8%)/SA-PD	365	0,50

^a Superficie específica determinada por el método BET en los precursores óxidos.

^b Volumen de poro determinado por el método BJH en los precursores óxidos.

A su vez, se determinó la distribución de tamaño de poro para todos los precursores óxidos de metales nobles soportados y el catalizador ácido de SA, a partir de la isoterma de adsorción empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) basado en la ecuación de Kelvin [17]. Estas distribuciones de tamaño de poro se presentan en la Figura VI.6.

Los precursores óxidos de metales no nobles presentan distribuciones de tamaño de poros unimodales a diferencia de la $SiO_2-Al_2O_3$ que presenta una distribución de tamaño de poro bimodal, debido a que exhibe una distribución amplia de poros entre 20 y 100 Å y un hombro en un diámetro cercano a 100 Å.

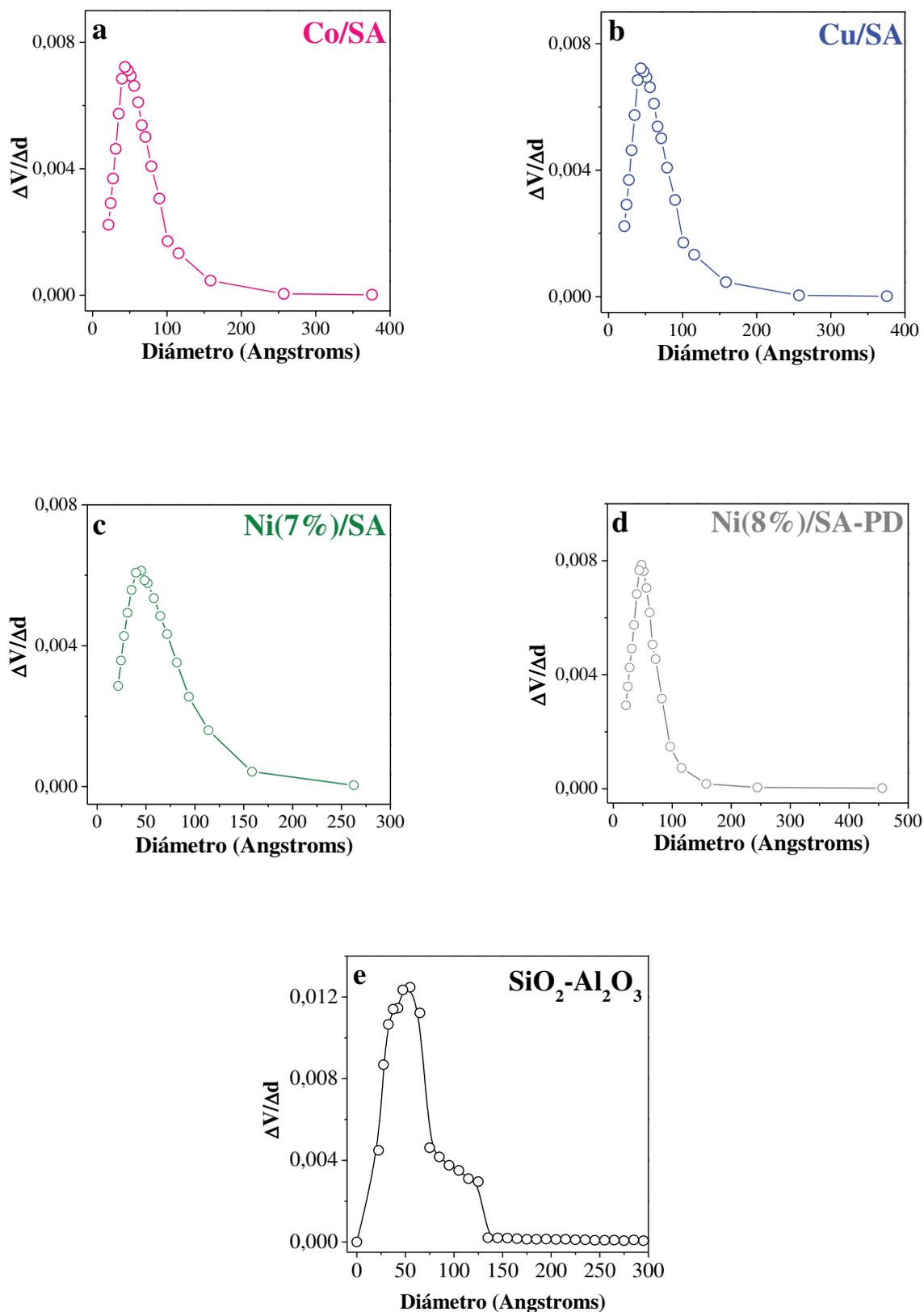


Figura VI.5 Distribución de tamaño de poro de los precursores óxidos de metales no nobles soportados: a) Co/SA, b) Cu/SA, c) Ni(8%)/SA y d) Ni(8%)/SA-PD; y del soporte ácido: e) SA.

VI.3.4 Reducibilidad de los metales no nobles soportados.

Con el propósito de determinar la reducibilidad de los precursores óxidos de metales no nobles soportados sobre SA, se llevaron a cabo experimentos de reducción a temperatura programada (TPR), en flujo de $H_2(5\%)/Ar$, empleando un caudal de $60\text{ cm}^3/\text{min}$ y con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En la Figura VI.6 se muestran los perfiles de reducción de los precursores óxidos de Co/SA y Cu/SA.

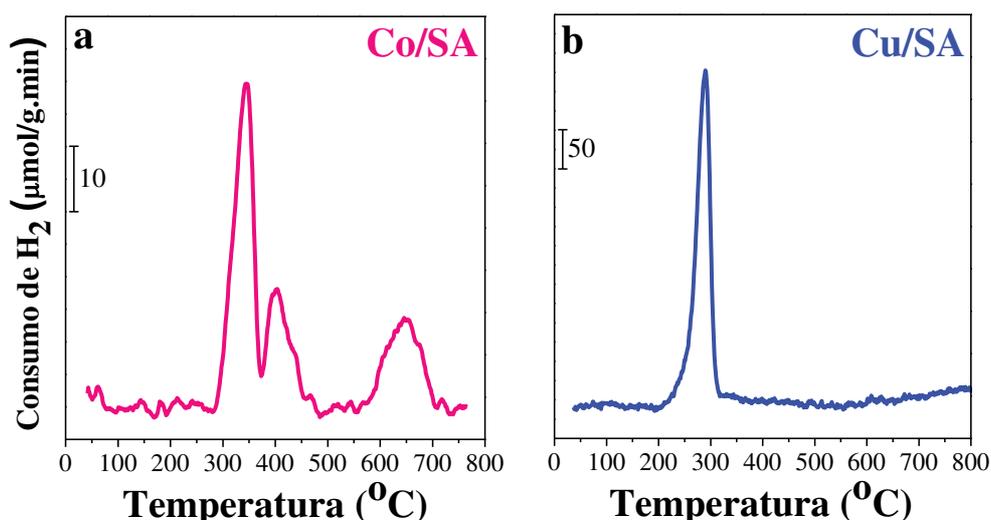
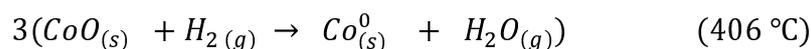
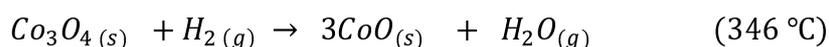


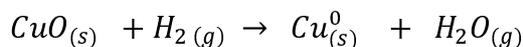
Figura VI.6 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los precursores óxidos de metales no nobles soportados: a) Co/SA y b) Cu/SA.

La muestra de Co/SA (Figura VI.6.a) exhibe un perfil de TPR que posee tres picos de reducción diferenciados, a 346 , 406 y $650\text{ }^\circ\text{C}$. El primer pico se atribuye a la reducción de la especie Co_3O_4 a CoO ($Co^{+3} \rightarrow Co^{+2}$) y el segundo pico se atribuye a la reducción de CoO a Co metálico ($Co^{+2} \rightarrow Co^0$). En resumen, la reducción de Co_3O_4 , fase anteriormente identificada en la sección VI.3.2 por DRX, se lleva a cabo en dos etapas [18,19,20]:



En tanto que, el tercer pico de reducción que se observa en el perfil de TPR de la muestra de Co/SA, cuyo máximo se dio a $650\text{ }^\circ\text{C}$, se puede asignar a la presencia de especies de óxido de Co con interacciones metal-soporte más fuertes [19,20].

En el caso del precursor óxido de Cu/SA (Figura VI.6.b) se observa un pico agudo de consumo de H_2 entre 200 y 320 °C con un máximo a 289 °C. El hidrógeno total consumido corresponde a la reducción de CuO a Cu^0 metálico según la siguiente reacción:



Por otra parte, los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras de Ni/SA se presentan en la Figura VI.7. En todos los casos de las muestras de Ni/SA impregnadas, con excepción del precursor óxido Ni(12%)/SA, se observa una banda de reducción a baja temperatura, cuyo máximo se evidencia a niveles térmicos inferiores a los 200 °C debido a la presencia de Ni^{3+} en el óxido de níquel de color verde [21,22].

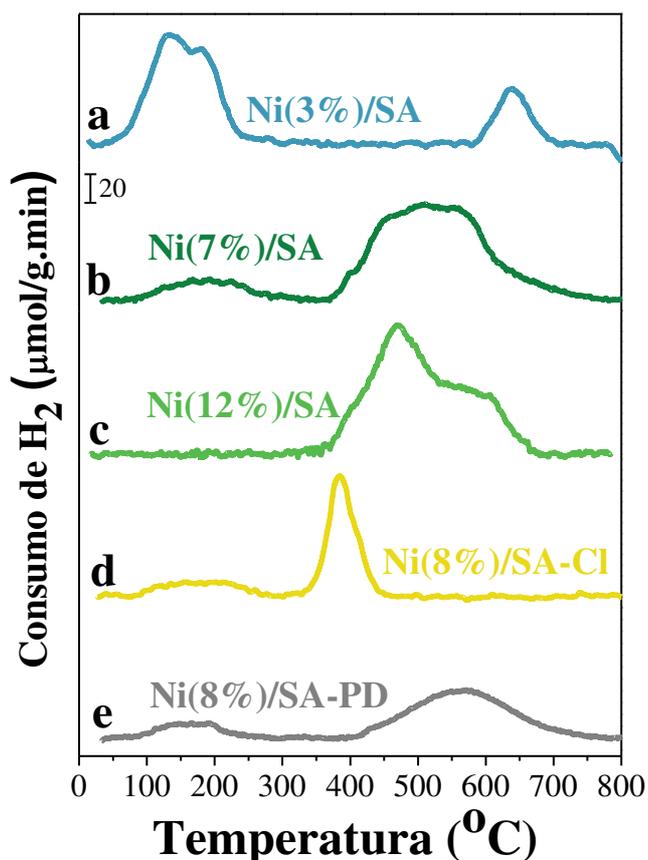
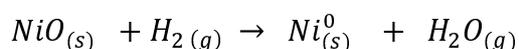


Figura VI.7 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los precursores óxidos de metales nobles soportados: a) Ni(3%)/SA, b) Ni(7%)/SA, c) Ni(12%)/SA, d) Ni(7%)/SA-Cl y e) Ni(8%)/SA-PD.

Los picos observados a mayores temperaturas de 200 °C se atribuyen a la reducción de NiO o de iones Ni²⁺ interaccionando con el soporte en los precursores óxidos. En ambos casos, la estequiometría H₂/Ni corresponde a la siguiente reacción:



La literatura atribuye los picos de reducción con temperaturas alrededor de los 400 °C a la reducción de NiO con poca o ninguna interacción con el soporte. Mientras que los picos a temperaturas más altas, alrededor de los 500 °C, corresponden a Ni²⁺ que interacciona fuertemente con el soporte [21,23,24].

En el caso particular de la muestra de Ni(8%)/SA-PD se observaron dos picos de consumo de H₂, el primero entre 100 y 230 °C con el máximo a 164 °C, relacionado con especies de Ni²⁺ precipitadas desde el seno de la solución durante la preparación [13] y el segundo entre 400 °C y 750 °C con el máximo a 564 °C, debido a la reducción de especies de Ni²⁺ que interaccionan fuertemente con el soporte, en forma de compuestos tipo hidrosilicato de Ni (Ni₃Si₂O₅(OH)₄), fase observada por DRX en el precursor óxido soportado [25].

Por otra parte, al comparar los perfiles de TPR de los precursores óxidos de Ni/SA con diferentes cargas metálicas, claramente se evidencia que a mayor carga de Ni la banda de reducción a baja temperatura disminuye hasta no observarse ninguna banda en la muestra de Ni(12%)/SA. Además, la banda de alta temperatura presentó el máximo a 640, 510 y 469 °C para Ni(3%)/SA, Ni(7%) y Ni(12%)/SA, respectivamente. En otras palabras, a menor carga de Ni la interacción de las especies Ni²⁺ con el soporte resulta mayor, y la presencia de Ni³⁺ aumenta. Además, el pico a 469 °C del precursor óxido Ni(12%)/SA se puede asignar a NiO que interacciona débilmente con el soporte y el pico a 640 °C del precursor óxido Ni(3%)/SA se puede atribuir a la formación de especies amorfas de aluminato o silicato de níquel [22].

En resumen, en la Tabla VI.7 se detallan las temperaturas correspondientes a los máximos de las señales de consumo de H₂ de los perfiles obtenidos.

Tabla VI.7 Temperatura del máximo consumo de H₂ de los precursores óxidos de metales no nobles.

MUESTRA	T _{MAX} TPR (°C)
Co/SA	346/406/650
Cu/SA	289
Ni(3%)/SA	134/640
Ni(7%)/SA	190/510
Ni(12%)/SA	469
Ni(8%)/SA-Cl	180/385
Ni(8%)/SA-PD	164/564

En base a estos resultados y a la información bibliográfica presentada podría decirse que existe una alta probabilidad de que con las condiciones de activación empleadas en los precursores óxidos de las muestras de metales no nobles soportados (presentadas en la sección VI.2.4) se logre la reducción casi completa de los óxidos. Esto significa que en las muestras activadas puede existir sólo una fracción minoritaria del contenido metálico que permanezca bajo la forma de óxido. Sólo en las muestras de Co/SA y Ni(3%SA) es posible que esta fracción sin reducir sea más elevada.

De hecho, en la muestra de Co/SA es muy probable que existan especies óxidos de Co con interacciones metal-soporte fuertes, no lográndose así la reducción completa de los mismos, lo cual concuerda con el resultado obtenido en el difractograma de rayos X de la muestra de Co/SA presentado en la sección en la sección VI.3.2, donde se detectó la fase cristalina CoO luego de la activación.

VI.3.6 Propiedades ácidas.

Se empleó la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) de NH₃ para determinar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en las muestras reducidas de metales no nobles soportados. En la Figura VI.10 se muestran los perfiles de TPD de NH₃ de las muestras reducidas de Co/SA, Cu/SA y SA. En general, puede decirse que en el perfil de TPD de NH₃ de estas muestras se evidencia una banda ancha de desorción de NH₃ entre 120 °C y 750 °C.

Específicamente, en el perfil de la SA, se observa un máximo a los 240 °C y un

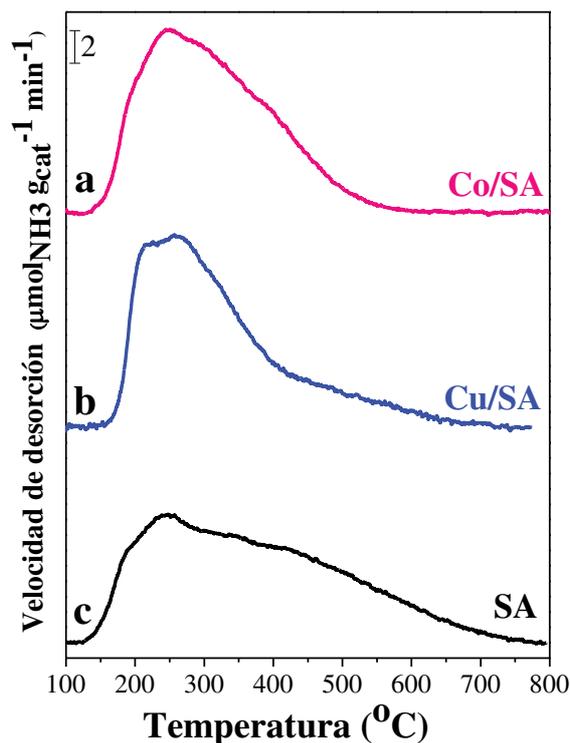


Figura VI.10 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de las muestras reducidas de: a) Co/SA, b) Cu/SA y el soporte: c) SA.

hombro alrededor de los 430 $^{\circ}\text{C}$, lo que indica la presencia de sitios de diferente fuerza ácida. Para las muestras de Cu/SA y Co/SA también se observa una amplia distribución en la fuerza ácida de los sitios, aunque se observan algunas diferencias respecto al perfil de desorción de NH_3 de SA. La muestra de Co/SA mostró desorber NH_3 hasta una temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$, exhibiendo el máximo de desorción aproximadamente a los 245 $^{\circ}\text{C}$ y el hombro alrededor de los 400 $^{\circ}\text{C}$. Por otra parte, la muestra de Cu/SA que también desorbió NH_3 hasta casi los 750 $^{\circ}\text{C}$, al igual que SA, presentó el máximo posicionado cerca de los 257 $^{\circ}\text{C}$, no observándose claramente la presencia del hombro a mayor temperatura.

Adicionalmente, en la Figura VI.11 se muestran los perfiles de TPD de NH_3 de las muestras de Ni/SA y, para los fines de la comparación, también el de SA. Al igual que en los perfiles de TPD presentados anteriormente, estas muestras, en general, exhiben una banda ancha de desorción de NH_3 entre 120 $^{\circ}\text{C}$ y 750 $^{\circ}\text{C}$.

Igualmente, se puede apreciar que las muestras de Ni/SA mantuvieron la forma general del perfil de desorción del soporte SA. Entre las observaciones más evidentes, es

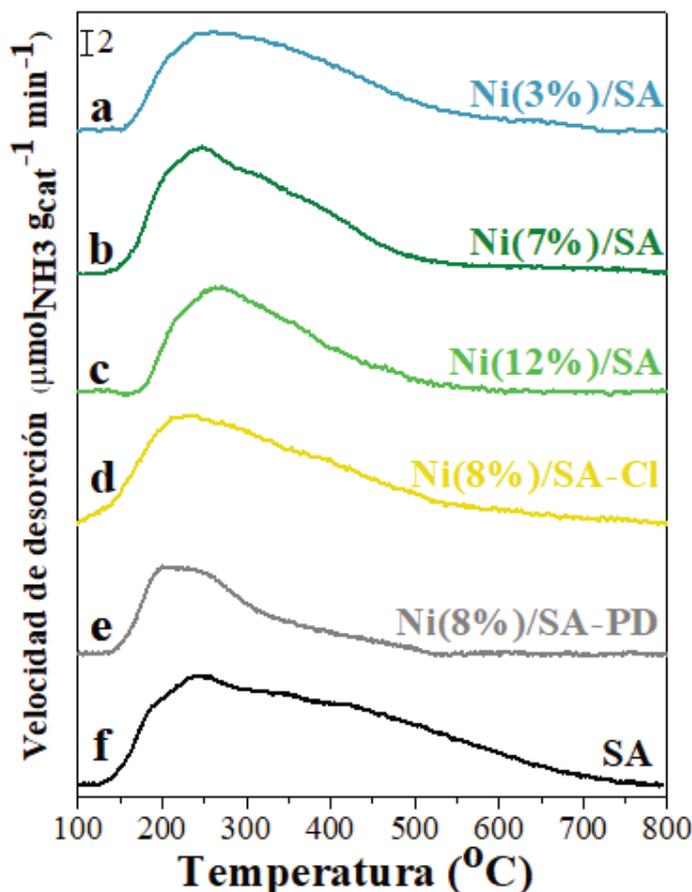


Figura VI.11 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de las muestras reducidas: a) Ni(3%)/SA, b) Ni(7%)/SA y c) Ni(12%)/SA, d) Ni(8%)/SA-Cl, e) Ni(8%)/SA-PD y el soporte: f) SA.

posible destacar que al incrementar la carga de Ni en las muestras impregnadas, la intensidad de la señal de NH_3 decrece, lo que indica que la concentración de sitios ácidos disminuye debido probablemente al bloqueo de los sitios ácidos de SA con el Ni depositado durante la impregnación. Además, la muestra de Ni(3%)/SA mostró el máximo de desorción aproximadamente a los 264 °C, mientras que la muestra de Ni(12%)/SA lo hizo a los 270 °C, por lo que podría decirse que el aumento de la carga de Ni no modificó sensiblemente la fuerza relativa de los sitios ácidos presentes.

Al comparar el perfil de desorción de NH_3 de la muestra de Ni(7%)/SA y el perfil de Ni(8%)/SA-PD con el del soporte SA, puede decirse que para ambas muestras preparadas por diferentes métodos el rango de la fuerza ácida disminuyó en comparación con SA, dado que Ni(7%)/SA y Ni(8%)/SA-PD desorbieron NH_3 entre 130°C y 550 °C, mientras que, como se dijo anteriormente, el soporte SA lo hizo hasta 750 °C. También se observó una disminución en la intensidad de la señal de NH_3 de Ni(8%)/SA-PD, al igual

que en la temperatura correspondiente a la velocidad máxima de desorción. Ni(7%)/SA presentó el máximo de desorción posicionado cerca de los 244 °C, mientras que Ni(8%)/SA-PD lo exhibió a los 210 °C, sin exhibir además el hombro a alta temperatura. Por otro lado, la muestra de Ni(8%)/SA-Cl desorbió NH₃ en un rango de 120-750 °C, es decir un rango térmico más amplio que las muestras de Ni(7%)/SA y Ni(8%)/SA-PD, pero sin observarse cambio en la posición del máximo de desorción.

Por integración de los perfiles de desorción de las Figuras VI.10 y VI.11 se obtuvieron las densidades de sitios ácidos superficiales (n_A) para cada muestra. Los resultados se expresaron como $\mu\text{moles.g}^{-1}$ o $\mu\text{moles.m}^{-2}$ de NH₃ desorbido y se informan en la Tabla VI.9.

Tabla VI.9 Densidad de sitios ácidos superficiales de la SiO₂-Al₂O₃ y las muestras reducidas de metales no nobles soportados.

MUESTRA	n_A^a ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	n_A^a ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
SA	279	0,59
Co/SA	250	0,71
Cu/SA	256	0,70
Ni(3%)/SA	220	----
Ni(7%)/SA	209	0,60
Ni(12%)/SA	150	----
Ni(8%)/SA-Cl	250	----
Ni(8%)/SA-PD	109	0,31

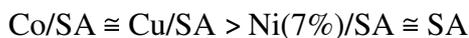
^a Densidad de sitios ácidos superficiales determinada por TPD de NH₃.

El patrón para la densidad de sitios ácidos superficiales por gramo de muestra siguió la tendencia:

$$SA > Cu/SA \cong Co/SA \cong Ni(8\%)/SA-Cl > Ni(3\%)/SA > Ni(7\%)/SA > Ni(12\%)/SA > Ni(8\%)/SA-PD$$

La densidad de los sitios ácidos superficiales (n_A) expresada por m² de superficie

específica de las muestras de Co/SA, Cu/SA, Ni(7%)/SA y el soporte SA siguió el siguiente patrón:



Es importante destacar la significativa reducción de la densidad total de sitios ácidos en la muestra de Ni(8%)/SA-PD en relación a Ni(7%)/SA y SA. Por lo tanto, se monitorearon para las muestras reducidas de Ni/SA, además de la señal característica del NH_3 ($m/z = 16$), las señales correspondientes a H_2 ($m/z = 2$) y N_2 ($m/z = 28$), ya que es ampliamente conocido que el Ni metálico es activo en la descomposición de NH_3 en H_2 y N_2 , la cual depende de características como el tamaño de partícula y la estructura de la superficie metálica [24,26,27,28]. En consecuencia, se puede suponer que la menor cantidad de NH_3 detectado en las muestras reducidas de Ni/SA puede deberse a la descomposición del NH_3 desorbido de los sitios ácidos del soporte que luego interaccionan con la superficie de las partículas de Ni^0 para dar N_2 e H_2 .

Las evoluciones de las señales en función de la temperatura, se muestran en la Figura VI.12 para las muestras reducidas de Ni/SA y la SA. En el caso de la SA previamente calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$, no se observaron señales correspondientes a N_2 y/o H_2 en los TPD de NH_3 , indicando que este soporte no posee la capacidad para descomponer moléculas de NH_3 .

Las señales de desorción de H_2 se muestran en la Figura VI.12.a. Las muestras de Ni(3%)/SA, Ni(7%)/SA, Ni(12%)/SA y Ni(8%)/SA-Cl presentaron un único pico de desorción de H_2 que comienza aproximadamente a los $330\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza a los $550\text{ }^\circ\text{C}$. La muestra de Ni(3%)/SA presentó un máximo alrededor de los $480\text{ }^\circ\text{C}$, en cambio la temperatura del máximo de las muestras de Ni(7%)/SA, Ni(8%)/SA-Cl y Ni(12%)/SA fue de $454\text{ }^\circ\text{C}$, $455\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Por su parte, la muestra de Ni(8%)/SA-PD exhibió una señal ancha que comienza, aproximadamente, a los $110\text{ }^\circ\text{C}$ y finaliza a los $780\text{ }^\circ\text{C}$ con tres máximos de temperatura ubicados a los 180 , 375 y $515\text{ }^\circ\text{C}$.

Las evoluciones de las señales del N_2 , se muestran en la Figura VI.12.b. La mayoría de las muestras reducidas de Ni/SA presentaron al menos dos picos anchos en el rango de temperaturas de 250 a $560\text{ }^\circ\text{C}$. A medida que se incrementó el contenido de Ni la intensidad del primer pico aumentó y la del segundo disminuyó. La muestra de Ni(3%)/SA presentó los máximos a 350 y $480\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la muestra de Ni(7%)/SA

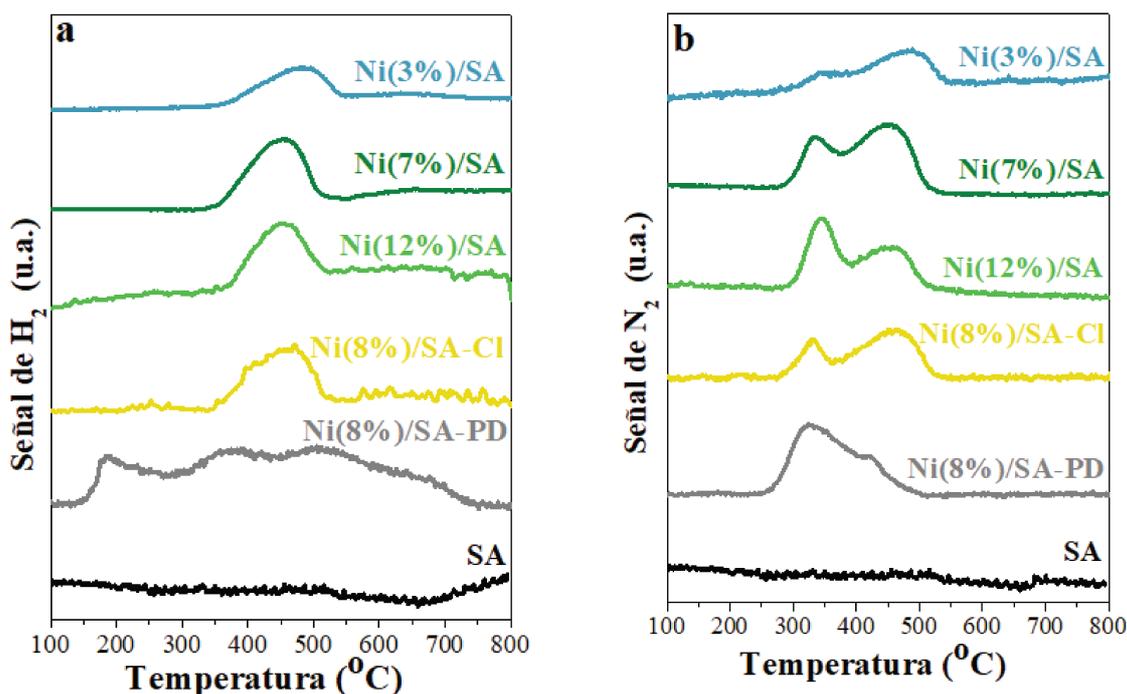


Figura VI.12 Evolución de la señal correspondiente al: a) H₂ y b) N₂ en función de la temperatura de las muestras reducidas de Ni/SA y el soporte SA.

los exhibió a 330 y 450 °C y Ni(12%)/SA mostró los máximos a las temperaturas de 346 y 456 °C. Por su parte, la muestra de Ni(8%)/SA-Cl exhibió estos máximos a 330 y 455 °C. En otras palabras, cuando el contenido de Ni aumentó, la posición de los máximos se desplazó hacia menores temperaturas. Por último, la muestra de Ni(8%)/SA-PD exhibió una banda ancha con un máximo ubicado aproximadamente a los 325 °C y un hombro a los 418 °C.

En general, se puede afirmar que en las muestras de Ni/SA a medida que el contenido de Ni aumenta, la temperatura del máximo se desplaza hacia valores menores, lo que indicaría que la descomposición del NH₃ se produce más fácilmente. Además, a medida que aumenta el contenido de Ni la intensidad del pico de desorción aumenta, indicando una mayor descomposición del NH₃.

Por otra parte, al considerar la descomposición de NH₃ como una desorción disociativa, la cual ocurre según la siguiente reacción [24]:



surge que las señales de H₂ y de N₂, si provienen de dicha descomposición, deberían ser

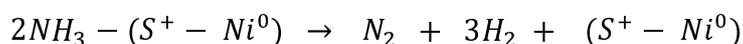
detectadas aproximadamente a la misma temperatura. Sin embargo, las señales de H_2 y N_2 no son iguales, debido a que al poner en contacto la corriente de $NH_3(1\%)/He$ con las muestras reducidas de Ni/SA el $NH_{3(g)}$ se adsorbe sobre el Ni^0 y comienza la ruptura de los enlaces N-H. Al aumentar la temperatura, aumenta la descomposición NH_3 y a su vez la concentración superficial de $N_{(ads)}$ favoreciendo la interacción de $N_{(ads)}$ y la posterior desorción de $N_{2(g)}$. Sólo cuando la temperatura y la concentración de $H_{(ads)}$ alcanzan determinados valores, comienza a favorecerse la interacción entre las especies $H_{(ads)}$ y se produce entonces la desorción de $H_{2(g)}$ desfasada con respecto a la desorción de $N_{2(g)}$ [29].

En base a lo anteriormente expuesto y debido a que la muestra de $Ni(8\%)/SA-PD$ presenta picos de desorción de H_2 a $T > 500$ °C, pero ningún pico de desorción de N_2 a $T > 500$ °C, es posible asignar dichos picos a la liberación de H_2 que quedó adsorbido en las capas internas de las nanopartículas de Ni durante el procedimiento de reducción in situ [30]. La estabilidad de este H_2 depende de las características estructurales de la fase metálica y explicaría la presencia de más de un pico en esta muestra.

Con respecto, a los picos de desorción de H_2 y N_2 a $T < 500$ °C en las muestras de Ni/SA , estos picos se pueden asignar a la desorción disociativa de NH_3 que se encuentra adsorbido sobre los sitios de Ni metálico (NH_3-Ni^0) [24,26]:



Además, estos picos de desorción de H_2 y N_2 a $T < 500$ °C también se pueden asignar a la descomposición de NH_3 que se encuentra adsorbido sobre los sitios ácidos en íntimo contacto con las partículas de Ni metálico:



Por lo tanto, al tener en cuenta que la evolución de H_2 en la muestra de $Ni(8\%)/SA-PD$ puede deberse a la descomposición de NH_3 y al H_2 que quedó en las capas internas de las nanopartículas de Ni durante el procedimiento de reducción in situ, la magnitud de la descomposición de NH_3 sobre las muestras de $Ni(7\%)/SA$ y $Ni(8\%)/SA-PD$ debería de ser analizada con la evolución de N_2 . En la Figura VI.12 se observa que el área bajo la curva de la señal de N_2 para el $Ni(7\%)/SA$ y $Ni(8\%)/SA-PD$ es comparable, lo que no invalida el patrón obtenido sobre la densidad de sitios ácidos de estas dos muestras.

En base a las diferencias observadas, a partir de los resultados de la desorción a temperatura programada de NH_3 , es de esperar que todas las muestras de Ni/SA preparadas mediante el método de impregnación a humedad incipiente posean un comportamiento catalítico diferente al de la muestra de Ni(8%)/SA-PD preparada por precipitación-deposición.

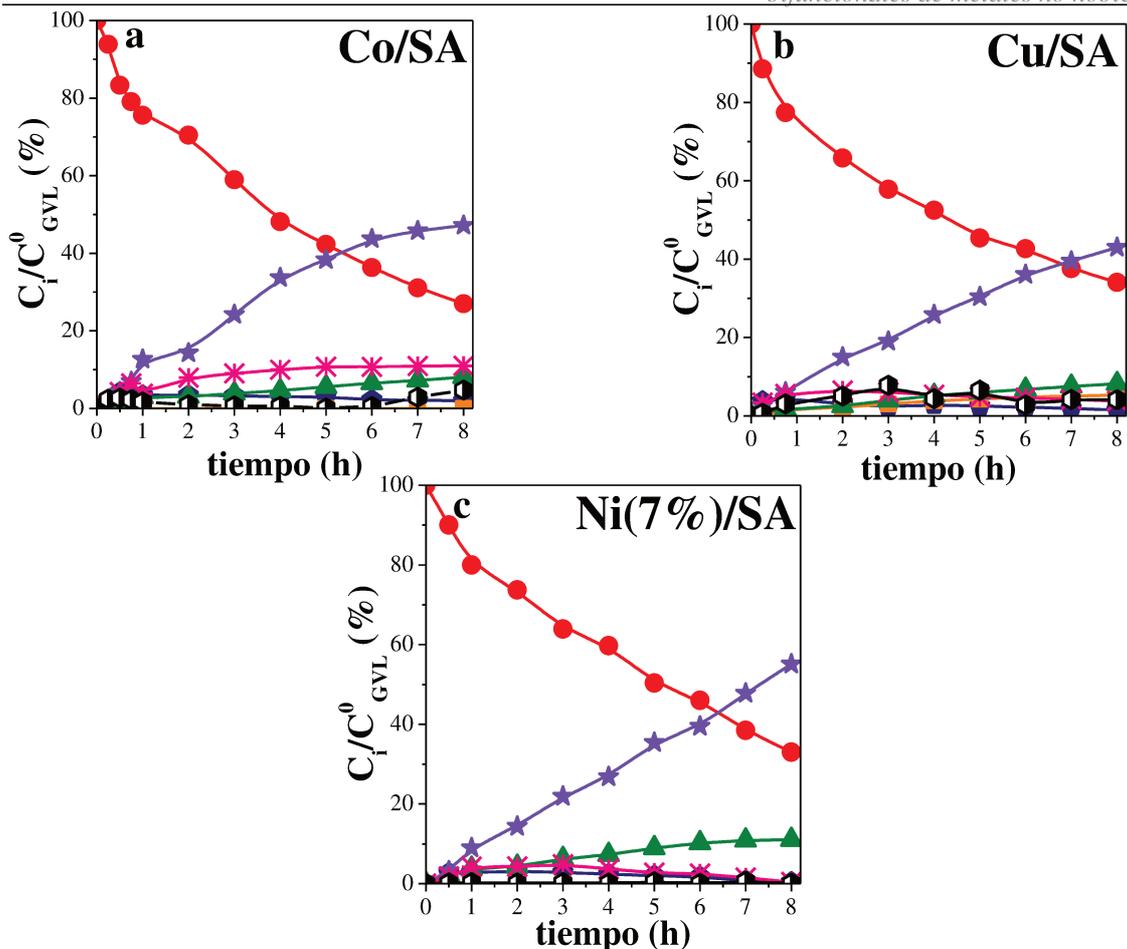
VI.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON METALES NO NOBLES SOPORTADOS.

VI.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.

La conversión de GVL a VP en presencia de PeOH e H_2 se estudió empleando los catalizadores de Co/SA, Cu/SA y Ni(7%)/SA a 250 °C; 10 bar de H_2 ; 1,5 mL de GVL; 40,0 mL de PeOH; 0,5 mL de hexadecano; 0,25 g de catalizador y una velocidad de agitación de 650 rpm

En la Figura VI.13 se muestra la variación temporal de la concentración de GVL y de los productos de reacción sobre las diferentes muestras de metales no nobles soportadas. Al cabo de 8 h de reacción la conversión de la GVL alcanzó valores entre 65,9 y 73,0%. Entre los productos observados se encuentran el AP, HVP, PP, VP y el PVP, lo que sugiere fuertemente que el valerato de pentilo sobre los catalizadores basados en metales no nobles se generó mediante dos rutas diferentes, como se muestra en el Figura VI.14.

La ruta I produce ácido pentenoico mediante la apertura del anillo de la GVL (no observado en reacción), el cual puede hidrogenarse a ácido pentanoico (AP), el cual en presencia de pentanol y un catalizador ácido se esterifica formando VP [31,32]. Por otro lado, la ruta II implica el ataque del pentanol al grupo carboxílico de la GVL para generar el 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), que puede deshidratarse a 2-pentenoato de pentilo (PP), el cual finalmente puede hidrogenarse a VP. Al mismo tiempo, el HVP en presencia de pentanol y catalizador ácido puede esterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP) el cual, como se explicó en el capítulo anterior, es un producto indeseado [2].



● GVL ◆ HVP * AP □ PP ▲ PVP ☆ VP ◼ BCF

Figura VI.13 Conversión de la GVL sobre los catalizadores de: a) Co/SA, b) Cu/SA y c) Ni(7%)/SA [T = 250 °C, P_{H₂} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C⁰_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm]

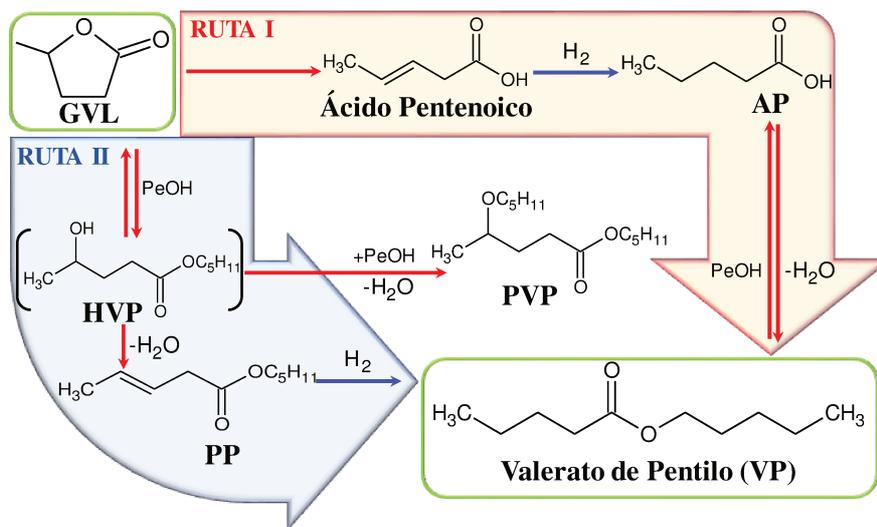


Figura VI.14 Rutas catalíticas para la obtención de biocombustibles valéricos desde GVL (— catalizadores ácidos y — catalizadores metálicos).

Por otra parte, en la Tabla VI.10 se presenta un resumen de los rendimientos obtenidos para los distintos catalizadores y se detallan los valores de velocidad inicial de conversión de GVL y las velocidades iniciales intrínsecas (TOF) de conversión de GVL, obtenidas a partir de los datos de r_{GVL}° y la densidad de sitios ácidos superficiales (n_A), para los catalizadores basados en metales no nobles. Si se consideran los valores de TOF, el orden de actividad intrínseca de los catalizadores fue el siguiente:

$$\text{Cu/SA} \geq \text{Co/SA} > \text{Ni(7\%)/SA}$$

En líneas generales, en la Figura VI.13 y en la Tabla VI.10 se observa que no existen diferencias tan significativas con respecto a los valores de conversión de GVL entre los catalizadores de metales no nobles, pero si en cuanto al rendimiento a VP. El catalizador de Ni(7%)/SA fue el más selectivo hacia la producción de VP. Por su parte, Co/SA produjo la mayor cantidad de AP de la serie de muestras estudiadas, lo que indica que sobre este catalizador la reacción no progresó considerablemente en la última etapa de la ruta I (Figura VI.14), que implica la esterificación del AP con PeOH para la formación del VP. Sin embargo, el Co/SA fue efectivo en la producción de VP mediante la ruta II, ya que a lo largo de la reacción se detectaron pequeñas cantidades de HVP ($\eta_{HVP} = 2,0\%$) y no se detectó PP.

Un análisis más detallado sobre cada catalizador, permite establecer que la mayor conversión de GVL luego de 8 h se obtuvo sobre Co/SA (73%), mientras que las conversiones obtenidas con Cu/SA y con Ni/SA fueron bastante similares (65,9 y 67,0%, respectivamente). Sin embargo, con Co/SA y con Cu/SA se alcanzó un rendimiento a VP

Tabla VI.10 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL sobre los catalizadores de metales no nobles soportados [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, mc = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATAL.	r_{GVL}° (mmol/hg _{cat})	TOF (min ⁻¹)	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)
				VP	PVP	PP	HVP	AP	
Co/SA	19,2	76,4	73,0	47,2	8,1	0,0	2,0	11,0	95,3
Cu/SA	19,7	79,1	65,9	43,0	8,2	5,3	1,5	3,8	95,9
Ni(7%)/SA	13,0	61,9	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9

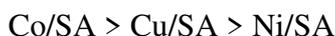
^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

considerablemente más bajo (47,2 y 43,0% respectivamente) que con Ni/SA (55,1%), es decir un valor alrededor del 12,1% superior para la muestra de Ni. Entre otros productos de reacción se observaron el HVP, AP, PP y el PVP, observándose PP al final de la reacción ($\eta_{PP} = 5,3\%$) sólo en el caso de Cu/SA. Con respecto al balance de átomos de C, cabe decir que el mismo estuvo entre 95,3 y 95,9% para Co/SA y Cu/SA, mientras que en el caso del Ni/SA se alcanzó un 99,9%. El comportamiento con el tiempo del balance de carbono faltante (BCF) presentó un período de crecimiento y luego un progresivo descenso para Cu/SA. En Co/SA se observó una tendencia al crecimiento del BCF a partir de las 6 h de reacción mientras que en el caso de Ni/SA mantuvo un comportamiento estable siendo muy próximo a cero durante toda la experiencia.

En síntesis, luego de 8 h de reacción, el patrón de rendimiento a VP fue:



y el patrón de rendimiento a AP (obtenido en la ruta de reacción I) fue:



mientras que la conversión final resultó ser similar para los tres catalizadores bifuncionales

VI.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales no nobles y la conversión de la GVL.

Los catalizadores bifuncionales de metales no nobles (Co/SA, Cu/SA y Ni(7%)/SA) no poseen propiedades texturales, significativamente diferentes, según los resultados de caracterización y las pruebas catalíticas. La mayor discrepancia la exhiben los catalizadores de Cu/SA y Ni(7%)/SA, con una diferencia, aproximadamente del 2% en la superficie específica (S_g) y 8% para el tamaño medio de poro (V_p). Teniendo en cuenta que estas diferencias son relativamente pequeñas y que además todos estos catalizadores son materiales mesoporosos donde no puede tener lugar un fenómeno de selectividad de forma, entonces resulta evidente pensar que las diferencias observadas en la conversión de la GVL y la selectividad a VP deben atribuirse al equilibrio de los sitios ácidos y metálicos en la superficie del catalizador.

El patrón para la velocidad inicial de conversión de GVL (r_{GVL}°) coincide con el patrón observado para la densidad total de sitios ácidos, donde se puede observar que Cu/SA y Co/SA resultan inicialmente más activos que Ni(7%)/SA, dado que este último catalizador tiene una densidad de sitios ácidos inferior que los otros dos.

Por otro lado, se puede observar que los sitios metálicos tienen un papel importante en la formación del valerato de pentilo debido a que el catalizador de Cu/SA presentó una mayor proporción de PP ($\eta_{PP} = 5,3 \%$) después de 8 h de reacción, en comparación con los catalizadores de Co/SA y Ni(7%)/SA. Esto se puede atribuir a las partículas de CuO detectadas por DRX en el catalizador de Cu/SA, ya que después de la calcinación se obtienen principalmente iones de cobre aislados, probablemente pertenecientes a una fase superficial similar al aluminato de Cu y fuertemente resistentes a la reducción [1,11,12], tal como se mencionó anteriormente en la sección VI.3.2. Estos sitios, que no han podido ser reducidos luego de la activación, no resultan activos para hidrogenar el PP a PV, observándose así una formación importante de PP sólo sobre Cu/SA.

Entre otras de las diferencias que se pueden destacar en la actividad catalítica de la conversión de la GVL de los catalizadores de metales no nobles, se encuentra el hecho de que el catalizador de Co/SA presentó una mayor proporción de HVP y AP después de 8 h de reacción, en comparación con los catalizadores de Cu/SA y Ni(7%)/SA, lo cual implicaría que los sitios ácidos en este catalizador no estarían siendo muy activos para deshidratar el HVP a PP o para esterificar el AP con PeOH.

En general, los catalizadores de Co/SA, Cu/SA y Ni(7%)/SA se caracterizaron por presentar sitios de acidez débil ($T < 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Según la literatura los catalizadores de Ni/SA, presentan sitios ácidos débiles, asignados principalmente a sitios ácidos de Lewis [33], posiblemente estos sitios son un factor importante en la conversión de GVL a valerato de pentilo, lo cual está de acuerdo con lo informado por otros autores [1,2]. En consecuencia, se puede suponer que el catalizador de Co/SA no posee sitios ácidos de Lewis tan eficientes para promover las reacciones de deshidratación que se llevan a cabo durante la formación del VP por la ruta II. Sin embargo, es necesario profundizar en la caracterización físico-química de los catalizadores de metales no nobles, especialmente en las propiedades ácidas relativas al balance Lewis/Brønsted. Esto permitiría tener un mejor conocimiento de la naturaleza de los sitios ácidos superficiales de los catalizadores y así, poder obtener conclusiones más contundentes respecto al papel de estos sitios en el desempeño catalítico. Igualmente, es importante mencionar que para Ni(7%)/SA es

posible esperar que el balance Lewis/Brønsted no sea muy diferente al de la SA, en función de los resultados obtenidos por otros autores [33,34].

VI.5 EFECTO DE LAS VARIABLES DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni/SiO₂-Al₂O₃ EN LA CONVERSIÓN DE LA GVL.

El catalizador de Ni(7%)/SA fue el catalizador más selectivo a VP en la conversión de GVL en presencia de PeOH e H₂, en comparación con Co/SA y Cu/SA. Por ello, se realizaron experiencias adicionales para evaluar los efectos de diferentes variables de preparación del catalizador de Ni/SA sobre el progreso de la reacción y selectividad a VP. Las variables que se modificaron para explorar el desempeño del catalizador de Ni/SA fueron: precursor metálico, el método de preparación, y la carga metálica de Ni.

VI.5.1 Influencia del precursor metálico.

Los catalizadores bifuncionales de Ni(7%)/SA y Ni(8%)SA-Cl resultaron apreciablemente activos en la conversión de la GVL, lo cual se puede constatar con los resultados que se presentan en la Figura VI.15 y en la Tabla VI.11. Luego de 8 h de reacción la conversión fue de 58,2% para Ni(8%)/SA-Cl y de 67,0% para Ni(7%)/SA,

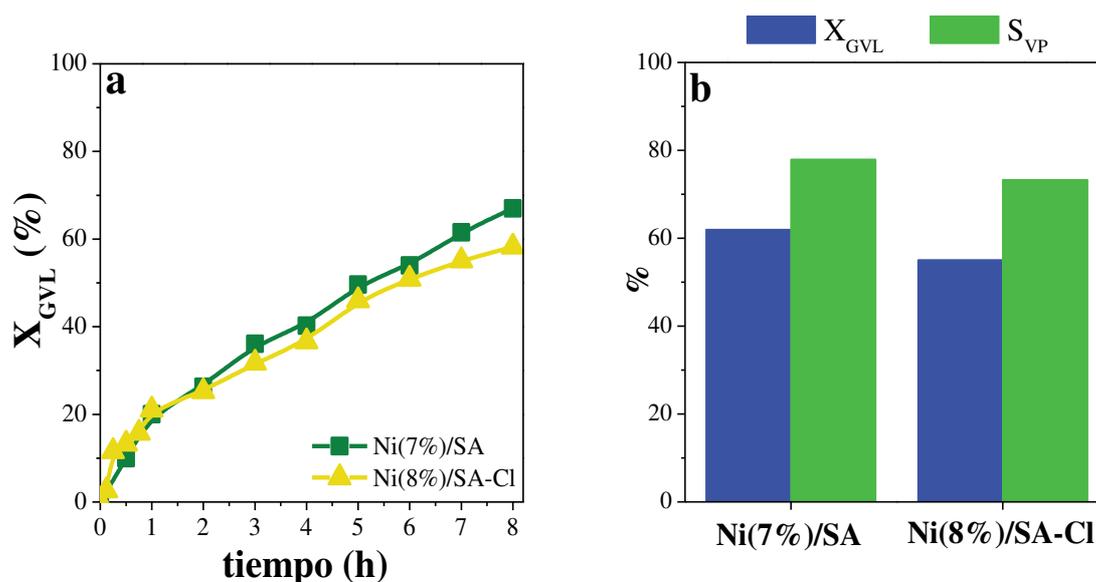


Figura VI.15 Influencia del precursor metálico del catalizador de Ni/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función del precursor metálico a t = 8 h [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VI.11 Conversión de la GVL sobre Ni/SA: Efecto del precursor metálico [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATAL.	r^o_{GVL} (mmol/h g _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
Ni(7%)/SA	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
Ni(8%)/SA-Cl	19,1	58,2	44,5	10,8	2,0	0,9	0,0	100,0	44

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

mostrando este último una selectividad a VP del 82,2% en contraste con 76,5% que exhibió el catalizador de Ni(8%)/SA-Cl. Estos resultados demuestran que al emplear durante el proceso de preparación del catalizador una sal precursora con cloro no se obtuvieron mejoras significativas en el desempeño catalítico, de hecho los valores de conversión de GVL y selectividad a VP son ligeramente inferiores a los obtenidos con el catalizador de Ni(7%)/SA preparado a partir de nitrato de níquel.

Además, cuando se empleó el catalizador bifuncional de Ni(8%)/SA-Cl en la conversión de la GVL se observaron entre los productos de reacción el HVP, PP y el PVP, observándose una cantidad superior de PP ($\eta_{PP} = 2,0\%$) después de 8 h de reacción, en comparación con el catalizador de Ni(7%)/SA. Sin embargo, al usar Ni(7%)/SA también se detectó AP, producto que no fue detectado con la muestra de Ni(8%)/SA-Cl durante las 8 h de reacción.

Estos resultados podrían indicar que la formación de VP al utilizar el catalizador de Ni(8%)/SA-Cl únicamente procedió mediante el ataque del PeOH al grupo carboxílico de la GVL, mientras que la formación del VP al emplear Ni(7%)/SA se efectuó por medio de las dos rutas antes mencionadas en la sección VI.4.1.

En cuanto, a las diferencias en la actividad catalítica global, el catalizador Ni(8%)/SA-Cl es inicialmente más activo que Ni(7%)/SA, pero luego de 8 h, la conversión final alcanzada sobre éste último fue de 67,0%, mientras que con Ni(8%)/SA-Cl se alcanzó un valor de 58,2%. La mayor actividad inicial del catalizador de Ni(8%)/SA-Cl podría explicarse en base a su mayor densidad de sitios ácidos (Tabla VI.9). La mayor conversión final de GVL obtenida sobre Ni(7%)/SA podría deberse al hecho de que los sitios ácidos de esta muestra, además de catalizar la conversión a lo largo de la ruta II de reacción, también lo hacen por la ruta I, la cual sigue un mecanismo

totalmente diferente a través de la formación del ácido pentenoico.

Por otro lado, también la función metálica podría ejercer algún tipo de influencia, en cuanto a la disponibilidad de hidrógeno quimisorbido, dado que ambas muestras exhiben una cierta diferencia en el tamaño de las partículas metálicas. El catalizador de Ni(8%)/SA-Cl exhibió un valor del tamaño medio de partículas metálicas superior ($L_M^0 = 20,3$ nm), mientras que la muestra reducida de Ni(7%)/SA mostró partículas más pequeñas ($L_M^0 = 8,1$ nm), resultados anteriormente presentados en la sección VI.3.2.

VI.5.2 Influencia del método de preparación.

Manteniendo el metal de Ni, la carga metálica y el precursor, se estudió la influencia del método de preparación, observándose que los catalizadores bifuncionales de Ni(7%)/SA y Ni(8%)/SA-PD resultaron activos en la conversión de la GVL, como se muestra en la Figura VI.16 y en la Tabla VI.12. Luego de 8 h de reacción la conversión fue de 40,9% para Ni(8%)/SA-PD y de 67,0% para Ni(7%)/SA, mostrando este último una selectividad a VP del 82,2% mientras que Ni(8%)/SA-PD exhibió una selectividad a VP de 71,6%. Sobre este último, no se observó la formación de AP, a diferencia de lo visto con Ni(7%)/SA. El balance de átomos de C luego de 8 h con Ni(8%)/SA-PD fue del

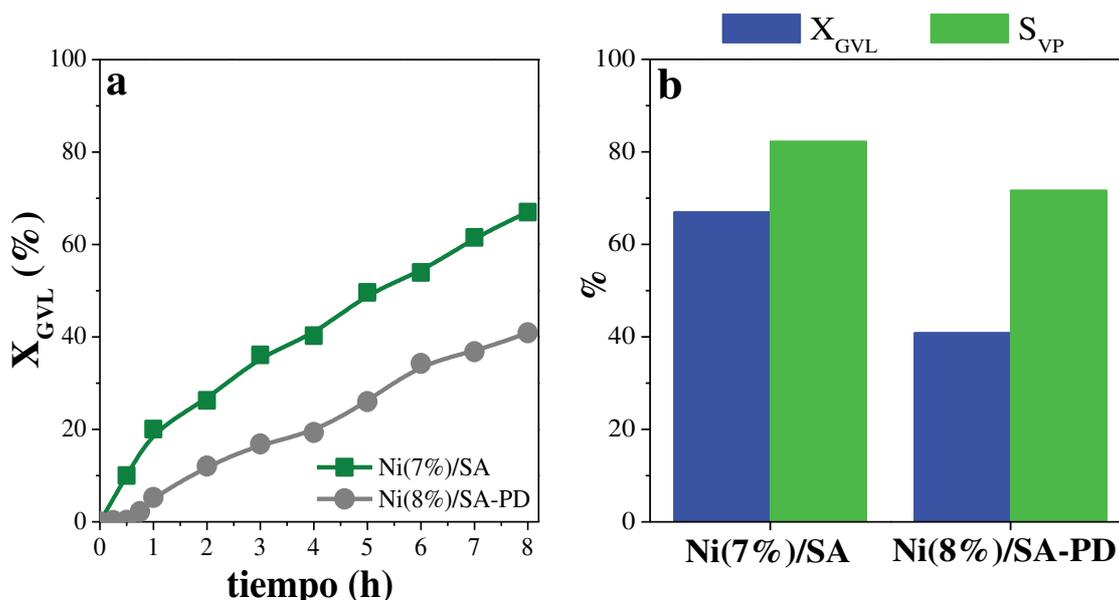


Figura VI.16 Influencia del método de preparación del catalizador de Ni/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función del método de preparación a $t = 8$ h [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PcOH} = 40$ mL, $C^0_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VI.12 Conversión de la GVL sobre Ni/SA: Efecto del método de preparación [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^{\circ}_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATAL.	r°_{GVL} (mmol/h g _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
Ni(7%)/SA	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
Ni(8%)/SA-PD	3,6	40,9	29,3	10,0	0,0	1,6	0,0	100,0	28

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

100%, mientras que sobre Ni(7%)/SA fue del 99,9%. Esto podría indicar que la presencia de H₂ y sitios metálicos promueve la conversión de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre la función ácida sobre ambos catalizadores.

Otra diferencia que se puede destacar, se encuentra el hecho de que el catalizador de Ni(8%)/SA-PD presentó una mayor proporción de HVP después de 8 h de reacción, en comparación con el catalizador de Ni(7%)/SA, lo cual implicaría que los sitios ácidos en este catalizador no estarían siendo muy activos para deshidratar el HVP a PP.

Respecto al desempeño global, se observó que Ni(7%)/SA fue considerablemente más activo y selectivo a VP que Ni(8%)/SA-PD. Esto podría deberse a las diferencias en la densidad de sitios ácidos de ambas muestras (Tabla VI.9).

Además, las diferencias en el desempeño catalítico de ambos catalizadores también se podrían atribuir a que posiblemente en la muestra de Ni(8%)/SA-PD quedó H₂ en las capas internas de las nanopartículas de Ni durante el procedimiento de reducción in situ [30].

VI.5.3 Influencia de la carga metálica.

En la Figura VI.17 y en la Tabla V.I.13 se muestran los resultados de actividad catalítica correspondientes a la variación de la carga metálica de Ni. Al comparar los valores de conversión obtenidos con los distintos catalizadores se puede notar que con Ni(7%)/SA y Ni(12%)/SA se alcanzaron los mayores valores de conversión de GVL. Con respecto, a la selectividad se alcanzaron valores de aproximadamente el 80% para Ni(3%)/SA y Ni(12%)/SA. En el caso del Ni(7%)/SA se obtuvo un valor de selectividad levemente superior ($S_{VP} = 82,2\%$).

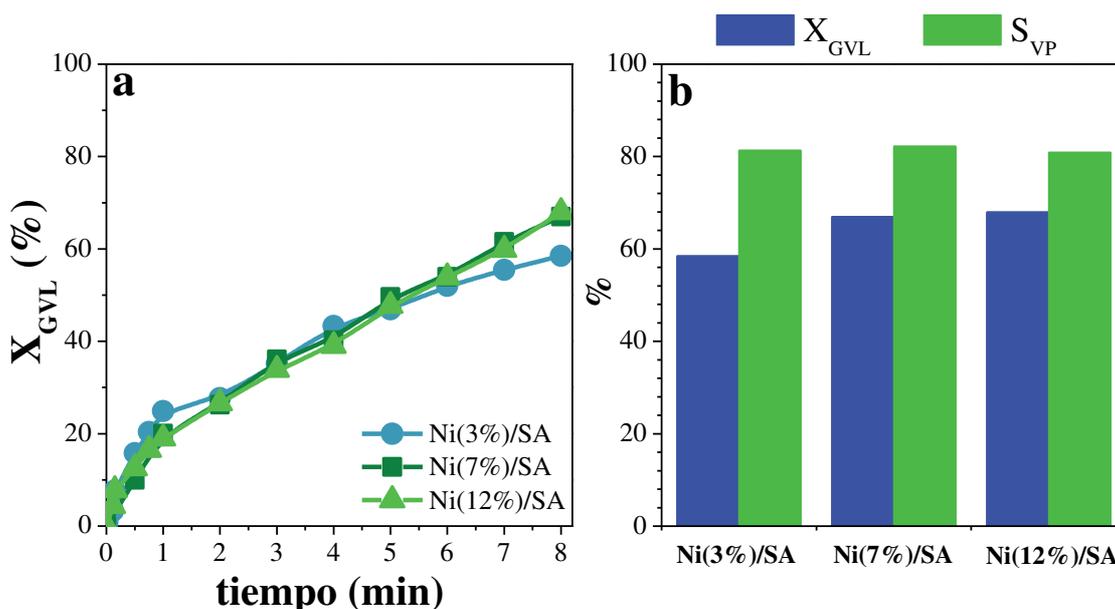


Figura VI.17 Influencia de carga metálica sobre Ni/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la carga metálica a $t = 8$ h [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^0_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Una de las diferencias notables entre los catalizadores de Ni/SA con diferentes cargas de Ni, es el hecho de que únicamente se observó la formación de AP con la muestra de Ni(7%)/SA. Sin embargo, en función de los resultados obtenidos se puede afirmar que la carga del catalizador no influyó significativamente ni en la conversión de GVL ni en la selectividad de VP obtenida.

Tabla VI.13 Conversión de la GVL sobre Ni/SA: Efecto de la carga metálica [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^0_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

%Ni	r^0_{GVL} (mmol/h g_{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.gNi)
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
3%	17,1	58,5	47,6	10,9	0,0	0,0	0,0	100,0	140
7%	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
12%	15,7	68,0	55,0	11,3	0,0	0,0	0,0	98,3	35

^a Valores determinados al final de la reacción ($t = 8$ h).

VI.6 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Ni(7%)/SA.

El catalizador de Ni(7%)/SA fue el catalizador con mejor desempeño catalítico en términos de selectividad entre los catalizadores de metales no nobles ensayados (Co/SA y Cu/SA), además mostró una productividad de VP superior a las muestras de Ni(8%)/SA-Cl y Ni(8%)/SA-PD. Por ello, el catalizador de Ni(7%)/SA fue seleccionado para la realización de experiencias adicionales que permitieran evaluar los efectos de diversos parámetros operativos sobre el progreso de la reacción y selectividad a VP. Las variables operativas que se modificaron para explorar el desempeño del catalizador de Ni(7%)/SA fueron: la temperatura, la presión de H₂, la concentración inicial de GVL, la masa de catalizador y el tiempo de reacción.

VI.6.1 Influencia de la temperatura.

Inicialmente, con el catalizador Ni(7%)/SA se llevó a cabo el estudio de la influencia de la temperatura en un rango de térmico entre 230 y 270°C. La presión de H₂, la concentración de reactivo, la masa de catalizador y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes.

Los resultados se presentan en la Figura VI.18 a partir de la cual se extrae la información resumida en la Tabla VI.14, en la que se puede constatar que la actividad se

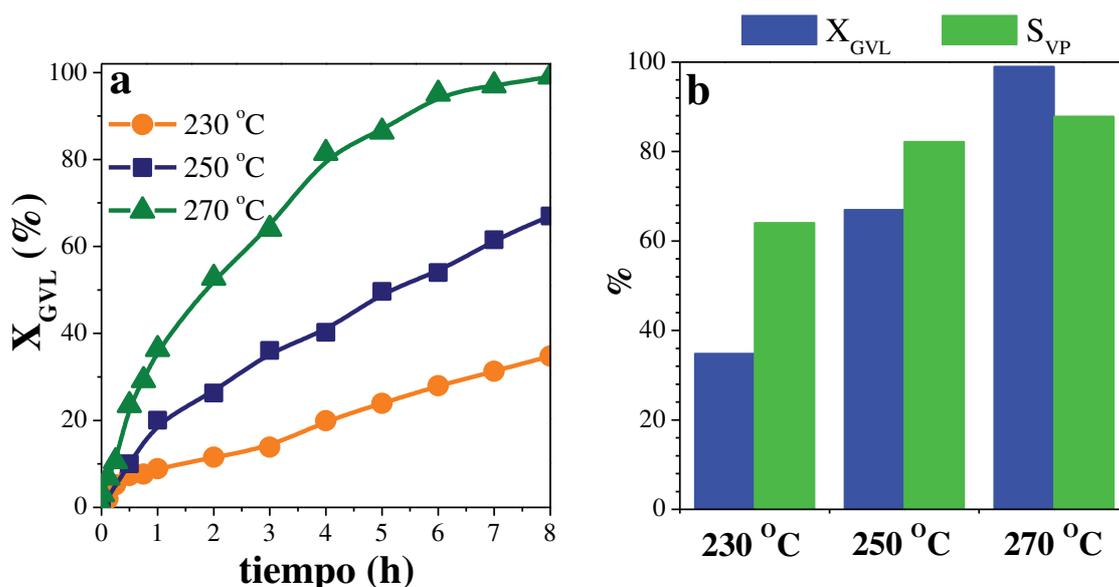


Figura VI.18 Influencia de la temperatura sobre Ni(7%)/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la temperatura a t = 8 h [P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^{o}_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

incrementa al aumentar la temperatura, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 99,0%, una selectividad al VP de 87,9% y una productividad de VP de 92 mmol VP/h.g_{Ni} a una temperatura de 270 °C. A 230 °C sólo se alcanzó una conversión del 34,8%, una selectividad al VP del 64,1% y una productividad de VP de 24 mmol VP/h.g_{Ni}. Estos resultados demuestran que la temperatura tiene una influencia significativa en la producción de VP a partir de la GVL, PeOH e H₂, tal como se observa en la Figura VI.18.

Tabla VI.14 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Efecto de la temperatura [P_{H2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

T (°C)	r ^o _{GVL} (mmol/h g _{cat})	X _{GVL} ^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
230	11,1	34,8	22,3	6,8	0,0	2,8	0,0	97,1	24
250	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
270	30,9	99,0	87,0	7,1	3,8	0,0	0,0	98,9	92

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

$$r_{GVL}^{\circ} = k \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII. 2}$$

y para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]} \quad \text{Ecuación VII. 3}$$

se llega a:

$$\ln(r_{GVL}^{\circ}) = \ln\left[A \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n \cdot (P_{H_2})^m\right] - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación VII. 4}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^{\circ})$ en función de $1/T$ es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (E_a). En la Figura VI.19 se representó el logaritmo de

la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del inverso de la temperatura absoluta. Al realizar el ajuste lineal de los datos experimentales, se obtuvo un valor para la energía de activación aparente de 13,8 Kcal.mol⁻¹.

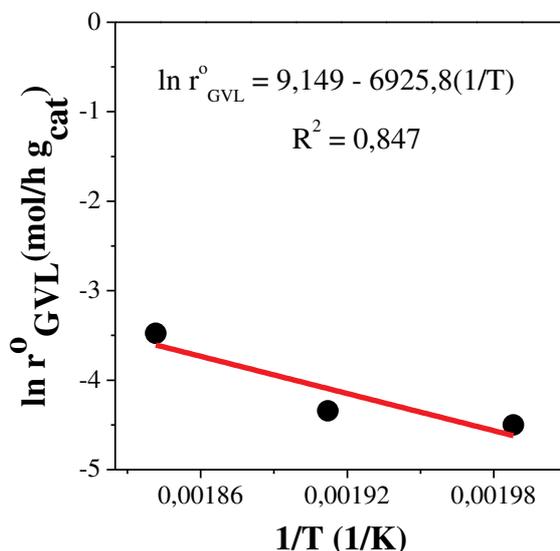


Figura VI.19 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Determinación de la Ea [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^0_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

La comparación del valor obtenido para la energía de activación aparente con otros resultados de la literatura no resulta posible, ya que en los trabajos donde se ha estudiado la obtención de VP a partir de GVL y en exceso de PeOH no se han llevado a cabo ensayos donde se determine este importante parámetro cinético.

VI.6.2 Influencia de la presión de H₂.

La influencia de la presión parcial de hidrógeno en la cinética de la reacción de la GVL sobre Ni(7%)/SA a 250 °C, se investigó variando la presión total en el reactor. La presión parcial de hidrógeno en las experiencias realizadas fue de 5, 10 y 15 bar. Los resultados de las experiencias se presentan en la Figura VI.20 y se resumen en la Tabla VI.15.

Los resultados de la conversión de GVL alcanzaron valores entre 62,5 y 67,0%, mientras que la selectividad a VP se encontró en un rango entre 82,2 y 85,4%. Los valores de productividad de VP se encontraron entre 56 y 58 mmol VP/h.g_{Ni}. Estos resultados

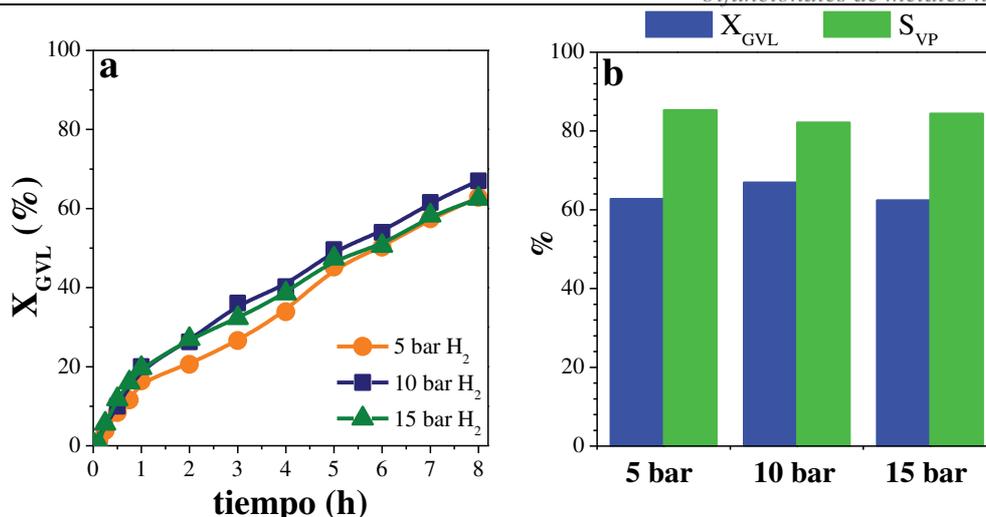


Figura VI.20 Influencia de la presión de H₂ sobre Ni(7%)/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la presión de H₂ a $t = 8$ h [$T = 250$ °C, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

indican que la presión parcial de hidrógeno no tiene una influencia significativa como el caso de la temperatura en la conversión de la GVL a VP. Posiblemente, esto se debe a que el hidrógeno no reacciona inicialmente con el reactivo (GVL), sino que el H₂ produce la hidrogenación del PP a VP, es decir, actúa sobre la tercera y última reacción para la formación del compuesto de interés. En consecuencia, el efecto de la presión parcial de H₂ en la velocidad inicial de reacción de la GVL hidrogenación no es tan significativo, lo cual se observa claramente en la Figura VI.20.

Tabla VI.15 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Efecto de la presión de H₂ [$T = 250$ °C, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

P_{H_2} (bar)	r^o_{GVL} (mmol/h g_{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h. g_{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
5	11,7	62,8	53,6	9,2	0,0	0,0	0,0	100,0	57
10	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
15	14,0	62,5	52,8	9,7	0,0	0,0	0,0	100,0	56

^a Valores determinados al final de la reacción ($t = 8$ h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

$$r_{GVL}^{\circ} = k \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII.2}$$

$$\ln(r_{GVL}^{\circ}) = \ln[k \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n] + m \cdot \ln(P_{H_2}) \quad \text{Ecuación VII.5}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^{\circ})$ en función de $\ln(P_{H_2})$ y realizando una regresión lineal de los datos es posible determinar el orden de reacción (m) para el reactivo gaseoso. En la Figura VI.21 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del logaritmo de la presión parcial de hidrógeno, calculada despreciando la presión parcial de reactivos y productos en fase gaseosa. El ajuste lineal de los datos obtenidos revela un orden de reacción respecto a la presión parcial de hidrógeno de 0,16. Este valor del orden de reacción para el H_2 cercano a cero confirma el efecto insignificante de la presión parcial de H_2 sobre la cinética de la conversión inicial de GVL.

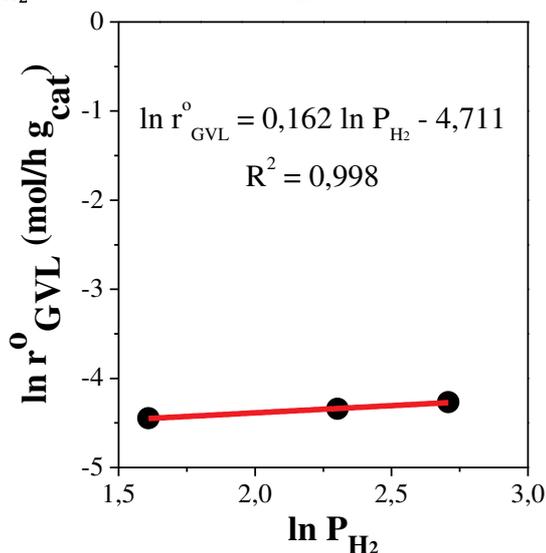


Figura VI.21 Determinación del orden de reacción para el H_2 en la conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA [T = 250 °C, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C_{GVL}^{\circ} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VI.6.3 Influencia de la concentración de GVL.

Con la finalidad de determinar el orden de reacción para el reactivo GVL, se realizaron diferentes ensayos catalíticos variando la concentración inicial de la GVL y manteniendo el volumen total de reacción constante, al igual que el resto de las variables operativas. La concentración inicial de GVL se varió entre 0,25 y 0,72 M, que corresponde a volúmenes del reactivo entre 1,0 y 3,0 mL. Los resultados de las experiencias se muestran en la Figura VI.22 y en la Tabla VI.16, en esta última se evidencian los valores de las velocidades iniciales de conversión de la GVL y los resultados del rendimiento de los productos, el balance de carbono y la productividad a VP.

Al observar la Tabla VI.16 y de la Figura VI.22 resulta evidente que el efecto de la concentración inicial de la GVL no resulta tan significativo como en el caso de la

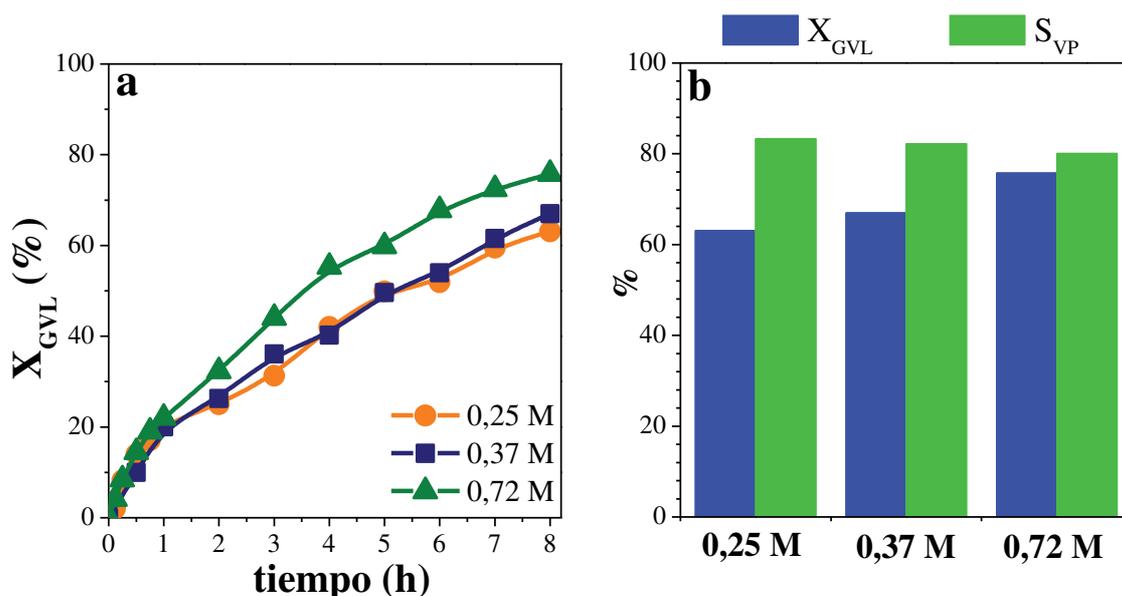


Figura VI.22 Influencia de la concentración inicial de GVL sobre Ni(7%)/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la concentración inicial de GVL a $t = 8$ h [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PcOH} = 40$ mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

temperatura. Específicamente se observa que al aumentar la concentración de GVL, la selectividad a VP no tiene una variación significativa, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 75,8% y una selectividad al VP de 80,1% a una concentración inicial de GVL de 0,72 M, mientras que a una concentración de 0,25 M luego de 8 h de reacción, se alcanzó una conversión del 63,1 % y una selectividad al VP del 83,4%.

Tabla VI.16 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Efecto de la concentración inicial de GVL [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PcOH} = 40$ mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

[GVL] (M)	r^0_{GVL} (mmol/hg _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
0,25	11,2	63,1	52,6	10,3	0,0	0,0	0,0	99,8	37
0,37	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
0,72	34,4	75,8	60,7	13,9	0,0	0,0	0,0	98,8	128

^a Valores determinados al final de la reacción ($t = 8$ h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia propuesta anteriormente:

$$r_{GVL}^{\circ} = k \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII. 2}$$

$$\ln(r_{GVL}^{\circ}) = \ln[k \cdot (P_{H_2})^m] + n \cdot \ln(C_{GVL}^{\circ}) \quad \text{Ecuación VII. 6}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^{\circ})$ en función de $\ln(C_{GVL}^{\circ})$ y efectuando una regresión lineal de los datos es posible determinar el orden de reacción (n) para el reactivo líquido GVL. En la Figura VI.23 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del logaritmo de la concentración inicial de GVL. El ajuste lineal de los datos obtenidos indica un orden de reacción respecto a la GVL de 1,10; es decir, que la cinética de la conversión de GVL en VP en presencia de PeOH e H_2 resulta de primer orden respecto a la GVL.

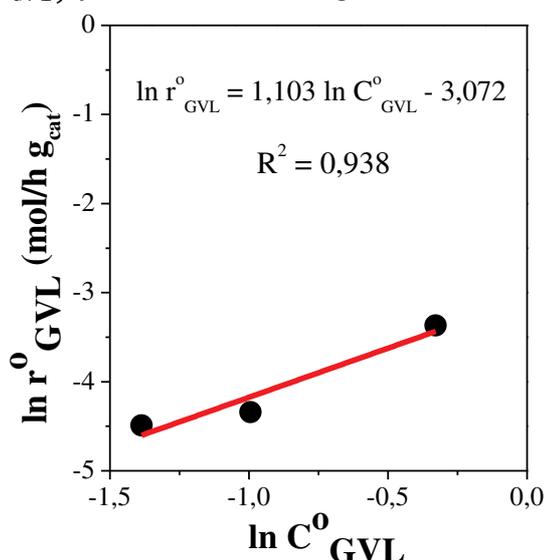


Figura VI.23 Determinación del orden de reacción para la GVL en su conversión sobre Ni(7%)/SA [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VI.6.4 Influencia de la masa de catalizador.

Se realizaron experiencias variando la masa de catalizador de Ni(7%)/SA entre 0,15 y 0,50 g, y al igual que en los casos anteriores, se mantuvieron constantes el resto de las variables operativas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.24, en la cual se representó la evolución de la concentración de la GVL con el tiempo de reacción, además, se pueden constatar como la conversión de GVL varía con la masa de catalizador. Todos estos resultados en conjunto con las velocidades iniciales de reacción, el balance de carbono y la productividad de VP se encuentran resumidos en la Tabla VI.17. En dicha tabla se observa que, al aumentar la masa de catalizador la conversión de GVL aumenta, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 79,2% cuando se emplearon 0,50 g de catalizador, mientras que al emplear 0,15 g de catalizador se alcanzó luego de 8 h de reacción una conversión del 52,9%. La selectividad a VP se encontró en un rango entre 77,1 y 83,3%.

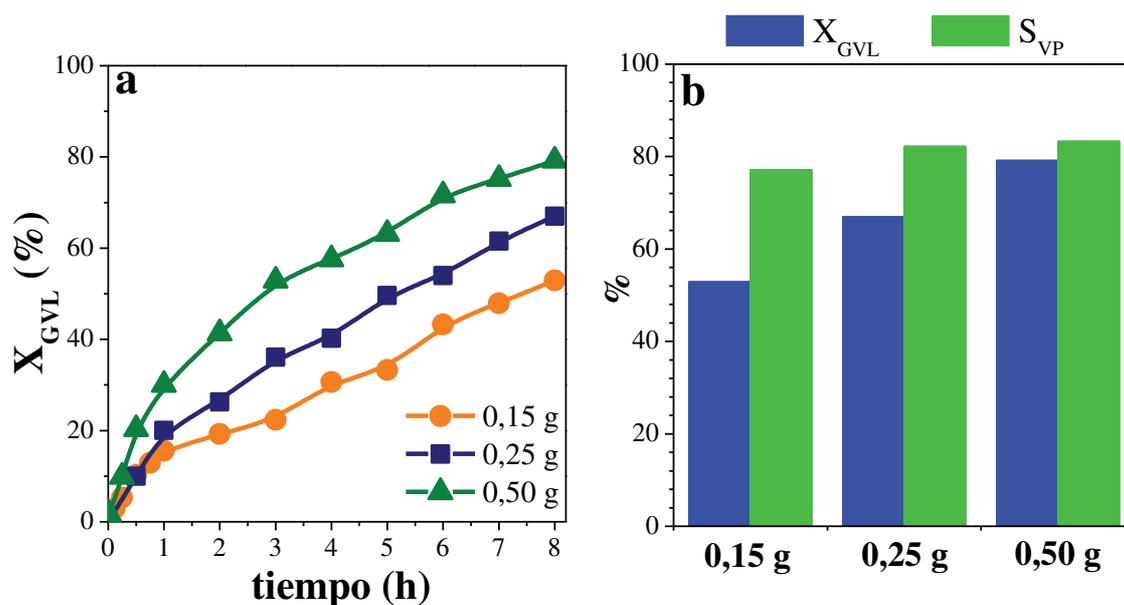


Figura VI.24 Influencia de la masa de catalizador sobre Ni(7%)/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la masa de catalizador a $t = 8$ h [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VI.17 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Efecto de la masa de catalizador [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^o_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

mc (g)	r^o_{GVL} (mmol/hg _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
			VP	PVP	PP	HVP	AP		
0,15	14,8	52,9	40,8	10,8	0,0	1,5	0,0	100,0	71
0,25	13,0	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
0,50	13,5	79,2	66,0	9,0	3,2	0,0	0,0	99,0	35

^a Valores determinados al final de la reacción ($t = 8$ h).

Por otra parte, en la Figura VI.25 se realizó la representación gráfica de las velocidades iniciales de reacción en función de la masa de catalizador Ni(7%)/SA. En esta figura se observa que la r^o_{GVL} aumentó ligeramente con la masa de catalizador, lo que estaría de acuerdo con el hecho de que las limitaciones a la transferencia de materia en fase líquida no resultan significativas en estas condiciones experimentales.

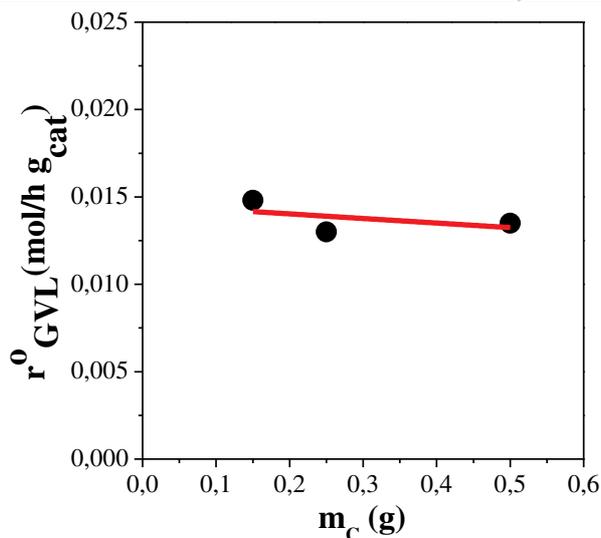


Figura VI.25 Variación de la velocidad inicial de reacción de la GVL con la masa del catalizador Ni(7%)/SA [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, V_{PeOH} = 40 mL, C°_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VI.6.5 Influencia del tiempo.

El catalizador de Ni(7%)/SA considerablemente selectivo al valerato de pentilo, se utilizó en un ciclo catalítico de 24 h. Los resultados se muestran en la Figura VI.26 y en la Tabla VI.18. Luego de 24 h de reacción se alcanzó una conversión de GVL del 83,5%

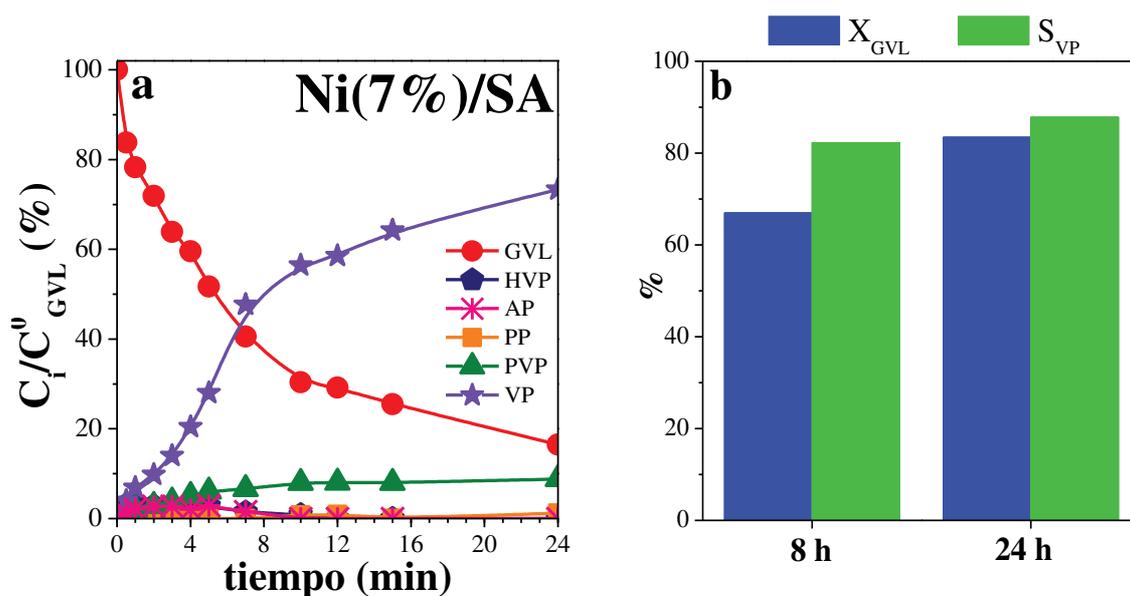


Figura VI.26 Influencia del tiempo sobre Ni(7%)/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función del tiempo [P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C°_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VI.18 Conversión de la GVL sobre Ni/SA: Efecto del tiempo [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PcOH} = 40$ mL, $C^{\circ}_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

t (h)	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)	Productividad de VP (mmol VP/h.g _{Ni})
		VP	PVP	PP	HVP	AP		
8	67,0	55,1	11,0	0,0	0,4	0,4	99,9	58
24	83,5	73,3	8,8	1,2	0,0	0,0	99,8	26

^a Valores determinados al final de la reacción.

y una selectividad a VP del 87,8%. La selectividad del producto indeseable PVP fue del 10,6%. Además, solamente se observaron pequeñas cantidades de AP al comienzo del experimento en una concentración similar al intermediario de HVP (<3%). El balance de carbono al final de esta serie fue del 99,8%, lo que indica que la cantidad de reactivo, intermediarios, productos o subproductos procedentes de la GVL que permanecieron fuertemente adsorbidos al final de la experiencia es muy baja.

En la Figura VI.26.a es posible observar una reducción significativa de la velocidad de conversión de GVL aproximadamente luego de transcurridas 8 h de reacción, momento donde se observa el punto de inflexión para la concentración de VP. Estos resultados demuestran el potencial de catalizadores basados en metales no nobles para obtener selectivamente valerato de pentilo desde γ -valerolactona en presencia de pentanol; y en particular el potencial de Ni/SA, catalizador de relativamente bajo costo y cuyo uso en esta reacción aún no ha sido informado en la literatura.

VI.7 ESTUDIO DE DESACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR DE Ni(7%)/SA.

Con el propósito de verificar si tiene lugar algún proceso de desactivación significativo en la muestra de Ni(7%)/SA se realizó una prueba de reutilización, empleando 0,5 g de catalizador. El catalizador se utilizó tres veces consecutivas durante 7 h, los resultados se presentan en la Figura VI.27 y en la Tabla VI.19. La conversión de GVL disminuyó progresivamente desde un valor de 75,2% en el primer ciclo de reacción a un valor de 59,2% en el tercer ciclo. Por otro lado, la selectividad a VP fue del 82,3% en el primer ciclo, mientras que en el tercero fue de 53,5%, pasando por un 67,9% en el segundo ciclo. La disminución de los valores de la conversión de GVL y de la selectividad a VP estarían sugiriendo fuertemente que algún proceso de desactivación tiene lugar sobre

la superficie de Ni(7%)/SA durante la producción de VP a partir de GVL, PeOH e H_2 .

En términos generales, la desactivación de los catalizadores se puede producir por: la transformación de la fase activa, pérdida de la estructura porosa del catalizador, formación de depósitos carbonosos (coque) sobre la superficie catalítica, adsorción fuerte e irreversible (quimisorción) de reactivos, productos de reacción o de venenos y la lixiviación de la fase activa.

En base a esto, se empleó la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO) para determinar si después de 7 h de reacción sobre el catalizador de Ni(7%)/SA habían quedado moléculas de reactivos fuertemente adsorbidas sobre los sitios activos o depósitos carbonosos.

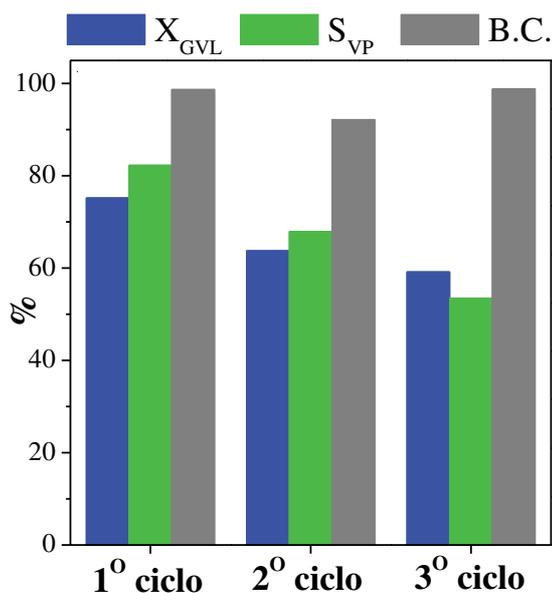


Figura VI.27 Ensayos de reutilización del catalizador de Ni(7%)/SA: conversión de la GVL, selectividad a VP y balance de carbono en función de los ciclos de reacción [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650

Tabla VI.19 Conversión de la GVL sobre Ni(7%)/SA: Estudio de reutilización [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,50 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CICLOS	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)					BC ^a (%)
		VP	PVP	PP	HVP	AP	
1º ciclo	75,2	61,9	8,6	1,9	0,0	0,0	98,7
2º ciclo	63,8	43,3	12,6	0,0	0,0	0,0	92,2
3º ciclo	59,2	31,8	12,0	14,3	0,0	0,0	98,8

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 7 h).

En la Figura VI.28.a se presenta el perfil de TPO de la muestra de Ni(7%)/SA utilizado en la conversión de la GVL durante 7 h de reacción. Este perfil se caracteriza por la superposición de al menos dos bandas principales, la primera cuya velocidad

máxima de oxidación se da aproximadamente a 231 °C y la segunda con un máximo cerca de los 337 °C. También se observa que la segunda banda de oxidación a mayor temperatura muestra una mayor intensidad que la primera. El contenido total de carbón depositado sobre este catalizador durante la reacción fue de 6,9%, donde una fracción de este carbón podría provenir de la GVL fuertemente adsorbida y/o productos de reacción, y la otra fracción podría deberse a la adsorción del PeOH, debido a su concentración relativamente alta como reactivo y solvente en la mezcla de reacción.

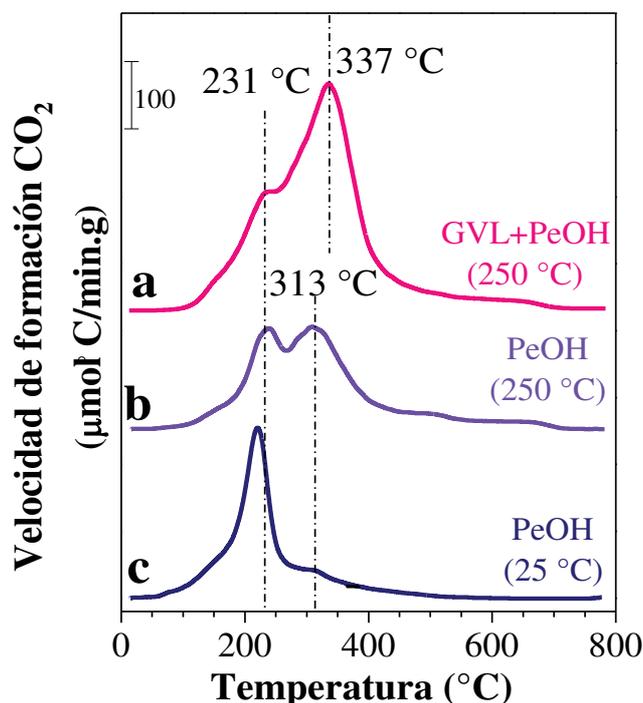


Figura VI.28 Perfil de TPO de la muestra de Ni(7%)/SA utilizada en la conversión de la GVL: a) Muestra luego de la reacción entre GVL, PeOH e H₂; b) Muestra luego de estar en contacto con PeOH a 250 °C; c) Muestra luego de estar en contacto con PeOH a 25 °C [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm, t = 7 h].

Con la finalidad de obtener más información acerca de la contribución relativa de la adsorción del PeOH al contenido de coque total, se realizó un experimento donde se puso en contacto el catalizador reducido de Ni(7%)/SA con PeOH en las mismas condiciones experimentales que las de reacción, es decir, a 250 °C, 10 bar de H₂ y 650 rpm. El resultado de la oxidación a temperatura programada de dicha muestra se presenta en la Figura VI.28.b, donde se observa la superposición de dos bandas de oxidación, la

primera con el máximo también a 231 °C y la segunda exhibiendo el máximo a 313 °C, es decir, una temperatura ligeramente menor que el máximo observado en la muestra de reacción con GVL, PeOH e H₂.

Por último, para determinar cual de estas dos bandas se debe a la adsorción de PeOH como tal y cual otra se debe a algún producto de reacción que queda adsorbido sobre el catalizador, se realizó un último experimento de TPO con el catalizador luego de estar en contacto durante 7 h con PeOH a 25 °C, es decir, a temperatura ambiente. Dicho perfil de oxidación se muestra en la Figura VI.28.c, la cual pone en evidencia que la banda cuyo máximo se da a menor temperatura (aproximadamente 231 °C) se relaciona con PeOH adsorbido sobre los sitios activos del catalizador, mientras que la segunda banda a mayor temperatura de la Figura VI.28.b, que en la Figura VI.28.c apareció bajo la forma de un discreto hombro, podría deberse a penteno adsorbido o dipentil éter formado a partir del PeOH sobre los sitios ácidos del soporte.

Esto confirma que las especies que se oxidaron sobre la superficie del catalizador utilizado en la reacción de producción de VP a partir de GVL, PeOH e H₂ (Figura VI.28.a) corresponden a productos de reacción formados desde GVL y PeOH, como así también a los mismos reactivos.

Por otro lado, no se descarta que la desactivación podría deberse también a la pérdida de la estructura porosa del catalizador, aunque para poder aseverar esto, serían necesarios más estudios sobre las propiedades texturales de las muestras catalíticas ensayadas en reacción, lo que escapa al alcance de este trabajo de Tesis. De esta manera la exploración de las razones de fondo de la desactivación observada sobre el catalizador de Ni(7%)/SA resultan interesantes de ser afrontadas en un trabajo futuro, con el objeto de poder recuperar la actividad luego de sucesivos ciclos de reacción.

Todos los estudios y ensayos realizados en este capítulo ponen de manifiesto el gran potencial del catalizador de Ni/SA en la conversión de GVL a biocombustibles valéricos utilizando este proceso “one-pot”. Sin embargo, estudios adicionales enfocados a las causas de su desactivación son necesarios para aumentar el atractivo de su uso práctico. Es importante destacar que, aunque estos procesos de conversión de GVL en presencia de PeOH e H₂ que se encuentran en etapas iniciales de desarrollo se estudian bajo una metodología operativa discontinua de reacción, si estos procesos catalíticos serán destinados a la producción de grandes volúmenes de biocombustibles valéricos entonces será necesario desarrollar procesos continuos, en los cuales la estabilidad del catalizador resulta tan importante como la actividad y la selectividad.

VI.8 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria; *RSC Adv.* 3 (2013) 1302–1306.
- [2] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria; *ACS Catal.* 4 (2014) 2818–2826.
- [3] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li; *ACS Sustain Chem Eng.* 5 (2017) 2282–2291.
- [4] S. Liu, G. Fan, L. Yang, F. Li; *Appl. Catal. A: General* 543 (2017) 180–188.
- [5] J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu; *Chem. Rev.* 95 (1995) 477–510.
- [6] M. Zhou, J. Ye, P. Liu, J. Xu, J. Jiang; *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 8824–8835.
- [7] M. Rojas, X. Zaratec, R.I. Canalesa, A.B. Dongild, C. Pazob, M. Saavedra-Torres, N. Escalona; *Catal. Today* 367 (2021) 165–176.
- [8] K.V.R. Chary, G.V. Sagar, D. Naresh, K.K. Seela, B. Sridhar; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 9437–9444.
- [9] G.V. Sagar, P.V.R. Rao, C.S. Srikanth, K.V.R. Chary; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13881–13888.
- [10] Z. Wang, X. Li, Y. Zhang, L. Shi, Q. Sun Qi; *Chin. J. Catal.* 33 (2012) 1139–1145.
- [11] A. Gervasini, M. Manzoli, G. Martra, A. Ponti, N. Ravasio, L. Sordelli and F. Zaccheria, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7851–7861.
- [12] N. Scotti, D. Monticelli and F. Zaccheria, *Inorg. Chim. Acta* 380 (2012) 194–200.
- [13] M.E. Bertone, C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, V. Sebastian, T.F. Garetto, A.J. Marchi; *Appl. Catal. A Gen.* 503 (2015) 135–146.
- [14] A.J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski; *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (2013) 14531–14541.
- [15] Z.A. AlOthman; *Materials* 5 (2012) 2874–2902.
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [17] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; *Catal. Today* 41 (1998) 207–219.
- [18] A.J. Marchi, J.I. Di Cosimo, C.R. Apesteguia; *Catal. Today* 15 (1992) 383–394.
- [19] A. Srifa, N. Viriya-empikul, S. Assabumrungrat, K. Faungnawakij; *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3693–3705.
- [20] R. Krishnapriya, U. Gupta, V.K. Soni, R.K. Sharma; *Sustain. Energy Fuels* 4 (2020) 3308–3317.
- [21] B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb; *J. Mol. Catal.* 62 (1990) 179–198.
- [22] S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G.V. Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield; *J. Catal.* 242 (2006) 319–331.

- [23] J. Ashok, G. Raju, P.S. Reddy, M. Subrahmanyam, A. Venugopal; *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 113-119.
- [24] S.A. Regenhardt, C.I. Meyer, T.F. Garetto, A.J. Marchi; *Appl. Catal. A: Gen.* 449 (2012) 81-88.
- [25] A. Gil, A. Díaz, L.M. Gandía, M. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.* 109 (1994) 167-179.
- [26] C.I. Meyer, S.A. Regenhardt, M.E. Bertone, A.J. Marchi, T.F. Garetto; *Catal. Lett.* 143 (2013) 1067-1073.
- [27] C. Plana, S. Amenise, A. Monzón, E. García-Bordejé; *J. Catal.* 275 (2010) 228- 235.
- [28] X.-K. Li, W.-J. Ji, J. Zhao, S.-J. Wang, C.-T. Au; *J. Catal.* 236 (2005) 181-189.
- [29] A.S. Chellappa, C.M. Fischer, W.J. Thomson; *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 231-240.
- [30] S. Velu, S.K. Gangwal; *Solid State Ion.* 177 (2006) 803-811.
- [31] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479-4483.
- [32] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wuc, X. Xie; *Chem. Commun.* 51 (2015) 6984-6987.
- [33] D.J. Segobia, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía; *Chinese J. Catal.* 40 (2019) 1693–1703.
- [34] P. Castaño, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, J.M. Arandes, J. Bilbao; *Fuel* 86 (2007) 2262-2274.



CAPÍTULO *VII*
CONVERSIÓN DE LA
 γ -VALEROCTONA
EMPLEANDO
CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DE
METALES NOBLES

CAPÍTULO VII

CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROCTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES

VII.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-1
VII.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-2
VII.2.1 Selección de los precursores metálicos.	VII-2
VII.2.2 Secado del soporte impregnado con el precursor.	VII-3
VII.2.3 Descomposición térmica de los precursores.	VII-4
VII.2.4 Activación de las muestras catalíticas.	VII-4
VII.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NOBLES SOPORTADOS.	VII-5
VII.3.1 Composición química.	VII-5
VII.3.2 Identificación de las fases cristalinas.	VII-6
VII.3.3 Propiedades texturales.	VII-7
VII.3.4 Reducibilidad de los metales nobles soportados.	VII-11
VII.3.5 Dispersión metálica y tamaño de partícula.	VII-13
VII.3.6 Propiedades ácidas.	VII-18
VII.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES.	VII-27
VII.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.	VII-27
VII.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales nobles y la conversión de la GVL.	VII-32
VII.5 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	VII-38
VII.5.1 Influencia de la temperatura.	VII-39
VII.5.2 Influencia de la presión de H ₂	VII-41
VII.5.3 Influencia de la concentración inicial de GVL.	VII-43
VII.5.4 Influencia de la masa de catalizador.	VII-45
VII.6 BIBLIOGRAFÍA.	VII-48

CAPÍTULO VII: CONVERSIÓN DE LA γ -VALEROLACTONA EMPLEANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES

VII.1 FUNDAMENTO DEL EMPLEO DE METALES NOBLES SOPORTADOS.

En la síntesis del valerato de pentilo (VP) empleando como reactivos la γ -valerolactona (GVL) y pentanol (PeOH) es necesaria la presencia tanto de sitios catalíticos ácidos como metálicos. Debido a que, la síntesis del VP requiere la formación del intermediario 2-pentenoato de pentilo (PP). Como ya se detalló en el Capítulo V, esto ocurre mediante dos reacciones químicas secuenciales catalizadas por sitios ácidos. En una primera instancia se produce el ataque del PeOH al grupo carboxílico de la GVL para producir la apertura del anillo de la GVL y la formación del 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), el cual mediante una deshidratación intramolecular genera el PP. Una vez que el intermediario PP fue formado, es necesario hidrogenar el doble enlace olefínico C=C por la acción del H₂ sobre un catalizador metálico para obtener el producto deseado, valerato de pentilo, tal como se evidencia en la Figura VII.1. Además, es importante recordar que dependiendo de las propiedades ácidas del catalizador bifuncional y las condiciones de

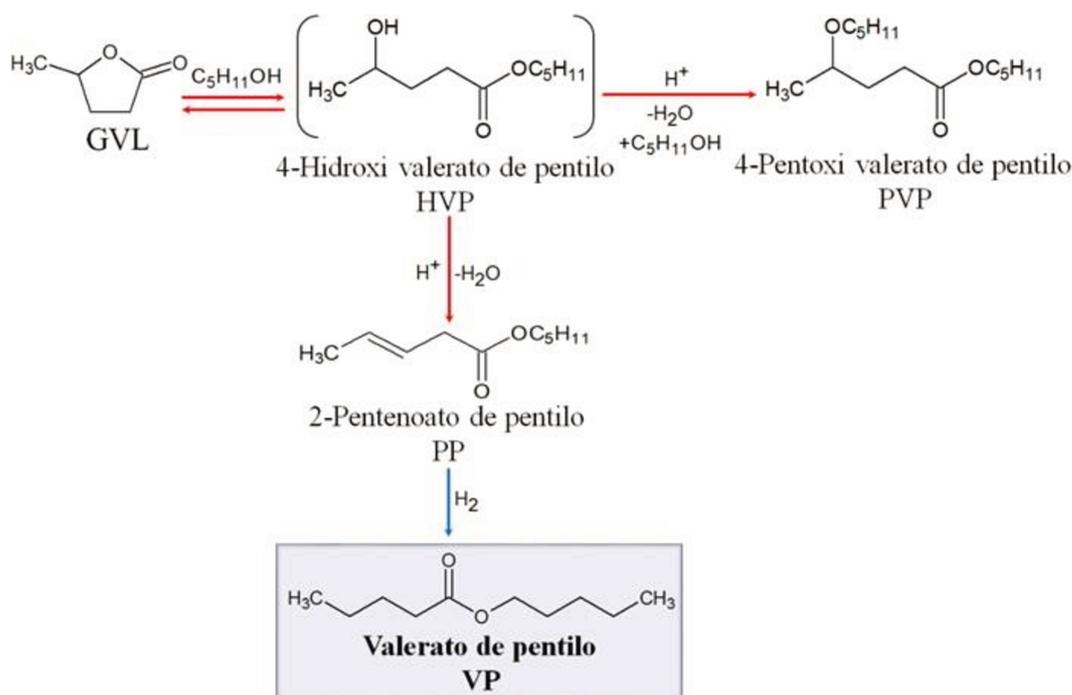


Figura VII.1 Síntesis del valerato de pentilo a partir de la GVL y PeOH (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales) [1].

reacción, el HVP en presencia de PeOH y sitios ácidos puede eterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP) que es un producto indeseado.

Los sistemas catalíticos bifuncionales con los que se han llevado a cabo los escasos estudios realizados sobre la obtención de VP desde GVL en presencia de PeOH e H₂ en fase líquida se han basado en metales no nobles, principalmente Cu [1,2,3,4], no habiéndose ensayado aún sistemas catalíticos bifuncionales basados en metales nobles. Existen antecedentes del uso de catalizadores basados en metales nobles, pero utilizando la ruta de reacción en la cual se obtiene como intermediario el ácido pentanoico, el cual en presencia de PeOH puede esterificarse para formar el VP [5,6,7]. En base a esto, se plantearon como objetivos:

- 1) Explorar el potencial de los catalizadores basados en Ir, Pd, Pt, Rh y Ru soportados sobre SiO₂-Al₂O₃ (SA) con cargas metálicas moderadas, en la obtención de VP desde GVL en presencia de PeOH e H₂
- 2) Estudiar el efecto de diferentes variables operativas (temperatura, presión parcial de H₂, concentración de GVL y masa de catalizador) sobre el desempeño del mejor catalizador bifuncional, con el propósito de encontrar un sistema catalítico y condiciones de reacción óptimas que permitan obtener el mayor rendimiento posible a valerato de pentilo.

VII.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE METALES NOBLES SOPORTADOS.

El método seleccionado para la preparación de los catalizadores de metales nobles soportados fue el de impregnación a humedad incipiente, para poder realizar una comparación directa del efecto del cambio de metales no nobles a nobles, manteniendo constante el método de preparación. Además, en el Capítulo VI se demostró que el método de impregnación a humedad incipiente mostró un mejor desempeño catalítico en comparación con el método de precipitación-deposición.

VII.2.1 Selección de los precursores metálicos.

En vistas de que en la ruta de reacción de obtención de VP desde GVL, PeOH e H₂ no se han utilizado aún catalizadores basados en metales nobles, sino que principalmente

su utilizaron catalizadores de Cu, se desconoce que metal noble en particular podría mostrar un destacable desempeño catalítico formando parte del catalizador bifuncional con $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SA) como soporte. Por esta razón, se seleccionaron para este estudio varios metales nobles como Ir, Pd, Pt, Rh y Ru.

En la Tabla VII.1 se detallan los precursores utilizados en la preparación de los catalizadores de Ir, Pd, Pt, Rh y Ru soportados sobre SA. La mayoría de las sales metálicas empleadas como precursores en la preparación de estos catalizadores se caracterizaron por ser solubles en agua y contener cloro (Cl). La utilización de precursores clorados puede ocasionar un aumento de la acidez en ciertos soportes, debido a la formación y fijación de especies cloradas sobre la superficie durante la etapa de descomposición del precursor.

Un aumento en la acidez en el catalizador bifuncional respecto al valor de la acidez del soporte, debido a la utilización de precursores clorados puede ser favorable, en el caso particular de la síntesis del valerato de pentilo (VP) a partir de GVL, PeOH e H_2 , ya que como se ha explicado anteriormente se requieren sitios catalíticos ácidos y metálicos. Razón por la que, se prefirió utilizar precursores clorados para la preparación de los catalizadores de metales nobles soportados.

Las sales precursoras cloradas también se seleccionaron por razones de disponibilidad, de manera que todas las muestras de metales nobles soportados presentaran las mismas características en cuanto a la sal precursora.

Tabla VII.1 Sales metálicas empleadas como precursores en la preparación de las muestras de metales nobles soportados.

MUESTRA	PRECURSOR METÁLICO
Ir/SA	H_2IrCl_6
Pd/SA	PdCl_2
Pt/SA	H_2PtCl_6
Rh/SA	RhCl_3
Ru/SA	RuCl_3

VII.2.2 Secado del soporte impregnado con el precursor.

Al finalizar el proceso de impregnación, se obtuvieron los diferentes precursores hidratados de los metales nobles soportados. Estos precursores húmedos soportados

fueron secados en estufa a 100 °C durante aproximadamente 12 horas con el propósito de evaporar el agua presente en la solución precursora y de esta forma dejar depositado los metales, aún bajo la forma de la sal correspondiente, en la estructura porosa del soporte de SiO₂-Al₂O₃.

VII.2.3 Descomposición térmica de los precursores.

Con la finalidad de descomponer térmicamente las sales precursoras y llevarlas a su forma de óxidos (precursores óxidos), las muestras obtenidas después del proceso de secado, fueron sometidas a un tratamiento térmico, tal como se detalla en la Tabla VII.2. Los diferentes precursores de las muestras de metales nobles soportados fueron sometidos a un proceso de calcinación a 450 °C con un caudal de 60 cm³/min de aire durante 3 horas.

Tabla VII.2 Tratamientos térmicos efectuados a los precursores de los metales nobles soportados obtenidos después del proceso de secado.

MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO	ATMÓSFERA
Ir/SA	<p>450 °C 3 h 5 °C/min T_{AMBIENTE}</p>	Aire
Pd/SA		
Pt/SA		
Rh/SA		
Ru/SA		

VII.2.4 Activación de las muestras catalíticas.

Una vez realizado el proceso de calcinación, se llevó a cabo la reducción o activación de las muestras en flujo de 60 cm³/min de H₂ a elevada temperatura. De esta forma, los óxidos metálicos (M_xO_y) se transformaron en la fase metálica correspondiente (M⁰). Estas especies metálicas en estado de oxidación (0), son las especies activas en las reacciones de hidrogenación como reactivo, por quimisorción disociativa del mismo.

En la Tabla VII.3 se detallan los programas de temperatura empleados para cada muestra. La temperatura utilizada en cada caso fue seleccionada en función de los perfiles

de reducción a temperatura programada (TPR), presentados en la sección VII.3.4.

Siendo importante destacar que, tratándose en este caso de muestras de metales nobles sería esperable una menor reoxidación durante el proceso de descarga del catalizador activado en el reactor, en comparación con la podría darse en el caso de los metales no nobles (Cu, Co y Ni). De todas formas, el procedimiento de descarga del catalizador activado en el medio de reacción, se realizó en atmósfera inerte de manera de minimizar el riesgo de reoxidación, parcial o superficial, de la fase metálica obtenida durante este tratamiento.

Tabla VII.3 Condiciones de activación efectuadas a los precursores óxidos de las muestras de metales nobles soportados.

MUESTRA	PROCESO DE ACTIVACIÓN	ATMÓSFERA
Ir/SA		H ₂
Pd/SA		
Pt/SA		
Rh/SA		
Ru/SA		

VII.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS METALES NOBLES SOPORTADOS.

VII.3.1 Composición química.

Las cargas metálicas y el contenido de cloro de las muestras de metales nobles soportados (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA) determinados por espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión en energía (EDXRF), se presentan en la Tabla VII.4. Los valores de los precursores óxidos se encontraron entre 0,83 y 1,00%.

En cuanto, al contenido de Cl en la Tabla VII.4, se detallan los valores de las

muestras reducidas. Estas muestras exhibieron el siguiente patrón:



Siendo las muestras de Ru/SA y Rh/SA los que presentaron un mayor contenido de Cl, superior al 0,6%. Mientras que en las muestras de Pt/SA y Pd/SA el contenido de cloro fue prácticamente despreciable.

Tabla VII.4 Contenidos metálicos y de cloro de las muestras de metales nobles soportados.

MUESTRA	C _M precursor óxido ^a (% p/p)	Cl muestra reducida ^b (% p/p)
Ir/SA	1,00	0,052
Pd/SA	0,83	n.d. ^c
Pt/SA	0,94	0,002
Rh/SA	0,94	0,607
Ru/SA	0,98	0,737

^a Carga metálica determinada por EDXRF en los precursores óxidos.

^b Contenido de Cl determinado por EDXRF en las muestras reducidas.

^c no detectado.

VII.3.2 Identificación de las fases cristalinas.

Los difractogramas de rayos X de los precursores óxidos y las muestras reducidas o activadas de los metales nobles soportados (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA) se muestran en la Figura VII.2. En todas las muestras se observa una señal ancha con un máximo alrededor de $2\theta = 22 - 23^\circ$ correspondiente al halo amorfo de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada como soporte.

En Pd/SA y Rh/SA, no se observaron señales de difracción de intensidad apreciable en las muestras calcinadas ni en las muestras reducidas, hecho usualmente asociado con la presencia de fases cristalinas cuyo tamaño medio de cristales es inferior a 40 \AA , valor que resulta ser el límite de detección de esta técnica.

En el caso del precursor óxido de Ir/SA se observan señales de difracción a $2\theta = 26,87^\circ$; $33,57^\circ$ y $52,40^\circ$; las cuales coinciden con la tarjeta número 43-1019 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN y corresponde a la fase cristalina IrO_2 .

El difractograma de rayos X de la muestra reducida de Ir/SA mostró un pico en $2\Theta = 40,75^\circ$, el cual coincide con el pico de mayor intensidad del Ir⁰ (PDF N°46-1044).

En tanto que, en el análisis por difracción de rayos X del precursor óxido de Pt/SA se evidencia la formación de la fase PtO₂ con señales a $2\Theta = 27,00^\circ$; $39,20^\circ$ y $60,60^\circ$ (PDF N°43-1045). En cambio, en la muestra reducida de Pt/SA no se observó ninguna fase cristalina indicando que posiblemente los cristales de Pt⁰ son muy pequeños ($\leq 40 \text{ \AA}$) para ser detectados por esta técnica.

En cuanto al precursor óxido de Ru/SA en su difractograma se observa que posee señales de difracción características a $2\Theta = 27,17^\circ$; $34,07^\circ$; $39,30^\circ$ y $53,33^\circ$, las cuales coinciden con la tarjeta número 73-1469 de la base de datos de difracción del programa PCPDFWIN que coinciden con la fase RuO₂. Por otro lado, en el difractograma de rayos X de la muestra reducida de Ru/SA se evidencia la formación de Ru⁰ con señales a $2\Theta = 38,09^\circ$ y $43,95^\circ$ (PDF N°06-0663).

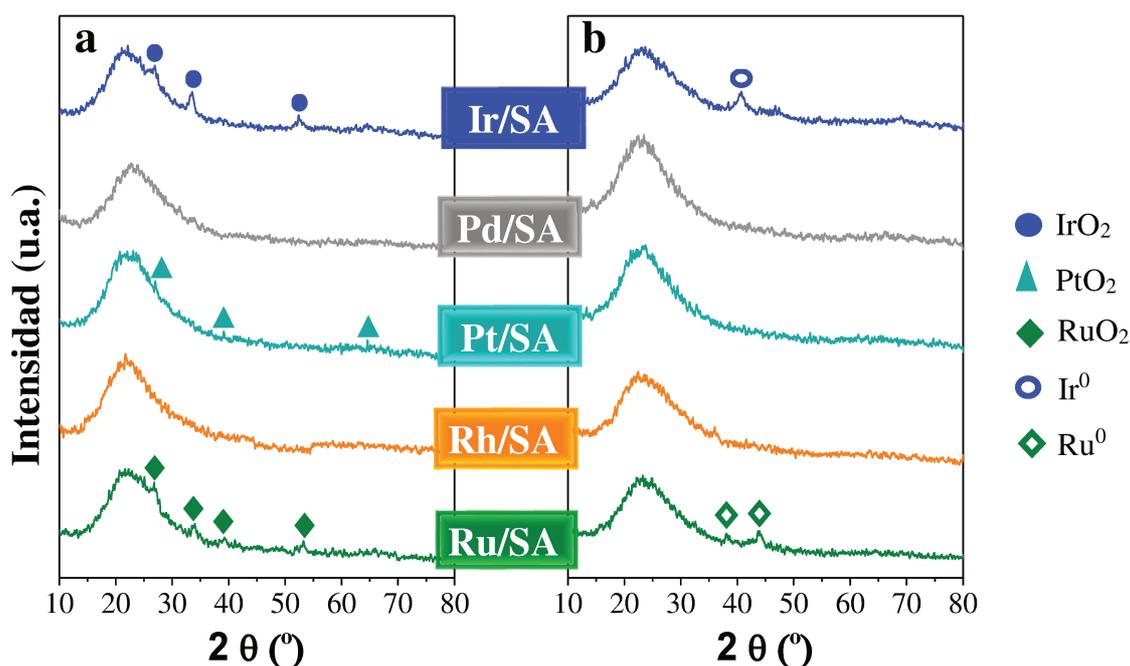


Figura VII.2 Difractogramas de rayos X (DRX) de los metales nobles soportados: a) precursores óxidos y b) muestras reducidas.

VII.3.3 Propiedades texturales.

Las isothermas de adsorción de los precursores óxidos de metales nobles soportados se determinaron empleando N₂ a -196°C . En la Figura VII.3 se presentan las isothermas de las muestras: Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA, Ru/SA y del soporte SA. Estos precursores

y el soporte de SA, exhibieron una isoterma de adsorción que corresponde al tipo IV, con un bucle de histéresis que está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. El bucle de histéresis en estos materiales mesoporosos corresponde a una histéresis tipo H1, según la clasificación IUPAC. La histéresis tipo H1 se encuentra asociada a estructuras porosas que tienen distribuciones de poros muy angostas o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones, aproximadamente uniformes [8].

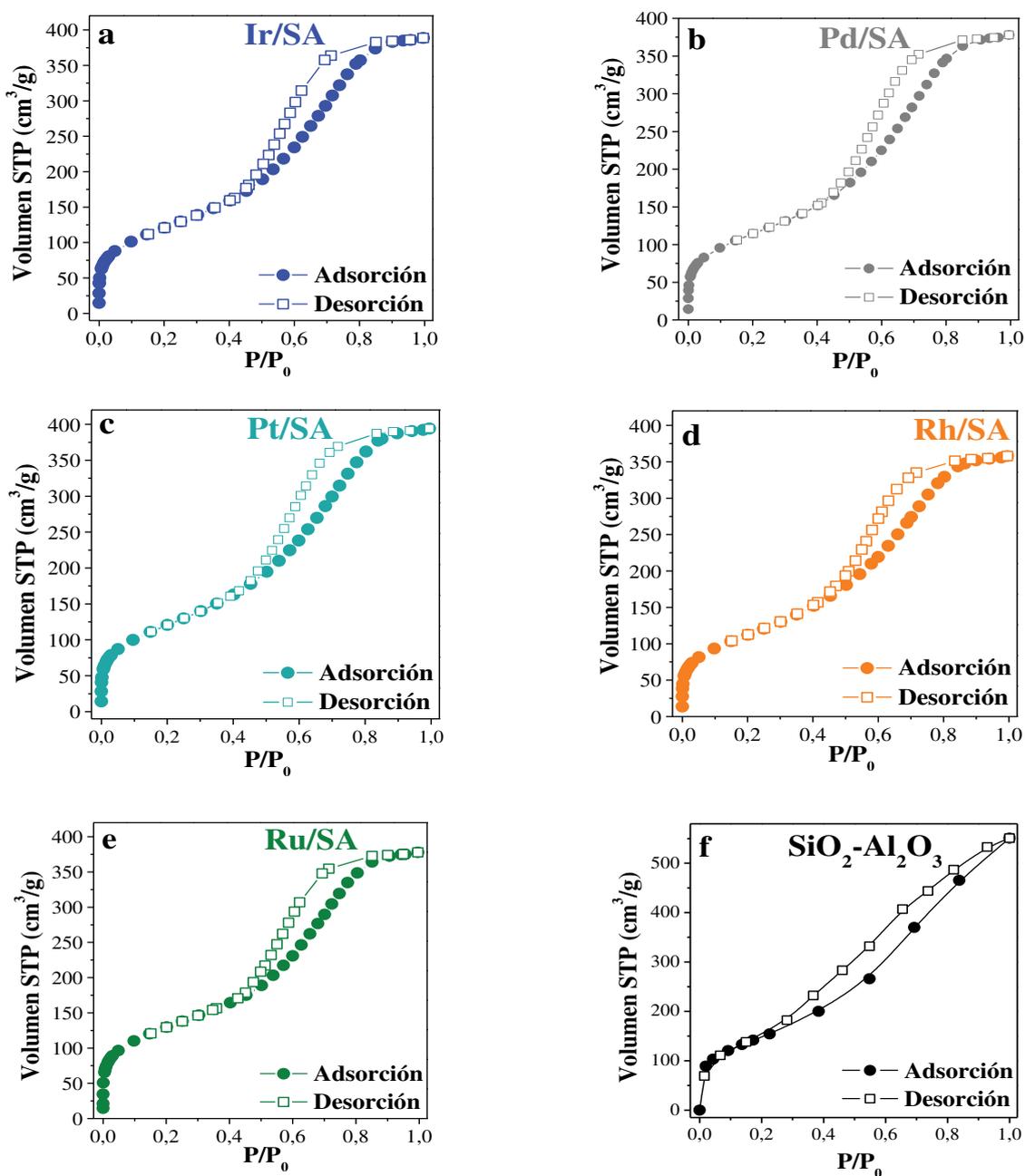


Figura VII.3 Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C de los precursores óxidos de metales nobles soportados: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y e) Ru/SA; y el soporte: f) SA.

Adicionalmente, se calculó la superficie específica (S_g) por el método BET [9] y el volumen de poro a partir de las isotermas de adsorción. Los valores obtenidos se detallan en la Tabla VII.5, a través de la cual se puede constatar que las diferentes muestras de metales nobles soportados mostraron valores de superficie específica en un rango comprendido entre 392 y 425 m^2/g , siendo la muestra de Pt/SA la que presentó mayor área (425 m^2/g) y Rh/SA la que presentó menor área. Al mismo tiempo, en todos los precursores óxidos de metales nobles se observó una disminución de las propiedades texturales respecto al soporte original, reduciéndose entre un 8 y 15% la superficie específica, y entre un 15 y 23% el volumen total de poros respecto a la $SiO_2-Al_2O_3$. Esto indica un bloqueo parcial de la estructura porosa de la SA después de efectuarse el proceso de impregnación con los precursores metálicos.

Tabla VII.5 Propiedades texturales de la $SiO_2-Al_2O_3$ y los precursores óxidos de metales nobles soportados.

MUESTRA	S_g^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)
$SiO_2 - Al_2O_3$ (SA)	460	0,74
Ir/SA	413	0,62
Pd/SA	397	0,60
Pt/SA	425	0,63
Rh/SA	392	0,57
Ru/SA	409	0,57

^a Superficie específica determinada por el método BET.

^b Volumen de poro.

A su vez, se determinó la distribución de tamaño de poro para todos los precursores óxidos de metales nobles soportados y el catalizador ácido de SA, a partir de las isotermas de adsorción empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) basado en la ecuación de Kelvin [10]. Estas distribuciones de tamaño de poros se presentan en la Figura VII.4.

Los precursores óxidos de metales nobles presentan distribuciones de tamaño de poros unimodales con su máximo aproximadamente a 50 Å, a diferencia del soporte de $SiO_2-Al_2O_3$ que presenta una distribución de tamaño de poro bimodal, exhibiendo una distribución amplia de poros entre 20 y 100 Å, con su máximo a 50 Å y un hombro en aproximadamente a 100 Å.

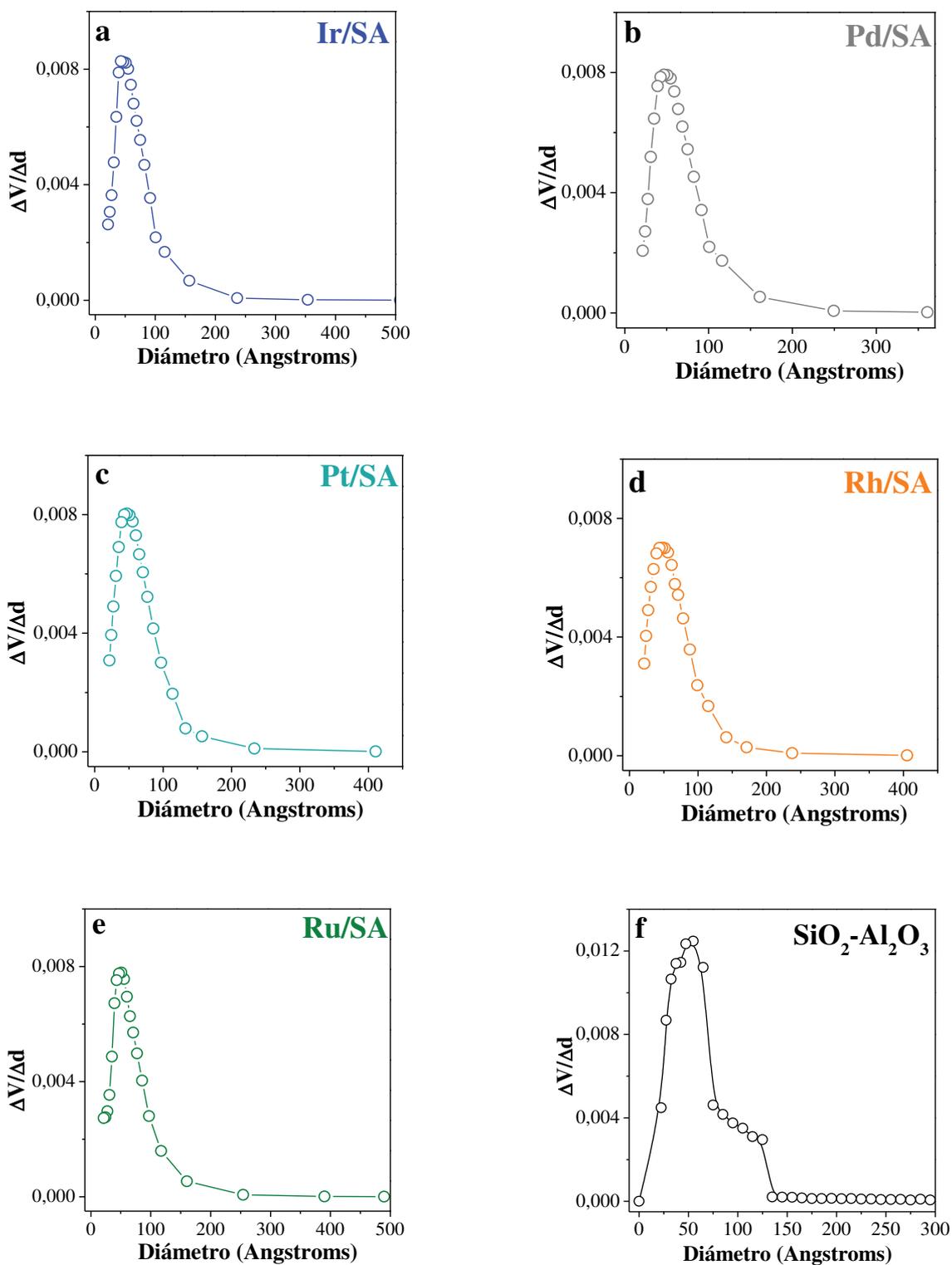
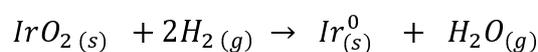


Figura VII.4 Distribución de tamaño de poro de los precursores óxidos de metales nobles soportados: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y e) Ru/SA; y el soporte: f) SA.

VII.3.4 Reducibilidad de los metales nobles soportados.

En la Figura VII.5 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada de los precursores óxidos de metales nobles obtenidos en flujo $H_2(5\%)/Ar$ con un caudal de $60\text{ cm}^3/\text{min}$ y empleando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En la Tabla VII.6 se detallan las temperaturas correspondientes a los máximos de las señales de consumo de H_2 de los perfiles obtenidos sobre estas muestras

En perfil de reducción a temperatura programada de la muestra de Ir/SA se observa un pico amplio de consumo de H_2 entre 150 y $310\text{ }^\circ\text{C}$ con un máximo a $230\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual es consistente con lo informado en la bibliografía [11]. El consumo de hidrógeno total determinado para este pico corresponde a la reducción de la especie IrO_2 a Ir^0 según:



Respecto de la forma del pico de reducción, puede decirse que el amplio rango de temperaturas donde tiene lugar pone en evidencia una gran heterogeneidad del óxido de IrO_2 , fase anteriormente identificada en la sección VII.3.2 por DRX sobre la muestra calcinada.

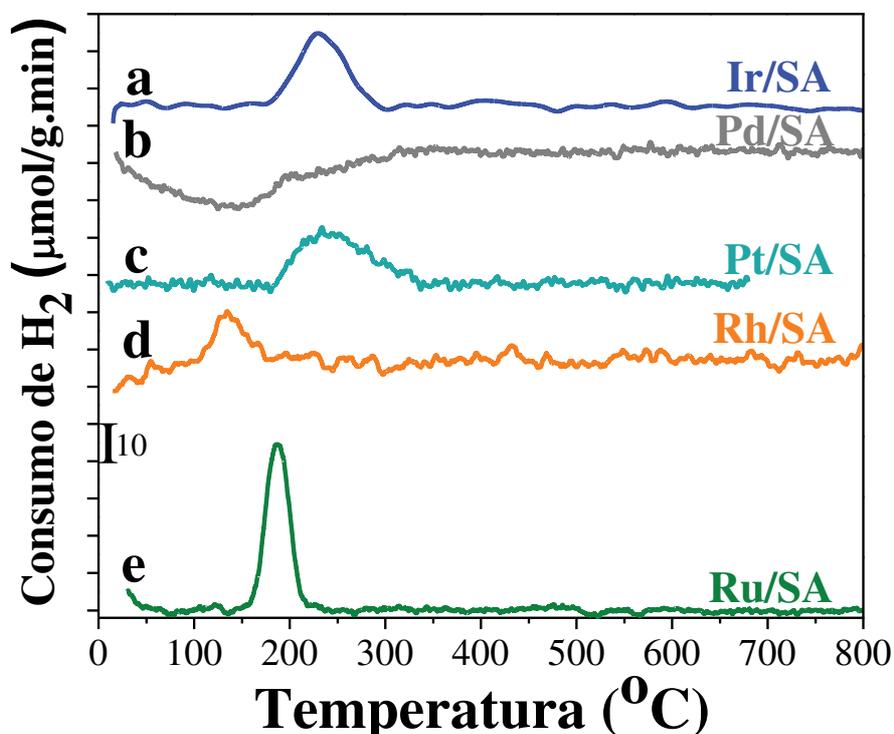


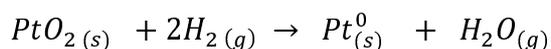
Figura VII.5 Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los precursores óxidos de metales nobles soportados: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y Ru/SA.

Tabla VII.6 Temperatura del máximo consumo de H₂ de los precursores óxidos de metales nobles.

MUESTRA	T _{MAX} TPR (°C)
Ir/SA	230
Pd/SA	----
Pt/SA	240
Rh/SA	134
Ru/SA	190

Por otra parte, en la muestra de Pd/SA se observa un amplio pico negativo de consumo de H₂ en el rango de 20 a 300 °C. Dicha señal mostró su mínimo alrededor de los 146 °C, sugiriendo fuertemente una evolución de H₂ desde la muestra y no un consumo del mismo. Karski y col. [12] informaron que las especies de óxidos de Pd se reducen a temperatura inferior a la ambiente, por lo que, no exhiben señales de consumo de H₂ a temperaturas elevadas. Además, el Pd tiene la capacidad de formar hidruros en condiciones normales. Por lo tanto, el pico negativo que se evidencia en el perfil de reducción de la muestra de Pd/SA puede atribuirse a la descomposición de la fase β -PdH, la cual ha sido extensamente documentada [12,13,14].

En la muestra de Pt/SA se evidencia un pico de reducción amplio entre 160 y 360 °C, el cual muestra su máximo alrededor de los 240 °C. Este amplio pico de consumo de H₂ puede estar relacionado con la reducción de distintas especies de óxidos PtO_x que interaccionan con la superficie del soporte SA en diferente grado [15]. Entre estas especies de óxido de Pt se encuentra el PtO₂, fase identificada anteriormente en la sección VII.3.2 por DRX, la cual se reduce a Pt⁰ metálico según:

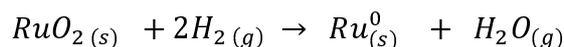


En la muestra de Rh/SA se observa un pico de reducción entre 93 y 182 °C con un máximo a los 134 °C. Esta señal podría corresponder a especies de tipo Rh₂O₃ que se reducen a Rh⁰ [16,17], según:



Siendo importante recordar que, estas especies Rh_2O_3 no se pudieron observar por DRX en la sección VII.3.2, presumiblemente por tener tamaños de cristales inferiores a 40 Å.

Finalmente, en el perfil de reducción a temperatura programada de la muestra de Ru/SA se evidencia un pico de reducción esbelto entre 130 y 240 °C con un máximo a los 190 °C, atribuido a la reducción de las especies de óxido de RuO_2 a Ru^0 , según:



Estas especies de óxido de RuO_2 se identificaron anteriormente en la sección VII.3.2 por DRX sobre la muestra calcinada.

Dependiendo del tipo de soporte en los catalizadores a base de rutenio se puede observar una señal de consumo de H_2 a baja temperatura, a alta temperatura o ambas señales. Generalmente, se atribuye la señal de menor temperatura (<100 °C) a la reducción de las especies de óxido de RuO_2 altamente dispersas, debido a que el precursor de $RuCl_3$ sobre el soporte se puede oxidar fácilmente a RuO_2 durante el proceso de calcinación [18,19]. Mientras que la señal de mayor temperatura se asigna a la reducción de partículas de RuO_2 bien cristalizadas [18]. Por lo dicho anteriormente, el pico de reducción entre 130 y 240 °C observado para la muestra de Ru/SA se atribuye a especies de RuO_2 que interaccionan fuertemente con el soporte (SMSI: strong metal-support interaction) [20,21].

En base a estos resultados y a la información bibliográfica presentada, es posible asegurar que, con las condiciones de activación empleadas en los precursores óxidos de las muestras de metales nobles soportados, anteriormente, presentadas en la sección VII.2.4, se logra la reducción completa de los óxidos, de manera de contar con las especies metálicas reducidas sobre la superficie del soporte.

VII.3.5 Dispersión metálica y tamaño de partícula.

Con la finalidad de obtener información sobre las características superficiales y la distribución del tamaño de partículas de la fase activa de las muestras de metales nobles soportados (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA), se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura VII.6 se muestran las micrografías de TEM de las muestras de metales

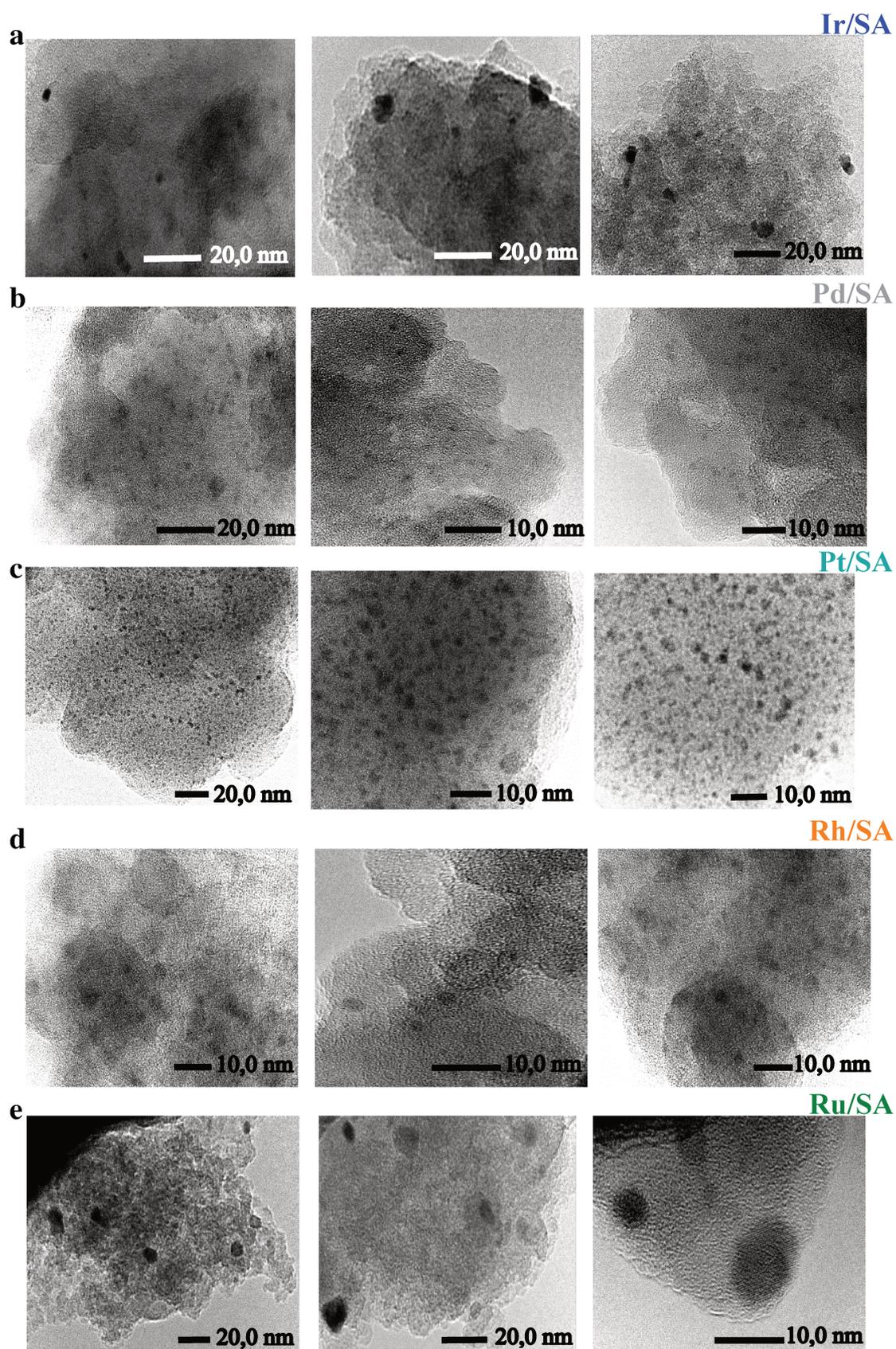


Figura VII.6 Micrografías de TEM de las muestras reducidas: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y e) Ru/SA.

nobles soportados luego del proceso de activación en flujo de H_2 . Al analizar las micrografías a simple vista se evidencia que las muestras de Ir/SA y Ru/SA exhiben partículas metálicas de mayor tamaño sobre el soporte de $SiO_2-Al_2O_3$ en comparación con el resto de las muestras. En segundo lugar, en orden descendente de tamaño se encuentran las partículas metálicas de la muestra de Rh/SA. Siendo las partículas metálicas de las muestras de Pd/SA y Pt/SA las que exhiben menores tamaños, según las micrografías.

Por otro lado, los resultados de distribución de tamaño de partícula a partir de los datos obtenidos por medio de las micrografías de microscopía electrónica de transmisión se presentan en forma de histogramas en la Figura VII.7. Los histogramas confirman lo observado, anteriormente en las micrografías de TEM (Figura VII.6). Las muestras de Ir/SA y Ru/SA presentan partículas de mayor tamaño que las muestras de Pd/SA, Pt/SA y Rh/SA. En los histogramas también se observa que las muestras de Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA presentaron tamaños de partículas dentro de los rangos 2-14; 0,5-8; 0,5-5; 1-10 y 1-13 nm, respectivamente

Además, por medio de los histogramas se determinó el tamaño de partícula promedio, para ello se consideró la siguiente expresión para el cálculo del diámetro promedio basado en la relación volumen-área:

$$\bar{d}_M = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i \cdot d_i^2} \quad \text{Ecuación VII.1}$$

donde n_i es el número de partículas que tienen diámetro d_i .

Los resultados de los tamaños de partículas obtenidos por TEM para las diferentes muestras de metales nobles soportados se informan en la Tabla VII.7, al igual que los resultados de dispersión metálica (D_M) y tamaño de partícula determinados mediante quimisorción de CO a temperatura ambiente.

Respecto a la dispersión metálica, las muestras presentan un rango amplio de valores. Las muestras de Ir/SA, Pd/SA y Pt/SA exhiben valores de dispersión de 12,6%, 15,8% y 27,4%, respectivamente.

La muestra de Rh/SA presentó una elevada dispersión metálica (72,4%). Este resultado está en acuerdo con que no se detectaron fases cristalinas por DRX (sección VII.3.2) tanto para el precursor óxido como para la muestra reducida de Rh/SA. Sin embargo, la técnica de quimisorción de CO no resulta del todo confiable para este metal,

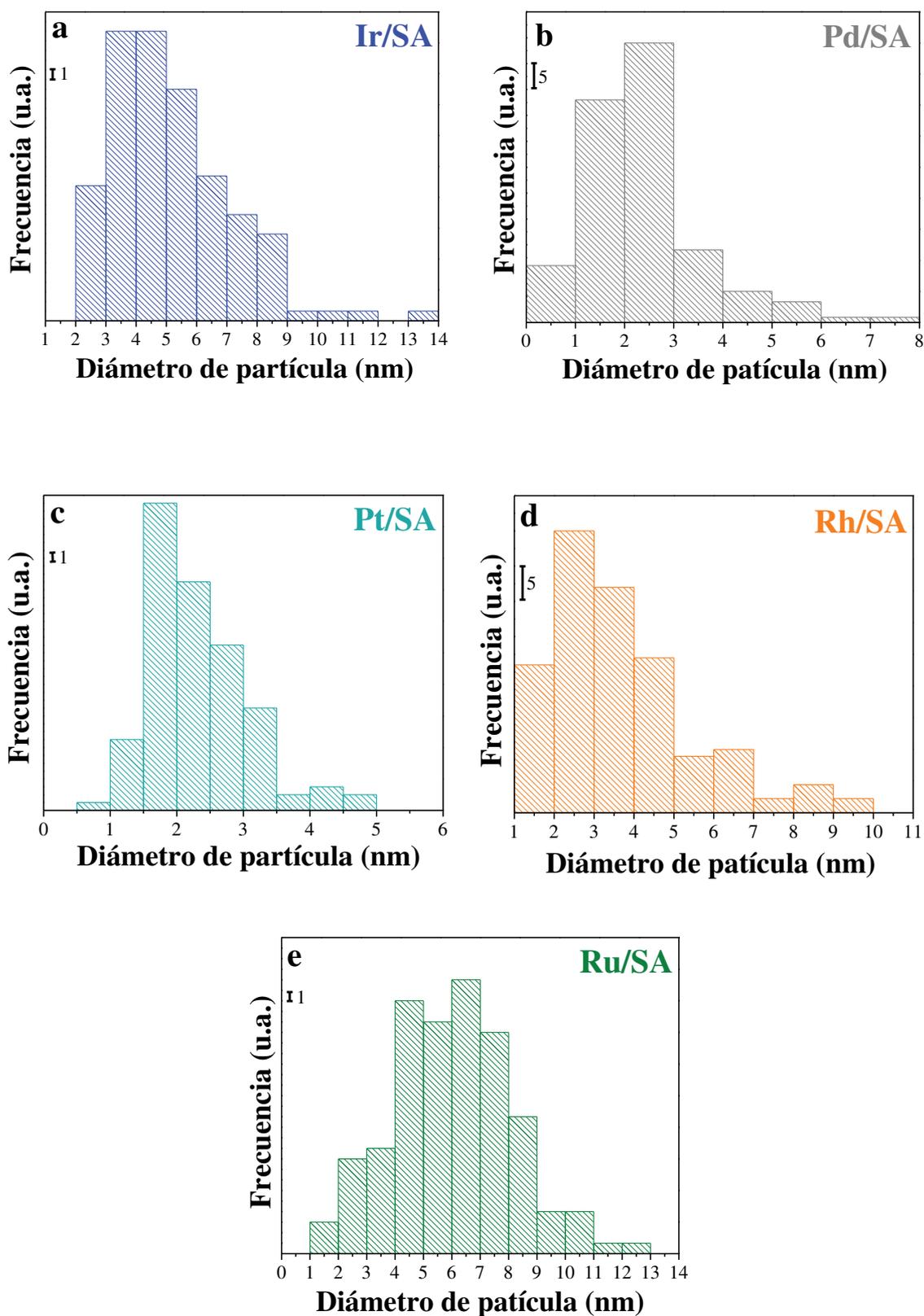


Figura VII.7 Distribución de tamaño de partículas metálicas por TEM de las muestras reducidas: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y e) Ru/SA.

Tabla VII.7 Dispersión metálica y tamaño de partícula de los catalizadores de metales nobles soportados.

CATALIZADOR	Dispersión metálica, D_M^a (%)	$dp _{CO}^b$ (nm)	$dp _{TEM}^c$ (nm)
Ir/SA	12,6	8,4	6,7
Pd/SA	15,8	7,0	3,7
Pt/SA	27,4	4,1	2,8
Rh/SA	72,4	1,4	5,6
Ru/SA	0,9	111,9	7,4

^a Determinada por quimisorción de CO a temperatura ambiente por el método de la doble isoterma.

^b Determinado a partir de los datos de quimisorción de CO y utilizando un modelo de partícula cúbica (densidad superficial de átomos utilizada: $1,5 \times 10^{15}$ átomos/cm²).

^c Determinado por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

debido a que el CO no solamente se puede adsorber con una estequiometría 1:1 sobre el átomo de Rh bajo la forma de una adsorción lineal (CO-Rh), sino que también puede adsorberse en forma puente (CO-2Rh) y geminal (2CO-Rh⁺). Estos modos de adsorción han sido identificados claramente por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) sobre este tipo de muestras [22,23,24,25]. De esto, se infiere que la estequiometría 1:1 (Rh:CO) que se empleó para del número de los átomos superficiales de Rh durante la quimisorción de CO no sería la más adecuada, en consecuencia, el valor obtenido para la dispersión metálica de la muestra de Rh/SA por quimisorción de CO no es confiable, al igual que el valor del tamaño de partícula determinado a partir de estos datos.

En cuanto, a la dispersión metálica de la muestra de Ru/SA se obtuvo un valor de 0,9%, la dispersión más baja en comparación con el resto de los catalizadores de metales nobles soportados. No obstante, este valor al igual que el obtenido para el catalizador de Rh/SA tampoco es del todo confiable, ya que la quimisorción de CO no es una técnica adecuada para determinar la dispersión del Ru. En este metal la quimisorción de CO, además, de darse en forma lineal (CO-Ru) puede ocurrir mediante la coordinación de múltiples especies de CO a un solo átomo de Ru, lo cual ha sido observado por FT-IR [26,27,28]. Por otro lado, según algunos autores, especies de cloruro residuales provenientes del precursor de RuCl₃ bloquean la adsorción de H₂ y CO, lo que conduce a una dispersión del metal subestimada utilizando técnicas de quimisorción [19,29,30,31].

Este fenómeno probablemente se estaría produciendo en la muestra de Ru/SA, ya que esta muestra exhibió un elevado contenido de Cl (Tabla VII.4). De esta manera, el valor de dispersión metálica igual a 0,9% obtenido por quimisorción de CO para Ru/SA no resulta confiable por subestimar el área de Ru expuesta. Así, el tamaño de partícula determinado a partir de los datos de quimisorción de CO para Ru/SA tampoco resulta confiable, observándose una diferencia de más de un orden de magnitud con el obtenido por TEM (Tabla VII.7).

Finalmente, si se observan detalladamente en la Tabla VII.7 los valores de tamaños de partículas determinados por quimisorción de CO y TEM, se puede constatar que, si bien los valores no coinciden, la tendencia es semejante e indican que las partículas de las muestras de Ir/SA y Ru/SA son más grandes que las partículas presentes en Pd/SA, Pt/SA y Rh/SA.

En este sentido, los resultados de TEM mostraron la presencia de nanopartículas metálicas para Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA, cuyos tamaños promedios se encontraron entre 2,8 y 7,4 nm. Para estas muestras el patrón para el tamaño promedio de las partículas metálicas fue:

$$\text{Ru/SA} > \text{Ir/SA} > \text{Rh/SA} > \text{Pd/SA} > \text{Pt/SA}.$$

VII.3.6 Propiedades ácidas.

VII.3.6.1 Densidad de sitios ácidos.

Los perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de las muestras reducidas de Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA, Ru/SA y el soporte SA se presentan en la Figura VII.8. En general, en el perfil de TPD de NH_3 de todas estas muestras se evidencia una banda ancha de desorción de NH_3 entre 120 °C y 750 °C.

Específicamente, el perfil del soporte de SA, mostró un máximo a los 240 °C y un hombro alrededor de los 430 °C, lo que indica la presencia de sitios de variada fuerza ácida. Para las cinco muestras bifuncionales, también se observa una amplia distribución en la fuerza ácida de los sitios. En el caso de Ir/SA, el máximo se observó aproximadamente a los 260 °C, mientras que el hombro se detectó alrededor de los 550 °C.

La muestra de Pd/SA presentó un máximo posicionado cerca de los 310 °C con el

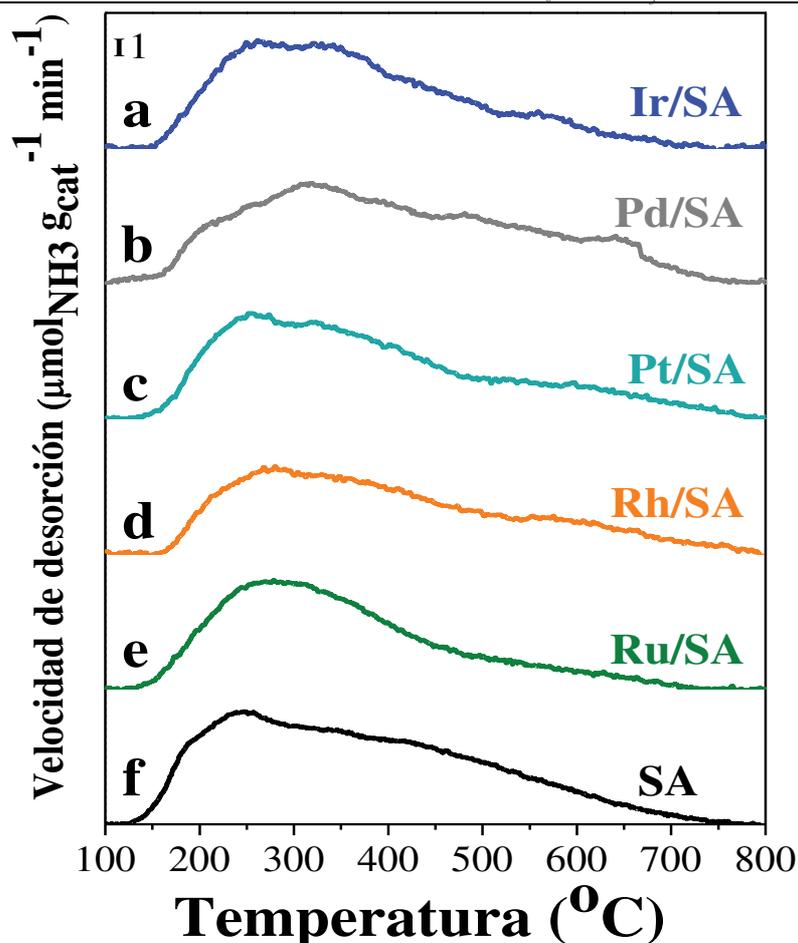


Figura VII.8 Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 de las muestras reducidas: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA, e) Ru/SA y el soporte: f) SA.

hombro a los 640 °C. Pt/SA por su parte exhibió el máximo a los 250 °C y el hombro cerca de los 540 °C. En cuanto a la muestra de Rh/SA, el máximo se observó cerca de los 280 °C con el hombro situado a los 550 °C. Finalmente, la muestra de Ru/SA exhibió el máximo aproximadamente a los 280 °C y el hombro, alrededor de los 550 °C.

Evidentemente, existe un aumento de la fuerza de los sitios ácidos de las muestras de metales nobles soportados en comparación con el soporte de SA, debido al corrimiento del máximo a los 240 °C en la SA hacia mayores temperaturas en las cinco muestras de metales nobles soportados. Además, en las muestras bifuncionales el hombro a mayor temperatura también sufrió un corrimiento hacia mayores niveles térmicos con respecto al soporte de SA. En cuanto a la proporción de sitios ácidos con diferente fuerza, puede decirse que todas las muestras contienen sitios de fuerza ácida relativamente baja ($T < 300$ °C), intermedia ($300 < T < 500$ °C) y alta ($T > 500$ °C). Sin embargo, la muestra Ru/SA parece contener menor densidad de sitios ácidos fuertes en comparación con el

resto, en virtud de que el hombro a temperaturas mayores de 500 °C resulta ser menos intenso.

Por otra parte, por integración de los perfiles de desorción de la Figura VII.7 se obtuvieron las densidades de sitios ácidos superficiales (n_A) para cada muestra. Los resultados se expresaron en $\mu\text{moles.g}^{-1}$ o $\mu\text{moles.m}^{-2}$ de NH_3 desorbido y los mismos se informan en la Tabla VII.8. La densidad del sitio ácido superficial (n_A expresados en $\mu\text{moles.m}^{-2}$) siguió el siguiente patrón:

$$\text{Pd/SA} \cong \text{Pt/SA} > \text{Ir/SA} > \text{SA} > \text{Rh/SA} > \text{Ru/SA}$$

Esto concuerda con los hallazgos de otros autores, que informan un valor de densidad de sitios ácidos superior para los catalizadores basados en metales nobles en comparación con el soporte de SA, si el contenido de Cl es relativamente bajo. En el caso de las muestras de Rh/SA y Ru/SA con contenidos de Cl relativamente elevados (sección VII.3.1), la densidad total de sitios ácidos resultó inferior a la del soporte SA. Estos residuos clorados del precursor metálico modificarían la acidez de los grupos -OH superficiales del soporte de una manera relativamente compleja [11,32].

Tabla VII.8 Densidad de sitios ácidos superficiales de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las muestras reducidas de metales nobles soportados.

MUESTRA	n_A^a ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	n_A^a ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
SA	279	0,59
Ir/SA	268	0,65
Pd/SA	343	0,86
Pt/SA	365	0,86
Rh/SA	212	0,54
Ru/SA	212	0,52

^a Densidad de sitios ácidos superficiales determinada por TPD de NH_3 .

VII.3.6.2 Naturaleza de los sitios ácidos.

Los espectros FT-IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 150 °C para las diferentes muestras reducidas de metales nobles y la SA en la región

comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} se muestran en la Figura VII.9. El análisis del espectro FT-IR en esta región permite identificar a la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos de Lewis (L) y Brønsted (B).

En todos los casos, se observa la presencia de la banda de absorción en la región comprendida entre los 1440 y 1460 cm^{-1} que se atribuye a la adsorción de la piridina sobre sitios Lewis. Por otro lado, la banda que se evidencia aproximadamente a 1540 cm^{-1} , también observada en todas las muestras, corresponde a la interacción de la piridina bajo

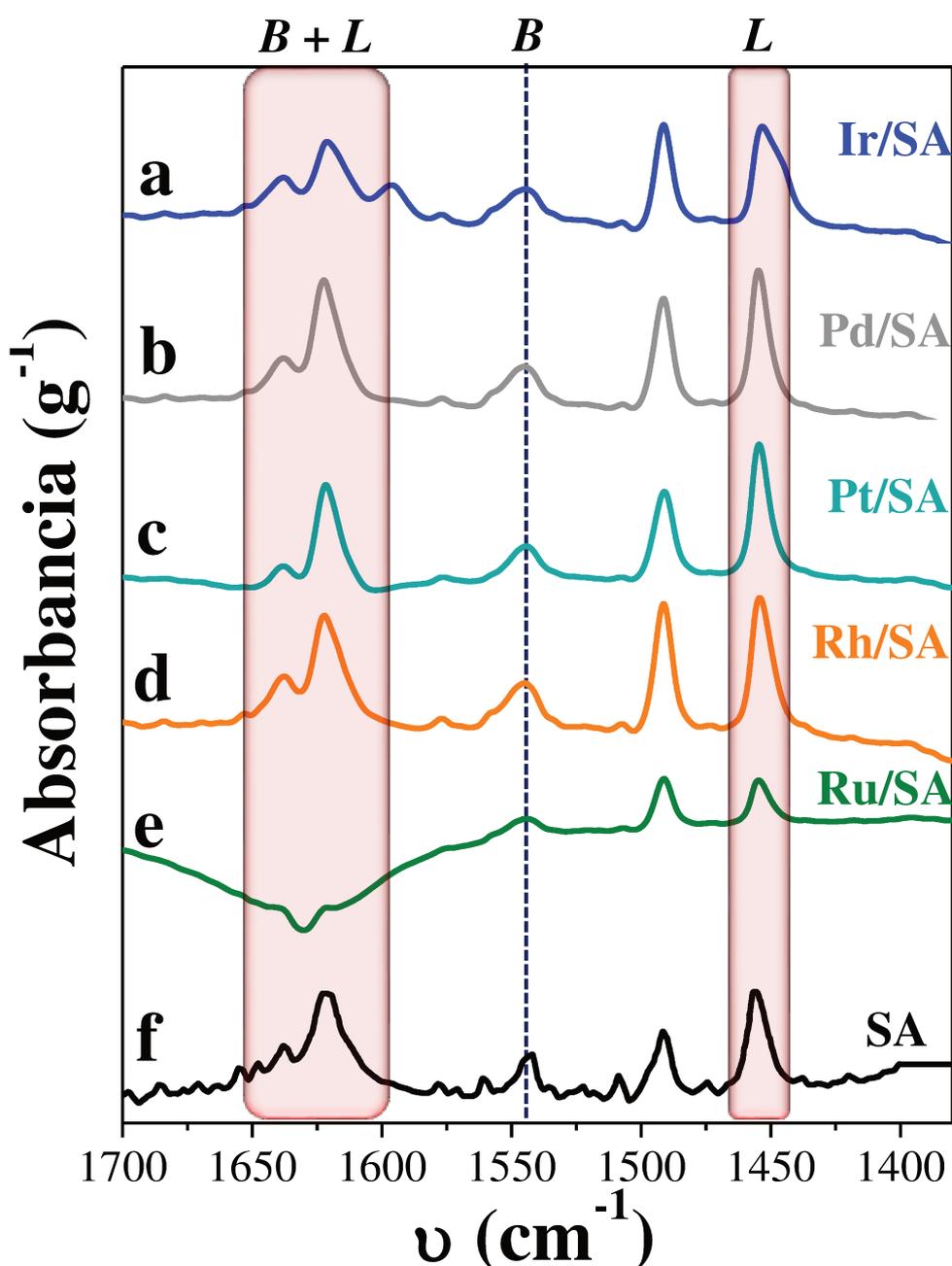


Figura VII.9 Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las muestras reducidas de: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA, e) Ru/SA y el soporte: f) SA.

la forma de ion piridinio sobre sitios ácidos de naturaleza Brønsted. Finalmente, las bandas de absorción en la región de $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ son asociadas a piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis y sitios Brønsted (1634 cm^{-1}), por lo que no pueden utilizarse para discriminar el tipo de sitio sobre el que se adsorbe la piridina [33,34].

Las contribuciones relativas de sitios ácidos de Lewis y Brønsted se obtuvieron mediante deconvolución e integración de las bandas de absorción de piridina. La variación de la cantidad de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis y Brønsted en función de la temperatura de evacuación para las diferentes muestras de metales nobles y la SA se muestra en la Figura VII.10. Estos resultados también se encuentran detallados en la Tabla VII.9.

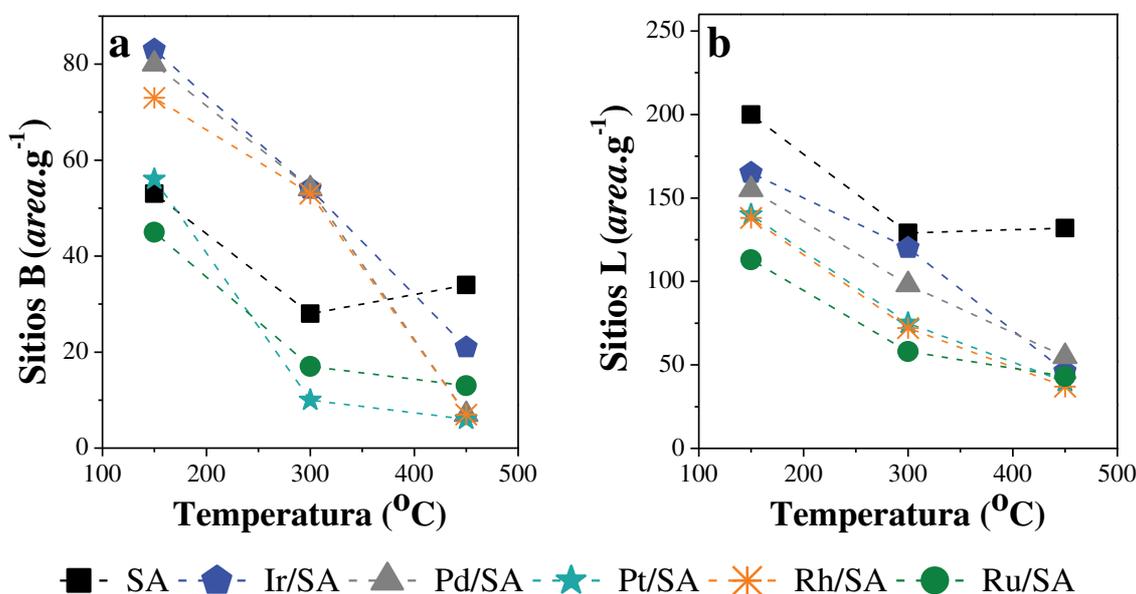


Figura VII.10 Evolución de los sitios: a) Brønsted y b) Lewis en función de la temperatura de las muestras reducidas de metales nobles soportados y el soporte SA.

De acuerdo a los resultados obtenidos luego de evacuar la piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, todas las muestras bifuncionales de metales nobles y la SA exhibieron una cantidad de sitios Lewis mayor a la correspondiente de sitios Brønsted. Además, la relación de sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos totales $L/(L+B)$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ siguió el siguiente patrón (Tabla VII.9):

$$SA > Ru/SA \cong Pt/SA > Ir/SA \cong Pd/SA \cong Rh/SA$$

Tabla VII.9 Contribuciones relativas de sitios ácidos de Lewis y Brønsted de la SA y las muestras reducidas de metales nobles soportados.

CATALIZADOR	150 °C			300 °C			450 °C		
	Sitios (area.g ⁻¹)		L/(L+B)	Sitios (area.g ⁻¹)		L/(L+B)	Sitios (area.g ⁻¹)		L/(L+B)
	B ^a	L ^b		B ^a	L ^b		B ^a	L ^b	
SA	53	200	0,79	28	129	0,82	34	132	0,79
Ir/SA	83	165	0,67	54	120	0,69	21	46	0,69
Pd/SA	80	155	0,66	54	98	0,64	7	55	0,89
Pt/SA	56	140	0,71	10	75	0,88	6	40	0,87
Rh/SA	73	138	0,65	53	72	0,57	7	37	0,84
Ru/SA	45	113	0,72	17	58	0,77	13	43	0,77

^a Sitios Brønsted determinados por FT-IR de piridina.

^b Sitios Lewis determinados por FT-IR de piridina.

Por otra parte, la fuerza de los sitios ácidos de L y B en las muestras se evaluó cuantificando dichos sitios, luego de evacuar piridina a temperaturas crecientes ($T_{\text{evacuación}} = 150 \text{ °C}$, 300 °C y 450 °C). Según se observa en la Tabla VII.9 la relación $L/(L+B)$ aumenta con la temperatura de evacuación desde valores comprendidos en el rango 0,65-0,75 (a 150 °C) a 0,69-0,89 (a 450 °C). Esto indica que los sitios Brønsted serían de una menor fuerza ácida en comparación con los sitios Lewis, ya que la piridina adsorbida sobre los sitios protónicos se elimina más rápidamente al aumentar la temperatura de evacuación. La relación de sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos totales $L/(L+B)$ a 450 °C siguió el siguiente patrón:

$$\text{Pd/SA} \geq \text{Pt/SA} > \text{Rh/SA} > \text{SA} \geq \text{Ru/SA} > \text{Ir/SA}$$

En resumen, las muestras de Pd/SA, Pt/SA y Rh/SA presentaron sitios ácidos de Lewis de mayor fuerza en comparación con el soporte de SA. En cambio, Ru/SA presentó sitios ácidos de Lewis de fuerza similar a la SA y la muestra de Ir/SA exhibió una menor fuerza de los sitios Lewis con respecto a la SA.

Adicionalmente, en la Figura VII.11 se presentan los espectros de FT-IR luego de realizar el proceso de evacuación a 450 °C que corresponden a las matrices de las muestras bifuncionales de metales nobles y la SA en la región comprendida entre los 4000

y 3000 cm^{-1} , es decir, la zona de los grupos OH.

Estos espectros proporcionan información sobre los grupos OH existentes en estas muestras previo a la adsorción de piridina. Del análisis de la Figura VII.11 se desprende que, en todas las muestras se observa una banda de absorción a un valor de frecuencia aproximado de 3745 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo OH (ν_{OH}) de los silanoles (Si-OH) terminales [35].

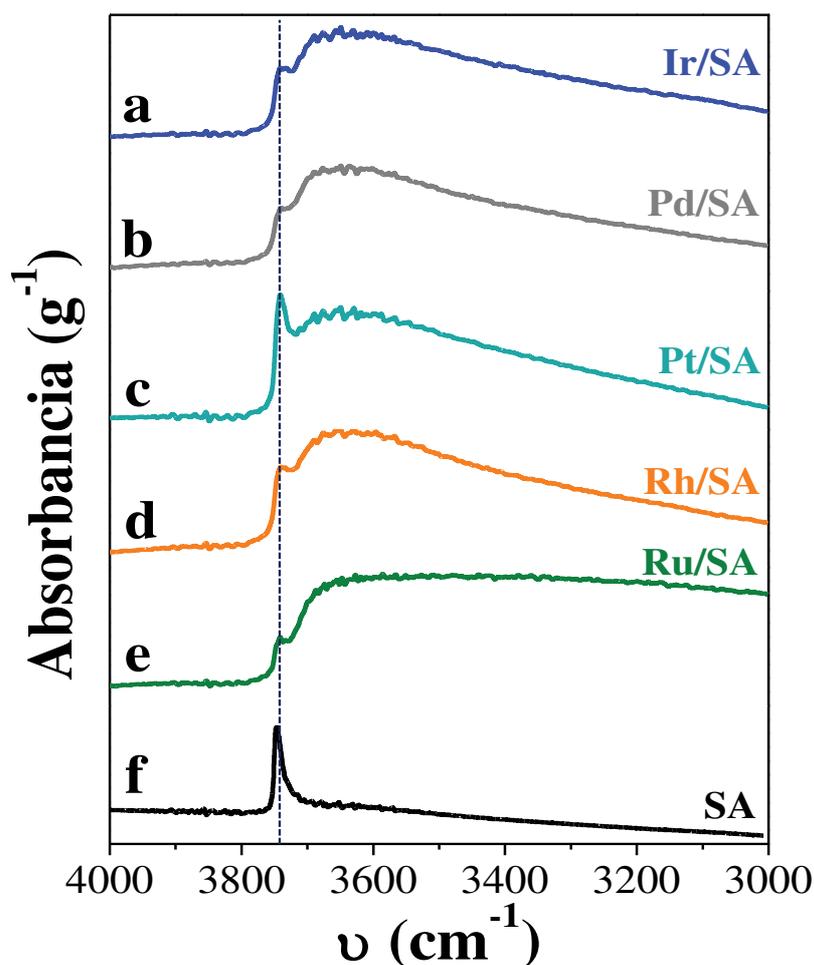


Figura VII.11 Espectros de infrarrojo en la zona de los grupos OH luego de evacuar a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectro matriz) de las muestras reducidas de: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA, e) Ru/SA y el soporte: f) SA.

Además, en las diferentes muestras de metales nobles soportados se observa una reducción significativa de la intensidad de la banda de absorción a 3745 cm^{-1} con respecto a la exhibida por el soporte de SA, seguida por la formación de una banda ancha que se extiende por debajo de los 3750 cm^{-1} , causada probablemente por la formación de iones

hidróxidos (HO^-). La creación de nuevos grupos HO^- con carácter Brønsted en la superficie de la SA y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por adsorción de HCl es un fenómeno ampliamente conocido. Diversos autores sugieren que la modificación de la acidez superficial en los catalizadores de metales nobles, se debe a la formación de un ion hidróxido a partir de HCl, mediante la unión de un ion cloruro con un ion óxido de un sitio: $\text{Al}^+\text{O}^{2-}\text{Al}^+$ o Al^+O^- --Si, formándose grupos HO^- que son afectados por átomos de cloro adyacentes, por ejemplo: $\text{Al-OH} \cdots \text{Cl-Al}$ [36,37].

Por otra parte, en la Figura VII.12 se exhiben para las diferentes muestras de metales nobles y la SA los espectros de la matriz en conjunto con los espectros obtenidos luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 150 °C; y la diferencia entre la matriz (antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 150 °C.

El espectro obtenido luego de adsorber piridina a temperatura ambiente y evacuar a 150 °C permite identificar los sitios sobre los que se han adsorbido en mayor medida las moléculas de piridina. Mientras que la diferencia entre la matriz (antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a 150 °C proporciona información acerca de la cantidad y fuerza de los sitios OH que están afectados por la adsorción de piridina [38].

En los espectros correspondientes a todas las muestras bifuncionales (Figura VII.12) se observa que luego de efectuarse el proceso de desorción a 150 °C, la piridina es casi totalmente eliminada de la superficie de los sólidos, indicando así que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted en las muestras de metales nobles parece ser relativamente débil. En relación a esto, las muestras de Pd/SA y Rh/SA parecen ser las que presentan los sitios Brønsted más débiles, mientras que la muestra de Pt/SA exhibe sitios ácidos de Brønsted de una fuerza ligeramente mayor, en comparación con el resto de las muestras bifuncionales de metales nobles. Por el contrario, en el caso del soporte de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cantidades significativas de piridina permanecen adsorbidas luego de evacuar a 150 °C. Estos resultados reflejan la mayor acidez de los grupos OH superficiales de la SA respecto de las muestras de metales nobles soportados.

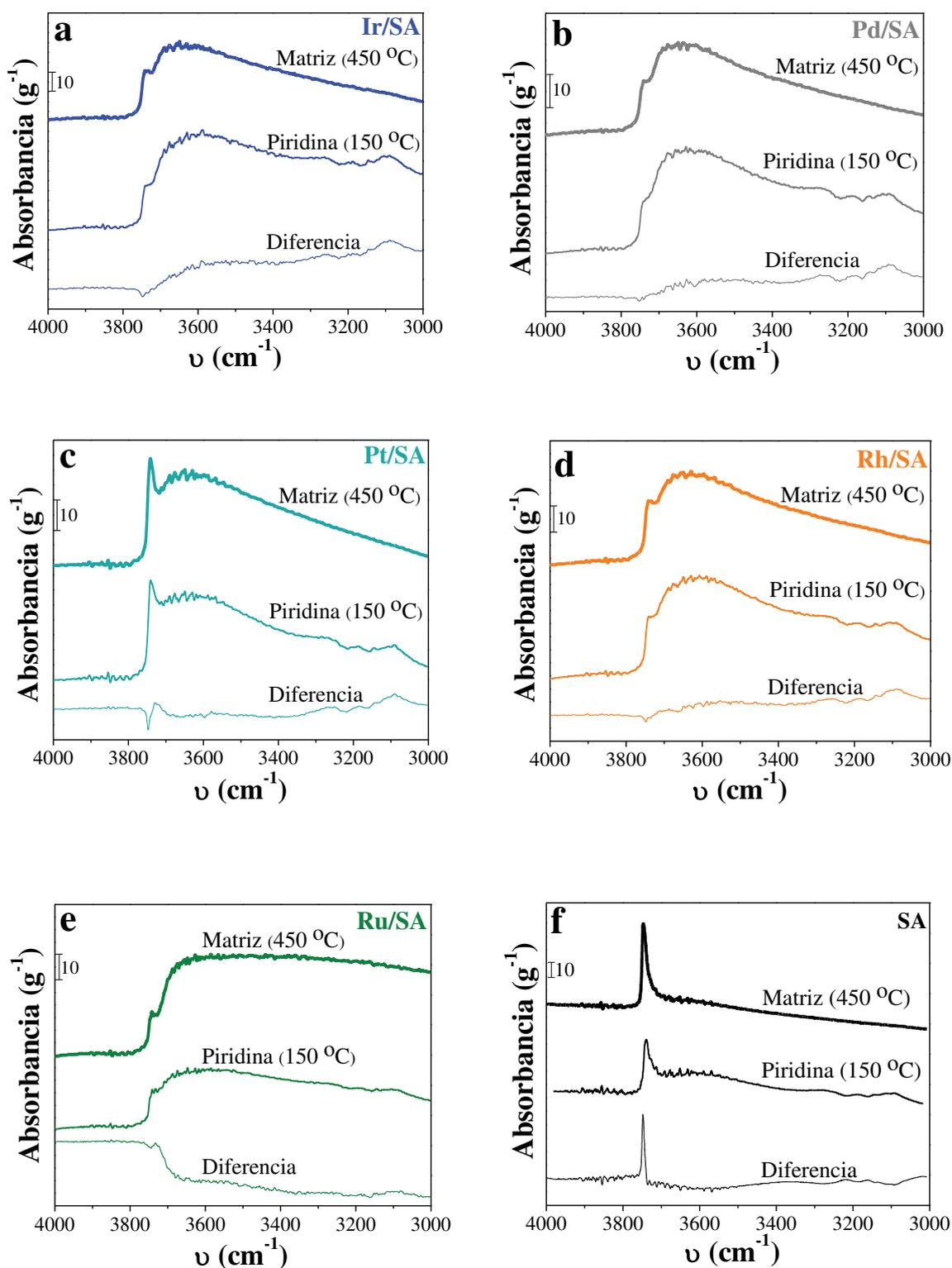


Figura VII.12 Espectros de infrarrojo en la zona de los grupos OH de las muestras reducidas de: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA, e) Ru/SA y el soporte: f) SA.

VII.4 ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA CON CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE METALES NOBLES.

VII.4.1 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL.

La conversión de GVL se estudió empleando los catalizadores de Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA a 250 °C; 10 bar de H₂; 1,5 mL de GVL; 40,0 mL de PeOH; 0,5 mL de hexadecano; 0,25 g de catalizador y una velocidad de agitación de 650 rpm

En la Figura VII.13 se muestra la variación temporal de la concentración de GVL y de los productos de reacción sobre las diferentes muestras de metales nobles soportados, mientras que en la Tabla VII.10 se presenta un resumen de los resultados del desempeño catalítico de estas muestras en la conversión de GVL en presencia de PeOH e H₂. En dicha tabla se muestra la conversión de GVL alcanzada luego de 8 h, los rendimientos obtenidos a los distintos productos, el balance de átomos de C al final de la reacción y además se detallan el valor de velocidad inicial de conversión de GVL (r_{GVL}°) y la velocidad inicial intrínseca (TOF) de conversión de GVL, obtenida a partir de los datos de r_{GVL}° y la densidad de sitios ácidos superficiales (n_A), para todas las muestras.

Al cabo de 8 h de reacción la conversión de la GVL alcanzó valores entre 57,7 y 81,1%. Entre los productos observados se encuentran el HVP, PP, VP y el PVP, indicando que la conversión catalítica de GVL procede mediante el ataque del PeOH al grupo carboxílico de la GVL, obteniéndose HVP por apertura del anillo lactónico, intermediario que puede: 1) deshidratarse a PP e hidrogenarse a VP o 2) eterificarse con pentanol para formar PVP.

De la observación de la Tabla VII.10 puede decirse que el patrón para la velocidad inicial de conversión de GVL (r_{GVL}°) es:

$$\text{Pt/SA} > \text{Ru/SA} > \text{Pd/SA} > \text{Rh/SA} > \text{Ir/SA}$$

Por otro lado, el patrón para la actividad intrínseca (TOF) de las muestras es el siguiente:

$$\text{Ru/SA} > \text{Pt/SA} > \text{Pd/SA} > \text{Rh/SA} > \text{Ir/SA}$$

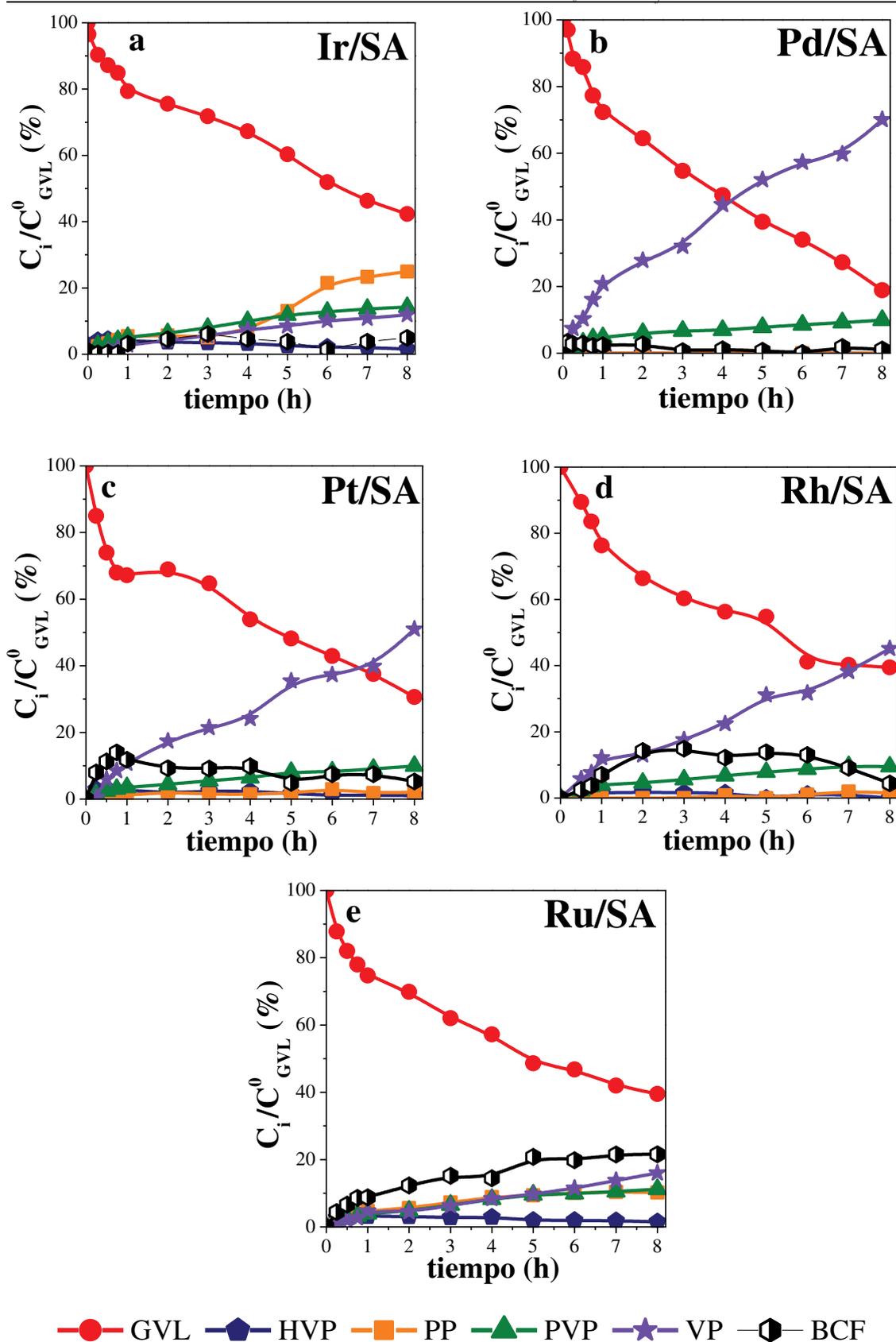


Figura VII.13 Conversión de la GVL sobre los catalizadores de: a) Ir/SA, b) Pd/SA, c) Pt/SA, d) Rh/SA y e) Ru/SA [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C_{GVL}^0 = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm]

Tabla VII.10 Resultados catalíticos de la conversión de la GVL sobre los catalizadores de metales nobles soportados [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATALIZADOR	r ^o _{GVL} (mmol/h g _{cat})	TOF (h ⁻¹)	X _{GVL} ^a (%)	Rendimiento ^a (%)				BC ^a (%)
				VP	PVP	PP	HVP	
Ir/SA	9,7	36,1	57,7	11,9	14,3	24,9	1,6	95,0
Pd/SA	18,8	55,1	81,1	70,1	9,9	0,0	0,0	98,9
Pt/SA	30,3	82,9	69,4	51,0	9,9	2,1	1,1	94,7
Rh/SA	11,1	52,4	60,5	45,1	9,5	1,5	0,0	95,6
Ru/SA	28,2	132,6	60,6	16,0	11,2	10,2	1,5	78,4

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

En líneas generales, en la Figura VII.13 y en la Tabla VII.10 se observa que los catalizadores de Pd/SA, Pt/SA y Rh/SA son más selectivos hacia la producción de VP, que los catalizadores de Ir/SA y Ru/SA.

Un análisis más detallado sobre cada catalizador, permite establecer que la conversión de GVL al cabo de 8 h sobre Ir/SA fue de 57,7%. El rendimiento del producto intermedio HVP fue relativamente bajo ($\eta_{\text{HVP}} < 5\%$) durante toda la corrida, debido a su rápida conversión a PP o PVP, siendo el rendimiento a HVP de 1,6% a las 8 h. El intermediario HVP fue deshidratado rápidamente, mostrando rendimientos considerables de PP a lo largo de toda la experiencia, siendo este intermediario el producto mayoritario obtenido, con un η_{PP} final de 24,9% y una S_{PP} de 43,2%. Esta importante acumulación de PP en el medio de reacción sugiere fuertemente que la actividad de hidrogenación de Ir/SA para convertir PP en VP no es muy alta, obteniéndose sólo un $\eta_{\text{VP}}=11,9\%$ con una selectividad S_{VP}=20,6%. Por otro lado, la formación del producto indeseable PVP fue menor a PP, pero ligeramente mayor a la de VP, obteniéndose, al cabo de 8 h, un $\eta_{\text{PVP}}=14,3\%$ y S_{PVP}=24,7%. El balance de átomos de carbono faltante (BCF) alcanzó un valor de 5% a las 8 h. Todos estos resultados indican que, aunque las dos primeras reacciones del proceso “one-pot” catalizadas por sitios ácidos son relativamente rápidas, la etapa final de hidrogenación del PP a VP no lo es sobre Ir/SA. Esta baja actividad hidrogenante es también la responsable de no poder alcanzar mayores valores de conversión de GVL consumiendo el producto PP y desplazando la reacción de equilibrio

hacia los productos.

La conversión final de GVL sobre Ru/SA ($X_{\text{GVL}}=60,6\%$) fue similar a la alcanzada con Ir/SA. El rendimiento del producto intermedio HVP fue siempre inferior al 4% lo que indica que el mismo se convierte rápidamente a PP y/o PVP sobre Ru/SA. A diferencia de Ir/SA, sobre el catalizador de Ru/SA se observó una formación de PP y de PVP a partir de HVP muy similar, con rendimientos muy parecidos al final de la reacción, e iguales a $\eta_{\text{PP}}=10,2\%$ y $\eta_{\text{PVP}}=11,2\%$. El rendimiento final en el producto deseado VP fue de $\eta_{\text{VP}}=16,0\%$, es decir un rendimiento ligeramente superior a los de PP y PVP. Esto estaría indicando que la reacción de hidrogenación de PP a VP es algo más rápida que sobre Ir/SA, aunque la misma no logra producir una gran cantidad de VP en 8 h de reacción. Por su parte el BCF mostró un comportamiento creciente con el tiempo, alcanzando un valor final de 21,6% al cabo de 8 h.

El catalizador de Rh/SA es el que mostró uno de los menores valores de velocidad inicial de conversión de GVL (Tabla VII.10), aunque luego de 8 h la conversión del reactivo alcanzó $X_{\text{GVL}}=60,5\%$, es decir, un valor similar al alcanzado con Ru/SA. Los valores de η_{HVP} resultaron menores al 2% durante todo el experimento, convirtiéndose rápidamente este intermediario a PP y PVP. Sin embargo, a diferencia de Ru/SA donde los rendimientos de PP y PVP fueron similares, sobre Rh/SA la formación de PVP fue más importante. El η_{PP} fue siempre menor al 2%, alcanzando un valor de 1,5% sobre el final de la corrida. Contrariamente, el PVP mostró un rendimiento siempre creciente con el tiempo, llegando finalmente luego de 8 h a un valor de $\eta_{\text{PVP}}=9,5\%$. Por otro lado, sobre Rh/SA se obtuvo un $\eta_{\text{VP}}=45,1\%$ al cabo de 8 h, es decir un valor significativamente mayor que con Ru/SA e Ir/SA. Estos valores de rendimientos, reflejaron valores de selectividades a los productos de $S_{\text{PP}}=2,5\%$, $S_{\text{PVP}}=15,7\%$ y $S_{\text{VP}}=74,5\%$ al finalizar la corrida. Finalmente, es importante mencionar que el BCF mostró un comportamiento temporal caracterizado por un crecimiento hasta un valor del 14,9% a las 3 h y luego una progresiva caída hasta un valor final de 4,4% a las 8 h, indicando que la presencia conjunta de la fase metálica Rh^0 e H_2 promueve la conversión de PP a VP desplazando las reacciones de equilibrio hacia los productos y disminuyendo así la fracción de GVL/intermediarios adsorbidos sobre la superficie.

El catalizador de Pt/SA fue el que mostró la mayor velocidad de inicial de conversión de GVL, aunque su actividad intrínseca no fue la mayor de toda la serie de catalizadores (Tabla VII.10). Al cabo de 8 h se alcanzó una conversión del reactivo

$X_{GVL}=69,4\%$, la segunda más elevada de la serie. Sobre Pt/SA se observó un rendimiento en el intermediario HVP relativamente bajo, cuyo máximo fue $\eta_{HVP}=3,1\%$ a los 30 min de iniciado el experimento que luego disminuyó progresivamente. La formación del producto indeseable PVP también tuvo lugar sobre este catalizador, con un rendimiento creciente del mismo alcanzando un $\eta_{PVP}=9,9\%$ a las 8 h, es decir, un valor similar al obtenido sobre Rh/SA. Por otro lado, el rendimiento en el producto intermedio PP fue muy bajo durante todo el experimento ($\eta_{PP}<3\%$) debido a una importante formación de VP por hidrogenación del mismo. Sobre Pt/SA, al cabo de 8 h, se obtuvo un $\eta_{VP}=51,0\%$ con una selectividad igual a $S_{VP}=73,5\%$. El BCF por su parte, mostró una evolución temporal similar a la del Rh/SA, es decir, alcanzó un valor máximo de $14,0\%$ a los 45 min y que luego disminuyó de manera gradual hasta un valor final de $5,3\%$, indicando que el BC se encontró en un valor de $94,7\%$ al cabo de 8 h (Tabla VII.10).

Finalmente, el catalizador de Pd/SA fue el que mostró el mejor desempeño catalítico, tanto en actividad como en selectividad a VP, alcanzando la mayor conversión de GVL, la cual fue de $X_{GVL}=81,1\%$ al cabo de 8 h (Tabla VII.10). A diferencia de lo observado sobre las otras muestras de catalizadores bifuncionales basados en metales nobles, sobre Pd/SA el intermediario HVP nunca fue observado en fase líquida, por lo que a lo largo de todo el experimento $\eta_{HVP}=0,0\%$. Esto significa que su posterior conversión a PP y PVP fue muy rápida, no alcanzándose a acumular HVP en el medio de reacción. Respecto a la reacción indeseable de formación de PVP a partir de HVP y PeOH, puede decirse que Pd/SA mostró una actividad y selectividad ligeramente inferior a Pt/SA y Rh/SA, dado que al cabo de 8 h se obtuvo un $\eta_{PVP}=9,9\%$, lo que se tradujo en una selectividad al producto indeseable de $S_{PVP}=12,2\%$. Por otro lado, con este catalizador tampoco se logró acumular el intermediario PP en el medio de reacción ($\eta_{PP}=0,0\%$), debido a que la reacción posterior de hidrogenación de PP a VP se vio favorecida. Con el catalizador de Pd/SA se obtuvo un $\eta_{VP}=70,1\%$ luego de 8 h, lo que significa que la selectividad al producto deseado sobre esta muestra fue $S_{VP}=86,4\%$. Con respecto al BCF, el mismo se mantuvo en niveles muy bajos durante toda la reacción, mostrando un crecimiento al inicio de la reacción, alcanzando un valor máximo de $2,9\%$ a los 30 min de reacción y luego decreció siendo igual a $1,1\%$ a las 8 h de reacción. Esto significa que el BC al final de la corrida fue de $98,9\%$. Estos bajos valores de BCF indican que no hay una acumulación importante de intermediarios de reacción o de GVL adsorbidos sobre la superficie de Pd/SA.

Por otra parte, en la Tabla VII.11 se presentan los valores del rendimiento a los productos de reacción para dos conversiones diferentes, $X_{GVL}=20\%$ y $X_{GVL}=50\%$, de manera de poder comparar también el desempeño catalítico de las muestras a isoconversión del reactivo.

Tabla VII.11 Desempeño catalítico de los catalizadores de metales nobles soportados comparados a isoconversión del reactivo [T = 250 °C, P_{H_2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{FeOH} = 40 mL, C^0_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

CATALIZADOR	$X_{GVL} = 20 \%$					$X_{GVL} = 50 \%$				
	Rendimiento (%)				BC (%)	Rendimiento (%)				BC (%)
	VP	PVP	PP	HVP		VP	PVP	PP	HVP	
Ir/SA	2,8	5,2	5,5	4,0	96,8	10,6	13,3	22,4	2,2	96,5
Pd/SA	13,5	3,5	0,0	0,0	97,0	42,2	7,1	0,0	0,0	99,3
Pt/SA	4,5	2,6	0,7	2,3	90,1	32,4	7,3	1,9	1,8	93,4
Rh/SA	8,5	3,3	0,0	1,2	98,0	27,0	7,8	0,0	1,3	86,1
Ru/SA	2,6	2,8	3,3	3,8	92,5	9,7	9,6	9,4	1,9	80,6

Como se puede ver en la Tabla VII.11, el catalizador de Pd/SA es el que produce el mayor rendimiento a VP, tanto a conversiones relativamente bajas ($X_{GVL}=20\%$) como a valores intermedios ($X_{GVL}=50\%$). También a un tiempo final de 8 h, Pd/SA fue el catalizador que produjo la mayor cantidad de VP (Tabla VII.10).

VII.4.2 Relación entre las propiedades de los catalizadores bifuncionales de metales nobles y la conversión de la GVL.

Los resultados de caracterización han mostrado que los catalizadores bifuncionales de metales nobles (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA) no poseen propiedades texturales significativamente diferentes, aunque en todos los casos se observó una disminución de dichas propiedades con respecto al soporte de SA. La mayor discrepancia la exhiben los catalizadores de Pt/SA y Rh/SA, con una diferencia aproximada del 8% en la superficie específica (S_g) y 10% para el volumen de poro (V_p) con respecto a SA. Además, todos estos catalizadores son materiales mesoporosos al igual que el soporte de SA, en consecuencia, no pueden tener lugar fenómenos de selectividad de forma. Por lo

tanto, las diferencias en la conversión de la GVL y selectividad a VP se atribuyen a una combinación de las propiedades ácidas (densidad, fuerza y naturaleza de los sitios ácidos), las características de la fase metálica presente (naturaleza del metal, dispersión metálica y tamaño de las partículas) y a la presencia de Cl proveniente de residuos del precursor metálico, dado que estos residuos de cloro también pueden desempeñar un papel significativo. Debido a la diversidad en los valores de todas las propiedades y características fisicoquímicas de las cinco muestras de catalizadores bifuncionales de metales nobles, resultaría sumamente ambicioso poder establecer una explicación que involucre todos los patrones observados simultáneamente. Sin embargo, es posible detectar algunas tendencias en ciertas propiedades que podrían explicar algunos patrones observados.

En primer lugar, los valores de actividad inicial de conversión de GVL se deberían intentar correlacionar con las propiedades ácidas, debido a que las dos primeras reacciones del proceso son catalizadas por los sitios ácidos presentes. En este sentido, el patrón de la velocidad inicial de conversión de GVL (r_{GVL}°) y el de la velocidad inicial intrínseca (TOF) de conversión de GVL (Tabla VII.10) no parecen coincidir ni con el patrón de la densidad de sitios ácidos totales (n_A) ni con el de la relación L/(L+B) de los catalizadores. Lo anterior se debe posiblemente al hecho de que la aparente conversión del reactivo, observado como la desaparición del mismo de la fase líquida, combina complejos fenómenos de adsorción en la superficie y reacción superficial, los cuales parecen modificarse con las propiedades ácidas anteriores. Además, estas propiedades también modifican la adsorción del PeOH sobre los sitios ácidos, reactivo que provoca la apertura del anillo de la GVL para formar el intermediario HVP. Como ya se determinó en el Capítulo V, el PeOH también se adsorbe fuertemente sobre los sitios ácidos del soporte SA. Este fenómeno sumado al hecho de que el PeOH se encuentra en contacto con el catalizador durante el calentamiento del reactor y que la GVL es introducida con posterioridad al sistema, reduce significativamente la posibilidad de que la apertura del anillo de la GVL transcurra mediante un mecanismo de reacción tipo Eley-Rideal, estando sólo adsorbida la GVL. En otras palabras, en base a las condiciones de reacción y a las características que tienen las adsorciones de GVL y PeOH, resulta difícil creer que sólo se encuentre adsorbida la GVL y que el PeOH reaccione desde la fase líquida sin adsorberse. Por esta razón, es lógico pensar que una modificación de la acidez (densidad de sitios, naturaleza y fuerza) debería traer aparejados cambios en la adsorción competitiva GVL/PeOH, lo que se podría traducir en la variación de velocidad inicial de

reacción y velocidad intrínseca observada sobre los catalizadores.

En el Capítulo V se ha mostrado que la presencia de sitios de Brønsted en el soporte ácido es fundamental para lograr la producción de PP desde HVP por deshidratación intramolecular, observando que sobre sólidos con sitios puramente Lewis la reacción no procede. Sin embargo, la fuerza de los sitios de Lewis presentes parece impactar de manera positiva en la formación de PP y VP, este último por hidrogenación sobre el metal. En la Figura VII.14.a se representa el rendimiento a los productos deseados (VP+PP) respecto a los totales a isoconversión de GVL ($X_{GVL}=50\%$) en función de la relación $L/(L+B)$ de los sitios ácidos fuertes detectados luego de evacuar la piridina a 450 °C sobre las muestras catalíticas. En dicha figura se observa una clara tendencia al aumento del rendimiento a los productos deseados VP y PP por sobre el indeseado PVP cuando dicha relación aumenta. En otras palabras, se observa que sobre Pd/SA, Pt/SA y Rh/SA la función ácida promovió las reacciones deseables en mayor medida que sobre Ir/SA y Ru/SA. Este comportamiento también se observa en la Figura VII.14.b, en la cual se representa la selectividad a VP a isoconversión de GVL ($X_{GVL}=50\%$) en función de la relación $L/(L+B)$ de los sitios ácidos fuertes detectados luego de evacuar la piridina a 450 °C.

Particularmente, el catalizador de Pd/SA se caracterizó por poseer sitios ácidos de Lewis más fuertes en comparación con el resto de los catalizadores bifuncionales de metales nobles, posiblemente estos sitios son un factor importante en la conversión de

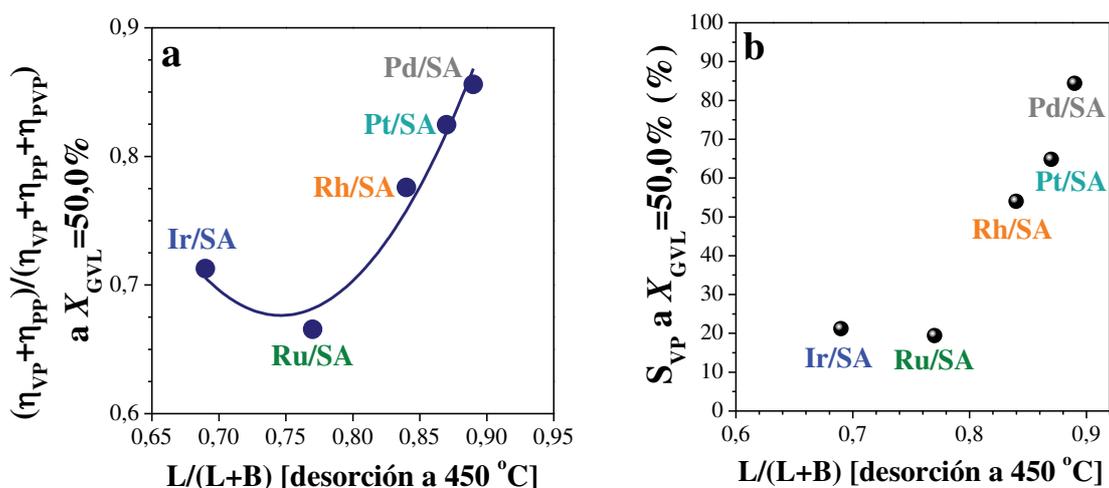


Figura VII.14 Representación a isoconversión de GVL ($X_{GVL}=50\%$) del: a) rendimiento a los productos deseados (VP+PP) respecto a los totales y b) selectividad a VP en función de la relación $L/(L+B)$ obtenida luego de evacuar piridina a 450 °C de los catalizadores de metales nobles soportados sobre SA.

GVL a valerato de pentilo, lo cual está de acuerdo con lo informado por otros autores [1,2]. Estos resultados demuestran que los sitios ácidos de Lewis fuertes tienen una influencia significativa en la producción de VP a partir de la GVL, tal como se observa en las Figuras VII.14.a y VII.14.b. Sin embargo, también debe tratarse de relacionar los resultados catalíticos con la caracterización efectuada a las fases metálicas presentes en las diferentes muestras.

Resulta de suma importancia destacar el hecho de que la reacción de hidrogenación de PP a VP es la tercera reacción en serie del proceso catalítico “one-pot” que se está estudiando. El hecho anterior imposibilita que se pueda calcular alguna velocidad de hidrogenación de PP a VP que pueda ser utilizada como parámetro indicativo de la actividad de la fase metálica de los catalizadores bifuncionales para poder correlacionarlo con sus propiedades fisicoquímicas. Los valores de TOF estimados para estos catalizadores fueron calculados en base a la densidad de sitios ácidos totales (n_A) que exhiben, en virtud de que la primera reacción del proceso es catalizada por sitios ácidos. Sin embargo, como ya se ha explicado anteriormente en el Capítulo V, si los catalizadores exhiben una buena actividad hidrogenante de PP a VP, entonces el equilibrio se podría desplazar en mayor medida hacia el producto, dado que se va consumiendo el intermediario PP por hidrogenación. En otras palabras, los catalizadores basados en metales nobles con una mayor capacidad hidrogenante lograrían desplazar en mayor grado el equilibrio hacia los productos, observándose como fenómeno global un aumento de la conversión del reactivo GVL. Sin embargo, la influencia de la capacidad hidrogenante del metal sobre la cinética de estas primeras reacciones ácidas es muy difícil de analizar en virtud de la complejidad de los procesos superficiales de adsorción de la GVL y PeOH, de las reacciones químicas superficiales que ocurren y del comportamiento del balance de carbono faltante observado y descrito en el Capítulo V. Debido a este inconveniente para poder calcular algún parámetro que cuantifique la velocidad de hidrogenación de PP a VP en un sistema catalítico complejo donde la hidrogenación es la tercera reacción del proceso, se propone utilizar la relación $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$ como un indicador de la capacidad hidrogenante del metal evaluado a isoconversión de GVL. Un valor relativamente alto de dicha relación significaría que una mayor fracción de los moles de GVL que se convirtieron en PP mediante las reacciones ácidas se lograron hidrogenar a VP sobre el metal.

Uno de los parámetros más frecuentemente utilizados para explicar diferencias en

actividad catalítica cuando se utilizan diversos catalizadores metálicos soportados es el porcentaje de carácter d del metal. El porcentaje de carácter d es un indicador empírico de la estructura electrónica del metal. Como su nombre lo indica, el porcentaje de carácter d de un metal hace referencia a la contribución de los electrones d a los orbitales híbridos spd en la teoría de la banda de valencia de resonancia de Pauling [39]. En la Figura VII.15 se representa la relación $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$ a isoconversión de GVL ($X_{GVL}=50\%$) y el porcentaje de carácter d para los 5 metales utilizados en los catalizadores de metales nobles, donde en abscisa se representa su grupo en la tabla periódica. Como se observa en dicha figura, cuando el porcentaje de carácter d es menor, la fracción $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$ resulta mayor, lo que podría indicar un solapamiento más efectivo entre los orbitales híbridos spd del metal con los de la molécula de PP que se adsorbe para hidrogenarse.

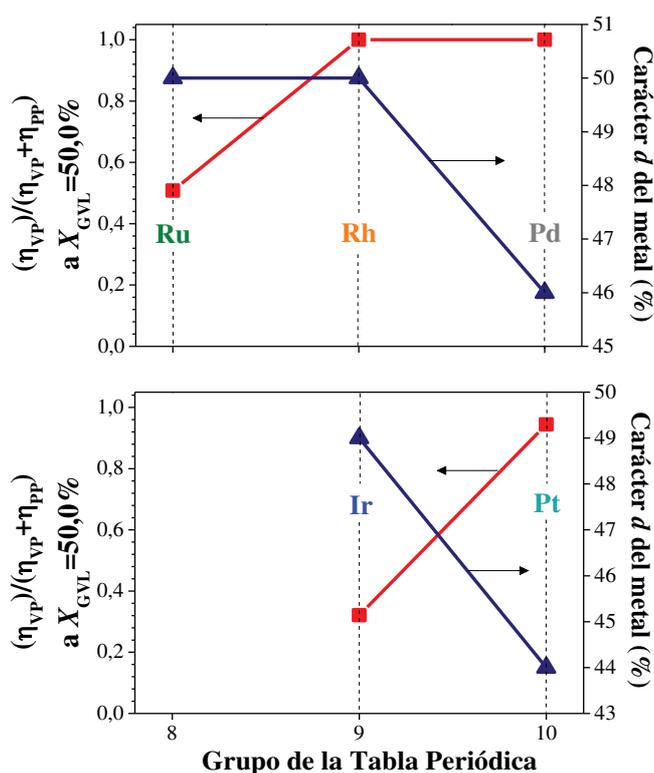


Figura VII.15 Relación $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$ a isoconversión de GVL ($X_{GVL}=50\%$) y el porcentaje de carácter d para los 5 metales utilizados en los catalizadores de metales nobles en función de su grupo en la Tabla Periódica.

Las diferencias en la capacidad hidrogenante, y por lo tanto las diferencias en los valores de la relación $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$, en principio pueden estar relacionadas con:

- La cantidad de hidrógeno quimisorbido en la superficie de cada metal.
- La fuerza y modo de la adsorción de la molécula de PP sobre la superficie del metal.

Como se observa en la Figura VII.15 el catalizador de Pd/SA mostró un valor de la relación $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})=1$, mientras que en el caso de la muestra de Pt/SA se observa que $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})=0,94$. Esto estaría indicando que Pd/SA posee una capacidad hidrogenante algo mayor para el doble enlace C=C del PP que Pt/SA. Para poder proponer una explicación a este fenómeno, resulta útil explorar conceptos teóricos relacionados con la adsorción de olefinas sobre la superficie de estos metales. Delbecq y Sautet han estudiado este tema con gran profundidad de manera teórica mediante el método de Hückel extendido, simulando la adsorción de diversas moléculas de olefinas sobre clusters metálicos de Pt₄₉ (111) y Pd₄₉ (111) [40]. Estos investigadores, pioneros en este tipo de cálculos teóricos, basaron su análisis en la diferencia de la adsorción de olefinas sobre superficies metálicas entre interacciones estabilizantes de dos electrones y las desestabilizantes de cuatro electrones. El balance entre estas dos interacciones se cuantificó por medio de la energía de enlace, la cual se utiliza para la comparación de la estabilidad de los diferentes modos de adsorción de las moléculas sobre los clusters. Estos autores destacan que la adsorción de moléculas de olefinas sobre este tipo de clusters ocurren a través de dos modos de adsorción: di- σ y π . Estos dos modos se esquematizan en la Figura VII.16.

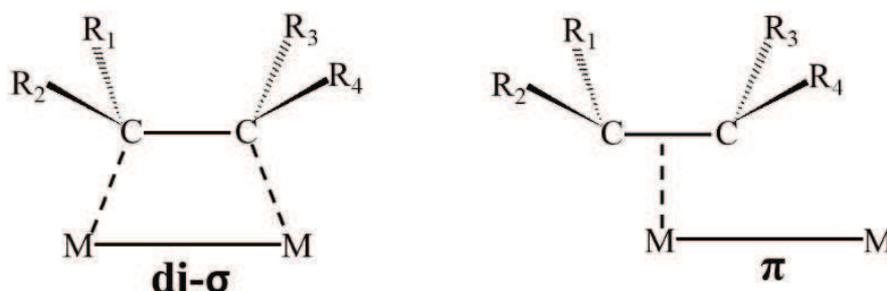


Figura VII.16 Modos de adsorción de las olefinas sobre sobre clusters metálicos de Pt₄₉ (111) y Pd₄₉ (111) [40].

En el caso de la molécula de propileno (CH₃CH=CH₂), la cual resulta ser la más parecida a la molécula de PP en el entorno del doble enlace C=C, Delbecq y Sautet determinaron que sobre Pt₄₉ (111) el modo de adsorción más estable, es el di- σ ,

observándose una diferencia de 12 Kcal/mol en la energía de enlace entre ambos modos de adsorción. En cambio, para el cluster de Pd₄₉ (111), la energía de enlace para el modo di- σ de adsorción de propileno resultó ser muy comparable a la del modo π , sólo hubo una diferencia de 3 Kcal/mol entre ambos modos. Esto significa que los dos modos de adsorción resultarían posibles para la olefina sobre la superficie de Pd⁰, mientras que sólo uno sería estable para Pt⁰. De esta manera, el mayor valor de la fracción $\eta_{VP}/(\eta_{PP}+\eta_{VP})$ en el caso del Pd/SA podría explicarse en base a una interacción más eficiente entre las moléculas de PP y la superficie metálica, donde el PP se adsorbería de dos modos diferentes que podrían conducir a la hidrogenación a VP.

En resumen, las diferencias en la conversión de la GVL y selectividad a VP pueden atribuirse al equilibrio de los sitios ácidos y metálicos en la superficie del catalizador. De hecho, la presencia de partículas metálicas de mayor tamaño junto con sitios de acidez débil, específicamente, sitios ácidos de Lewis más débiles, puede explicar el comportamiento de los catalizadores de Ir/SA y Ru/SA. Estos catalizadores presentaron un desempeño catalítico inferior en comparación con el resto de los catalizadores de metales nobles.

En cuanto al catalizador de Rh/SA con partículas metálicas de menor tamaño y sitios ácidos de Lewis más fuertes en comparación con el Ir/SA y Ru/SA, presentó un desempeño catalítico más favorable en la producción de VP a partir de GVL, H₂ y PeOH. Mientras que, los catalizadores de Pd/SA y Pt/SA, prácticamente sin residuos de Cl provenientes del precursor metálico, con mayor densidad superficial de sitios ácidos, mayor fuerza ácida y partículas metálicas de menor tamaño fueron los mejores catalizadores para la producción de VP a partir de GVL, H₂ y PeOH.

VII.5 EFECTO DE LAS VARIABLES OPERATIVAS EN LA CONVERSIÓN DE GVL SOBRE Pd/SiO₂-Al₂O₃.

El catalizador de Pd/SA fue el catalizador más activo y selectivo en la conversión de GVL, en comparación con el resto de los catalizadores bifuncionales de metales nobles (Ir/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA). Por ello, se realizaron experiencias adicionales para evaluar los efectos de diversos parámetros operativos sobre el progreso de la reacción y selectividad a VP. Las variables operativas que se modificaron para explorar el desempeño del catalizador de Pd/SA fueron: la temperatura, la presión de H₂, la concentración inicial de GVL y la masa de catalizador.

V II.5.1 Influencia de la temperatura.

El estudio de la influencia de la temperatura en el comportamiento del catalizador de Pd/SA, se llevó a cabo en el rango de temperaturas de 230 a 270°C manteniendo constantes la presión de H₂, la concentración de reactivo, la masa de catalizador y la velocidad de agitación. Esto en base a que se comprobó que no existen limitaciones a la transferencia de materia en la interfase Líquido/Sólido, ni dentro de las partículas catalíticas. Los resultados se presentan en la Figura VII.17 a partir de la cual se extrae la información resumida en la Tabla VII.12, en la que se puede constatar que la actividad se incrementa al aumentar la temperatura, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 100%, una selectividad al VP de 90,0% y una productividad de VP de 830 mmol VP/h.g_{Pd} a una temperatura de 270 °C. Mientras que a los 230 °C sólo se alcanzó una conversión del 45,9%, una selectividad al VP del 79,7% y una productividad de VP de 340 mmol VP/h.g_{Pd}. Estos resultados demuestran que la temperatura tiene una influencia significativa en la producción de VP a partir de la GVL, tal como se observa en la Figura VII.17.

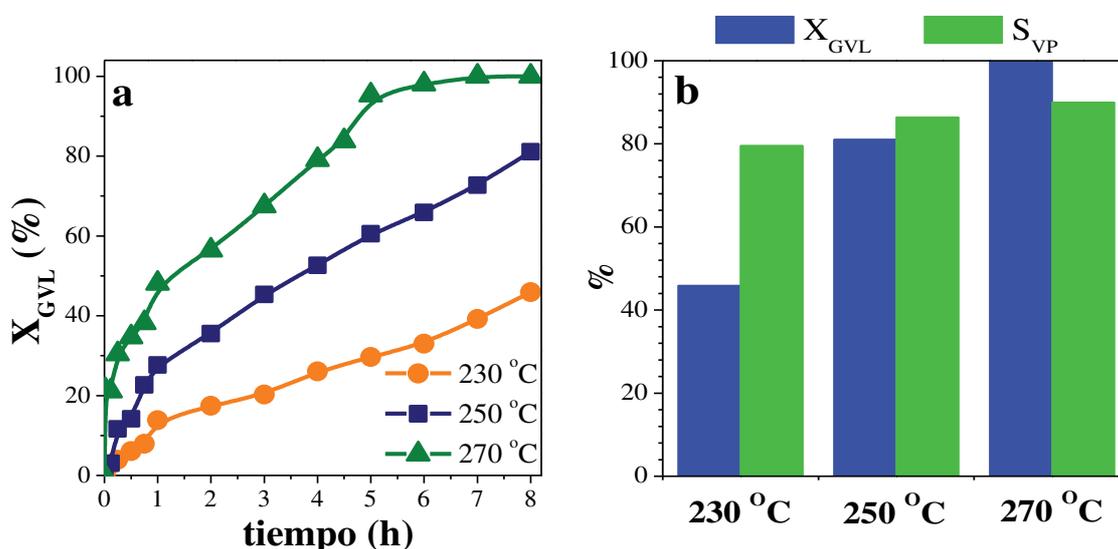


Figura VII.17 Influencia de la temperatura sobre Pd/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la temperatura a t = 8 h [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C_{GVL}^0 = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VII.12 Conversión de la GVL sobre Pd/SA: Efecto de la temperatura [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C_{GVL}^0 = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

T (°C)	r_{GVL}^0 (mmol/hg _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)			BC ^a (%)	Productividad de VP ^a (mmol VP/h.g _{Pd})
			VP	PVP	PP		
230	7,5	45,9	36,6	7,7	0,0	98,3	340
250	18,8	81,1	70,1	9,9	0,0	98,9	650
270	49,5	100,0	90,0	8,3	1,0	99,3	830

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

$$r_{GVL}^0 = k \cdot (C_{GVL}^0)^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII. 2}$$

y para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]} \quad \text{Ecuación VII. 3}$$

se llega a:

$$\ln(r_{GVL}^0) = \ln\left[A \cdot (C_{GVL}^0)^n \cdot (P_{H_2})^m\right] - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación VII. 4}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^0)$ en función de $1/T$ es posible determinar la energía de activación aparente de la reacción (E_a). En la Figura VII.18 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del inverso de la temperatura absoluta. Al realizar el ajuste lineal de los datos experimentales, se obtuvo un valor para la energía de activación aparente de 25,6 Kcal.mol⁻¹.

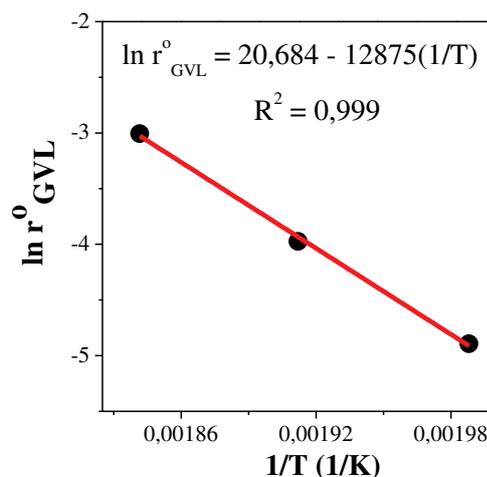


Figura VII.18 Conversión de la GVL sobre Pd/SA: Determinación de la E_a [$P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C_{GVL}^0 = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VII.5.2 Influencia de la presión de H₂.

La influencia de la presión parcial de hidrógeno en la cinética de la reacción de la GVL sobre Pd/SA a 250 °C, se investigó variando la presión total en el reactor. La presión parcial de hidrógeno en las experiencias realizadas fue de 5, 10 y 15 bar. Los resultados de las experiencias se presentan en la Figura VII.19. Los resultados de las experiencias se resumen en la Tabla VII.13. Los resultados de la conversión de GVL alcanzaron valores entre 75,6 y 90,9%, mientras que la selectividad a VP se encontró en un rango entre 84,5 y 87,0%. Los valores de productividad de VP se encontraron entre 593 y 730 mmol VP/h.g_{Pd}. Estos resultados indican que la presión parcial de hidrógeno no tiene una influencia significativa como el caso de la temperatura en conversión de la GVL a VP. Posiblemente, esto se debe a que el hidrógeno no actúa sobre el reactivo (GVL) sino sobre la tercera y última reacción para la formación de compuesto de interés, es decir, la reacción de hidrogenación del PP al VP. En consecuencia, el efecto de la hidrogenación no es tan dramático, lo cual se observa claramente en la Figura VII.19. Con respecto a la actividad inicial, se evidencia que la velocidad inicial de conversión de la GVL aumentó sólo marginalmente con la presión parcial de hidrógeno.

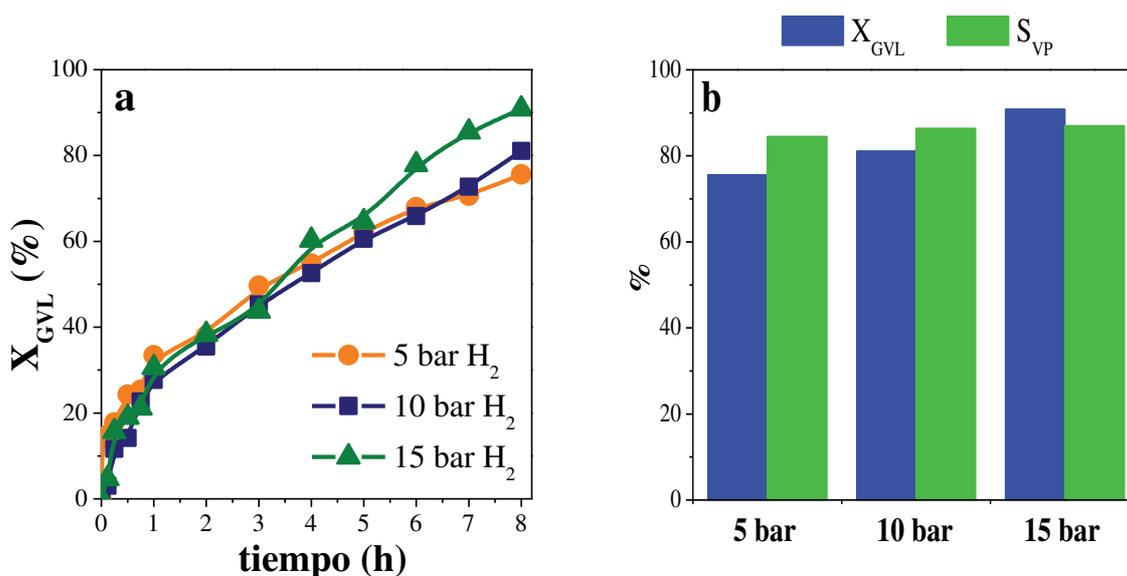


Figura VII.19 Influencia de la presión de H₂ sobre Pd/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la presión de H₂ a t = 8 h [T = 250 °C, m_c = 0,25 g, V_{PcOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VII.13 Conversión de la GVL sobre Pd/SA: Efecto de la presión de H_2 [T = 250 °C, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^{\circ}_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

P_{H_2} (bar)	r°_{GVL} (mmol/hg _{cat})	X_{GVL}^a (%)	Rendimiento ^a (%)			BC ^a (%)	Productividad de VP ^a (mmol VP/h.gpd)
			VP	PVP	PP		
5	17,7	75,6	63,9	11,3	0,0	99,6	593
10	18,8	81,1	70,1	9,9	0,0	98,9	650
15	21,0	90,9	79,0	11,4	0,0	99,6	730

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia:

$$r^{\circ}_{GVL} = k \cdot (C^{\circ}_{GVL})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII. 2}$$

$$\ln(r^{\circ}_{GVL}) = \ln[k \cdot (C^{\circ}_{GVL})^n] + m \cdot \ln(P_{H_2}) \quad \text{Ecuación VII. 5}$$

Graficando $\ln(r^{\circ}_{GVL})$ en función de $\ln(P_{H_2})$ y realizando una regresión lineal de los datos es posible determinar el orden de reacción (m) para dicho reactivo gaseoso. En la Figura VII.20 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del logaritmo de la presión parcial de hidrógeno, calculada despreciando la presión parcial de reactivos y productos. El ajuste lineal de los datos obtenidos revela un orden de reacción respecto a la presión parcial de hidrógeno de 0,15, muy cercano a cero.

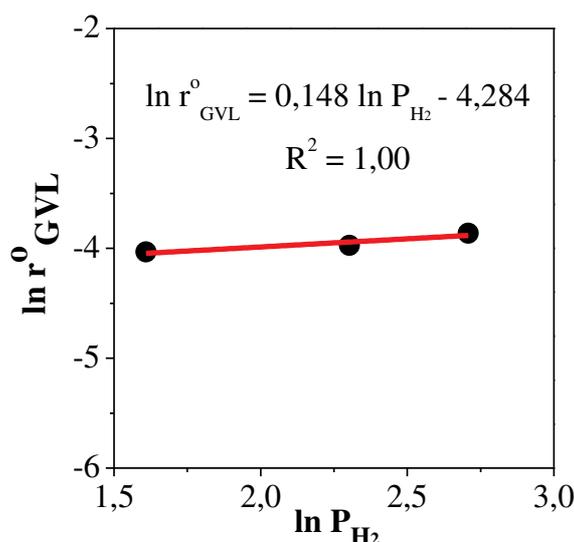


Figura VII.20 Determinación del orden de reacción para el H_2 en la conversión de la GVL sobre Pd/SA [T = 250 °C, $m_c = 0,25$ g, $V_{PeOH} = 40$ mL, $C^{\circ}_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VII.5.3 Influencia de la concentración inicial de GVL.

Con la finalidad de determinar el orden de concentración de GVL, es decir, tener conocimiento sobre el impacto de la variación de la C_{GVL}° sobre la velocidad de reacción inicial, se realizaron diferentes ensayos catalíticos variando la concentración inicial de la GVL y manteniendo el volumen total de reacción constante, al igual que resto de las variables operativas. La variación inicial de GVL se varió entre 0,25 y 0,72 M, que corresponde a volúmenes del reactivo entre 1,0 y 3,0 mL. Los resultados de las experiencias se muestran en la Figura VII.21 y en la Tabla VII.14, en esta última se evidencian los valores de las velocidades iniciales de conversión de la GVL y los datos referentes a los rendimientos de los productos, el balance de carbono y la productividad a VP.

El efecto de esta variable no resulta tan significativo como el caso de la temperatura. En la Tabla VII.14 al igual que en la Figura VII.21 se observa que al aumentar la concentración de GVL, la conversión de GVL al igual que la selectividad a VP disminuyen, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 73,4% y una selectividad al VP de 83,5% a una concentración inicial de GVL de 0,72 M, mientras que a una concentración de 0,25 M se alcanzó luego de 8 h de reacción una conversión del 90,0% y una selectividad al VP del 91,7%.

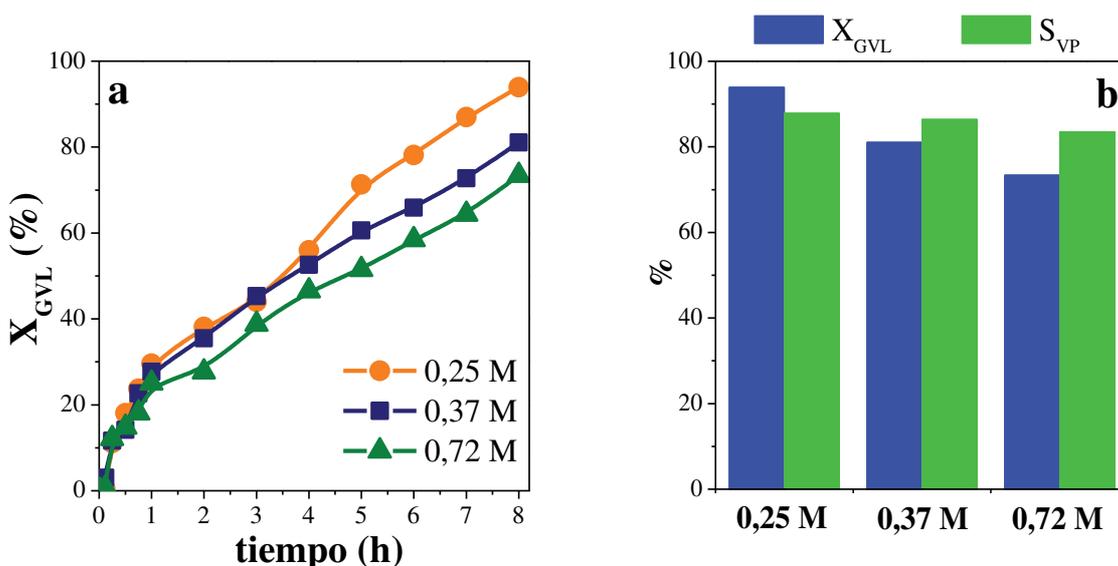


Figura VII.21 Influencia de la concentración inicial de GVL sobre Pd/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la concentración inicial de GVL a $t = 8$ h [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $m_c = 0,25$ g, $V_{PcOH} = 40$ mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VII.14 Conversión de la GVL sobre Pd/SA: Efecto de la concentración inicial de GVL [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PcOH} = 40 mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

[GVL] (M)	r ^o _{GVL} (mmol/hg _{cat})	X _{GVL} ^a (%)	Rendimiento ^a (%)			BC ^a (%)	Productividad de VP ^a (mmol VP/h.g _{Pd})
			VP	PVP	PP		
0,25	15,7	90,0	82,5	10,5	0,0	99,1	510
0,37	18,8	81,1	70,1	9,9	0,0	98,9	650
0,72	47,3	73,4	61,3	10,2	0,0	99,8	1130

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación del tipo ley de potencia propuesta anteriormente:

$$r_{GVL}^{\circ} = k \cdot (C_{GVL}^{\circ})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Ecuación VII. 2}$$

$$\ln(r_{GVL}^{\circ}) = \ln[k \cdot (P_{H_2})^m] + n \cdot \ln(C_{GVL}^{\circ}) \quad \text{Ecuación VII. 6}$$

Graficando $\ln(r_{GVL}^{\circ})$ en función de $\ln(C_{GVL}^{\circ})$ y efectuando una regresión lineal de los datos es posible determinar el orden de reacción (n) para dicho reactivo líquido. En la Figura VII.28 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de reacción de la GVL en función del logaritmo de la concentración inicial de GVL. El ajuste lineal de los datos obtenidos indica un orden de reacción respecto a la GVL de 1,08; es decir, de primer orden.

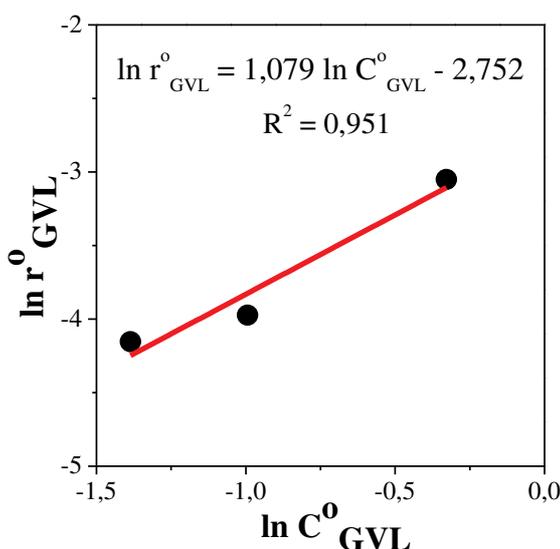


Figura VII.28 Determinación del orden de reacción para la GVL en su conversión sobre Pd/SA [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, m_c = 0,25 g, V_{PcOH} = 40 mL, Velocidad de agitación = 650 rpm].

VII.5.4 Influencia de la masa de catalizador.

Se realizaron experiencias variando la masa de catalizador de Pd/SA entre 0,15 y 0,50 g, y al igual que en los casos anteriores, se mantuvieron constantes el resto de las variables operativas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VII.29 en la cual se representó la evolución de la concentración de la GVL con el tiempo de reacción, además, se pueden constatar como la conversión de GVL y la selectividad a VP varían con la masa de catalizador. Todos estos resultados en conjunto con las velocidades iniciales de reacción, el balance de carbono y la productividad de VP se encuentran resumidos en la Tabla VII.15. En dicha tabla se observa que, al aumentar la masa de catalizador la conversión de GVL aumenta, alcanzando luego de 8 h de reacción una conversión del 97,2% cuando se emplearon 0,50 g de catalizador, mientras que al emplear 0,15 g de catalizador se alcanzó luego de 8 h de reacción una conversión del 60,5%. La selectividad a VP se encontró en un rango entre 82,2 y 86,4%.

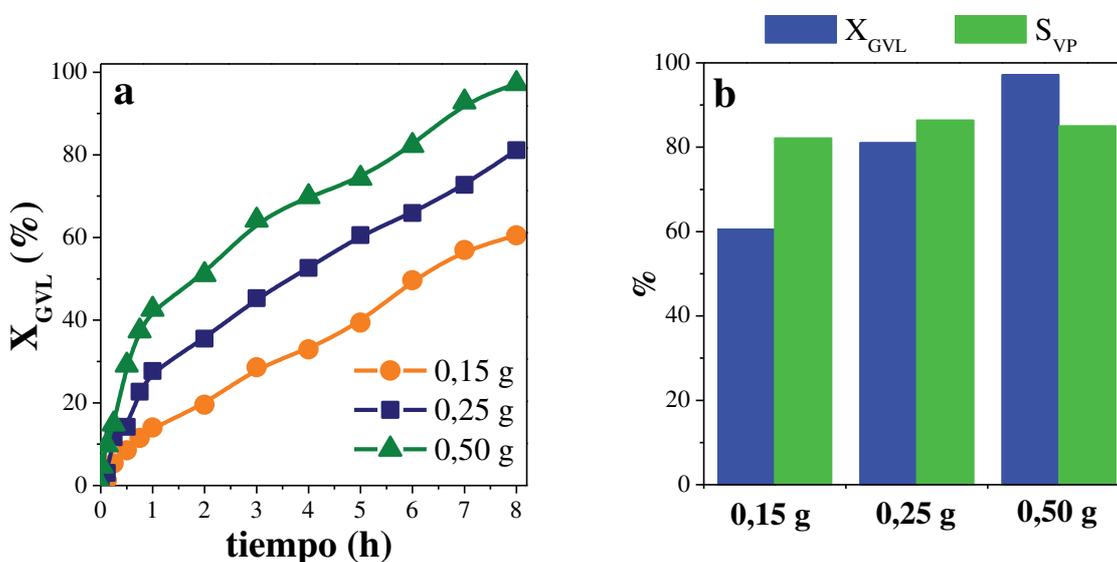


Figura VII.29 Influencia de la masa de catalizador sobre Pd/SA: a) variación de la conversión de la GVL en función del tiempo y b) conversión de la GVL y selectividad a VP en función de la masa de catalizador a $t = 8$ h [$T = 250$ °C, $P_{H_2} = 10$ bar, $V_{PcOH} = 40$ mL, $C^{\circ}_{GVL} = 0,37$ M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

Tabla VII.15 Conversión de la GVL sobre Pd/SA: Efecto de la masa de catalizador [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

m _c (g)	r ^o _{GVL} (mmol/hg _{cat})	X _{GVL} ^a (%)	Rendimiento ^a (%)			BC ^a (%)	Productividad de VP ^a (mmol VP/h.g _{pd})
			VP	PVP	PP		
0,15	14,4	60,5	49,7	10,3	0,0	99,5	780
0,25	18,8	81,1	70,1	9,9	0,0	98,9	650
0,50	19,1	97,2	82,6	13,4	0,0	98,8	380

^a Valores determinados al final de la reacción (t = 8 h).

Por otra parte, en la Figura VII.30 se realizó la representación gráfica de las velocidades iniciales de reacción en función de la masa de catalizador. En esta figura se observa que la r_{GVL}^o aumentó ligeramente con la masa de catalizador, lo que es consistente con los cálculos anteriores indicando que las limitaciones a la transferencia de materia en el sistema de reacción estudiado son despreciables.

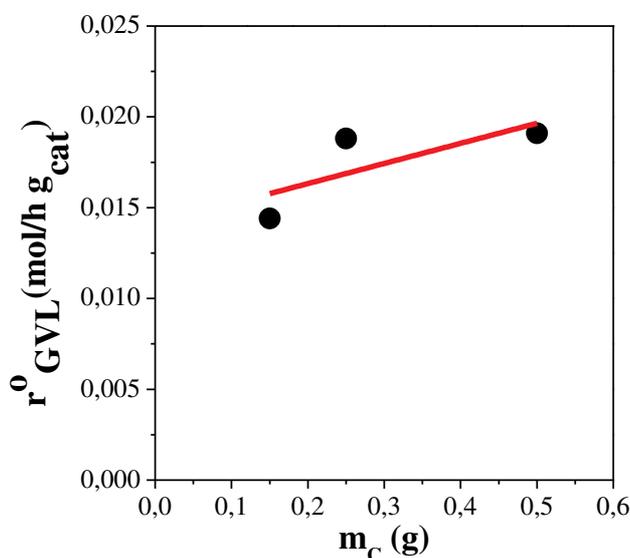


Figura VII.30 Variación de la velocidad inicial de reacción de la GVL con la masa del catalizador Pd/SA [T = 250 °C, P_{H2} = 10 bar, V_{PeOH} = 40 mL, C^o_{GVL} = 0,37 M, Velocidad de agitación = 650 rpm].

En resumen, los resultados obtenidos revelan que la conversión de la GVL sobre Pd/SA fue de orden cero con respecto al hidrógeno y de primer orden respecto a la GVL. La energía de activación para esta reacción es de 25,6 Kcal.mol⁻¹. Al mismo tiempo,

mediante la variación de las condiciones operativas fue posible obtener conversiones de GVL entre 45,9 y 100%, mientras que la selectividad a VP estuvo entre 79,7 y 91,7%. Los valores de productividad del VP obtenidos resultaron ser entre 7 y 27 veces mayores a los valores obtenidos por otros autores sobre catalizadores de Pd [7] y Cu [1,2,3,4], tal como se puede constatar en la Tabla VII.16. Esto pone de manifiesto el gran potencial del catalizador de Pd/SA en la conversión de GVL a biocombustibles valéricos.

Tabla VII.16 Comparación de los desempeños catalíticos previamente informados en la producción de VP desde GVL con el obtenido con el catalizador de Pd/SA.

CATALIZADOR [Ref]	T ^a (°C)	P _{H₂} ^b (bar)	t ^c (h)	X _{GVL} ^d (%)	S _{VP} ^e (%)	P _{VP} ^f (mmol/h.g _M)
Pd(5%)/HY [7]	260	80	30	99,0	60,0	89
Cu(8%)/SiO ₂ -ZrO ₂ [1]	250	10	20	90,0	83,0	48
Cu(16%)/SiO ₂ [2]	250	10	10	91,0	92,0	52
Cu(10%)/ZrO ₂ -ZnAl ₂ O ₄ [3]	250	10	10	91,0	99,0	92
Cu(10%)/ZrO ₂ [4]	230	15	10	98,1	98,1	88
Ni(7%)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^g	250	10	24	83,5	87,8	58
Pd(0,83%)/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	250	10	8	81,1	86,4	650

^a Temperatura.

^b Presión de H₂.

^c Tiempo.

^d Conversión de GVL.

^e Selectividad a VP.

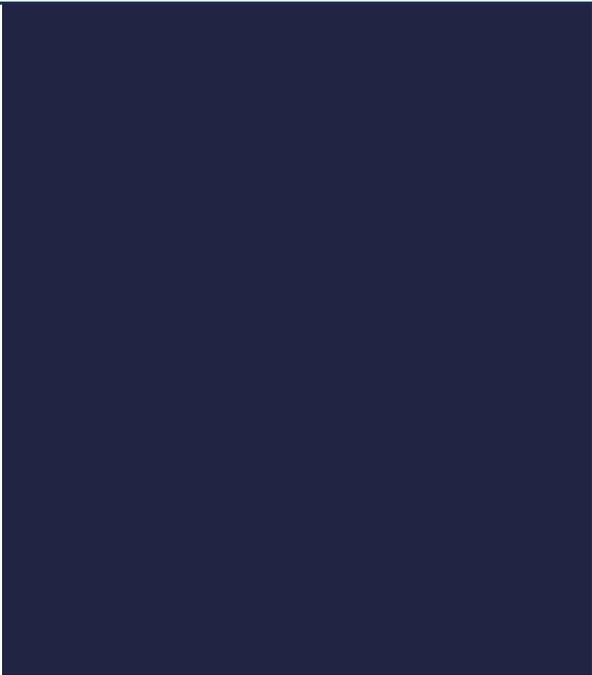
^f Productividad de VP.

^g Resultados presentados anteriormente en el Capítulo VI.

VII.6 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C.E. Chan-Thaw, M. Marelli, R. Psaro, N. Ravasio, F. Zaccheria; *RSC Adv.* 3 (2013) 1302–1306.
- [2] N. Scotti, M. Dangate, A. Gervasini, C. Evangelisti, N. Ravasio, F. Zaccheria; *ACS Catal.* 4 (2014) 2818–2826.
- [3] W. Li, Y. Li, G. Fan, L. Yang, F. Li; *ACS Sustain Chem Eng.* 5 (2017) 2282–2291.
- [4] S. Liu, G. Fan, L. Yang, F. Li; *Appl. Catal. A: General* 543 (2017) 180–188.
- [5] J.-P. Lange, R. Price, P.M. Ayoub, J. Louis, L. Petrus, L. Clarke, H. Gosselink; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 4479–4483.
- [6] R.J. Haan, J.-P. Lange. (2015). EE.UU. Patente N°. 9,012,680 B2. Houston, TX: United States Patent.
- [7] K. Yan, T. Lafleur, X. Wu, J. Chai, G. Wu, X. Xie; *Chem. Commun.* 51 (2015) 6984–6987.
- [8] Z.A. AlOthman; *Materials.* 5 (2012) 2874–2902.
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [10] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; *Catal. Today.* 41 (1998) 207–219.
- [11] S.A. D'Ippolito, A.D. Ballarini, C.L. Pieck; *Energy Fuels.* 31 (2017) 5461–5471.
- [12] S. Karski, I. Witońska, J. Rogowski, J. Goluchowska; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 240 (2005) 155–163.
- [13] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba; *Catalysts* 5 (2015) 1797–1814.
- [14] M.Y. Byun, D. Park, M.S. Lee; *Catalysts.* 10 (2020) 1–19.
- [15] E.A. Martynenko, Al.A. Pimerzin, A.A. Savinov, S. P. Verevkin, A.A. Pimerzin; *Top. Catal.* 63 (2020) 178–186.
- [16] S.A. D'Ippolito, L. Pirault-Roy, C. Especel, F. Epron, C. L. Pieck; *RSC Adv.* 7 (2017) 46803–46811.
- [17] O.A. González Vargas, J.A. de los Reyes Heredia, J.A. Wang, L.F. Chen, A. Montesinos Castellanos, M.E. Llanos; *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 13914–13925.
- [18] L. Chen, Y. Li, X. Zhang, Q. Zhang, T. Wang, L. Ma; *Appl. Catal. A: General* 478 (2014) 117–128.
- [19] P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum; *J. Catal.* 69 (1981) 172–179.
- [20] M.G. Cattania, F. Parmigiani, V. Ragaini; *Surf. Sci.* 211/212 (1989) 1097–1105.
- [21] K. Asakura, Y. Iwasawa; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 2657–2662.
- [22] J.T. Yates, T.M. Duncan, S.D. Worley, W. Vaughan; *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 1219–1224.
- [23] F. Solymosi, M. Pasztor; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4789–4793.
- [24] P.B. Rasband, W.C. Hecker; *J. Catal.* 139 (1993) 551–560.
- [25] A. Cervantes Uribe, G.A. Del Angel Montes, G. Torres-Torres, A. Vázquez-Zavala,

- F. González-García, A. Cordero-García, Reyna Ojeda-López; *J. Compos. Sci.* 81 (2019) 2-11.
- [26] M. Kobayashi, T. Shirasaki; *J. Catal.* 28 (1973) 289-295.
- [27] G. Corro, R. Gomez; *React. Kinet. Catal. Lett.* 12 (1979) 145-150.
- [28] S.Y. Chin, C.T. Williams, M.D. Amiridis; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 871-882.
- [29] T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda, R.D. Gonzalez; *Appl. Catal.* 32 (1987) 185-190.
- [30] T. Nakamura, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura; *Chem. Lett.* 39 (2010) 62-63.
- [31] B. Lin, R. Wang, J. Lin, J. Ni, K. Wei; *Catal. Lett.* 141 (2011) 1557-1568.
- [32] J.B. Peri; *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3168-3179.
- [33] E.P. Parry; *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [34] J.A. Lercher, A. Jentys; *Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites. En Introduction to Zeolite Science and Practice.* ISBN: 9780444530639 (2007) Elsevier. *Ámsterdam, Holanda.*
- [35] G. Busca; *Catal. Today* 41 (1998) 191-206.
- [36] J.B. Peri; *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3168-3179.
- [37] J.B. Peri; *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1482-1491.
- [38] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth; *Catal. Today* 27 (1996) 353-376.
- [39] L. Pauling; *J. Solid State Chem.* 54 (1984) 297-307.
- [40] F. Delbecq, P. Sautet; *Catal. Lett.* 28 (1994) 89-98.



CAPÍTULO *VIII*
CONCLUSIONES Y
PROSPECTIVA

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES Y PROSPECTIVA

VIII.1 CONCLUSIONES GENERALES.	VIII-1
VIII.1.1 Conversión de la γ -valerolactona sobre sólidos ácidos.	VIII-1
VIII.1.2 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales no nobles.	VIII-2
VIII.1.3 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales nobles.	VIII-3
VIII.2 PROSPECTIVA.	VIII-5

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES Y PROSPECTIVA

VIII.1 CONCLUSIONES GENERALES.

El objetivo general de la presente Tesis Doctoral fue valorizar derivados de la biomasa usando sistemas catalíticos bifuncionales que sean activos y selectivos en la síntesis de biocombustibles valéricos. En particular, se estudió la conversión de la γ -valerolactona (GVL) en presencia de pentanol (PeOH) e H_2 para producir valerato de pentilo (VP). Para ello, se realizó la selección, preparación, caracterización y evaluación en reacción de diferentes catalizadores ácidos y bifuncionales metal/ácido, estos últimos usando como soporte $SiO_2-Al_2O_3$ (SA).

Con el propósito de llevar a cabo un estudio lo más sistemático posible, este trabajo de Tesis se estructuró en las siguientes etapas:

- 1) Estudio del papel de los sitios ácidos en la conversión de GVL y PeOH en 2-pentenoato de pentilo (PP) para una eficiente selección del soporte de los catalizadores bifuncionales.
- 2) Estudio del desempeño en reacción de los catalizadores bifuncionales basados en metales no nobles y nobles utilizando como soporte el sólido ácido seleccionado en la etapa 1.

La evaluación de los resultados permitió obtener una serie de conclusiones que se enuncian a continuación, para cada una de las etapas desarrolladas en este trabajo de Tesis.

VIII.1.1 Conversión de la γ -valerolactona sobre sólidos ácidos.

En el estudio sobre los requerimientos de acidez necesarios para obtener selectivamente el intermediario 2-pentenoato de pentilo desde GVL y PeOH se seleccionaron y ensayaron dos grupos de sólidos ácidos, los zeolíticos (NaY, HY, HZSM-5, H β , H-MOR10, H-MOR60 y H-MOR80) y no zeolíticos (SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3$, HPA/ SiO_2 y ZnO/ SiO_2).

En el caso, de las zeolitas HZSM-5, H β , H-MOR60, H-MOR80 con sitios ácidos de Brønsted fuertes la conversión de GVL a PP resultó minoritaria frente a la conversión indeseable del pentanol a productos gaseosos, es decir estas zeolitas promovieron

fuertemente la deshidratación del PeOH a pentenos sobre los sitios ácidos. Esta reacción no deseada también se vio favorecida sobre la muestra de HPA/SiO₂ y con las zeolitas HY y H-MOR10, aunque sobre estas últimas en menor medida. Además, cabe aclarar que sobre HPA/SiO₂ se observó una fuerte desactivación y lixiviación durante la reacción. Esto permitió descartar estos sólidos ácidos con sitios de Brønsted fuertes como potenciales soportes para los catalizadores bifuncionales.

Por otro lado, la conversión de la GVL a PP tampoco se vio favorecida sobre las muestras ácidas NaY, γ -Al₂O₃ y ZnO/SiO₂ con sitios ácidos exclusivamente de tipo Lewis, estos sólidos ácidos presentaron bajas actividades y rendimientos, al igual que el catalizador de SiO₂ de carácter no ácido.

Finalmente, la muestra de SiO₂-Al₂O₃ que posee sitios ácidos de fuerza moderada y de naturaleza mixta Lewis y Brønsted de amplia resistencia fue considerablemente activa en la obtención de PP desde GVL en presencia de PeOH, a pesar de verificarse una fuerte adsorción de la GVL y del PeOH sobre la superficie de este sólido ácido. Este estudio sistemático de la influencia de los sitios ácidos en la obtención de PP a partir de GVL y PeOH resultó original en comparación con lo informado en la literatura, donde para esta reacción no se había estudiado el efecto de la acidez del soporte.

De esta manera, se seleccionó a la SiO₂-Al₂O₃ como soporte ácido para la preparación de los diferentes catalizadores bifuncionales de metales no nobles (Co, Cu y Ni) y nobles (Ir, Pd, Pt, Rh y Ru) con el propósito de obtener selectivamente VP desde GVL, PeOH e H₂.

VIII.1.2 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales no nobles.

La evaluación del desempeño de los catalizadores bifuncionales de metales no nobles (Co/SA, Cu/SA y Ni/SA) para obtener selectivamente VP desde GVL en presencia de PeOH e H₂, reveló que el empleo de estos catalizadores resulta ser una alternativa prometedora en la conversión de la GVL, sobre todo en base al bajo costo de la fase metálica.

La conversión de GVL en VP en presencia de PeOH e H₂ es promovida eficientemente por catalizadores bifuncionales a base de Ni, Co y Cu con cargas metálicas entre 7 y 9% (p/p) a 250 °C y 10 bar de presión parcial de H₂. En estos catalizadores bifuncionales, la SA, con apreciable actividad, selectividad, funciona eficientemente como soporte promoviendo la conversión de la GVL en PP sobre los sitios ácidos,

mientras que los sitios metálicos de Ni⁰, Co⁰ y Cu⁰ son activos en la hidrogenación de PP a VP. No se observaron diferencias muy significativas en la actividad y selectividad sobre estos catalizadores.

El método de preparación de los catalizadores bifuncionales de Ni impacta dramáticamente sobre la actividad catalítica en la producción de VP. El desempeño de catalizadores bifuncionales de Ni preparados por impregnación a humedad incipiente (I) con elevada densidad de sitios ácidos resulta claramente superior al de los preparados por precipitación deposición (PD) que contiene una menor densidad de sitios ácidos. Por último, sobre Ni/SA-I se obtuvo una conversión de GVL de 83,5% y una selectividad a VP de 87,8% al cabo de 24 h, es decir un desempeño catalítico similar a los de Cu informados en la literatura, aunque con una actividad algo menor.

Estos resultados confirman el potencial de catalizadores basados en metales no nobles para obtener selectivamente VP desde GVL en presencia de PeOH e H₂. En particular, el potencial de Ni/SA, catalizador de relativo bajo costo, cuyo uso en la conversión de GVL fue informado en la literatura por primera vez en base a los trabajos desarrollados en la presente Tesis.

VIII.1.3 Valorización de la γ -valerolactona empleando catalizadores bifuncionales de metales nobles.

Los resultados de caracterización y las pruebas catalíticas demostraron que los catalizadores bifuncionales de metales nobles (Ir/SA, Pd/SA, Pt/SA, Rh/SA y Ru/SA) no poseen propiedades texturales, significativamente diferentes. Las diferencias en la conversión de la GVL y selectividad a VP se atribuyeron al equilibrio de los sitios ácidos y metálicos en la superficie del catalizador, donde los residuos de cloro también pueden desempeñar un papel significativo.

El desempeño catalítico relativamente inferior de los catalizadores de Ir/SA y Ru/SA en comparación con el resto de los catalizadores de metales nobles, se puede explicar por una menor densidad total de sitios ácidos y a la presencia de partículas metálicas de mayor tamaño (2-14 nm) junto con sitios de acidez débil, específicamente, sitios ácidos de Lewis más débiles.

En cuanto al catalizador de Rh/SA con partículas metálicas de menor tamaño (1-10 nm) y sitios ácidos de Lewis más fuertes en comparación con el Ir/SA y Ru/SA, presentó un desempeño catalítico más favorable en la producción de VP a partir de GVL, PeOH e H₂.

Por otro lado, los catalizadores de Pd/SA y Pt/SA, prácticamente sin residuos de Cl detectables provenientes del precursor metálico, con mayor densidad superficial de sitios ácidos, mayor fuerza ácida y partículas metálicas de menor tamaño (0,5-6 nm) fueron los mejores catalizadores para la producción de VP a partir de GVL, PeOH e H₂.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que el catalizador de Pd/SA fue el que presentó el mejor desempeño en reacción con una conversión de GVL del 81,1% y una selectividad a VP de 86,4% al cabo de 8 h. Este comportamiento se puede atribuir al hecho de que el Pd/SA posee una densidad total de sitios ácidos tan elevada como la de Pt/SA y, además, una mayor proporción de sitios ácidos fuertes en comparación con el resto de los catalizadores. Adicionalmente, el catalizador de Pd/SA se caracterizó por poseer sitios ácidos de Lewis más fuertes en comparación con el resto de los catalizadores bifuncionales de metales nobles, posiblemente estos sitios son un factor importante en la conversión de GVL a valerato de pentilo. Estos resultados demuestran que los sitios ácidos de Lewis fuertes tienen una influencia significativa en la producción de VP a partir de la GVL. El catalizador de Pd/SA también se caracterizó por presentar los sitios ácidos de Brønsted más débiles en comparación con el resto de los catalizadores de metales nobles soportados.

De la evaluación de estos sistemas catalíticos conteniendo cargas metálicas relativamente bajas del 1% se puede concluir que, dado que las dos primeras reacciones químicas son catalizadas por sitios ácidos, el valor de la densidad total de sitios ácidos resulta ser clave en el desempeño catalítico, al igual que un balance adecuado de sitios Lewis y Brønsted. Adicionalmente, la presencia de partículas metálicas pequeñas, las cuales poseen una mayor capacidad de quimisorción de hidrógeno, resulta favorable para remover por hidrogenación el intermediario PP de la superficie catalítica. Es importante destacar, que en ningún caso se observó una significativa acumulación del intermediario PP en el medio de reacción, lo que indica que la velocidad de hidrogenación de PP sobre estos metales es relativamente rápida.

Con Pd/SA es posible obtener una productividad de VP por gramo de metal un orden de magnitud mayor que la informada sobre catalizadores de Ni, Cu y de Pd en otras condiciones y con mayores cargas metálicas, posicionando a este catalizador como un gran candidato para la obtención en gran escala de biocombustibles tipo diésel basados en VP a partir de GVL, PeOH e H₂ en procesos “one-pot” continuos.

VIII.2 PROSPECTIVA.

El estudio realizado en esta Tesis sobre la valoración de la GVL, molécula derivada de materias primas lignocelulósicas, para obtener el biocombustible VP sobre catalizadores bifuncionales que usan SA como soporte, ha logrado demostrar el potencial de catalizadores basados en Ni, Pd y Pt, pero a la vez ha abierto otras interrogantes y áreas posibles de ser exploradas en el futuro.

Para poder plasmar en la realidad el uso de estos sistemas catalíticos complejos con la finalidad de poder obtener el biocombustible VP en un proceso continuo, es necesario estudiar más detalladamente ciertos aspectos de los catalizadores bifuncionales. Con la finalidad de optimizar las reacciones que se llevan a cabo minimizando la cantidad de metal utilizado, en especial en el caso de los metales nobles de elevado costo como el Pd y Pt. En este sentido, estudios futuros deberían centrarse en la determinación de la menor carga de Pd y Pt con la cual la reacción de hidrogenación de PP a VP se pueda seguir llevando a cabo con elevada velocidad. Hay que tener presente que el valor de 1% de carga fue seleccionado con la finalidad de poder caracterizar apropiadamente las muestras y poder obtener resultados que permitan obtener conclusiones sobre el papel de estas nanopartículas metálicas. Sin embargo, cargas menores al 1% también podrían resultar eficientes para la hidrogenación del PP a VP, por lo que un estudio particular centrado en esto se justifica ampliamente.

Otro aspecto interesante de ser abordado con más detalle, en función de la importancia observada del valor de la densidad total de sitios ácidos, es la influencia de la relación Si/Al de la SA que se utilice como soporte. Es bien sabido que dicha relación afecta tanto la densidad total de sitios ácidos como la fuerza de los mismos, lo que posiblemente generaría cambios en la selectividad a los productos obtenidos por reacciones ácidas desde el HVP como es el caso del deseable intermediario PP y del indeseable 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP).

Por otro lado, dado que se ha podido observar que no sólo la GVL sino también el PeOH es capaz de interaccionar con los sitios ácidos de SA de manera relativamente fuerte, un estudio de la influencia de la relación PeOH/GVL manteniendo constante la relación GVL/catalizador resultaría de interés. El objetivo de este análisis sería poder reducir la cantidad de PeOH utilizado en este proceso. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el PeOH en este proceso actúa no sólo como reactivo, sino también como solvente, por lo que, un significativo descenso de la cantidad del mismo en principio no sería tan favorable para el transporte de las especies en el medio de reacción. Sí podría

ser esperable una reducción de las reacciones indeseables de deshidratación del PeOH a pentenos en caso de disminuir la relación PeOH/GVL, lo que podría abrir el campo de uso de catalizadores como las zeolitas, donde dicha reacción resultó ser muy promovida en exceso de PeOH.

Finalmente, otro aspecto interesante de ser investigado, especialmente, en el caso de los catalizadores bifuncionales basados en metales nobles que poseen un costo significativamente mayor que los no nobles, es el uso de métodos de preparación alternativos para depositar la fase activa metálica sobre la superficie de la SA. En relación a esto, en principio podría pensarse en la utilización de métodos de preparación que conduzcan a la formación de partículas metálicas de tamaño reducido, lo que ha mostrado ser beneficioso para el desempeño catalítico global.

Respecto a las técnicas que podrían utilizarse para comprender más el funcionamiento de estos sistemas catalíticos bifuncionales relativamente complejos, es significativo destacar que sería deseable contar con información espectroscópica de los fenómenos que tienen lugar a nivel superficial como es la adsorción de GVL y PeOH, necesarias para que la primera etapa ácida del esquema de reacción tenga lugar. Para ello, estudios de adsorción de estas moléculas con la observación por FT-IR de las especies superficiales podría aportar información valiosa desde el punto de vista básico para la optimización del balance metal/ácido en la superficie de los catalizadores bifuncionales.

Finalmente, es importante mencionar que esta Tesis está basada íntegramente en una metodología experimental, que consistió en la determinación de propiedades fisicoquímicas por medio de técnicas de caracterización y de su posterior relación con el comportamiento catalítico en reacción de las muestras estudiadas. Aunque este enfoque únicamente experimental refleja la realidad del sistema que se estudia, el mismo podría ser enriquecido con una componente de cálculo teórico proporcionada por un modelado computacional, basado en el uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT), con el fin de proponer una explicación a escala atómica de los procesos que ocurren en la superficie del catalizador. Esto haría posible explicar ciertos fenómenos en función de imposibilidades energéticas, los cuales son observados en los experimentos, pero a los cuales las técnicas de caracterización no pueden dar explicación.

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

ARTÍCULOS:

- ✦ Karla G. Martínez Figueredo, Darío J. Segobia, Nicolás M. Bertero. *Pentyl valerate biofuel from γ -valerolactone in one-pot process: Insights on the key role of acid sites of the catalytic support*. Energy Conversion and Management: X. 13, 1-12 (2022).
- ✦ Karla G. Martínez Figueredo, Emanuel M. Virgilio, Darío J. Segobia, Nicolás M. Bertero. *Valeric Biofuel Production from γ -Valerolactone over Bifunctional Catalysts with Moderate Noble-Metal Loading*. ChemPlusChem (2021).
- ✦ Karla G. Martínez Figueredo, Darío J. Segobia, Nicolás M. Bertero. *Influence of the preparation method on the performance of Ni-based bifunctional catalysts in the one-pot conversion of γ -valerolactone to valeric biofuel*. Catalysis Communications 144, 1-6 (2020).

TRABAJOS EN EVENTOS CIENTÍFICOS-TECNOLÓGICOS:

- ✦ Martínez Figueredo, Karla G., Segobia, Darío J., Bertero, Nicolás M. “*Efecto de las variables operativas en la conversión de γ -valerolactona en biocombustibles valéricos sobre Pd/SiO₂-Al₂O₃*”. XXII Congreso Argentino de Catálisis. 16-18 Marzo 2022, La Plata, Argentina. (Modalidad: Póster).
- ✦ Karla Martínez Figueredo, Emanuel Virgilio, Darío Segobia, Nicolás Bertero. “*Producción de biocombustibles valéricos compatibles con diesel usando catalizadores soportados*”. Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería CADI / CLADI / CAEDI. 5-7 Octubre 2021, Buenos Aires, Argentina. (Modalidad: Oral).
- ✦ Karla G. Martínez Figueredo, Emanuel M. Virgilio, Darío J. Segobia, Nicolás M. Bertero. “*Valeric biofuel production from gamma-valerolactone over noble metal-based bifunctional catalysts*”. XXVII Congreso Iberoamericano de Catálisis. 26-28 Octubre 2020, México. (Modalidad: Póster).
- ✦ Martínez Karla. “*Conversión catalítica de γ -valerolactona sobre sólidos ácidos*”. Encuentro de Jóvenes Investigadores de la Universidad Nacional del Litoral. 9 y 10 Octubre 2019, Santa Fe, Argentina. (Modalidad: Oral).
- ✦ Karla Martínez Figueredo, Andrés Trasarti, Darío Segobia, Nicolás Bertero. *Obtención de biocombustibles valéricos a partir de derivados de ácido levulínico mediante catálisis bifuncional*. XXI Congreso Argentino de Catálisis y el X Congreso de Catálisis del Mercosur. 18-20 Septiembre 2019, Santa Fe, Argentina. (Modalidad: Oral).