



**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 INGENIERÍA QUÍMICA**

En el campo de: Catálisis Heterogénea

Título:

**“PRODUCCIÓN DE 1,3-BUTADIENO A PARTIR DE  
POLIALCOHOLES DE C4 PROVENIENTES DE BIOMASA”**

Institución donde se realizó:

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE - UNL - CONICET)

**Autora: ING. ANDREA CECILIA RODRÍGUEZ**

Directora: Dra. Cristina Liliana Padró

Co-Directora: Dra. María Eugenia Sad

Miembros del jurado evaluador:

Titulares

Dra. Mónica Laura Casella

Dra. Sandra Graciela Casuscelli

Dr. Eduardo Ernesto Miró

Suplentes

Dr. Luis René Pizzio

Dr. Juan Manuel Zamaro

Año de presentación: 2022

## **Agradecimientos**

En primer lugar, quiero agradecer a mis directoras, Dra. Cristina Padró y Dra. María Eugenia Sad, que me acompañaron en este período de formación. Por sus importantes aportes y participación en el desarrollo de esta Tesis, por haberme guiado y ayudado a finalizar esta etapa tan importante para mí.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad Nacional del Litoral por financiar este doctorado.

A los miembros del jurado quiero agradecer por leer, corregir y evaluar este trabajo de Tesis.

Un agradecimiento especial a mi amigo y colega el Dr. Eduardo González por sus aportes, consejos y observaciones. Por sus charlas de carácter científico muy enriquecedoras.

En estos cinco años tuve la suerte de conocer personas maravillosas con las cuales pude compartir muy buenos momentos y quiero agradecerles todo lo que me brindaron. A mis amigos del doctorado, Natalia y Eduardo, por el apoyo no sólo profesional sino emocional. A mis compañeros de oficina, de estudio y de laboratorio Emanuel, Katherine, Karla y Alejandro siempre dispuestos a ayudar, acompañar y compartir risas, charlas y postres. A todos mis colegas y compañeros del GICIC: Dario, Juan, Pablo, Camilo, Andrés, Nicolás, Verónica, Alberto, Silvina, Carlos e Isabel que de una u otra manera siempre estuvieron presentes colaborando.

A Florence Epron y Ludovic Pinard miembros de "Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers" (IC2MP) de la Universidad de Poitiers, Francia, por recibirme en su grupo y por sus valiosos aportes.

A mi compañero de camino, Juan Martín. Gracias por tu apoyo incondicional y por ser un hombre maravilloso. Te amo con el alma.

Haber llegado hasta aquí no hubiera sido posible sin el apoyo de mi familia. A quienes fueron mi luz y guía en este largo camino. A las personas que me enseñaron que la perseverancia y el esfuerzo son los caminos para lograr los objetivos. Con todo mi corazón: ¡*Gracias Mamá y Papá!*

*¡A todos, por cruzarse en mi camino, muchas gracias!*

***Andrea C. Rodríguez***

## ÍNDICE DE CONTENIDO

### Capítulo I: Introducción

I.1. Introducción .....	I-2
I.2. Principales características del 1,3-butadieno .....	I-4
I.2.1. Propiedades del 1,3-butadieno .....	I-4
I.2.2. Usos del 1,3-butadieno .....	I-5
I.2.3. Procesos industriales para la obtención de butadieno .....	I-7
I.2.4. Mercado del butadieno .....	I-12
I.3. Obtención de butanodiolos .....	I-14
I.4. Principales características del reactivo: 1,3-butanodiol .....	I-16
I.4.1. Propiedades, obtención y usos del 1,3BDOL .....	I-16
I.5. Propuesta de tesis .....	I-17
I.6. Referencias .....	I-19

### Capítulo II: Estado del arte

II.1. Nuevos procesos propuestos para obtención de 1,3-butadieno (BD) .....	II-2
II.1.1. Obtención de BD a partir de Biomasa .....	II-3
II.1.1.1. Obtención de BD a partir de bioetanol .....	II-4
II.1.1.2. Obtención de BD a partir de aldosas .....	II-7
II.1.1.3. Obtención de BD a partir de alcoholes de C4 derivados de la biomasa .....	II-8
II.1.1.3.1 Obtención de BD a partir de butanodiolos .....	II-12
II.2. Obtención de BD por deshidratación de 1,3-butanodiol .....	II-13
II.3. Objetivos de la tesis .....	II-25
II.4. Referencias .....	II-27

## Capítulo III: Materiales y métodos

III.1. Reactivos y catalizadores comerciales empleados en reacción.....	III-3
III.1.1. Reactivos empleados en reacción .....	III-3
III.1.2. Catalizadores comerciales.....	III-3
III.2. Preparación de catalizadores .....	III-3
III.2.1. Preparación de zeolita ZnZSM5.....	III-3
III.2.2. Preparación de HMCM22.....	III-4
III.2.3. Preparación de TPA/SiO <sub>2</sub> .....	III-4
III.3. Estructura de los catalizadores .....	III-5
III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM5, NaZSM5 y ZnZSM5.....	III-5
III.3.2. Estructura de la zeolita NaY.....	III-6
III.3.3 Estructura de la zeolita HBEA .....	III-6
III.3.4. Estructura de MCM22.....	III-7
III.3.5. Estructura de sílice/alúmina (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	III-8
III.3.6. Estructura de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	III-9
III.3.7. Estructura de TPA/SiO <sub>2</sub> .....	III-9
III.4. Caracterización de catalizadores frescos, usados y lavados.....	III-12
III.4.1. Difracción de rayos X .....	III-12
III.4.2. Fisisorción de nitrógeno, determinación de superficie específica.....	III-14
III.4.2.1 Método BET.....	III-15
III.4.2.2. Método t-plot.....	III-16
III.4.3. Análisis químico .....	III-17
III.4.3.1. Espectroscopía de absorción atómica.....	III-17
III.4.3.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	III-18
III.4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear (NMR) .....	III-18
III.4.4. Espectroscopia infrarroja.....	III-20
III.4.5. Oxidación a temperatura programada .....	III-24
III.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	III-25

III.5. Caracterización del coque .....	III-26
III.5.1. Extracción de coque superficial externo.....	III-27
III.5.2. Extracción de coque total soluble.....	III-28
III.5.3. Identificación de coque soluble por GC-MS.....	III-29
III.5.4. Análisis de coque soluble por desorción/ionización láser asistida por una matriz con detección de masas por tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS).....	III-29
III.5.4.1. Principio de la espectrometría de masa a tiempo de vuelo (TOF) .....	III-29
III.5.4.2. Análisis de coque soluble por MALDI-TOF MS .....	III-30
III.5.5. Caracterización del coque insoluble .....	III-32
III.6. Referencias .....	III-33

#### **Capítulo IV: Resultados de caracterización de catalizadores frescos**

IV.1 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	IV-2
IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores .....	IV-2
IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores.....	IV-6
IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas.....	IV-8
VI.2.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina.....	IV-8
IV.3. Resumen del Capítulo IV .....	IV-14
IV.4. Referencias .....	IV-16

#### **Capítulo V: Puesta en marcha de la reacción**

V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción .....	V-2
V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos .....	V-4
V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas.....	V-5
V.2.2. Determinación de los factores de respuesta.....	V-7
V.3. Puesta en marcha de la reacción.....	V-9
V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades, rendimiento y productividad.....	V-9

V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador .....	V-10
V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales .....	V-11
V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados catalíticos .....	V-13
V.4. Referencias.....	V-15

## **Capítulo VI: Resultados de actividad catalítica**

VI.1. Propuesta de esquema de reacción .....	VI-2
VI.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos.....	VI-3
VI.2.1. Comparación del comportamiento catalítico a igual tiempo de contacto .....	VI-5
VI.2.2. Comparación de selectividades a igual conversión.....	VI-7
VI.3. Identificación de caminos de reacción.....	VI-8
VI.4. Ensayos catalíticos a diferentes temperaturas.....	VI-13
VI.5. Desactivación y formación de coque.....	VI-16
VI.6. Conclusiones.....	VI-20
VI.7. Referencias .....	VI-22

## **Capítulo VII: Estudio de las etapas involucradas en la reacción**

VII.1. Introducción.....	VII-2
VII.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos .....	VII-3
VII.3. Desactivación y formación de coque .....	VII-9
VII.4. Conclusiones .....	VII-13
VII.5. Referencias .....	VII-14

## **Capítulo VIII: Estudio de la desactivación de los catalizadores**

VIII.1. Introducción .....	VIII-2
VIII.2. Estudio de la desactivación de los catalizadores.....	VIII-3
VIII.2.1. Disminución de la actividad de los catalizadores seleccionados .....	VIII-5

VIII.3. Caracterización de catalizadores y del coque generado.....	VIII-6
VIII.3.1. Caracterización de catalizadores usados y luego de la extracción con CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (lavados).....	VIII-6
VIII.3.2. Estudio de la naturaleza del coque .....	VIII-13
VIII.3.2.1. Estudio del coque mediante TGA.....	VIII-13
VIII.3.2.2. Estudio de la naturaleza del coque por espectroscopía IR.....	VIII-15
VIII.3.2.3. Caracterización del coque soluble superficial por espectroscopia MALDI-TOF .....	VIII-17
VIII.3.2.4. Análisis del coque soluble total .....	VIII-18
VIII.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la desactivación.....	VIII-21
VIII.5. Conclusiones.....	VIII-29
VIII.6. Bibliografía.....	VIII-32

## **Capítulo IX: Experiencias adicionales con catalizadores basados en TPA**

IX.1. Introducción.....	IX-2
IX.1.1. Uso de heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes .....	IX-2
IX.2. Empleo de catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico para la obtención de BD.....	IX-3
IX.2.1. Preparación de catalizadores.....	IX-3
IX.2.1.1. Preparación de 10, 20 y 40 % TPA/SiO <sub>2</sub> .....	IX-3
IX.2.1.2. Preparación de Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (CsTPA) .....	IX-4
IX.2.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores .....	IX-5
IX.2.2.1. Caracterización textural y química de los catalizadores .....	IX-5
IX.2.2.2. Caracterización estructural de los catalizadores.....	IX-9
IX.2.3. Caracterización de las propiedades ácidas .....	IX-11
IX.2.3.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina.....	IX-11
IX.2.4. Resultados catalíticos.....	IX-13

IX.3. Experiencia adicional con CsTPA.....	IX-17
IX.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la desactivación.....	IX-19
IX.5. Conclusiones.....	IX-22
IX.6. Referencias .....	IX-24

## **Capítulo X: Conclusiones y tareas futuras**

X.1. Conclusiones.....	X-2
X.2. Tareas futuras.....	X-7



## Resumen

El 1,3-butadieno es un producto químico de gran importancia, ya que es empleado en la producción de una gran variedad de cauchos sintéticos, ampliamente utilizados en la síntesis de neumáticos, selladores, artículos de goma, adhesivos, entre otros. Se obtiene principalmente como subproducto de la producción de etileno y propileno a partir de petróleo. El suministro mundial de 1,3-butadieno enfrenta desde los últimos años una reducción en su producción, debido a la inestabilidad del precio de los productos petroquímicos y la variación de las materias primas químicas empleadas en la alimentación del craqueo para la obtención de etileno. En la presente Tesis se propone explorar una ruta alternativa para la obtención selectiva de 1,3-butadieno partiendo de materias primas renovables.

Se estudió la reacción de deshidratación de 1,3-butanodiol en fase gas a presión atmosférica empleando catalizadores sólidos ácidos: i) zeolitas: HZSM5, NaZSM5, ZnZSM5, NaY, HBEA, HMCM22 y ii) materiales no zeolíticos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$  (TPA: ácido tungstofosfórico) con propiedades ácidas y fisicoquímicas diferenciadas, que permitieran proponer un mecanismo de reacción y establecer la relación entre las propiedades ácidas y estructurales de los mismos con la distribución de productos. Los sólidos fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, características estructurales y naturaleza y acidez de los sitios ácidos empleando diferentes técnicas: fisisorción de  $\text{N}_2$  a  $-196,2\text{ }^\circ\text{C}$ , difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de fluorescencia de rayos X,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR y espectroscopía infrarroja (FTIR) empleando piridina como molécula sonda. Los principales productos observados fueron: 1,3-butadieno, alcoholes insaturados provenientes de la deshidratación parcial de 1,3-butanodiol (principalmente 3-buten-1-ol), propeno, formaldehído, metil vinil cetona, metil etil cetona, butanol, butanal y productos de condensación. Se evaluó también la influencia de las condiciones operativas como temperatura y tiempo de contacto sobre la obtención de 1,3-butadieno. La producción de este último mostró una dependencia con las propiedades ácidas y estructurales de los catalizadores, aquellos con sitios ácidos de naturaleza Brønsted resultaron más selectivos al producto de interés, mientras que la presencia exclusiva de sitios ácidos de Lewis dieron lugar a la formación de propeno como producto mayoritario. Así, empleando TPA/ $\text{SiO}_2$  se obtuvo, en las condiciones de este trabajo, un máximo rendimiento hacia 1,3-butadieno de 75% para una conversión total de 1,3-butanodiol.

Se realizaron ensayos catalíticos partiendo de los alcoholes insaturados producto de la primera deshidratación de 1,3-butanodiol: 3-buten-1-ol, 2-buten-1-ol y 3-buten-2-ol con la finalidad de estudiar las posibles vías de formación de los diversos productos observados. 2-Buten-1-ol y 3-buten-2-ol fueron los más activos sobre todos los catalizadores empleados, dando lugar a 1,3-butadieno como producto mayoritario. Los productos principales de la deshidratación de 3-buten-1-ol fueron 1,3-butadieno y propeno, este último se formó en mayor proporción sobre

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las experiencias permitieron verificar que la deshidratación parcial de 1,3-butanodiol conduce principalmente a 3-buten-1-ol y la generación de propeno se puede deber a la descomposición de este alcohol insaturado.

Por otra parte, se evaluó la pérdida de actividad de los catalizadores y los motivos de dicha desactivación. Se llevó a cabo un estudio detallado de los catalizadores usados luego de reacción y de los depósitos de residuos carbonosos presentes en los mismos. La desactivación fue más rápida sobre los sólidos con elevada concentración de sitios ácidos de Brønsted fuertes, mientras que la pérdida de actividad fue menos marcada en aquellos catalizadores con presencia mayoritaria de sitios ácidos de Lewis. Adicionalmente, se ensayaron reacciones empleando el reactivo diluído en agua para estudiar su efecto sobre la pérdida de actividad y selectividad hacia los distintos productos. Esto condujo a un aumento en la selectividad hacia 1,3-butadieno, excepto sobre el catalizador con presencia exclusiva de sitios Lewis ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), y una disminución de la desactivación sobre todos los sólidos ensayados.

Finalmente, debido a que  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  fue el sólido que permitió obtener el mayor rendimiento a 1,3-butadieno, se sintetizaron catalizadores basados en ácido tungstofosfórico soportados sobre sílice ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) con diferentes contenidos de TPA. Debido a su elevada superficie específica y superacidez también se sintetizó su sal de Cs ( $\text{CsTPA}$ ). Estos sólidos se ensayaron en reacción con el objetivo de promover la ruta de deshidratación de 1,3-butanodiol minimizando las demás rutas conducentes a productos indeseables. El rendimiento a 1,3-butadieno aumentó con el contenido de TPA. De la comparación de  $\text{CsTPA}$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  para una misma cantidad de sitios ácidos de Brønsted,  $\text{CsTPA}$  dió lugar a una mayor selectividad a 1,3-butadieno y una menor desactivación.

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

---

**CONTENIDO**

I.1. Introducción ..... I-2

I.2. Principales características del 1,3-butadieno ..... I-4

    I.2.1. Propiedades del 1,3-butadieno ..... I-4

    I.2.2. Usos del 1,3-butadieno ..... I-5

    I.2.3. Procesos industriales para la obtención de 1,3-butadieno ..... I-7

    I.2.4. Mercado del 1,3-butadieno ..... I-12

I.3. Obtención de butanodiolos ..... I-14

I.4. Principales características del reactivo: 1,3-butanodiol ..... I-16

    I.4.1. Propiedades, obtención y usos del 1,3BDOL ..... I-16

I.5. Propuesta de tesis ..... I-17

I.6. Referencias ..... I-19

## I.1. Introducción

El 1,3-butadieno (BD) es un derivado clave de la industria petroquímica, precursor de muchos productos industriales y de consumo. Su mayor aplicación en la actualidad se asocia a la producción de cauchos sintéticos, ampliamente empleados en la síntesis de neumáticos, selladores, artículos de goma, adhesivos, entre otros [1]. La polimerización del BD dá lugar al cis-1,4-polibutadieno, y la copolimerización de BD con estireno o acrilonitrilo, permite producir caucho de estireno-butadieno (SBR) o caucho de nitrilo butadieno (NBR) respectivamente. La polimerización conjunta produce ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), un termoplástico duro moldeado en formas rígidas [2].

A nivel mundial la producción de BD es de aproximadamente 13,5 millones de toneladas al año y más del 95% resulta como subproducto del craqueo de petróleo para la obtención de etileno [3][4].

La cantidad de hidrocarburos C4 crudos (y, en consecuencia, la cantidad de butadieno) que proviene del craqueo en fase vapor depende de la materia prima utilizada para la obtención de etileno. La **Tabla I-1** muestra que las materias primas de craqueo más pesadas producen más crudos de C4 y, por lo tanto, más butadieno que los más ligeros.

**Tabla I-1.** Distribución de productos del craqueo con vapor empleando distintas materias primas [5].

Alimentación	Rendimiento a productos, % en peso					
	Etileno	Propileno	Butadieno	Butenos	BTX <sup>a</sup>	Combustible
Etano	77,5	2,8	1,9	0,8		17
Propano	42	16,8	3	1,3	3	33,9
Nafta liviana	33,7	15,6	4,5	4,2	9,1	32,9
VGO	20,4	14,1	5,4	6,3	8,5	45,3

<sup>a</sup>BTX: benceno, tolueno y xileno.

Es allí donde radica el problema, ya que la alimentación del craqueo para la obtención de etileno de todo el mundo está tendiendo hacia las materias primas más ligeras. Y algunos productores están usando tecnologías completamente nuevas para la obtención del mismo.

La "revolución" del gas de esquisto (o "shale gas") hace que el etano sea más económico y por lo tanto la materia prima preferida utilizada en Norteamérica. Por esta razón, en los últimos 7 a 8 años, cada vez se produce menos butadieno en América del Norte y se espera que esta tendencia continúe e incluso empeore [6].

La tendencia también está cambiando en Europa, donde históricamente el etileno se obtuvo del craqueo de nafta. Actualmente se está optando por la obtención de etileno y propileno por medio del proceso llamado desintegración térmica, usando como carga el propano y butano

(gas licuado de petróleo o GLP) contenidos en el gas natural. Este cambio reduce la cantidad de butadieno producida en Europa.

China, el mayor productor mundial de butadieno a través del craqueo de nafta, también está experimentando un cambio. Ha comercializado un nuevo proceso para hacer etileno a partir de carbón. La primera planta del mundo de carbón a olefinas (CTO) se inició en 2010 [6]. Desde entonces, se han producido en China casi 2 millones de toneladas de etileno impulsada por CTO. En esta tecnología, el carbón primero se convierte en metanol, que luego es transformado sobre un catalizador (zeolita) para dar olefinas, principalmente etileno y propileno. Es importante destacar que no hay butadieno presente en los C4 crudos que se producen en las plantas CTO.

Por lo tanto, las tendencias en las tres principales regiones petroquímicas del mundo están reduciendo la producción de butadieno.

Además de este fenómeno debemos tener en cuenta que el petróleo, naftas o gas oil que se craquea para la obtención de etileno y consecuentemente permite obtener butadieno como subproducto, es una fuente no renovable, por lo tanto, es susceptible de agotamiento, y presenta normalmente una limitada localización geográfica.

Esta situación revaloriza la búsqueda de rutas alternativas de obtención de BD, y en acuerdo con el nuevo paradigma ambiental, hace prioritario enfatizar el aprovechamiento de materias primas renovables.

En América Latina toda la producción de butadieno está limitada a un único país: Brasil. El productor es Braskem que lo recupera de sus crackers térmicos localizados en Camacari, Triunfo y São Paulo. Todas las unidades son alimentadas principalmente con nafta virgen. En el resto de la región (Argentina, Venezuela, México, etc.) los crackers utilizan mayoritariamente etano, lo que explica la ausencia de producción de butadieno [2].

En nuestro país existen numerosas plantas que emplean como materia prima polímeros que se sintetizan a partir de BD, como caucho, polibutadieno, látex estireno butadieno y resinas ABS entre otros. Sin embargo, como se mencionó anteriormente en Argentina no se produce butadieno; las importaciones anuales de este compuesto alcanzan las 16500 ton/año, principalmente provenientes de Brasil [7] y el 95% se destina a la producción de cauchos (SBR, caucho nitrilo) mientras que la mayor parte del resto va a la fabricación de látex. La producción local de este insumo abarataría el costo y la logística relacionada con su consumo. Sólo por citar algunos ejemplos se puede destacar la potencial demanda por parte de grandes empresas nacionales como Fate (ubicada en la localidad de San Fernando, provincia de Buenos Aires), con un volumen de inversiones de alrededor de US\$ 230 millones y una producción anual de 800.000 unidades que abastecen aproximadamente el 80% del mercado local. Otra empresa del rubro radicada en Argentina es Pirelli que ha ampliado su capacidad de producción y por consiguiente su demanda de BD en los últimos años. Otros rubros industriales que completan la demanda de

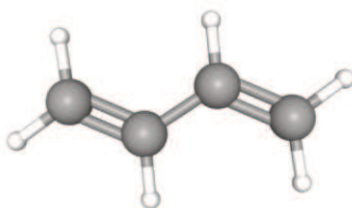
BD son autopartes, resinas ABS, látex, adhesivos, selladores, recubrimientos de papel, aditivos para plásticos, guantes y calzado.

A partir de lo anteriormente mencionado, surge la importancia de estudiar la obtención de 1,3-butadieno (BD) a partir de materias primas de origen renovable disponibles o que puedan ser obtenidas en el país, particularmente proveniente de residuos agrícolas. Se plantea así el cambio de matriz de producción de este intermediario clave de la industria química, que actualmente se importa en su totalidad y que es generado por la industria petroquímica a partir de fuentes no renovables.

## I.2. Principales características del 1,3-butadieno

### I.2.1. Propiedades del 1,3-butadieno

El butadieno es un producto importante de la industria petroquímica. El mismo también puede hacer referencia a su isómero, 1,2-butadieno, pero éste es difícil de obtener y su importancia casi nula en comparación con el 1,3-butadieno.



**Figura I-1.** Fórmula molecular de 1,3-butadieno

El 1,3-butadieno es un gas sintético, incoloro, no corrosivo e inflamable con olor a hidrocarburo a temperatura y presión ambientales. Es prácticamente insoluble en agua y soluble en etanol, éter, acetona y benceno y se polimeriza fácilmente (en particular si el oxígeno está presente). Se utiliza principalmente como monómero para fabricar muchos tipos diferentes de polímeros y copolímeros y como intermedio químico en la producción de productos químicos industriales. En presencia de aire, se oxida para formar peróxidos explosivos. Los datos relacionados con sus propiedades químicas y físicas se presentan en la **Tabla I-2**.

**Tabla I-2.** Propiedades físicas y químicas del 1,3- butadieno.

Propiedad	Valor	Unidad
Estado físico	Gas líquido bajo presión	
Color	Incoloro	
Olor	Aromático (hidrocarburo)	
Fórmula molecular	$C_4H_6$	
Peso Molecular	54,09	g/mol
Punto de ebullición normal ( a 1 atm)	-4,4	°C
Punto de fusión	-108,9	°C
Temperatura crítica	152	°C
Presión crítica	42,2	atm
Volumen crítico	0,004	m <sup>3</sup> /Kg
Factor crítico de compresibilidad	0,267	
Densidad (líquido) a 21 °C	620,5	Kg/m <sup>3</sup>
Densidad relativa de vapor	1.88	Kg/ m <sup>3</sup>
Presión de vapor a 21 °C	2,46	atm
Solubilidad en agua a 21 °C	735	mg/L
Viscosidad ( líquido) a 21 °C	0,147	cP
Temperatura de autoignición	428,8	°C
Coefficiente de reparto octanol/agua como log Pow	1,99	

### I.2.2. Usos del 1,3-butadieno

La estructura química sencilla del 1,3-butadieno combinada con su bajo peso molecular y alta reactividad química hace que sea un elemento muy útil en la síntesis de otros materiales.

Se usa principalmente como monómero en la fabricación de cauchos o elastómeros sintéticos, como se aprecia en la **Figura I-2** suponiendo aproximadamente el 65% del uso de butadieno. Entre los polímeros destacados de esta aplicación se encuentran: estireno-butadieno (SBR), caucho de polibutadieno (PBR), policloropreno (neopreno) y caucho de nitrilo (NBR).



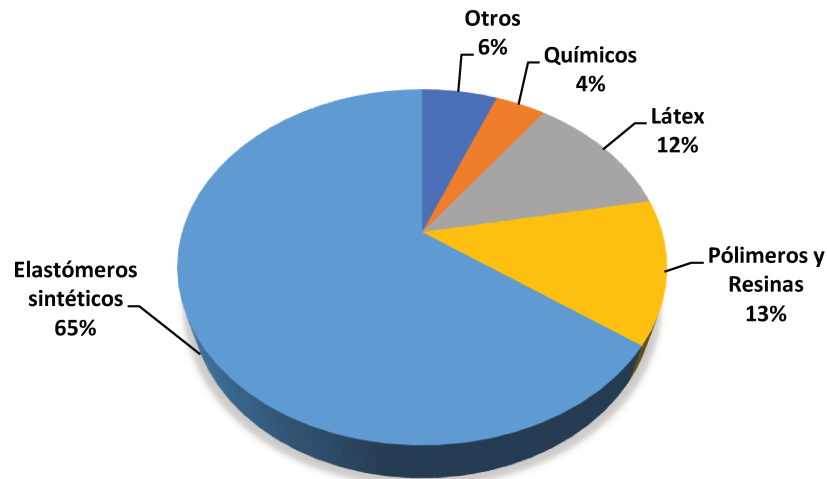


Figura I-2. Gráfica de uso mundial de 1,3-butadieno.

A continuación, se describen los principales productos obtenidos a partir de butadieno [8].

- Caucho estireno-butadieno (SBR): se obtiene por la polimerización de estireno y butadieno, constituyendo la mayor aplicación de BD. El uso principal de SBR está en neumáticos y en menor cantidad en adhesivos y selladores, revestimientos de alambre y cable y muchos otros artículos de caucho como suelas de zapatos.
- Polibutadieno (PB): producido por la polimerización de butadieno, es el segundo monómero más usado. Además de emplearse como materia prima para neumáticos, el PB se utiliza como producto intermediario en la producción de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y modificadores de impacto.
- Látex estireno-butadieno (SBL): se trata de una dispersión acuosa estable que contiene partículas de polímero de aproximadamente 0,05 a 5 micrómetros de diámetro. Entre sus aplicaciones consta la goma espuma (cojines, esponjas), adhesivos (pavimentos, azulejos), selladores y revestimientos de papel.
- Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS): resinas ABS son mezclas de dos fases. Se pueden producir por polimerización donde los homopolímeros de polibutadieno se injertan en un copolímero de estireno-acrilonitrilo. Estas resinas poseen una amplia gama de aplicaciones que incluyen piezas de automóviles, teléfonos, máquinas de oficina, tales como ordenadores y electrodomésticos.
- Caucho de nitrilo (NBR): este caucho es producido en menor cantidad que los anteriores y se obtiene a partir de la copolimerización de acrilonitrilo y butadieno. Este material se utiliza en productos como mangueras, tuberías de combustible, adhesivos, guantes y calzado.
- Copolímero de bloques de estireno-butadieno (SBS y SEBS): Los bloques de estireno, butadieno y estireno se polimerizan para formar copolímeros de bloques de estireno-

butadieno-estireno (SBS). De manera similar, los bloques de estireno, etileno / butileno y estireno forman copolímeros de bloques SEBS. Los usos de estos materiales termoplásticos incluyen aditivos para aceites lubricantes, adhesivos, aplicaciones automotrices, dispositivos médicos, calzado, juguetes, vajillas desechables y modificaciones de polímeros, como los modificadores de impacto.

- Metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MMBS): su producción es más escasa, ya que se usa como modificador de impacto en piezas de automóviles, botellas y envases de alimentos.

Además de los polímeros mencionados anteriormente, el butadieno es intermediario en la síntesis de otros varios productos químicos:

- Adiponitrilo → Hexametildiamina → Nylon: La producción del intermediario químico adiponitrilo es el mayor uso del 1,3-butadieno en este tipo de aplicación. Esto representa aproximadamente el 13% del uso total de butadieno. Un método empleado para producir adiponitrilo implica la hidrocianación directa de butadieno seguida de la hidrocianación de los compuestos de pentonitrilo producidos. A continuación, este material se hidrogena para formar hexametildiamina, que se polimeriza en la fabricación de resinas y fibras de nylon.
- Cloropreno: El cloropreno se forma clorando el butadieno que luego se polimeriza para producir neopreno. El caucho de neopreno es un material multipropósito que representa aproximadamente el 3% del uso de butadieno. Se utiliza en aplicaciones que incluyen guantes, revestimientos, adhesivos, aglutinantes, selladores, neumáticos, correas, mangueras y calzado.
- Otros usos para intermediarios químicos: El butadieno también se usa en la producción de 1,4-hexadieno, sulfolano y 1,5,9-ciclododecatrieno. El 1,4-hexadieno se usa principalmente como monómero para el terpolímero de etileno-propileno (EPDM); el sulfolano es un solvente de extracción y el 1,5,9-ciclododecatrieno se utiliza en la producción de fibras y resinas de nylon.

En resumen, el 1,3-butadieno se ha convertido en una sustancia química industrial extremadamente versátil y significativa.

### 1.2.3. Procesos industriales para la obtención de 1,3-butadieno

En 1863 el químico francés E. Caventou aisló un hidrocarburo desconocido en la pirólisis de alcohol amílico [9] que posteriormente fue identificado como butadieno en 1886, cuando Henry Edward Armstrong lo identificó entre los productos de la pirólisis de petróleo [10]. En 1910, el químico ruso Sergei Lebedev polimerizó el butadieno obteniendo un material con propiedades similares al caucho. Si bien este polímero no fue lo suficientemente adecuado para reemplazar el caucho natural en muchas aplicaciones, sobre todo en los neumáticos del

automóvil, representó el comienzo del interés en este compuesto.

La industria de butadieno se originó en los años previos a la Segunda Guerra Mundial (1920-1930), dado que muchas de las naciones beligerantes se dieron cuenta que, en caso de guerra, podrían ser separados de las plantaciones de caucho controladas por el Gobierno Británico, y trataron de eliminar su dependencia del caucho natural. A partir de allí, la industria de butadieno se centró en las necesidades de la Segunda Guerra Mundial y se propuso el caucho sintético como una alternativa para la fabricación de neumáticos para automóviles.

El primer caucho sintético producido industrialmente se sintetizó en Rusia produciendo BD mediante un proceso de una etapa a partir de etanol, a menudo denominado proceso de Lebedev. El BD también se produjo en Polonia a partir de etanol; mientras que Alemania por su parte lo produjo empleando dos rutas a partir del acetileno derivado del carbón. La ruta principal fue la condensación de acetaldehído vía 1,3-butanodiol y la segunda ruta se realizó a través de 1,4-butanodiol [11]. El primer proceso involucró la hidratación del acetileno a acetaldehído, que posteriormente se convirtió en el producto aldólico, se hidrogenó a 1,3-butanodiol y se deshidrató a butadieno, mientras que el segundo proceso (Reppe) utilizó formaldehído y acetileno para producir 1,4-butanodiol que se hidrogenó a 1,4-butanodiol y se deshidrató parcialmente vía tetrahidrofurano a BD. Estas rutas ya no son utilizadas debido a que son antieconómicas. En los EE.UU., las rutas de BD empleadas procedían de fuentes de petróleo y etanol mediante un proceso de dos pasos con una mezcla de etanol y acetaldehído [12].

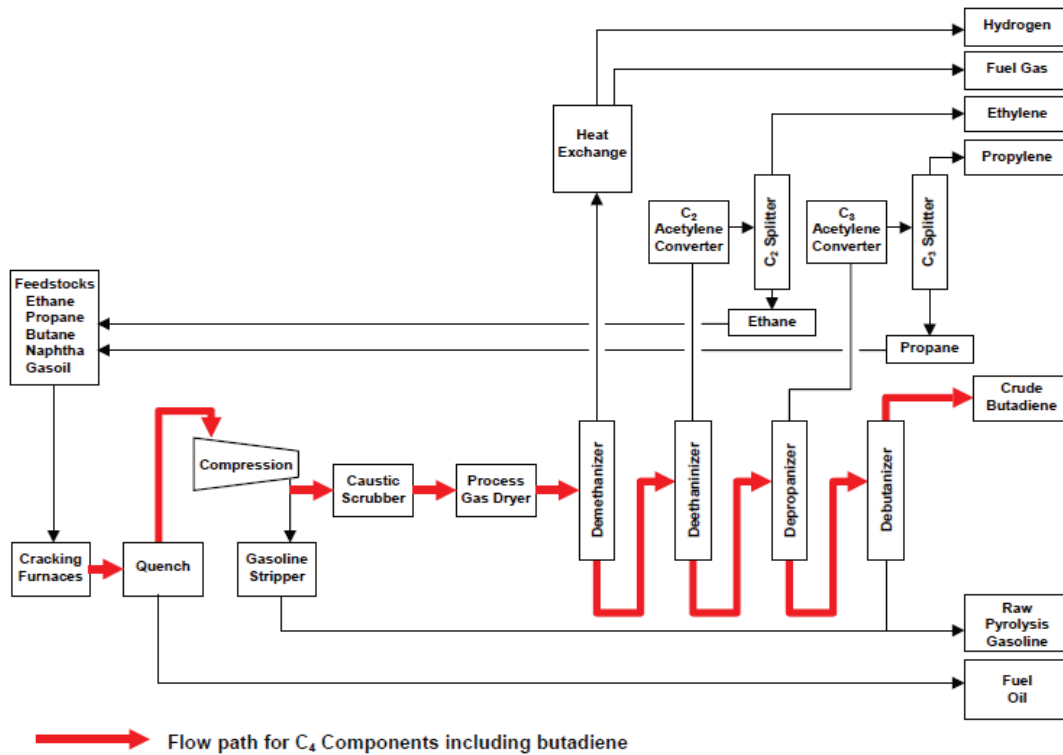
En los EE.UU. y la mayor parte de Europa, las vías partiendo de etanol y acetileno se han abandonado después de la guerra mundial debido a la producción emergente de BD a partir de fuentes petroleras. La ruta del etanol sobrevivió hasta ahora sólo en China e India. En los EE.UU., si bien el BD se obtiene mayormente por craqueo en fase vapor de hidrocarburos parafínicos, aún se sigue produciendo en menor medida por deshidrogenación de n-butano y n-butenos. La extracción directa a partir de corrientes de C4 provenientes del craqueo de nafta para la producción de etileno se practica sustancialmente en Europa desde principios de los años setenta. Sin embargo, la separación de BD de las corrientes de C4 requiere una destilación extractiva costosa con una selectividad de sólo 4-5% debido a la formación del azeótropo con butano.

La producción de butadieno desde su descubrimiento, a través de la pirólisis de materiales orgánicos, ha sido desarrollada a la vez que la industria petroquímica. A continuación se describen los tres procesos más utilizados de producción a partir de petróleo [5].

**1. Craqueo con vapor de hidrocarburos parafínicos (Proceso de co-producto de etileno)**

En este proceso el BD se obtiene como subproducto de la producción de etileno y propileno. Es el camino más utilizado para la producción de butadieno en países como Estados Unidos, Oeste de Europa y Japón, representando aproximadamente el 95% del suministro mundial de butadieno. En este caso no existe una materia prima principal, sino que tanto etano, propano, butano, nafta y gasoil se alimentan a un horno donde combinado con vapor de agua alcanza temperaturas de entre aproximadamente 790-830 °C. En este rango de temperatura, los enlaces C-C y C-H se rompen produciendo hidrógeno, etileno, propileno, butadieno, benceno, tolueno y otros co-productos olefínicos importantes. Después de la pirólisis se separan los productos deseados en distintos cortes de acuerdo a las especificaciones impuestas a cada uno de ellos.

La corriente de producto de butadieno crudo final alcanza concentraciones de hasta aproximadamente un 75% en peso (esta concentración puede variar en función del reciclo en el sistema).

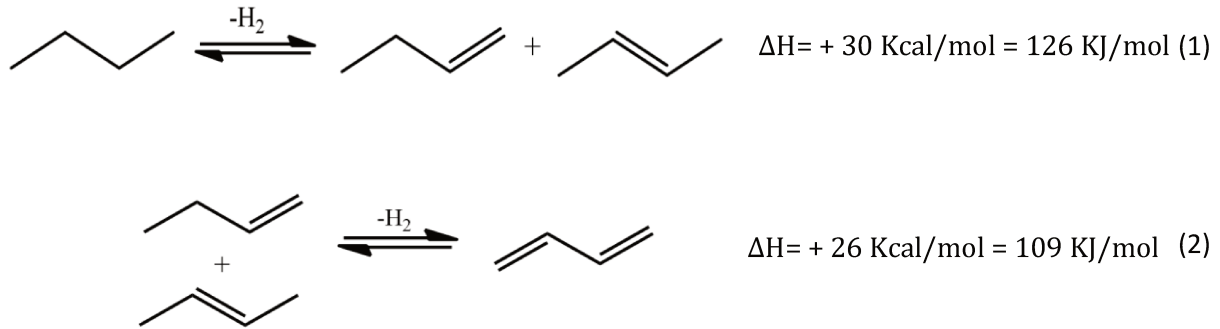


**Figura I-3.** Diagrama de producción de butadieno por craqueo con vapor [13].

Como se puede distinguir en la línea roja de la **Figura I-3** [13], el butadieno experimenta una serie de tratamientos posteriores a su pirólisis como enfriamiento, compresión, lavado, secado y finalmente un proceso de extracción para obtener la corriente final de butadieno.

## 2. Deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno (proceso Houdry)

La deshidrogenación catalítica del n-butano es un proceso de dos etapas, inicialmente pasando de n-butano a n-butenos y luego a butadieno. Ambos pasos son endotérmicos y están ligados a un consumo considerable de energía:



Como se observa en la **Figura I-4** [13], para operar en forma continua se utilizan 3 reactores (que trabajan en rangos de presión absoluta de 0,16 – 0,20 atm y temperatura de 600-680 °C). Mientras en un reactor se está llevando a cabo la deshidrogenación en el segundo reactor se lleva a cabo la regeneración del catalizador (mediante el quemado de coque) y el tercero está siendo purgado para luego llevar a cabo la reacción.

A medida que avanza la reacción endotérmica va disminuyendo la temperatura en el lecho de catalizador y se va formando una capa de coque en el mismo. Para hacer frente al problema de la formación de coque, este proceso posee un sistema de regeneración que emplea aire precalentado para quemar esta deposición (a la vez aporta el calor necesario para alcanzar la temperatura de reacción deseada). El efluente del reactor se somete a una serie de tratamientos: en primer lugar, la corriente se enfría en una torre de enfriamiento, posteriormente se comprime antes de la alimentación al sistema de absorción/stripper. En este sistema de absorción se consigue un concentrado de C4 para el sistema final de extracción de butadieno obteniendo una corriente de producto de BD de gran pureza. En este proceso se trabaja a un rango de conversión de aproximadamente un 30-40% y un rendimiento total de 60-65% [13].

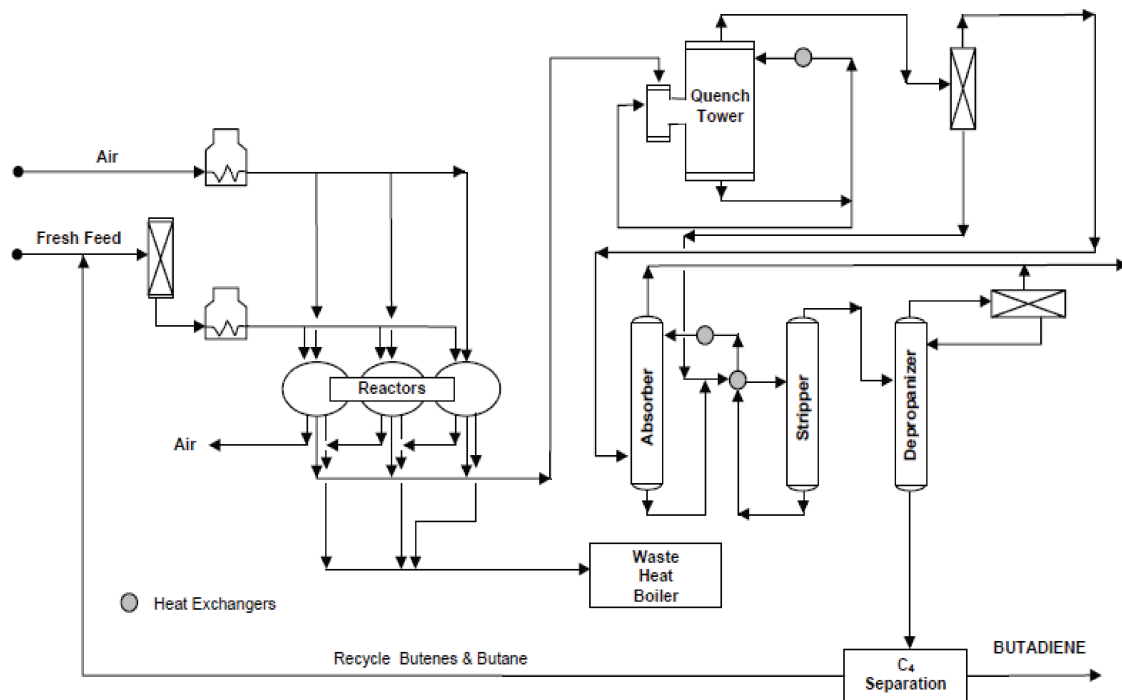


Figura I-4. Diagrama de deshidrogenación catalítica de n-butano y n-buteno [13].

### 3. Deshidrogenación oxidativa de n-buteno (proceso Oxo-D)

Es un sistema que ha reemplazado a muchos procesos antiguos de producción de butadieno debido al desarrollo de nuevos procesos y sistemas de catalizadores de oxideshidrogenación de n-butano o de n-buteno. Los butenos son más reactivos y requieren condiciones de operación menos severas que la de los n-butanos siendo el empleo de este último como materia prima menos eficiente. En la oxideshidrogenación, una mezcla de n-butenos, aire y vapor se hace pasar sobre un lecho de catalizador a baja presión y aproximadamente de 500- 600 °C. El calor de la reacción exotérmica puede ser eliminado indirectamente mediante la circulación de sal fundida o por un método alternativo que consiste en añadir vapor de agua a la alimentación (actuando como disipador de calor). En el proceso Oxo-D como se observa en la **Figura I-5** [13], una mezcla de aire, vapor y n-buteno se hace pasar sobre el catalizador de deshidrogenación en un proceso continuo.

Como parte final del proceso, el efluente del reactor se enfría y como en el sistema anterior, los componentes C4 se recuperan en un sistema de absorbedores/desgasificadores. El rango de rendimiento y selectividad puede variar entre 70-90%, lo que hace innecesario recuperar o reciclar el material de alimentación (la formación de CO<sub>2</sub> como reacción secundaria puede producir la pérdida de rendimiento del proceso).

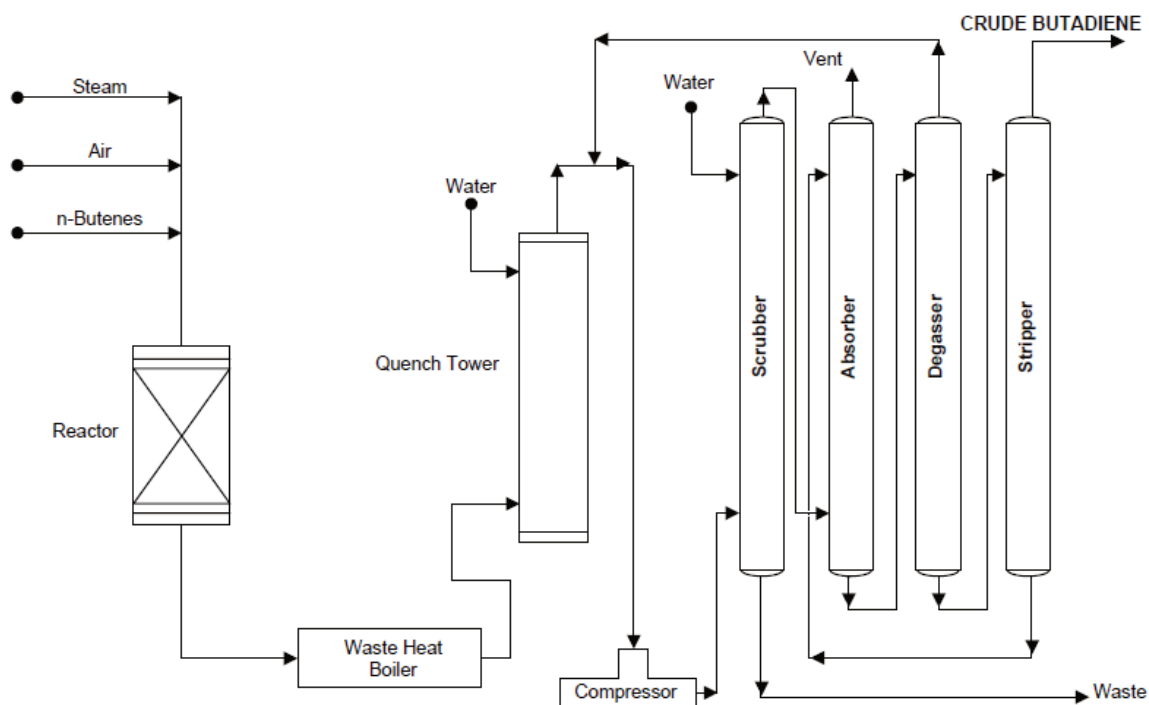


Figura I-5. Diagrama de la oxideshidrogenación de n-butenos [13].

#### I.2.4. Mercado del 1,3-butadieno

La capacidad mundial de producción de butadieno es cercana a los 13,5 millones de toneladas anuales y la **Tabla I-3** muestra su distribución geográfica (en millones de t/año) [2].

**Tabla I-3.** Distribución geográfica de producción de BD. [2]

Región geográfica	Distribución (millones de t/año)
Estados Unidos y Canadá	2,75
América Latina	0,45
Europa Occidental	2,45
Europa Oriental	0,95
Lejano Oriente	6,30
Resto del mundo	0,50
<b>Total mundial</b>	<b>13,40</b>

Muy pocas empresas en América Latina producen butadieno. Petrobras Energía (Argentina) dejó de producirlo hace más de una década y hoy importa, al igual que BASF, desde

Brasil. Es en este país donde se encuentra toda la capacidad instalada de este producto en la región. El butadieno se obtiene exclusivamente en tres polos petroquímicos, de donde se lo extrae de la corriente C4 resultante en el craqueo térmico de nafta como se muestra en la **Tabla I-4** [14].

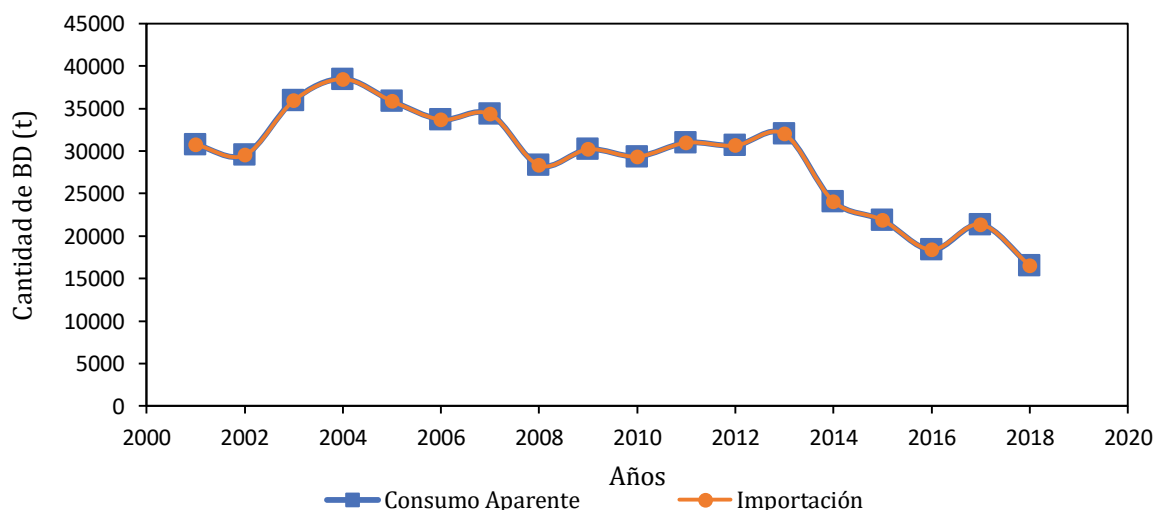
En el caso de Argentina el abastecimiento local de butadieno es provisto en su totalidad por Braskem desde el vecino país.

**Tabla I-4.** Polos petroquímicos dónde se produce Butadieno.

País	Localización	Capacidad (miles de t/año)
	Camacari	195
Brasil	Triunfo	105
	Santo Andre	80
Total		380

Con datos del Anuario del Instituto Petroquímico Argentino (IPA) del año 2011 y 2019 [15][7], se realizó la **Figura I-6**, la cual nos permite observar la variación en el consumo aparente y la importación de BD en Argentina desde 2001 hasta el 2018.

Actualmente en Argentina no se produce BD, por lo tanto, se importan aproximadamente 16500 toneladas por año, a un valor comercial de 1400 U\$/t, pero desde 2013 ha disminuido la importación. Cabe destacar, que las curvas de consumo aparente e importación se solapan lo que indica que todo lo que se importa es destinado al consumo interno [7].

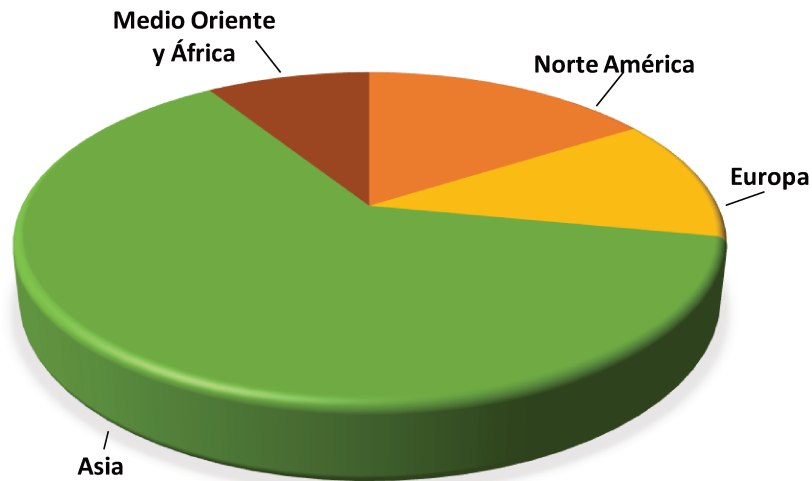


**Figura I-6.** Variación del consumo aparente y la importación de butadieno en Argentina - Fuente: Elaboración propia con datos del anuario IPA 2011 e IPA 2019.



### I.3. Obtención de butanodiolos

El creciente interés en la producción de estos polioles, en particular como una forma de obtención de butadieno a partir de biomasa, ha generado numerosos estudios para desarrollar su obtención.



**Figura I-7.** Capacidad de producción mundial de butanodiolos por región.

La producción industrial de butanodiolos (BDOLs) está distribuida en las regiones de: Norte América, Europa Oeste y Asia (China y Otros), siendo su producción del 16%, 12% y 63% respectivamente, referido a la producción mundial (**Figura I-7**).

Entre los principales productores mundiales de BDOLs están: BASF SE (Alemania), Dairen Chemicals (Taiwan), LyondellBasell Chemicals (Holanda), Shanxi Sanwei Group (China), International Specialty Products (EEUU), Invista (EEUU), and Mitsubishi Chemicals (Japón) [16].

Los butanodiolos pueden ser obtenidos de fuentes fósiles, pero también pueden obtenerse a partir de materiales derivados de la biomasa por fermentación o conversión catalítica. Es decir, la lignocelulosa (biomasa) por fermentación da lugar a azúcares (glucosa, sorbitol, xilosa, arabinosa) que luego por fermentación o por conversión catalítica dan lugar a los butanodiolos.

Las principales rutas de obtención de BDOLs son:

- El 1,4-butanodiol (1,4BDOL) es una materia prima de importancia industrial que se utiliza principalmente para la producción de polímeros como poliésteres, poliuretanos y poliéteres, mientras que puede convertirse en algunos productos químicos útiles como tetrahidrofurano y  $\gamma$ -butirolactona [17]. El 1,4BDOL se obtiene tradicionalmente a partir de materias primas derivadas del petróleo en una variedad de procesos tales como:

- Proceso Reppe: a partir de acetileno y formaldehído.

- Proceso Mitsubishi: ruta basada en la acetoxidación del butadieno con ácido acético, seguida de la hidrogenación e hidrólisis a BDOL.
- Proceso Davy: basado en ácido maleico.
- Proceso de óxido de propileno (PO): el mismo comienza con la isomerización del óxido de propileno al alcohol correspondiente. Este alcohol reacciona con gas de síntesis ( $H_2 + CO$ ) para dar el 4-hidroxibutanol. Por último, este compuesto es hidrogenado hasta BDOL.
- Proceso de acetato de alilo: llevado a cabo por la empresa “Dairen Chemical” en Taiwan.

La producción de 1,4BDOL también puede darse a partir de biomasa y se puede obtener mediante procesos de fermentación microbiana o de conversión catalítica.

En la producción microbiana, Yim et al. informó sobre la formación directa de 1,4BDOL a partir de glucosa utilizando cepas de *Escherichia coli* [18]. Tai et al. también reportó la formación de 1,4BDOL empleando cepas de *Escherichia coli* pero partiendo de xilosa [19]. Actualmente, la escala de producción del 1,4BDOL de base biológica es pequeña, sin embargo algunas empresas alrededor del mundo están estudiando y desarrollando cómo aumentar la escala de producción de 1,4BDOL de base biológica a partir de azúcares [20][21].

Además, el 1,4BDOL también se puede producir mediante la conversión catalítica de algunas sustancias químicas derivadas de la biomasa, como el furfural [22] y el ácido succínico [23].

- Debido al importante uso de derivados del 2,3-butanodiol (2,3BDOL) para la producción de caucho sintético, plastificantes y aditivos para combustibles, el 2,3BDOL se ha convertido en un intermediario prometedor en la conversión de biomasa en productos químicos útiles [24]. Su síntesis por métodos químicos es más costosa que por métodos biológicos [25]. Por lo tanto, la producción comercial de 2,3BDOL actualmente solo es viable a través de rutas biológicas. El 2,3BDOL puede producirse a partir de azúcares como la glucosa [26], la xilosa [27] y la sacarosa [28][29]. El núcleo de mazorca de maíz y kenaf también están disponibles como materias primas para producir 2,3BDOL empleando las bacterias *Klebsiella oxytoca* y *Klebsiella pneumoniae* [30][31].
- Existe muy poco informado respecto de la producción microbiana de 1,2-butanodiol (1,2BDOL) a partir de materiales derivados de la biomasa. Lee et al. han informado de la fermentación de 1-hidroxi-2-butanona para producir 1,2BDOL utilizando *Enterobacter aerogenes* [32] donde se puede obtener 1-hidroxi-2-butanona a partir de biomasa lignocelulósica por pirólisis [33]. Hasegawa et al. también han realizado la reacción usando una especie de bacteria diferente: *Candida parapsilosis* [34].
- El 1,3-butanodiol (1,3BDOL) se puede producir a partir de 4-hidroxi-2-butanona mediante síntesis química o fermentación microbiana [35]–[37]. La 4-hidroxi-2-butanona es una

sustancia química obtenida de materia prima no renovable, pero que puede también derivarse del ácido levulínico proveniente de la biomasa [38]. Por otra parte, también se ha informado la producción de 1,3BDOL por fermentación de materias primas renovables [39]-[42], un ejemplo es Genomatica que produce 1,3BDOL de base biológica a partir de ingredientes naturales de origen vegetal [43].

## I.4. Principales características del reactivo: 1,3-butanodiol

### I.4.1. Propiedades, obtención y usos del 1,3BDOL

El 1,3-butanodiol es un alcohol líquido y poco volátil. Se trata de un compuesto soluble en agua y en disolventes orgánicos.

Las principales propiedades del 1,3BDOL son:

- Masa molar: 90,12 g/mol.
- Densidad: 1,005 g/cm<sup>3</sup>.
- Punto de ebullición: 207 °C.
- Punto de inflamabilidad: 121 °C.

Prácticamente insoluble en hidrocarburos alifáticos, benceno, tolueno, tetracloruro de carbono, etanolaminas, aceite mineral y de linaza; soluble en acetona, metiletilcetona, etanol, ftalato de dibutilo.

#### Obtención y usos

El 1,3BDOL se produce tradicionalmente a partir de la hidratación de acetileno derivado de combustibles fósiles [41]. El acetaldehído resultante se dimeriza en una disolución ligeramente alcalina para formar acetaldol que por hidrogenación catalítica se transforma en 1,3BDOL. El 1,3BDOL también puede ser sintetizado por fermentación del acetaldehído [41]. Recientemente el acetileno ha sido reemplazado por el etileno como fuente de acetaldehído, debido a que es menos costoso [41].

En los últimos años se ha demostrado que el 1,3BDOL también puede ser obtenido directamente por fermentación de materias primas renovables [41][42], un ejemplo es Genomatica que produce 1,3BDOL de base biológica a partir de ingredientes naturales de origen vegetal [43].

Entre los principales usos y aplicaciones en los que interviene el 1,3-butanodiol se encuentran:

- El uso más conocido del 1,3BDOL es como intermediario en la manufactura de ciertos plastificantes para poliéster. Estos plastificantes son valiosos por la compatibilidad que tienen

con los polímeros y la estabilidad resultante de los materiales plastificados. En Estados Unidos este uso corresponde al 50% del total de las aplicaciones de este glicol.

- Otra aplicación importante es en la manufactura de materiales estructurales para botes, molduras personalizadas, hojas y tableros utilizados en el sector de la construcción. El 1,3BDOL proporciona resistencia al clima, además flexibilidad y resistencia a los impactos.
- También es utilizado en la manufactura de poliésteres saturados para recubrimientos de poliuretano, en los que el glicol provee mayor flexibilidad a las moléculas de poliéster. Esta aplicación corresponde al 30% del 1,3BDOL producido en Estados Unidos e incluye la producción de recubrimientos, espumas y elastómeros. Alrededor del 10% del total de la producción de ese país se destina para la producción de monómeros utilizados en recubrimientos de curado por radiación.
- El 1,3BDOL es un humectante, especialmente cuando se compara con otros glicoles que también fungen como humectantes; tiene la capacidad de mantener la humedad atmosférica casi en niveles constantes en el rango de 20-25%.
- 1,3BDOL es un humectante efectivo para alimentos de mascotas, tabaco y formulaciones cosméticas. En las formulaciones cosméticas inhibe el secado de los cosméticos y la cristalización de componentes insolubles. Aproximadamente el 10% del total de 1,3BDOL que se produce en Estados Unidos se destina a productos de cuidado personal.
- Los demás usos generales y finales del 1,3BDOL son surfactantes, tintas, solventes para saborizantes naturales y artificiales.
- Además de lo ya mencionado hasta ahora, el 1,3BDOL es precursor del butadieno, un producto de suma importancia en la industria.

El mercado mundial de 1,3-butanodiol está fragmentado debido a la presencia de actores globales y regionales. Los fabricantes clave que operan en el mercado mundial de 1,3-butanodiol son Daicel Corporation, Godavari Biorefineries Ltd., Shanghai Jinjin Industry Co., Ltd., Penta Manufacturing Company, OXEA GmbH, MMP Inc., Whyte Chemicals Limited, y Rita Corporation.

## I.5. Propuesta de tesis

En la presente tesis se propone la obtención de 1,3-butadieno mediante catálisis heterogénea partiendo de materias primas provenientes de recursos renovables. Como se mencionó anteriormente el reactivo empleado, 1,3-butanodiol, puede ser obtenido a partir de derivados de la biomasa por fermentación de glucosa, sacarosa, glicerol y mezclas de glucosa y xilosa.

Actualmente la obtención de 1,3-butadieno se lleva a cabo principalmente empleando materias primas no renovables, por lo cual resulta interesante encontrar una ruta de síntesis que permita valorizar la biomasa y que involucre tecnologías más amigables con el medio ambiente.

## I.6. Referencias

- [1] N. L. Morrow, "The industrial production and use of 1,3-butadiene," *Environ. Health Perspect.*, vol. 86, pp. 7-8, 1990.
- [2] "Boletín informativo IPA," *Inst. Petroquímico Argentino*, 2013.
- [3] H. Duan, Y. Yamada, and S. Sato, "Future prospect of the production of 1,3-butadiene from butanediols," *Chem. Lett.*, vol. 45, no. 9, pp. 1036-1047, 2016.
- [4] W. C. White, "Butadiene production process overview," vol. 166, pp. 10-14, 2007.
- [5] "BUTADIENE PRODUCT STEWARDSHIP GUIDANCE MANUAL," *Abril*, 2010. [Online]. Available:  
<https://www.americanchemistry.com/ProductTechnology/Olefins/Butadiene-Product-%0AStewardship-Guidance-Manual.pdf>.
- [6] I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. Van Geem, and G. B. Marin, "New Trends in Olefin Production," *Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 171-178, 2017.
- [7] Instituto Petroquímico Argentino, "Anuario IPA," 2019.
- [8] "Butadieno," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, volumen 4.
- [9] E. Caventou, "Ueber eine mit dem zweifach-gebromten Brombutylen isomere Verbindung und über die bromhaltigen Derivate des Brombutylens," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 127, pp. 93-97, 1863.
- [10] H. E. Armstrong and A. K. Miller, "The decomposition and genesis of hydrocarbons at high temperatures. I. The products of the manufacture of gas from petroleum," *J. Chem. Soc.*, vol. 49, pp. 74-93, 1886.
- [11] A.L. Waddams; R.F. Goldstein, *The petroleum chemicals industry*. London: E.&F.N. Spon LTD, 1967.
- [12] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [13] "Butadiene product stewardship guidance manual," *American Chemistry Council*, 2019.
- [14] "Árbol petroquímico." [Online]. Available:  
<http://www.petro-quimica.com.ar/arbolpetroquimico/files/arbolpetroquimico3.pdf>.
- [15] "Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina," 2011.
- [16] "1,4 Butanediol Market by Technology - Global Trends & Forecasts to 2019," 2015.
- [17] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into

- chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, p. 2411–2502, 2007.
- [18] H. Yim, R. Haselbeck, W. Niu, C. Pujol-baxley, A. Burgard, J. Boldt, J. Khandurina, J. D. Trawick, R.E. Osterhout, R. Stephen, J. Estadilla, S. Teisan, H. B. Schreyer, S. Andrae, T.H. Yang, S. Y. Lee, M. J. Burk, S. Dien, "Metabolic engineering of *Escherichia coli* for direct production of 1,4-butanediol," *Nat. Chem. Biol.*, vol. 7, pp. 445–452, 2011.
- [19] Y. S. Tai, M. Xiong, P. Jambunathan, J. Wang, J. Wang, C. Stapleton, K. Zhang, "Engineering nonphosphorylative metabolism to generate lignocellulose-derived products," *Nat. Chem. Biol.*, vol. 12, no. 4, pp. 247–253, 2016.
- [20] A. Forte, A. Zucaro, R. Basosi, and A. Fierro, "LCA of 1,4-butanediol produced via direct fermentation of sugars from wheat straw feedstock within a territorial biorefinery," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 7, pp. 1–22, 2016.
- [21] A. Burgard, M. J. Burk, R. Osterhout, S. Van Dien, and H. Yim, "Development of a commercial scale process for production of 1,4-butanediol from sugar," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 42, pp. 118–125, 2016.
- [22] F. Li, T. Lu, B. Chen, Z. Huang, and G. Yuan, "Pt nanoparticles over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide as multifunctional catalysts for an integrated conversion of furfural to 1,4-butanediol," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 478, pp. 252–258, 2014.
- [23] R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, and P. L. Gai, "Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons®," *Chem. Commun.*, no. 35, pp. 5305–5307, 2009.
- [24] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7917–7953, 2014.
- [25] A. P. Zeng and W. Sabra, "Microbial production of diols as platform chemicals: Recent progresses," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 6, pp. 749–757, 2011.
- [26] A. M. Białkowska, "Strategies for efficient and economical 2,3-butanediol production: new trends in this field," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 32, no. 12, p. 200, 2016.
- [27] Y. N. Guragain, D. Chitta, M. Karanjikar, and P. V. Vadlani, "Appropriate lignocellulosic biomass processing strategies for efficient 2,3-butanediol production from biomass-derived sugars using *Bacillus licheniformis* DSM 8785," *Food Bioprod. Process.*, vol. 104, pp. 147–158, 2017.

- [28] A. Koutinas, B. Yopez, N. Kopsahelis, D. Freire, A. de Castro, S. Papanikolaou and I. Kookos, "Techno-economic evaluation of a complete bioprocess for 2,3-butanediol production from renewable resources," *Bioresour. Technol.*, vol. 204, pp. 55–64, 2016.
- [29] E. Celińska and W. Grajek, "Biotechnological production of 2,3-butanediol-Current state and prospects," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 6, pp. 715–725, 2009.
- [30] F. Xin, A. Basu, M. C. Weng, K. L. Yang, and J. He, "Production of 2,3-Butanediol from Sucrose by a *Klebsiella* Species," *Bioenergy Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 15–22, 2016.
- [31] R. G. Saratale, H. S. Shin, G. S. Ghodake, G. Kumar, M. K. Oh, and G. D. Saratale, "Combined effect of inorganic salts with calcium peroxide pretreatment for kenaf core biomass and their utilization for 2,3-butanediol production," *Bioresour. Technol.*, vol. 258, pp. 26–32, 2018.
- [32] L. G. Lee and G. M. Whitesides, "Preparation of Optically Active 1,2-Diols and  $\alpha$ -Hydroxy Ketones Using Glycerol Dehydrogenase as Catalyst: Limits to Enzyme-Catalyzed Synthesis due to Noncompetitive and Mixed Inhibition by Product," *J. Org. Chem.*, vol. 51, pp. 25–36, 1986.
- [33] X. Wang, S. Leng, J. Bai, H. Zhou, X. Zhong, G. Zhuang and J. Wang, Jianguo, "Role of pretreatment with acid and base on the distribution of the products obtained via lignocellulosic biomass pyrolysis," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 32, pp. 24984–24989, 2015.
- [34] J. Hasegawa, M. Ogura, S. Tsuda, S. I. Maemoto, H. Kutsuki, and T. Ohashi, "High-yield production of optically active 1,2-diols from the corresponding racemates by microbial stereoinversion," *Agric. Biol. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 1819–1827, 1990.
- [35] T. Yang, Z. Man, Z. Rao, M. Xu, X. Zhang, and Z. Xu, "Asymmetric reduction of 4-hydroxy-2-butanone to (R)-1,3-butanediol with absolute stereochemical selectivity by a newly isolated strain of *Pichia jadinii*," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 41, no. 12, pp. 1743–1752, 2014.
- [36] A. Matsuyama, H. Yamamoto, N. Kawada, and Y. Kobayashi, "Industrial production of (R)-1,3-butanediol by new biocatalysts," *J. Mol. Catal. - B Enzym.*, vol. 11, no. 4–6, pp. 513–521, 2001.
- [37] N. Itoh, M. Nakamura, K. Inoue, and Y. Makino, "Continuous production of chiral 1,3-butanediol using immobilized biocatalysts in a packed bed reactor: Promising biocatalysis method with an asymmetric hydrogen-transfer bioreduction," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 75, no. 6, pp. 1249–1256, 2007.
- [38] J. A. Dumesic and R. M. West, "Production of methyl-vinyl ketone from levulinic acid," US



7960592 B1, 2011.

- [39] N. Kataoka, A. S. Vangnai, H. Ueda, T. Tajima, Y. Nakashimada, and J. Kato, "Enhancement of (R)-1,3-butanediol production by engineered *Escherichia coli* using a bioreactor system with strict regulation of overall oxygen transfer coefficient and pH," *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, vol. 78, no. 4, pp. 695–700, 2014.
- [40] K. Nemr, J. Müller, J. C. Joo, P. Gawand, R. Choudhary, B. Mendonca, S. Lu, X. Yu, A. F. Yakunin, and R. Mahadevan, "Engineering a short, aldolase-based pathway for (R)-1,3-butanediol production in *Escherichia coli*," *Metab. Eng.*, vol. 48, pp. 13–24, 2018.
- [41] A. P. Burgard, M. J. Burk, R. E. Osterhout, P. Pharkya, and J. Li, "Eukaryotic Organisms and Methods for Producing 1,3-butanediol," WO 2013/036764, 2013.
- [42] A. P. Burgard, M. Burk, R. E. Oster-Hout, and P. Pharkya, "Organisms for the production of 1,3-butanediol," WO 2010/127319, 2010.
- [43] GlobeNewswire, "Genomatica introduces next process technology," 2017. [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2017/08/11/1083741/0/en/Genomatica-introduces-next-process-technology.html>.

---

# **CAPÍTULO II**

## **ESTADO DEL ARTE**

---

**CONTENIDO**

II.1. Nuevos procesos propuestos para obtención de 1,3-butadieno (BD) .....II-2

    II.1.1. Obtención de BD a partir de biomasa .....II-3

        II.1.1.1. Obtención de BD a partir de bioetanol .....II-4

        II.1.1.2. Obtención de BD a partir de aldosas .....II-7

        II.1.1.3. Obtención de BD a partir de alcoholes de C4 derivados de la biomasa .....II-9

            II.1.1.3.1. Obtención de BD a partir de butanodiolos .....II-12

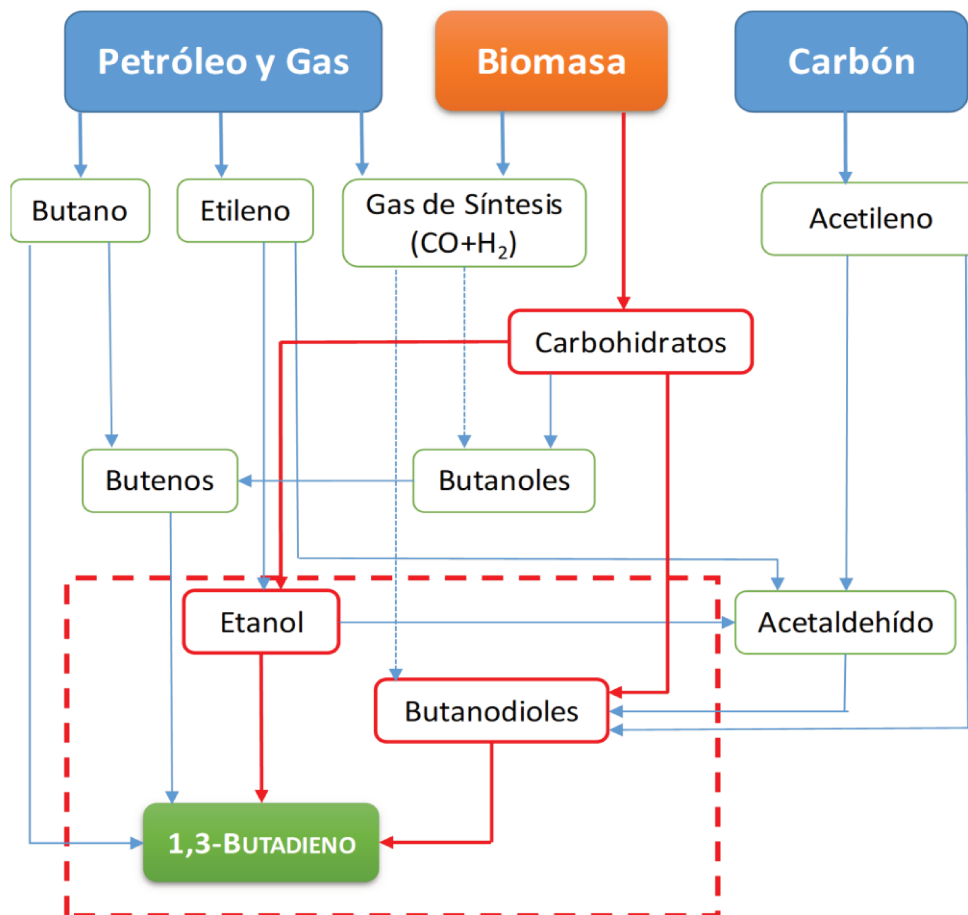
II.2. Obtención de BD por deshidratación de 1,3-butanodiol .....II-13

II.3. Objetivos de la tesis .....II-25

II.4. Referencias .....II-27

## II.1. Nuevos procesos propuestos para obtención de 1,3-butadieno (BD)

En el presente, aproximadamente el 95% de la producción mundial de BD se obtiene como subproducto en la obtención de etileno y propileno derivados del craqueo catalítico de petróleo [1]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, esta vía de obtención se ha visto afectada por las recientes tendencias en la utilización de materias primas más ligeras en el craqueo de petróleo, principalmente por la mayor disponibilidad de etano proveniente del gas natural como el gas de esquisto o “shale gas”. Debido a este nuevo escenario, el costo de producción de BD ha fluctuado violentamente y el precio ha aumentado considerablemente en los últimos años. Esto indica que el suministro de este importante insumo no es sostenible a largo plazo para los principales usuarios y se hace necesario desarrollar procesos de síntesis de BD para satisfacer la demanda de cauchos sintéticos. Al efecto se han propuesto diversas vías de síntesis de BD que se resumen en el **Esquema II-1** [2].



**Esquema II-1.** Síntesis de BD a partir de distintas materias primas [2].

Se han contemplado varias vías partiendo de materia prima no renovable como la hidratación de etileno a etanol y su posterior conversión a BD, la deshidrogenación de butano, y

la obtención de BD por deshidratación de butanodiolos (BDOs) obtenidos a partir de gas de síntesis. También se han considerado dos rutas que parten del acetileno derivado del carbón. La ruta principal es la condensación de acetaldehído a través de 1,3-butanodiol mediante la cual se ha alcanzado un rendimiento total de BD del 60% [3]; la segunda ruta procede a través de 1,4-butanodiol y se ha logrado un rendimiento de 70-75% [3]. El primer proceso implica la hidratación de acetileno a acetaldehído, que posteriormente se convierte en el producto aldólico, se hidrogena a 1,3-butanodiol y se deshidrata a butadieno, mientras que el segundo proceso (Reppe) utiliza formaldehído y acetileno para producir 1,4-butanodiol que se hidrogena a 1,4-butanodiol y se deshidrata parcialmente vía tetrahidrofurano a BD. Estas dos últimas rutas descritas ya no son utilizadas.

La empresa BASF (Ludwigshafen, Alemania) está explorando métodos y catalizadores para llevar a cabo la deshidrogenación oxidativa de butenos de cadena lineal a butadieno. El método no es nuevo: la deshidrogenación de buteno a butadieno ya se está utilizando en Rusia y China, pero en una escala relativamente pequeña. En particular, el proceso propuesto por BASF, utiliza catalizadores multimetálicos que contienen Mo como componente activo y múltiples reactores con un sistema optimizado de aprovechamiento de energía y operación alternada reacción/regeneración, que en conjunto, podría mejorar la economía de la deshidrogenación de buteno y permitir una implementación a gran escala [4].

La otra rama que ha sido recientemente analizada es la producción de BD a partir de materias primas renovables o biomasa (marcadas en rojo en el **Esquema II-1**). Dentro de los productos químicos bio derivados a partir de los cuales puede obtenerse BD se encuentran el bio-etanol, los butanoles (n-butanol) y los butanodiolos (1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol y 2,3-butanodiol).

### II.1.1. Obtención de BD a partir de biomasa

Actualmente existen distintas rutas propuestas para la obtención de BD a gran escala partiendo de materias primas renovables, entre ellas se encuentran:

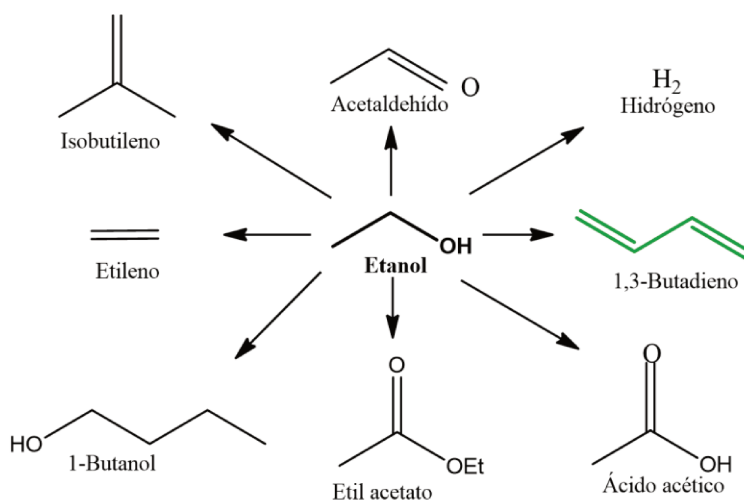
- Una ruta basada en la fermentación directa de azúcares u otras materias primas renovables a butadieno desarrollada por Genomatica (San Diego, California, Estados Unidos). Esta estrategia tiene la ventaja de que el producto se puede llamar butadieno "verde" porque se haría con recursos renovables. Genomatica y Braskem (São Paulo, Brasil), uno de los mayores productores de BD del mundo, han estado colaborando en la fabricación de biobutadieno desde 2013 [5].
- Otra técnica está siendo investigada por Synthos (Oświęcim, Polonia). La ruta Synthos implica el acoplamiento deshidratante de dos equivalentes de etanol para producir butadieno. Esta

ruta se usó comercialmente en la Unión Soviética en la década de 1940, pero sólo a pequeña escala. Sin embargo, aún es necesario mejorar el rendimiento de este proceso para que el butadieno pueda producirse comercialmente a mayor escala en forma competitiva. Si se utiliza bioetanol como materia prima, el butadieno producido de esta manera también podría denominarse como "verde" [6].

A continuación, se describirán distintas rutas para la obtención de BD partiendo de materias primas renovables, algunas de ellas que ya se están aplicando a nivel industrial y otras que continúan en etapa de investigación y desarrollo.

### II.1.1.1. Obtención de BD a partir de bioetanol

La producción de BD de origen biológico se ha informado utilizando bioetanol como materia prima [2][7]. El etanol es considerado una molécula plataforma ya que como se puede ver en el **Esquema II-2** puede ser transformado en numerosos químicos importantes. Además, puede ser producido a partir de materia prima renovable en cantidades abundantes por fermentación de carbohidratos como el almidón (por ejemplo, del maíz) o el azúcar (por ejemplo, de la caña de azúcar y la remolacha) [8]–[11]. También puede ser producido a partir de gas de síntesis (de origen renovable o no renovable) [12]–[15].



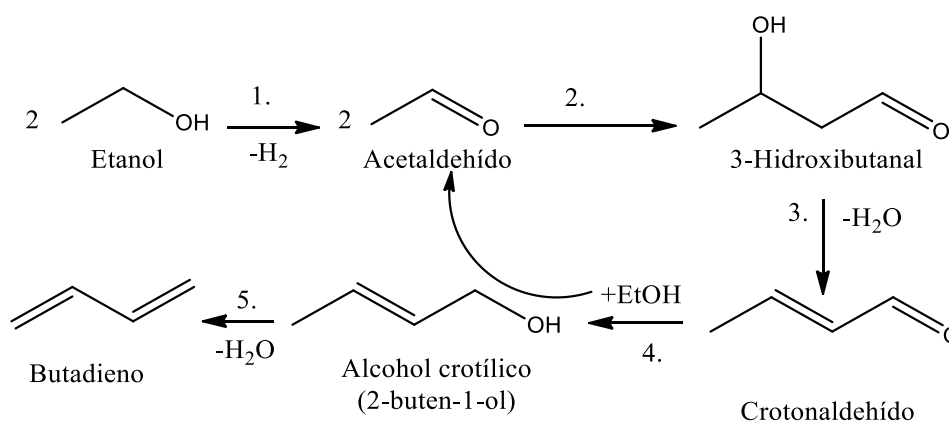
**Esquema II-2.** Importantes productos químicos que pueden obtenerse a partir de etanol.

La conversión catalítica de etanol en BD es una ruta que ya ha sido probada. Desde la década de 1920 hasta principios de la de 1960, el etanol se convierte en BD, hidrógeno y agua a 400–450 °C mediante un proceso de un paso desarrollado por Sergey Lebedev utilizando una variedad de catalizadores de óxidos mixtos [16][17] pero no se continuó desarrollando debido a la alta disponibilidad y el bajo costo de la nafta que permitía obtener BD a menor precio. Sin embargo, el deseo de producir productos petroquímicos de manera sostenible y la disponibilidad de bioetanol

de bajo costo en grandes volúmenes ha dado lugar a una reactivación de este antiguo proceso de producción de butadieno.

En la literatura la reacción etanol a butadieno (ETB, por sus siglas en inglés), es nombrada de diferentes formas según los dos procesos mediante los cuales ésta fue históricamente industrializada. El proceso en una etapa, o proceso Levedev, se refiere a la conversión directa en fase gas de etanol a butadieno sobre materiales activos. El proceso de dos etapas, también conocido como proceso Ostromislensky, consiste en la conversión en butadieno de una mezcla gaseosa de etanol/acetaldehído obtenida previamente por la deshidrogenación parcial del etanol. Ambos procesos siguen el mismo esquema de reacción, y por lo tanto se estudian conjuntamente. Cuando se instrumenta el proceso en una etapa, el acetaldehído constituye el principal subproducto del proceso. Por su parte, la adición de acetaldehído en el proceso en dos etapas conduce a las mayores productividades a escala industrial [18]-[20].

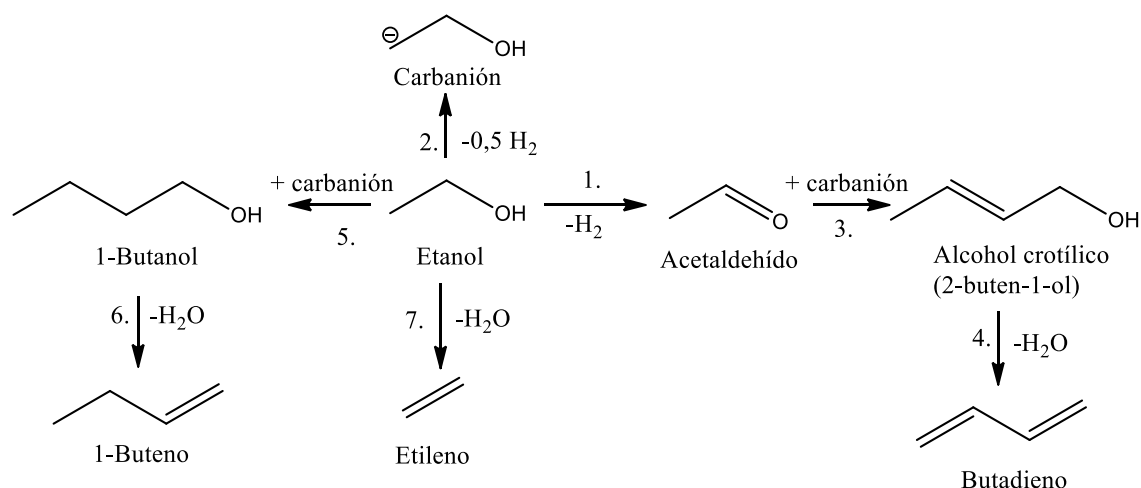
Hasta hace poco tiempo el mecanismo de reacción globalmente aceptado reconocía la condensación de acetaldehído como origen de las especies de C4, y se lo suele mencionar como mecanismo Kagan [2] (**Esquema II-3**).



**Esquema II-3.** Mecanismo Kagan.

En el mecanismo Kagan, la secuencia de reacciones consiste en (1) una deshidrogenación no oxidativa del etanol para dar acetaldehído, (2) condensación aldólica para dar 3-hidroxi-butanal, (3) deshidratación del 3-hidroxi-butanal a crotonaldehído, (4) reducción Meerwin-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) del crotonaldehído a alcohol crofílico, que involucra la intervención del etanol (que produce acetaldehído), (5) deshidratación del alcohol crofílico a butadieno.

No obstante, recientemente Cavani et al. [21][22] han postulado la presencia de un carbanión intermediario en la formación de las especies de C4:



**Esquema II-4.** Mecanismo Cavani.

El mecanismo Cavani, en cambio (**Esquema II-4**), implica: (1) la disociación del etanol para formar acetaldehído e hidrógeno, (2) formación lateral de carbaniones por abstracción de un protón en las moléculas de etóxido adsorbido sobre ciertos sitios específicos, (3) formación de alcohol croftílico por ataque del carbanión sobre el acetaldehído, (4) deshidratación del alcohol croftílico para dar BD, (5) formación de 1-butanol por ataque del carbanión a una molécula de etanol adsorbida (reacción de Guerbet), (6) deshidratación del 1-butanol para dar 1-buteno, (7) reacción lateral de deshidratación de etanol por ausencia de una molécula vecina para dar etileno [21][22].

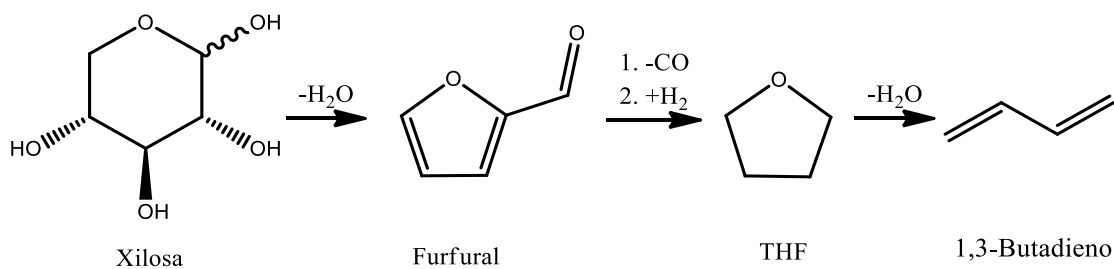
Independientemente del mecanismo más representativo de lo que sucede realmente a nivel de la superficie catalítica, el empleo de catalizadores con las funciones apropiadas para conseguir la secuencia de etapas requeridas con la mayor selectividad posible da lugar a la formación de distintos subproductos que disminuyen el rendimiento global a BD. Los principales son: i) etileno, proveniente de la deshidratación de etanol o de craqueo sobre sitios ácidos, ii) 1-butanol a partir de la reacción de Guerbet, iii) butenos por deshidratación de 1-butanol, iv) propileno, a partir de acetona, v) compuestos  $\text{C}_5^+$  por condensación de crotonaldehído. La reacción generalmente se lleva a cabo a altas temperaturas ( $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ ) sobre catalizadores de  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  en presencia de promotores (por ejemplo, Zn, Zr, Ag, Cu) que incluyen una pequeña cantidad de sitios básicos fuertes ( $\text{O}^{2-}$ ) combinados con una cantidad intermedia de sitios de acidez moderada ( $\text{Si-OH}$ ) y sitios básicos débiles ( $\text{Mg-OH}$ ) [21], [23]-[29]. El rendimiento máximo de BD informado hasta el momento empleando las formulaciones de  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  es de aproximadamente el 50%, pero con bajas productividades de BD de hasta  $0,2\text{ g}_{\text{BD}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$  en presencia de dopantes de Ag y Cu [26]. También se han explorado recientemente catalizadores de circonia, que usada en formulaciones con otros óxidos (Zn, La, Cu) eventualmente dopados con metales alcalinos como Cs o Na, pueden



producir rendimientos cercanos al 60% a temperaturas del orden de los 377 °C [30][31]. Otras formulaciones alternativas con propiedades ácido-base equilibradas como Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> [32]–[34], Ag/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [35], ZnO/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> [36], ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [37][38], Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> dopados con Na [39] y tamices moleculares dopados con Ag y Zr (por ejemplo, Ag/ZrBEA [40]) han sido probados en esta reacción, pero con bajas productividades de BD.

### II.1.1.2. Obtención de BD a partir de aldosas

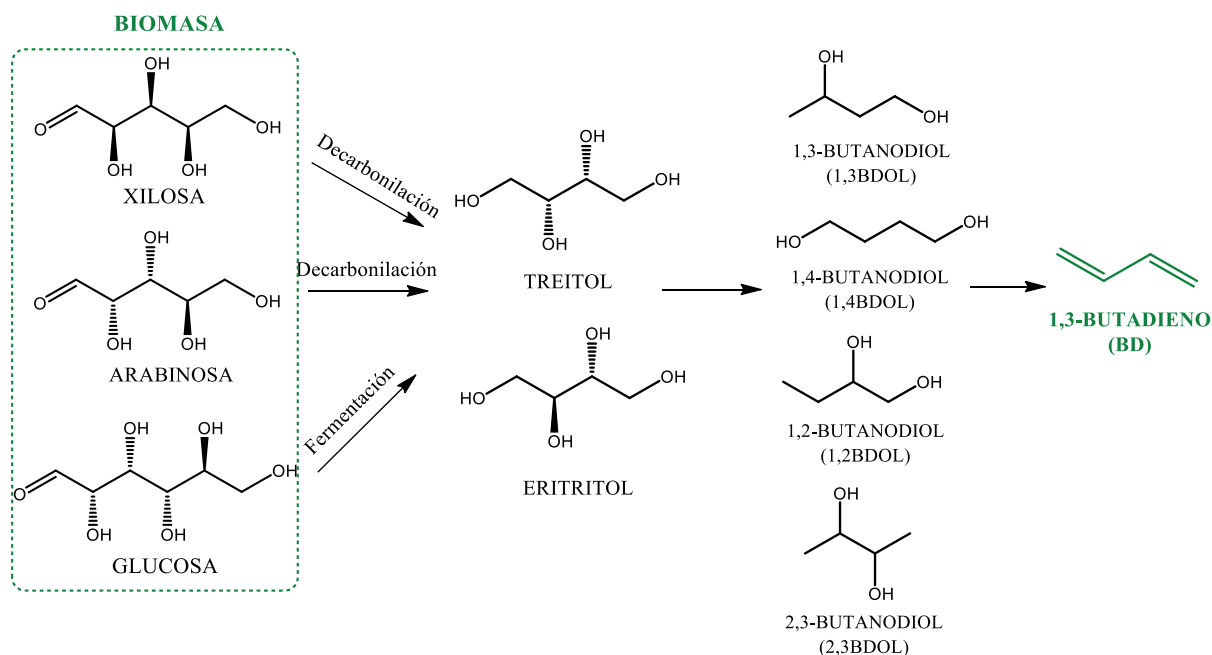
La hemicelulosa, que representa entre el 20 y el 40% de la biomasa, es un polímero amorfo complejo donde el componente principal es el monómero xilosa.



**Esquema II-5.** Deshidratación de xilosa a furfural seguida de descarbonilación e hidrogenación a tetrahydrofurano. La deshidratación y la apertura del anillo produce butadieno.

Recientemente se ha propuesto una vía alternativa de obtención de butadieno representada en el **Esquema II-5** que convierte inicialmente los azúcares de cinco carbonos, como la xilosa, en furfural [41][42], seguida de la decarbonilación y la hidrogenación en tetrahydrofurano (THF) [43][44] y la dehidro-desciclización para dar butadieno [45]. Se ha demostrado que la deshidratación-desciclización en fase gas de THF con pentasilico silíceo autopilareado (SPP) que contiene fósforo o una estructura de MFI exhiben una alta selectividad al butadieno (85–99%) tanto a baja (9%) como alta (89%) conversión de THF a temperaturas de reacción entre 200-400 °C y velocidades espaciales entre 0,2 – 130 s<sup>-1</sup> [45].

Otra ruta propone, en cambio, una primera etapa de decarbonilación de la xilosa o arabinosa para la obtención de tetritoles (treitol y eritritol), su posterior hidrogenólisis para la obtención de los butanodiolos y finalmente la deshidratación de los mismos para obtener BD, según el **Esquema II-6**.



**Esquema II-6.** Obtención de BD a partir de xilosa, arabinosa o glucosa vía tetritoles.

La conversión de xilosa y arabinosa a tetritoles requiere la escisión selectiva de un enlace C-C terminal. Esto puede ser realizado de dos formas: i) mediante una reacción de decarbonilación directa o ii) por un mecanismo que contemple etapas de hidrogenación/deshidrogenación y retroaldolización/retroclaisen combinadas. La decarbonilación se ha llevado a cabo principalmente mediante el empleo de catálisis homogénea [46][47] que requiere el uso de solventes complejos (alto punto de ebullición) a fin de disolver tanto los azúcares como los catalizadores que son difíciles (y costosos) de separar y no son fácilmente reutilizables. La combinación retroaldol/retroclaisen e hidrogenaciones/deshidrogenaciones no es selectiva para la posición terminal y podrían obtenerse una amplia variedad de productos adicionales como por ejemplo xilitol, xilulosa, eritruosa. Por otra parte, el eritritol puede además ser obtenido por fermentación de azúcar o alcoholes de azúcares como glucosa y glicerol, con estudios que han informado un rendimiento máximo del 61 % partiendo de glucosa y 56% desde glicerol [48][49]. La producción de eritritol en gran escala se lleva a cabo mediante procesos fermentativos de glucosa y sucrosa, empleando mayormente levaduras osmofílicas. Las levaduras ampliamente empleadas para estos procesos son las de los géneros: *Zygosaccharomyces*, *Debaryomyces*, *Hansenula* y *Pichia*. Otras especies como *Torula corallina* y *Candida magnoliae* son capaces de producir eritritol a partir de glucosa con rendimientos del 40%. Más recientemente se ha estudiado la producción de eritritol empleando bacterias en vez de levaduras, tales como bacterias del ácido láctico [50]. La obtención de este poliol de C4 a partir de fuentes renovables constituye otra vía alternativa de obtención de BD, ya que el eritritol por hidrogenólisis puede dar lugar a los butanodiolos [51] los cuales por deshidratación permitirían obtener BD.

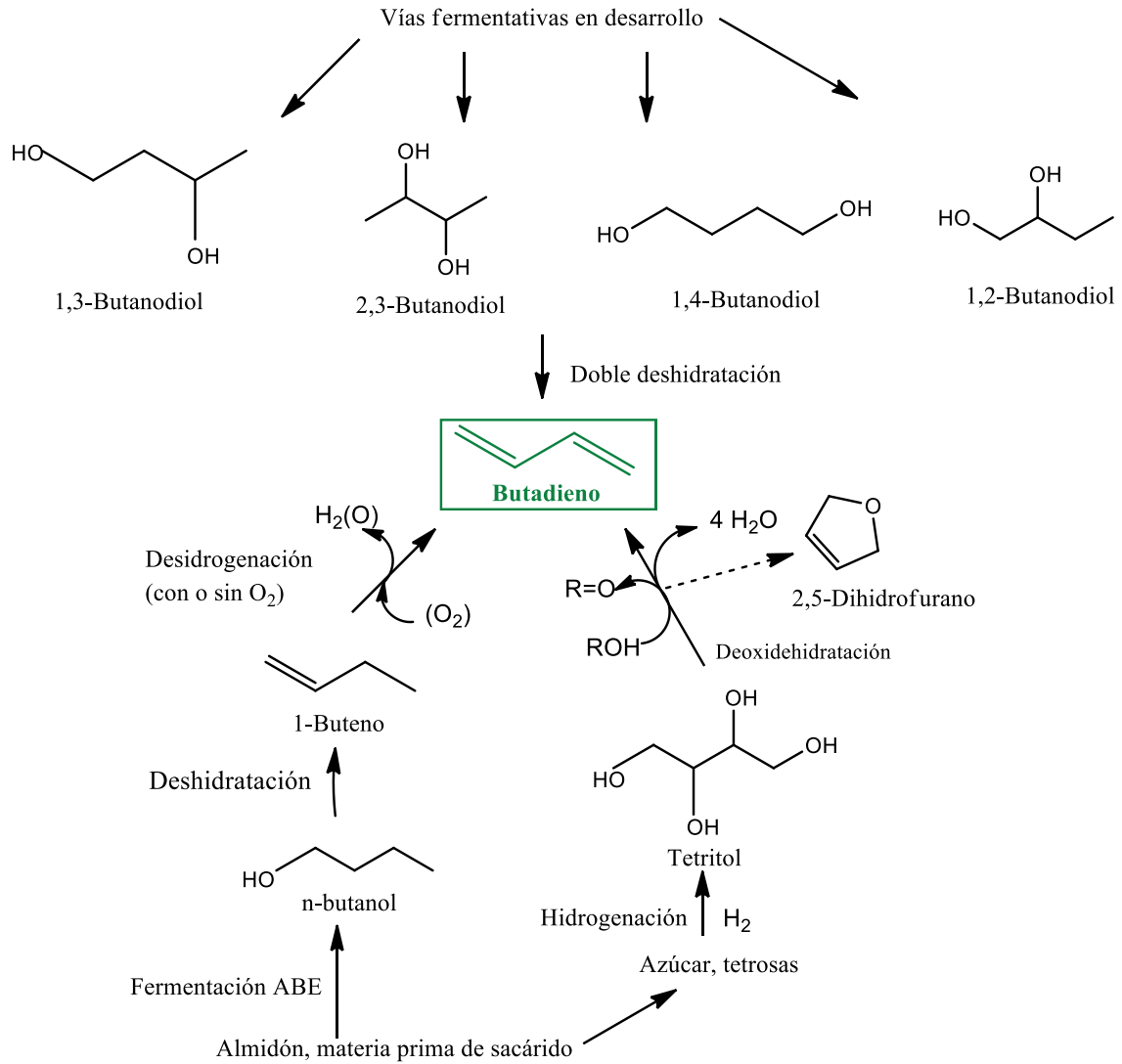
### II.1.1.3. Obtención de BD a partir de alcoholes de C4 derivados de la biomasa

Alcoholes C4 tales como 1,3-butanodiol (1,3BDOL), 2,3-butanodiol (2,3BDOL), 1,4-butanodiol (1,4BDOL), 1,2-butanodiol (1,2BDOL), 1- y 2-butanol en la actualidad se producen mayormente a partir de recursos fósiles, y tienen usos importantes en la industria petroquímica [52][53]. Estos alcoholes también se pueden obtener a partir de materias primas renovables [54]. La biomasa lignocelulósica, que es el recurso renovable más abundante, se hidroliza fácilmente a azúcares como glucosa y sorbitol [55], y la fermentación de estos azúcares puede producir alcoholes C4. Por ejemplo, 1,3BDOL [56], 2,3BDOL [57], 1,4BDOL [58] y 2-butanol [59] se pueden producir a partir de glucosa por fermentación. Estos avances en las tecnologías de conversión de biomasa a alcoholes C4 brindan grandes oportunidades para producir bio-BD a partir de los mismos.

En la literatura, se informó el procesamiento catalítico de n-butanol, varios butanodiolos (BDOLs) e incluso tetritoles para la producción de BD a través de un proceso directo o de varios pasos. El **Esquema II-7** proporciona una visión general de las rutas de alcoholes de C4 a BD y resume las principales transformaciones químicas involucradas. Se requiere una doble deshidratación en la conversión de butanodiolos para producir BD, y alcoholes insaturados C4, como 2-buten-1-ol (2B1OL), 3-buten-1-ol (3B1OL) y 3-buten-2-ol (3B2OL), se generan como intermediarios [54]. Por lo tanto, la formación eficiente de alcoholes C4 insaturados a partir de butanodiolos es un proceso clave para producir BD con alta selectividad. Existe otra ruta a BD, basada en la deshidratación/deshidrogenación del butanol. Los butanoles pueden obtenerse a partir de fuentes renovables mediante la fermentación de carbohidratos en la llamada fermentación ABE [60][61], nombrada así por sus principales productos: acetona, butanol y etanol. El n-butanol y sus isómeros se deshidratan en fase gaseosa empleando catálisis ácida produciendo 1-buteno (e isómeros) [60][62]–[65], que pueden deshidrogenarse adicionalmente para producir BD [66]. Esta podría ser una ruta alternativa para la obtención de BD a partir de biomasa, ya que se conecta directamente al proceso de deshidrogenación industrial más moderno de 1-buteno [52][67] empleando catalizadores compuestos de óxidos de Cr, Fe y/o Al (por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/bauxita) o de fosfatos (Ca-Ni)[52][67]. Aunque Shell, Phillips y Petro-Tex han utilizado este último proceso, la mayoría de las plantas se han cerrado debido a los altos costos operativos derivados de las elevadas temperaturas (hasta 700 °C) necesarias para compensar la endotermia de la reacción. Como se mencionó anteriormente BASF está trabajando en un proceso que permitiría la implementación de la deshidrogenación de buteno a gran escala mediante la optimización del aprovechamiento de energía [4].

Dado que se han aplicado comercialmente en el pasado tanto la fermentación ABE como la deshidrogenación oxidativa de butenos a BD, una revitalización combinada de estas tecnologías

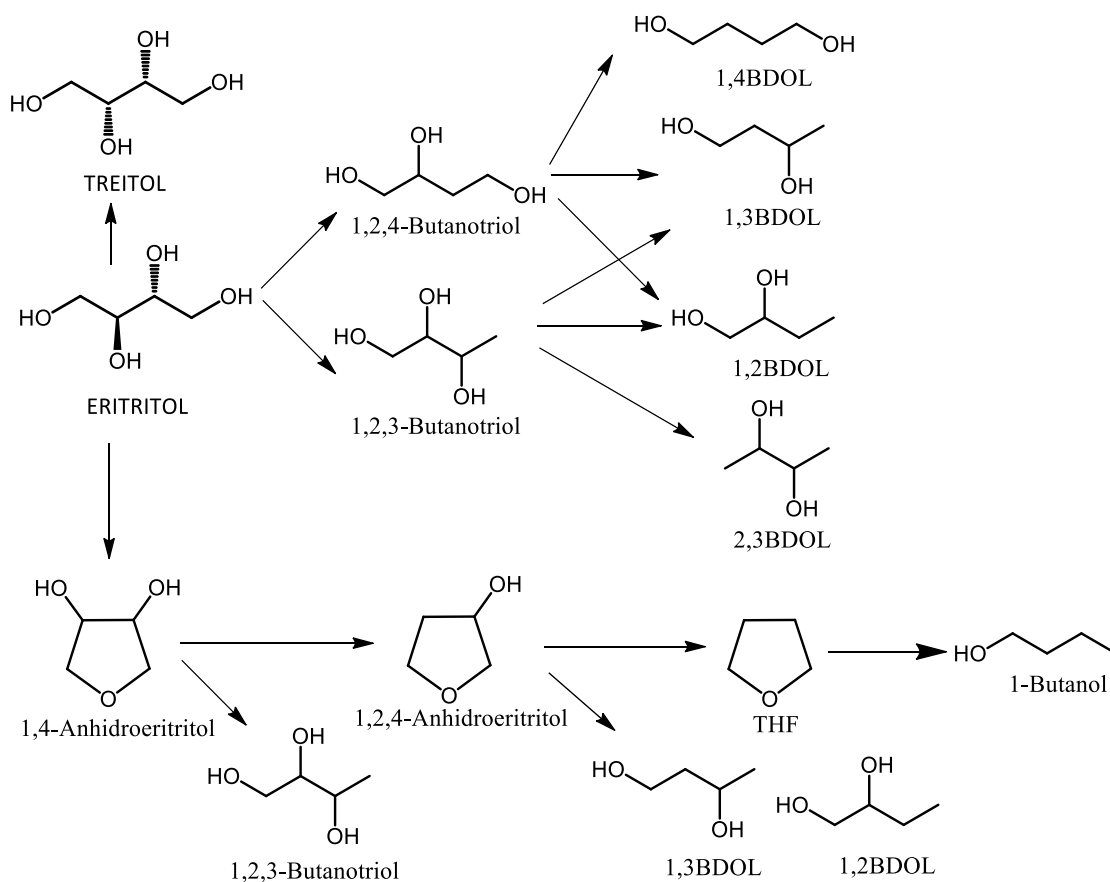
podría potencialmente conducir a BD de base biológica. Sin embargo, se debe incluir la deshidratación catalítica adicional para transformar el butanol en butenos. Aunque esta reacción se considera bastante fácil, el butanol se produce en el agua y su recuperación es un problema importante [60][65][68].



**Esquema II-7.** Resumen de las rutas de producción de BD a partir de alcohólicos de C4 [2].

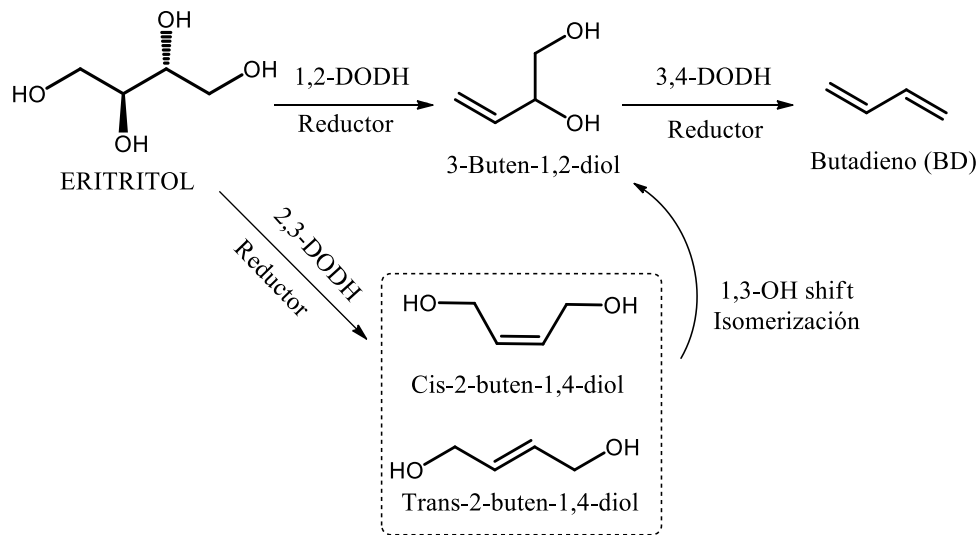
Por último, se puede obtener BD a partir de polioles de C4 provenientes de azúcares (tetrítoles,  $C_4O_4H_{10}$ ). Estos tetrítoles se producen como se mencionó anteriormente a través de la hidrogenación o de la fermentación de azúcares tetrasa naturales. Los tetrítoles pueden 1) sufrir reacciones de C-O hidrogenólisis, estas reacciones conducen a dos productos primarios, que son el 1,2,4- y 1,2,3-butanotriol (**Esquema II-8**). Las reacciones de hidrogenólisis de los butanotrioles producen cuatro butanodíoles (1,3BDOL, 1,2BDOL, 2,3BDOL y 1,4BDOL) los cuales seguidos de una doble deshidratación dan lugar al BD. Usualmente se requieren de catalizadores conteniendo un metal noble (ej: Ru, Ir, Rh) y un promotor oxofílico (ej: Re, Mo) y presencia de hidrógeno para

llevar a cabo estas reacciones de hidrogenólisis en las cuales se produce la ruptura de dos enlaces C-O [69][70][51]. 2) Otra ruta de reacción del eritritol a butanodiolos es posible con 1,4-anhidroeritritol como intermediario clave. El 1,3BDOL y el 1,2BDOL se pueden producir mediante la hidrogenólisis del 1,4-anhidroeritritol. El 1,4BDOL se puede producir mediante la hidratación de THF, que también es un producto de la hidrogenólisis del 1,4-anhidroeritritol (**Esquema II-8**). 3) Es posible obtener BD mediante deoxodeshidratación (DODH) de los tetritoles (**Esquema II-9**), que implica la pérdida de dos grupos hidroxilos vecinales con formación de una olefina. Según lo demostrado por Shiramizu y Toste [71], la doble DODH en fase líquida hacia BD tuvo lugar utilizando catalizadores de renio homogéneos ( $\text{MeReO}_3$  y  $\text{HReO}_3$ ) y un alcohol reductor (3-octanol). Cook et al. [72] han trabajado en condiciones bifásicas para DODH de eritritol a 135 °C, utilizando clorobenceno como solvente y  $\text{PPH}_3$  (trifenilfosfano) como reductor, obteniendo después de 28 h aproximadamente 80% de BD. Junto al BD como el producto principal, también se formaron 3-buten-1,2-diol y cis-2-buten-1,4-diol en una proporción molar de 85:15. Los últimos productos enólicos son el resultado de una reacción de DODH simple (eliminación de dos OH vecinales) en uno de los pares de 1,2 o 2,3-diol.



**Esquema II-8.** Rutas de reacción del eritritol [51].

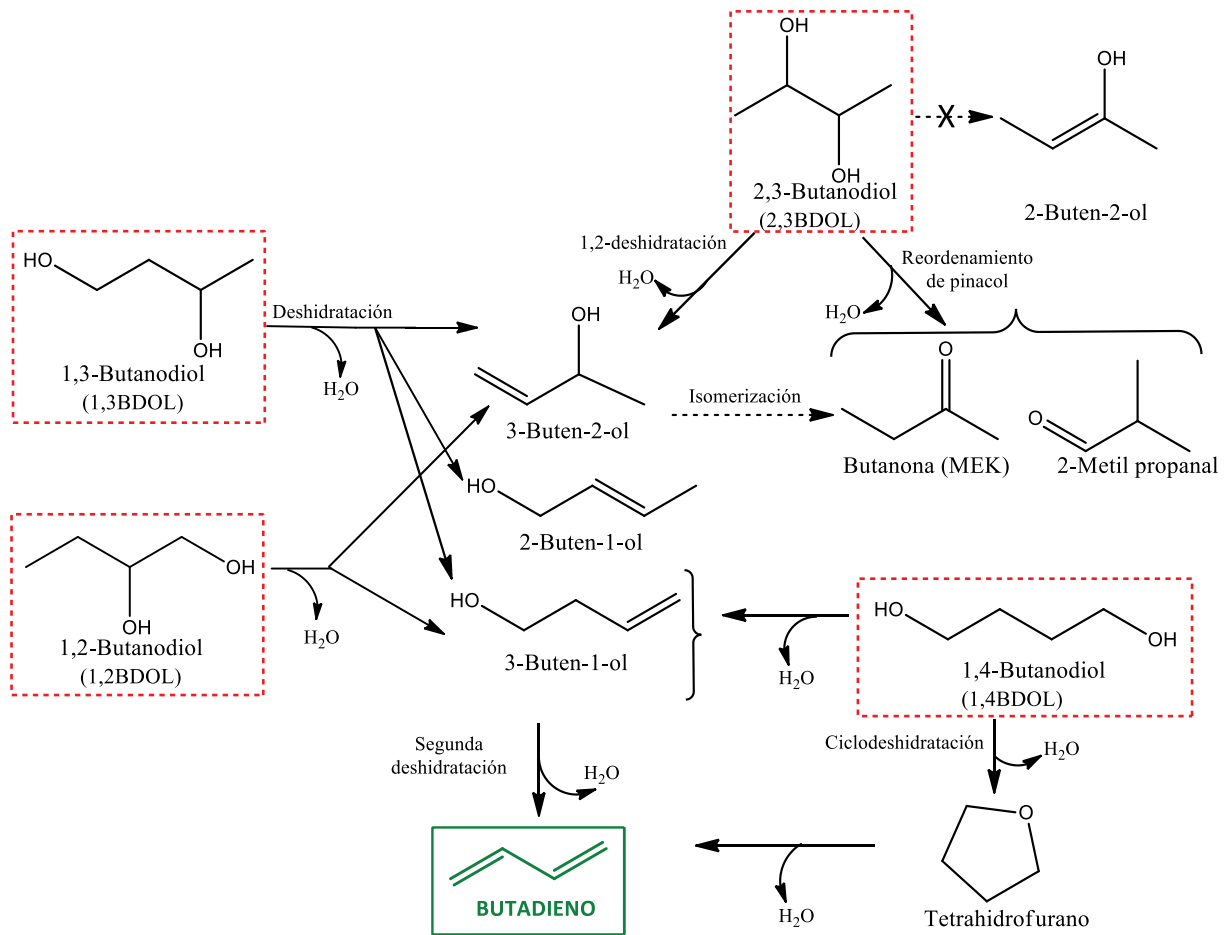
El **Esquema II-9** resume todos los posibles productos enólicos que pueden derivarse del eritritol mediante una única reacción DODH, a saber: 3-buten-1,2-diol, cis-2-buten-1,4-diol y trans-2-buten-1,4-diol. Dado que el 3-buten-1,2-diol es un diol vecinal, puede sufrir una segundo DODH que da como resultado la formación de BD. Cook y Andrews [72] han verificado la ruta de formación de BD alimentando 3-buten-1,2-diol al sistema.



**Esquema II-9.** Ruta DODH aplicada al eritritol.

#### II.1.1.3.1. Obtención de BD a partir de butanodiolos

La deshidratación catalítica doble de 1,3BDOL, 1,4BDOL, 1,2BDOL y 2,3BDOL conduce a BD. La reacción de deshidratación con los diferentes BDOLs conduce a una mezcla de productos intermedios (3-buten-2-ol, 2-buten-1-ol, 3-buten-1-ol y tetrahydrofurano, este último debido a la ciclodeshidratación de 1,4-butanodiol), que se originan en la primera deshidratación, y productos secundarios (como por ejemplo butanona y 2-metil propanal), que resultan de reacciones competitivas. Las rutas y la química de la doble deshidratación de los butanodiolos se representan en el **Esquema II-10**.



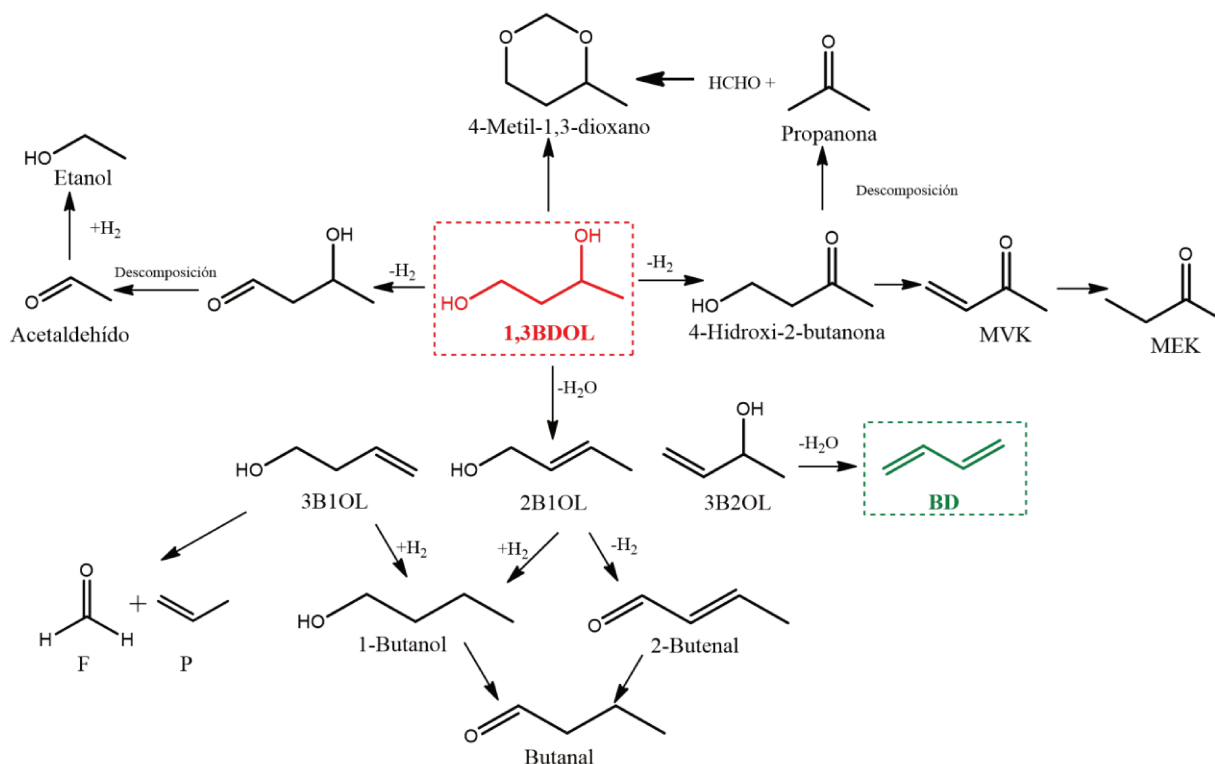
Esquema II-10. Resumen de las rutas de producción de BD a partir de alcoholes de C4 [2].

## II.2. Obtención de BD por deshidratación de 1,3-butanodiol

De los tres procesos alternativos para producir BD vistos en el Esquema II-7 a partir de derivados de biomasa, en esta Tesis se estudiarán aquellos procesos basados en butanodiolos. Específicamente se investigará la obtención selectiva de butadieno a partir de 1,3BDOL.

Las reacciones como la deshidratación, deshidrogenación e hidrogenación pueden convertir al 1,3BDOL en compuestos oxigenados valiosos como alcoholes insaturados, compuestos de hidroxicarbonilo (aldol) y compuestos carbonílicos insaturados, así como en olefinas y otros productos. La distribución de los productos dependerá, entre otros factores, de las propiedades ácido-base del catalizador y de la presencia o no de una función metálica en la formulación del catalizador. En el Esquema II-11 se muestran los posibles productos que se pueden obtener a partir del 1,3BDOL.

El BD puede obtenerse a partir de una doble deshidratación del 1,3BDOL formando como intermediarios alcoholes insaturados: 3-buten-1-ol (3B1OL), 2-buten-1-ol (2B1OL) y 3-buten-2-ol (3B2OL).



**Esquema II-11.** Posibles productos a partir de 1,3 BDOL [88].

La deshidratación de 1,3BDOL para producir BD ha sido estudiada empleando distintos tipos de catalizadores y se ha sugerido que puede ser factible si se elige un catalizador adecuado que favorezca selectivamente las reacciones de deshidratación. Además de la vía de deshidratación a alcohol insaturado y posteriormente BD, el 1,3BDOL puede sufrir inicialmente una deshidrogenación conducente a productos tales como metil vinil cetona (MVK), metil etil cetona (MEK) y compuestos de condensación tales como el 4-metil-1,3-dioxano.

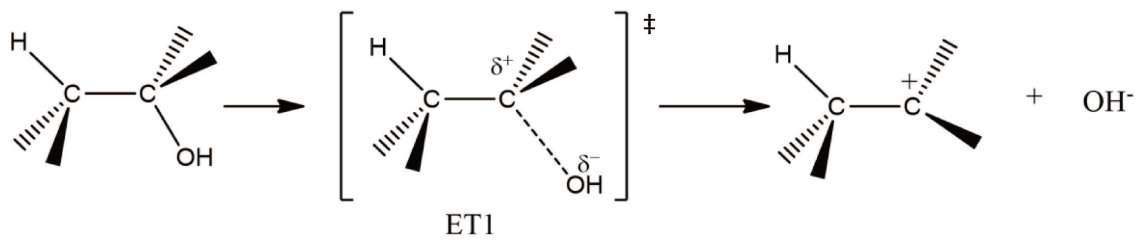
Los alcoholes insaturados pueden formar otros productos tales como 1-butanol, 2-butenal, butanal, propeno (P) y/o formaldehído (F) mediante reacciones de transferencia de H o rupturas de enlace C-C. Catalizadores básicos o redox usualmente catalizan la deshidrogenación del diol mientras que catalizadores ácidos favorecen las reacciones de deshidratación que forman BD. En la bibliografía analizada hasta el momento se observó que la reacción de 1,3BDOL ha sido estudiada en fase gas en reactores continuos de lecho fijo y partiendo del butanodiol puro, sin embargo, algunos autores también han estudiado la reacción partiendo de soluciones acuosas del reactivo.

La deshidratación del 1,3BDOL hacia las olefinas es una reacción de eliminación. Para comprender la formación y proporción de cada uno de los isómeros formados (3B1OL, 3B2OL y 2B1OL) es necesario conocer los diferentes mecanismos de eliminación E1, E2 y E1cb [73]. Existen tres posibilidades:

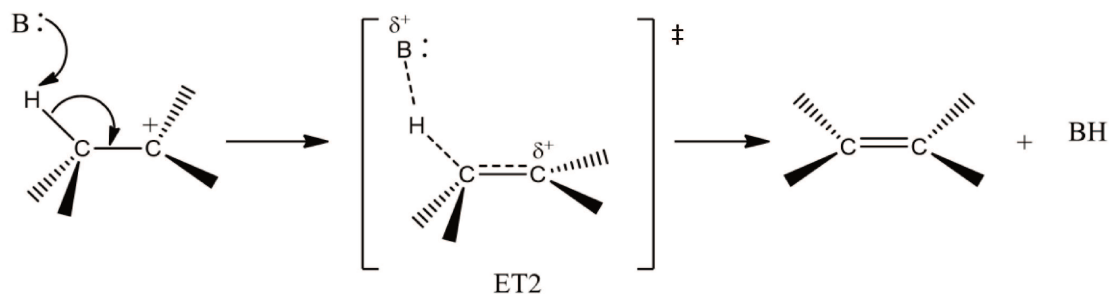


- I. El mecanismo E1 comienza con la adsorción del alcohol sobre un sitio ácido del catalizador y la formación del carbocatión, seguido por la pérdida de un protón. A partir del carbocatión se forman los tres tipos de alquenos, la orientación Saytzeff se favorece en este mecanismo. La regla de Saytzeff [74] establece que en una reacción de eliminación ( $\beta$ -eliminación) en la que pueda ser formado más de un alqueno será mayoritario el más estable termodinámicamente, en general, el alqueno más sustituido es el más estable. En este caso el alqueno más estable es el 2-buten-1-ol.

Etapa lenta:

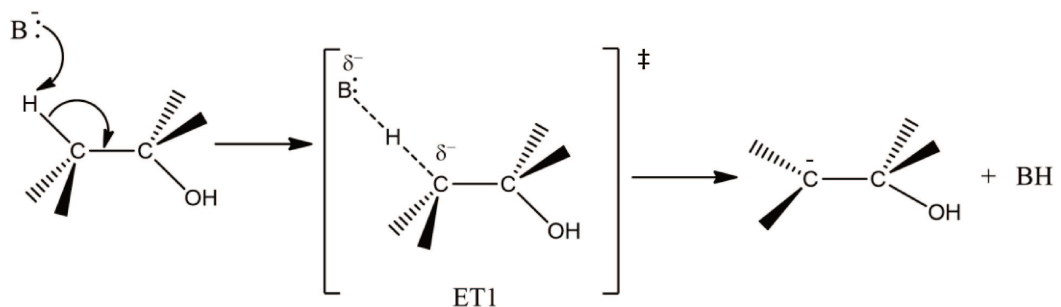


Etapa rápida:

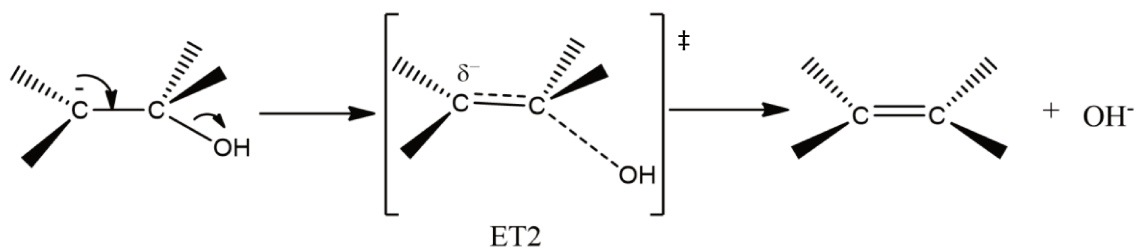


- II. El mecanismo de tipo E1cb se relaciona con la presencia de sitios básicos, y conduce a la formación de 3-buten-1-ol (orientación Hoffmann). Este mecanismo implica la participación de un carbanión. La regla de Hofmann establece que en una reacción de eliminación ( $\beta$ -eliminación) en la que pueda ser formado más de un alqueno será mayoritario aquel con el doble enlace menos sustituido.

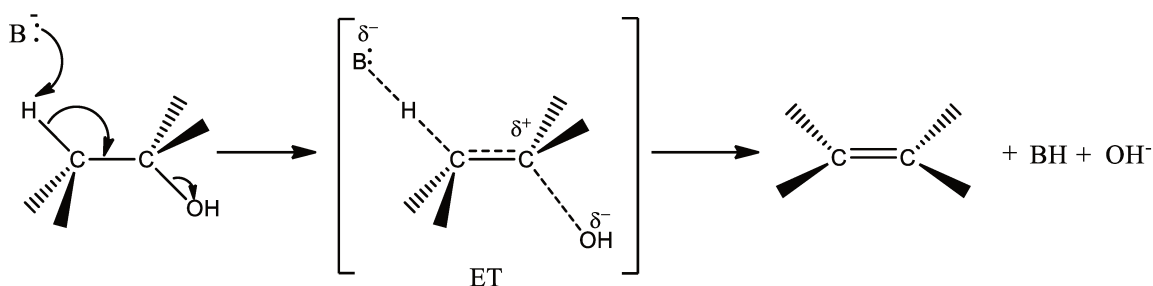
Etapa rápida:



Etapa lenta:



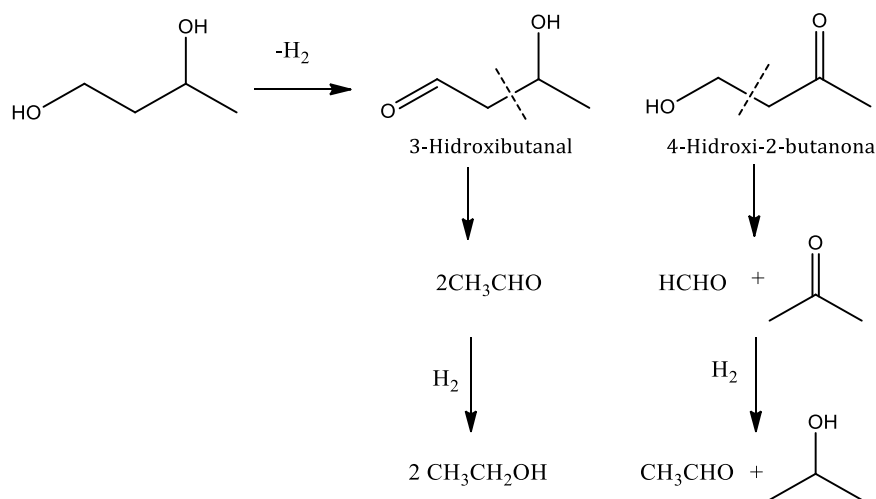
III. El mecanismo E2 consiste en una reacción concertada en un único paso en la que intervienen sitios ácidos y básicos. El grupo hidroxilo del alcohol es eliminado por un sitio ácido, y el protón por un sitio básico.



Los tres mecanismos anteriores no suelen producirse de forma independiente y muy generalmente se producen situaciones intermedias, particularmente con los mecanismos E1 y E2.

La reacción en fase vapor de 1,3-butanodiol se investigó sobre catalizadores de óxido de tierras raras (REOs) [75]-[77] a temperaturas entre 200 y 325 °C. En estas condiciones, se observó que la deshidratación y descomposición del 1,3-butanodiol ocurren simultáneamente. Óxidos de tierras raras de menor peso molecular como  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  catalizaron preferentemente la descomposición de 1,3-butanodiol en 2-propanol, propanona, metanol y etanol.  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  catalizaron la deshidrogenación-deshidratación del 1,3-butanodiol en 3-buten-2-ona (MVK) seguido de la hidrogenación a butanona (MEK). Mientras que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  produjeron la formación de alcoholes insaturados específicos como el 3-buten-2-ol y trans-2-buten-1-ol. La descomposición del 1,3-butanodiol fue atribuida a la presencia de sitios básicos del catalizador, lo que está en concordancia con la mayor concentración de sitios básicos de elevada fuerza en los REOs de menor peso molecular [75][76]. De hecho, se ha encontrado que la fuerza de los sitios básicos disminuye al disminuir el radio del catión de tierra rara y en consecuencia los REOs de menor peso molecular son más básicos que los REOs pesados que sólo poseen sitios básicos débiles [78].

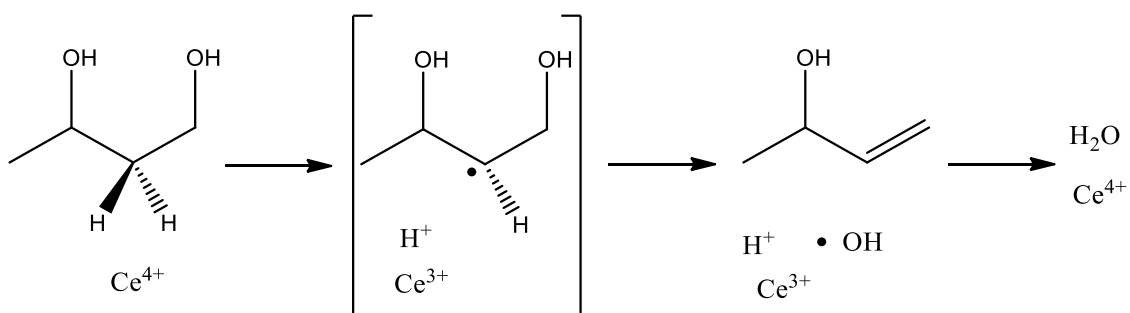
Se ha propuesto una ruta de reacción para la disociación de 1,3-butanodiol (**Esquema II-12**), en la que el 1,3-butanodiol se deshidrogena en primer lugar para producir 3-hidroxi-2-butanona o 4-hidroxi-2-butanona. Luego, el cetoalcohol resultante puede disociarse mediante la inversa de la condensación aldólica: el 3-hidroxi-2-butanona podría disociarse en dos moléculas de etanal, mientras que la 4-hidroxi-2-butanona podría producir formaldehído y propanona. Finalmente, el etanal, el formaldehído y la propanona se podrían hidrogenar en etanol, metanol y 2-propanol, respectivamente. Las propiedades básicas de las REOs funcionan como catalizadores tanto para la deshidrogenación del 1,3-butanodiol como para la reacción aldólica inversa de los cetoalcoholes. En la reacción de 1,3-butanodiol sobre catalizadores a base de Cu [79] a 220 °C, observaron que se formaron pequeñas cantidades de etanol, etanal y propanona mediante la deshidrogenación y la reacción aldólica inversa, y la 4-hidroxi-2-butanona también se descompuso en propanona a través de la reacción aldólica inversa.



**Esquema II-12.** Posible ruta de disociación del 1,3-butanodiol [75].

La deshidratación en fase gas de tres butanodiolos (1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y 1,2-butanodiol) y los propanodiolos (1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol) fue estudiada utilizando sólidos de distinta naturaleza como catalizadores. Se encontró que los alcoholes insaturados, producto de la primera deshidratación, se formaron selectivamente sobre  $CeO_2$  puro [80]–[82]; 3-buten-2-ol y trans-2-buten-1-ol se produjeron a partir de 1,3BDOL a 325 °C con una selectividad de 58 y 37 % en moles, respectivamente. Por el contrario, sólidos ácidos como la sílice-alúmina, la alúmina y la titanía [80] catalizaron la deshidratación no selectiva del 1,3BDOL formando, además de alcoholes insaturados, productos de varios tipos de reacciones como la isomerización y la deshidratación adicional de los alcoholes insaturados siendo el butadieno uno de los principales productos. En la deshidratación de alcoholes catalizada por ácido y base, la reacción

puede proceder a través del mecanismo E1 o E2 y E1cB, respectivamente. Por lo tanto, la deshidratación de 1,3-butanodiol sobre ácido y base produciría 2B1OL (producto de eliminación de Saytzeff) y 3B1OL (producto de eliminación de Hoffmann), respectivamente. Sin embargo, los productos principales sobre  $\text{CeO}_2$  fueron: 3-buten-2-ol y trans-2-buten-1-ol. Estos resultados fueron atribuidos a la combinación de la propiedad redox del  $\text{CeO}_2$  y la estructura molecular de los 1,3-dioles. Los sitios activos de  $\text{CeO}_2$  en la deshidratación del 1,3-butanodiol no son sitios ácido-base, sino que la actividad catalítica de  $\text{CeO}_2$  se originaría a partir de la propiedad redox entre  $\text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ . Se ha propuesto un mecanismo para deshidratación de 1,3-dioles a alcoholes insaturados sobre  $\text{CeO}_2$  (**Esquema II-13**) donde inicialmente, un átomo de H en la posición 2 en grupo metileno y dos grupos OH del 1,3-butanodiol se coordina con cationes  $\text{Ce}^{4+}$ . El átomo de H es retirado por el catión  $\text{Ce}^{4+}$  como radical, y el radical H dona un electrón para reducir  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$ , entonces el propio radical H se oxida a protón. Finalmente, un grupo OH se extrae como radical para producir alcoholes alílicos, y el radical OH y el protón se recombinan en  $\text{H}_2\text{O}$  con la abstracción de un electrón de  $\text{Ce}^{3+}$  para producir  $\text{Ce}^{4+}$  [81]. Cálculos utilizando la teoría PIO (Paired Interacting Orbital) entre la superficie de  $\text{CeO}_2$  y el 1,3-butanodiol [83][84], sugieren que un defecto de oxígeno en la superficie de  $\text{CeO}_2$  (111) es el sitio activo para la deshidratación del 1,3-butanodiol, y por el contrario, los bordes, las esquinas y otras caras de  $\text{CeO}_2$ , como (100) y (110), catalizan la reacción secundaria, la deshidrogenación.



**Esquema II-13.** Posible mecanismo de deshidratación de 1,3BDOL sobre  $\text{CeO}_2$  [80].

La deshidratación del 1,3-butanodiol en fase gas a 325-375 °C se ha investigado también sobre catalizadores  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  [85]. Como ya se mencionó  $\text{CeO}_2$  puro cataliza selectivamente la deshidratación del 1,3-butanodiol para formar 3-buten-2-ol y 2-buten-1-ol, por su parte el  $\text{ZrO}_2$  puro, que es mucho menos activo que el  $\text{CeO}_2$  puro, cataliza la deshidratación para formar 3-buten-1-ol. En el catalizador  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ , la presencia de una pequeña cantidad de  $\text{CeO}_2$  suprimió la formación de 3-buten-1-ol e indujo la deshidratación de 1,3-butanodiol para formar 3-buten-2-ol (3B2OL) y 2-buten-1-ol (2B1OL) y la posterior deshidrogenación de 3-buten-2-ol para formar

3-buten-2-ona (MVK) y butanona (MEK), indicando que la actividad de este catalizador estaría relacionada con las características redox de  $\text{CeO}_2$ .

Se ha sugerido que la ruta de deshidratación del 1,3-butanodiol sobre la circonia procedería a través de la eliminación de Hoffmann de 2 alcoholes mediante un mecanismo concertado ácido-base mediante el cual el grupo OH en la posición 3 junto con el hidrógeno en la posición 4 serían eliminados para formar 3B1OL. Por otra parte, el 3B2OL se produce mediante la eliminación de un grupo OH en la posición 1, y el 2B1OL se produce mediante la eliminación de un grupo OH en la posición 3 y un hidrógeno en la posición 2. Sobre  $\text{CeO}_2$  inicialmente se eliminaría el hidrógeno en la posición 2 del 1,3BDOL y luego se elimina un grupo OH como se mostró en el **Esquema II-13**, que sobre este catalizador es predominantemente el grupo OH en la posición 1 para producir 3B2OL. El grupo OH en la posición 3, cuya eliminación conduciría al 2-buten-1-ol, es menos reactivo debido al impedimento estérico que provoca el grupo metilo [85][81].

Recientemente, Nemoto et al. [86] estudiaron la deshidratación de 1,3BDOL en fase gas a 325 °C sobre catalizadores de fluorita  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  preparados por diferentes métodos. Los productos principales observados fueron los alcoholes insaturados 3B2OL y 2B1OL, trazas de 3B1OL y como subproductos principales obtuvieron MVK y MEK. Sobre  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  preparado por método hidrotérmico y calcinado a 900 °C obtuvieron una selectividad total a alcoholes insaturados superior al 95% a una conversión de 1,3-butanodiol del 82%. Esta elevada actividad hacia la primera deshidratación fue atribuida a un defecto de oxígeno en la cara estable (111) de  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  cúbico que proporcionaría un sitio activo, y que  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$  expuestos en el defecto podrían coordinarse con una molécula de 1,3-butanodiol para formar una estructura tridentada de coordinación, que posiblemente inicie la deshidratación para producir alcoholes insaturados a través de un mecanismo concertado base-ácido.

La reacción del 1,3BDOL puro en fase gas fue también estudiada [87] empleando una serie de óxidos simples  $\text{M}_y\text{O}_x$  ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) con diferentes propiedades ácido-base, catalizadores de cobre-sílice y cobre-óxido simple. La conversión de 1,3BDOL en catalizadores ácido-base (óxidos simples) dió como resultado una gran cantidad de productos, que los autores clasificaron en dos grupos principales que surgen de las reacciones iniciales de deshidratación y deshidrogenación, y además, reacciones consecutivas de deshidratación, hidrogenación y escisión del enlace C-C. Se observó que la principal vía de reacción que tiene lugar en los óxidos básicos es la deshidrogenación del 1,3BDOL (dando lugar a 4-hidroxi-2-butanona y 3-hidroxi-butanal que posteriormente pueden dar metil vinil cetona, metil etil cetona, acetaldehído, acetona, formaldehído, metanol y/o etanol) mientras que los óxidos ácidos deshidratan predominantemente hacia los alcoholes insaturados y olefinas. De esta manera, los alcoholes insaturados fueron los principales productos de deshidratación cuando se utilizaron los catalizadores  $\text{M}_y\text{O}_x$  (óxidos simples): el alcohol secundario 3B2OL predominó sobre

CeO<sub>2</sub> mientras que ambos alcoholes insaturados (3B2OL y 2B1OL) se obtuvieron en concentraciones similares en el resto de los óxidos. El hecho de que las reacciones de eliminación de 1,3BDOL procedan con altas selectividades incluso en óxidos básicos no es sorprendente, ya que, en sólidos básicos fuertes, los monoalcoholes pueden experimentar eliminación de agua en fase gaseosa por un mecanismo E1cB con formación de un enlace C=C.

El efecto de un sitio metálico en la transformación en fase gaseosa de 1,3BDOL, se investigó empleando dos catalizadores de cobre soportados por sílice (CuSi) preparados por distintos métodos. Los catalizadores de CuSi fueron más activos que los óxidos M<sub>y</sub>O<sub>x</sub> ácido-base para convertir el 1,3BDOL, pero con más de 86% de selectividad a productos de deshidrogenación. Las cetonas (4-hidroxi-2-butanona y butanona) resultantes de la deshidrogenación inicial del grupo OH secundario del 1,3BDOL fueron los productos principales, convirtiéndose la 4-hidroxi-2-butanona en una cetona saturada (butanona) en catalizadores con una mayor dispersión de Cu<sup>0</sup>.

También se estudió la utilización de catalizadores bifuncionales metal-base o metal-ácido, catalizadores de Cu y MgO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comprobándose que los sitios superficiales Cu<sup>0</sup> inicialmente deshidrogenaron rápidamente el 1,3BDOL mientras que la distribución de productos final dependió de la dispersión de cobre y de la naturaleza ácida o básica del catión acompañante. Por otro lado, no se obtuvieron alcoholes insaturados con catalizadores bifuncionales lo cual fue atribuido a la inhibición de la ruta de deshidratación inicial de 1,3BDOL.

La reacción catalítica del 1,3-butanodiol ha sido también investigada utilizando catalizadores sólidos ácidos tales como SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> [88]. La actividad catalítica se correlacionó directamente con las propiedades ácidas: los catalizadores ácidos fuertes, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalizaron la deshidratación de 1,3-butanodiol a una temperatura de reacción por debajo de 250 °C, mientras que los catalizadores ácidos débiles, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, requirieron una temperatura superior a 325 °C. En cuanto a los productos formados, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalizó la deshidratación de 1,3-butanodiol a alcoholes insaturados y su posterior conversión a 1,3-butadieno (obteniendo un rendimiento a BD de 13,7% a 225 °C y 26,7% a 250 °C). Sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en cambio se obtuvo 4-metil-1,3-dioxano, que es el compuesto acetal de 1,3-butanodiol y formaldehído, con alta selectividad. Sobre TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, debido a reacciones secundarias como la deshidrogenación y la hidrogenación, se produjeron varios compuestos entre ellos: 3-buten-2-ona, 2-butenal, 1-butanol y 2-butanol. Experiencias adicionales con monoalcoholes (1-butanol y 2-butanol) y con alcoholes insaturados fueron realizadas utilizando SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> [88]. En la reacción de 1-butanol y 2-butanol, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibió actividad a menor temperatura (225 °C) que TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> (350 °C). La reactividad del 2-butanol fue mucho mayor que la del 1-butanol sobre todos los catalizadores, lo que sugiere que la deshidratación procede vía carbocatión como intermediario: un carbocatión secundario, que se produce por la eliminación del grupo OH del 2-butanol, es más estable que el primario derivado del 1-butanol. El principal producto formado a

partir del 2-butanol fue el 2-butenol, que es la olefina en la cual los carbonos intervinientes en el doble enlace están más sustituidos que corresponde al producto preferencial según regla propuesta por el químico ruso Saytzeff. Esta regla es principalmente aplicable cuando el mecanismo de la reacción de eliminación procede mediante catálisis con ácidos. Acerca de la reactividad de los alcoholes insaturados se encontró que 2B1OL y 3B2OL se deshidrataron predominantemente en BD (92,8% y 93% de selectividad respectivamente) al mismo nivel de conversión (70-78%) sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que el 3B1OL produjo propeno y formaldehído con la mayor selectividad. Además, la reactividad del 3B1OL fue menor que la del 2B1OL y 3B2OL. Los 3 alcoholes insaturados fueron deshidratados a 1,3-butadieno sobre  $\text{TiO}_2$ , pero también se promovieron las diversas reacciones secundarias obteniendo una distribución de productos muy compleja. La reactividad de los alcoholes insaturados sobre  $\text{TiO}_2$  se puede resumir como: 3B2OL > 2B1OL > 3B1OL (70,2%, 53,3% y 38,2% de conversión respectivamente) y la mayor selectividad hacia BD se obtuvo sobre 2B1OL y 3B2OL (71,3% y 70,2% respectivamente).

De acuerdo a los autores [88] los productos formados a partir del 1,3BDOL sobre los catalizadores ensayados ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ ) pueden dividirse en 5 grupos según las reacciones que los producen como: i) alcoholes insaturados, 1,3-butadieno y éteres insaturados que son formados por deshidratación de 1,3-butanodiol, ii) propanona, formaldehído, metanol y 4-metil-1,3-dioxano: descomposición de 4-hidroxi-2-butanona, que se forma mediante la deshidrogenación del grupo OH secundario en 1,3-butanodiol, iii) 3-buten-2-ona (MVK), butanona (MEK) y 2-butanol: deshidratación de 4-hidroxi-2-butanona, iv) 1-butanol, 2-butenal y butanal: hidrogenación y deshidrogenación consecutivas de alcoholes insaturados, v) acetaldehído y etanol: descomposición del acetaldol, que se produce mediante la deshidrogenación del grupo OH primario en 1,3-butanodiol.

Otros autores [89] investigaron la deshidratación catalítica del 1,3-butanodiol a butadieno utilizando varios aluminosilicatos con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y estructura porosa ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5, NaZSM5 y Al-SBA-15) empleando una solución de 1,3BDOL al 10% en agua e informaron una correlación entre el rendimiento catalítico a BD, el número total de sitios ácidos y la fuerza ácida. Además, concluyeron que la presencia de sitios ácidos de Brønsted de fuerza media son necesarios para obtener una buena selectividad a butadieno. Con todos los catalizadores ensayados, los principales productos detectados por los autores fueron BD, propeno y 3B1OL, lo que sugiere un mecanismo de reacción que involucra primero un paso de deshidratación que comprende la formación de 3B1OL y 3B2OL como intermediarios seguido de dos reacciones paralelas: (1) deshidratación de 3B1OL en BD, y (2) escisión C-C de 3B1OL o 3B2OL para dar propeno. También detectaron subproductos menores, incluidos MEK, MVK, 3B2OL, 1-butanol y 2-butanol. A diferencia de estudios previos sobre la deshidratación del 1,3BDOL sobre sílice-alúminas [88], no se detectó la formación de éter. Utilizando HZSM5 con una

relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 260 como catalizador alcanzaron un rendimiento máximo a BD del 60% y una productividad de  $0,50 \text{ g}_{\text{BD}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , con la formación simultánea de propeno a una relación de selectividad BD/propeno de 2,5. Este catalizador exhibió además una desactivación luego de 102 horas de reacción con una disminución en la conversión del 100% al 80% debido a la deposición de coque con una pérdida del 36% del área superficial específica [89]. La oligomerización de propeno, podría promover la generación de productos pesados junto con la oligomerización de BD incrementando la formación de coque. El efecto de la temperatura fue estudiado y se observó una modesta variación de las relaciones de selectividad de BD/propeno sobre las zeolitas con relaciones altas de Si/Al, lo que sugiere energías de activación similares para BD y generación de propeno a partir de 3B10L. Por el contrario, para los catalizadores  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y Al-SBA-15, un aumento de temperatura favoreció la generación de propeno a expensas de BD, lo que indicaría que sobre estos catalizadores la energía de activación para la generación de propeno es mayor [89]. En cuanto a la naturaleza de los sitios ácidos (Brønsted y Lewis), la presencia de una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted en zeolitas ZSM5 con mayores relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sería el origen de la mayor selectividad a BD. En particular, ZSM5 con relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=260$ , que posee sitios ácidos de Brønsted principalmente de fuerza intermedia, mostró la mayor selectividad de BD a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas observaciones concuerdan con las conclusiones extraídas de estudios previos sobre la deshidratación de 1-butanol sobre zeolitas ácidas, lo que sugiere la mayor contribución de un mecanismo de eliminación de tipo E2, pero sin formación de éter como intermediario [90].

El empleo de Al-SBA-15 con cantidades variables de aluminio ha sido estudiado por Jing et al. [91], y encontraron que la cantidad de sitios ácidos con fuerza débil y media se correlacionaron directamente con la actividad catalítica para la deshidratación en fase gas del 1,3-butanodiol al 10% en agua en butadieno. El mejor rendimiento se logró con una muestra de Al-SBA-15 con una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 76, con la que se obtuvo un rendimiento a BD del 58%, y una productividad de  $0,49 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a una temperatura de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los principales productos detectados por los autores fueron BD, propeno y 3B10L, y subproductos que incluyeron MEK, MVK, 3B20L, 1-butanol y 2-butanol, y no se detectó formación de éteres. Dado que este catalizador presentó sitios ácidos de Brønsted con fuerza débil y media, se concluye que este tipo de sitios serían los adecuados para la deshidratación del 1,3BDOL a BD. La estabilidad catalítica se estudió sobre Al-SBA-15 con  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=76$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 102 horas, manteniendo conversión completa de 1,3BDOL durante las 32 horas iniciales, seguida de una desactivación lenta al 82% debido a la deposición de residuos carbonosos. Paralelamente, el rendimiento de BD disminuyó del 61% al 51%, aumentando el rendimiento de 3B10L (del 0,5% al 11%), mientras que el rendimiento de propeno se mantuvo estable en torno al 20%. En forma similar a lo informado anteriormente, un



incremento en la temperatura favoreció la formación de propeno en lugar de BD, lo que sugiere una mayor energía de activación para esta ruta de reacción.

Las zeolitas ácidas han sido ampliamente exploradas para la deshidratación de 1- y 2-butanol a butenos, mostrando la formación de subproductos resultantes de reacciones secundarias de oligomerización, craqueo y aromatización [90][92][64]. Las propiedades ácidas de las zeolitas dependen principalmente de la topología y la relación atómica Si/Al, pero también pueden verse afectadas por la presencia de heteroátomos. En particular, el intercambio con Ce puede afectar en gran medida la fuerza ácida de las zeolitas, condicionando a su vez la actividad catalítica, selectividad y estabilidad [93][94]. Fang et al. [95] ensayaron una serie de catalizadores basados en nanopartículas de CeO<sub>x</sub> (1-2,5 nm) encapsuladas en mordenita por diferentes métodos, con distintas relaciones Si/Ce, en la deshidratación de 1,3BDOL a 350 °C y presión atmosférica empleando 1,3BDOL al 10% en agua como reactivo. Los principales productos detectados por los autores fueron BD, propeno y 3B1OL, en forma similar a lo informado anteriormente [91][89]. También se detectaron subproductos que incluyen MEK, metil vinil cetona (MVK), 3-buten-2-ol (3B2OL), 1-butanol y 2-butanol. Un catalizador basado en CeO<sub>x</sub> encapsulado en mordenita con una relación atómica nominal Si/Al=10 y Si/Ce=50 mostró una conversión del 100%, selectividad a BD de 46% y productividad de 0,39 g<sub>BD</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> con la formación simultánea de propeno a una relación de selectividad BD/propeno de 1,90.

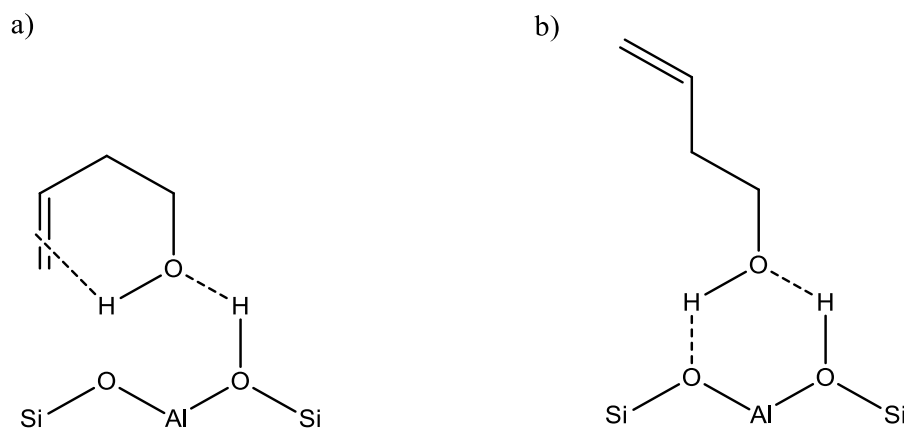
Lee et al. [96] estudiaron el efecto de la topología de la estructura de la zeolita sobre la formación de butadieno durante la deshidratación de 1,3BDOL a 300 °C en condiciones de exceso de agua (H<sub>2</sub>O/1,3-butanodiol = 45). Compararon las propiedades catalíticas de la forma protónica de 11 zeolitas de poro medio con diferentes estructuras: HZSM5 (Si/Al=12), H-FER (Si/Al=9), H-STI (Si/Al=8), HZSM5 (Si/Al=95), H-FER (Si/Al=130), H-STI (Si/Al=64), H-HPM-1, H-ZSM-22, H-ZSM-23, H-ZSM48 y H-SAPO-11 y/o composiciones. Encontraron que la H-ferrierita, con alto contenido de sílice (Si/Al = 130) y con canales de 10 y 8 anillos que se cruzan, exhibió el mayor rendimiento a butadieno (71%) con una productividad de 0,59 g<sub>BD</sub> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, y mayor estabilidad. Adicionalmente los autores realizaron reacciones empleando 1,3BDOL puro para analizar el efecto del agua como diluyente del reactivo. Observaron que la dilución con agua atenúa la formación de coque y mitiga la desactivación del catalizador. Además, analizando los productos detectados durante reacción y en el coque formado luego de su disolución con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pudieron descartar la vía de reacciones bimoleculares que han sido informada en la deshidratación de varios alcoholes [97]-[99] sugiriendo que la deshidratación de 1,3BDOL se da principalmente por una vía monomolecular. En el mecanismo monomolecular el butadieno se forma a través de la doble deshidratación del 1,3BDOL.

El rol de los intermediarios (butenoles) durante la deshidratación del 1,3BDOL, fue analizado utilizando tres zeolitas HZSM5 (95), H-ZSM-22 y H-FER (130) con diferentes

estructuras de poros y los tres isómeros de butenol (3B1OL, 2B1OL y 3B2OL) alimentados al 10% en peso en agua y temperatura de reacción de 300 °C [96]. Observaron que de los 3 isómeros, 3B1OL presentó menor actividad y produjo una cantidad considerable de propeno similarmente a lo encontrado previamente sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [88]. Esto explicaría la presencia de este alcohol insaturado como producto de la reacción e implicaría que la formación de propeno durante la deshidratación del 1,3BDOL se originaría a partir del craqueo de este intermediario.

El grupo OH de los tres isómeros de butenol, especialmente del 3B1OL, podría formar enlaces de puente hidrógeno intramoleculares con los electrones  $\pi$  del enlace C=C en fase gas. Para comprobar si tal enlace de hidrógeno es posible dentro de los poros de HZSM5 (95), H-ZSM-22 y H-FER (130) los autores [96] realizaron mediciones de los espectros IR de 3B1OL, 3B2OL y 2B1OL adsorbidos a diferentes presiones en estas zeolitas, así como de las moléculas correspondientes en las fases líquida y gaseosa. Observaron que los espectros IR del 3B1OL en HZSM5 (95) mostraron solo una banda de estiramiento de OH a 3568 cm<sup>-1</sup>, mientras que los de 3B1OL adsorbidos en H-ZSM-22 y H-FER (130) mostraron otra banda alrededor de 3630 cm<sup>-1</sup>, además de la banda alrededor de 3560 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas de estiramiento de OH de bajo y alto número de onda pueden atribuirse a los grupos OH intermoleculares unidos al hidrógeno del 3B1OL adsorbido en los sitios ácidos de Brønsted (grupos puente Si-OH-Al) de las zeolitas, con y sin formar un enlace de hidrógeno intramolecular, respectivamente (Ver **Figura II-1**). Por lo tanto, en HZSM5 (95) el 3B1OL formaría un enlace de hidrógeno intramolecular, previamente informado como el principal conformero del 3B1OL en fase gas [100]. Sin embargo, dentro de las zeolitas H-ZSM-22 y H-FER (130) puede existir el 3-buten-1-ol sin enlaces puente hidrógeno intramolecular, pero cuyo grupo OH está involucrado en interacciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares con el sitio ácido de Brønsted de la zeolita. Los espectros IR de 3B2OL adsorbidos en HZSM5 (95), H-ZSM-22 y H-FER (130) se caracterizaron por una sola banda de estiramiento OH alrededor de 3620 cm<sup>-1</sup>, que puede asignarse a las moléculas de 3B2OL sin enlaces de hidrógeno intramoleculares adsorbidos en los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita. Esto sugiere que la formación de 3B2OL con enlaces de hidrógeno intramolecular en estas zeolitas de poro medio es estéricamente desfavorable, probablemente debido a su naturaleza ramificada. A diferencia del caso de los otros dos intermediarios de reacción, no se encontraron bandas de IR asignables al grupo OH en los espectros de IR del 2B1OL adsorbido en HZSM5 (95), H-ZSM-22 y H-FER (130). La desaparición de la banda OH de los grupos puente Si-OH-Al a 3600-3610 cm<sup>-1</sup> en estas zeolitas después de la adsorción de 2B1OL indica que la deshidratación de este isómero ya se ha producido incluso a temperatura ambiente. Los autores atribuyen, por lo tanto, la alta selectividad para la formación de butadieno encontrada en H-ZSM-22 y H-FER (130) durante la deshidratación del 1,3BDOL a una selectividad de forma de intermediario ya que la formación de 3B1OL con enlaces de hidrógeno intramolecular, que es menos activo para la deshidratación que

los otros isómeros de butenol, estaría más impedida en los poros internos de estas zeolitas. En cambio, en la zeolita HZSM5 el confórmero del 3B1OL con enlaces de hidrógeno intramolecular se formarían más fácilmente contribuyendo a la menor selectividad hacia butadieno sobre esta zeolita.



**Figura II-1.** Estructuras propuestas para 3-buten-1-ol adsorbido en un sitio ácido de Brønsted, (a) con y (b) sin un enlace de hidrógeno intramolecular entre el protón del grupo OH y los electrones  $\pi$  del enlace C=C [96].

### II.3. Objetivos de la tesis

El objetivo general del presente trabajo es el desarrollo de un proceso catalítico para la transformación de polialcoholes obtenidos a partir de la biomasa en butadieno, que actualmente se obtiene a partir de materia prima no renovable. Particularmente, se estudiará la deshidratación de 1,3BDOL en fase gaseosa empleando catalizadores sólidos ácidos con el objetivo de obtener selectivamente BD.

En esta Tesis se busca desarrollar catalizadores activos, selectivos y estables que permitan la obtención de butadieno a partir de butanodiolos. Se pretende preparar materiales sólidos con propiedades fisicoquímicas y acidez tales que promuevan la ruta de deshidratación minimizando las demás rutas conducentes a productos indeseables. Para lograr este objetivo, se estudiará el mecanismo de la reacción en cuestión y se determinarán cuáles son los requerimientos que debe reunir el catalizador, tanto estructurales como de naturaleza y fuerza ácida superficial para promover la formación selectiva de BD.

Además, se propone diseñar sistemas de reacción adecuados, optimizar las condiciones experimentales para las reacciones y seleccionar los catalizadores más adecuados para las mismas. Para ello se estudiará la influencia de las condiciones operativas como temperatura y

tiempo de contacto. Los catalizadores más promisorios serán evaluados en diferentes condiciones tratando de maximizar los rendimientos hacia los productos deseados.

En base a lo descrito en la literatura y a los resultados que se obtengan, se propondrán mecanismos de reacción.

Por otra parte, se realizará un seguimiento en el tiempo de la reacción con el objetivo de evaluar la posible pérdida de actividad de los catalizadores y los motivos que la generan. Para ello se propone el estudio detallado de los depósitos de coque presentes en los catalizadores luego de reacción. Finalmente se buscará optimizar las condiciones de reacción a fin de disminuir la desactivación.

## II.4. Referencias

- [1] D. Sun, Y. Li, C. Yang, Y. Su, Y. Yamada, and S. Sato, "Production of 1,3-butadiene from biomass-derived C4 alcohols," *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, no. May 2019, 2020.
- [2] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7917–7953, 2014.
- [3] A.L. Waddams; R.F. Goldstein, *The petroleum chemicals industry*. London: E.&F.N. Spon LTD, 1967.
- [4] G. Olbert, G. L. M. Averlant, P. Grune, and J. P. Josch, "Method for the oxidative dehydrogenation of n-butenes into 1,3-butadiene," US Pat. Appl. 20160122264, 2016.
- [5] M. J. Burk, A. P. Burgard, J. Sun, R. E. Osterhout, and P. Pharkya, "Microorganisms and methods for the biosynthesis of butadiene," US Patent 9321701, 2016.
- [6] M. Lewandowski, A. Ochendusko, and M. Jones, "Process for the production of 1,3-butadiene," US Pat. Appl. 20160082417, 2016.
- [7] C. Angelici, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Chemocatalytic Conversion of Ethanol into Butadiene and Other Bulk Chemicals," pp. 1595–1614, 2013.
- [8] C. A. Cardona and Ó. J. Sánchez, "Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, pp. 2415–2457, 2007.
- [9] L. Panella, "Sugar Beet as an Energy Crop," *Sugar Tech*, vol. 12, no. 3–4, pp. 288–293, 2010.
- [10] P. C. Badger, "Ethanol From Cellulose : A General Review," *Trends new Crop. new uses. ASHS Press. Alexandria*, pp. 17–21, 2002.
- [11] R. A. Weusthuis, J. M. M. J. G. Aarts, and J. P. M. Sanders, "From biofuel to bioproduct : is bioethanol a suitable fermentation feedstock for synthesis of bulk chemicals ?," *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, vol. 5, pp. 486–494, 2011.
- [12] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 4044–4098, 2006.
- [13] Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, and K. Okabe, "Synthesis of ethanol from syngas over Rh/Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 308–314, 2011.
- [14] J. R. Rostrup-Nielsen, "Fuels and energy for the future: The role of catalysis," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 46, no. 3–4, pp. 247–270, 2004.

- [15] J. J. Spivey and A. Egbebi, "Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 9, pp. 1514–1528, 2007.
- [16] S. V. Lebedev, "Procédé pour obtenir des dioléfines directement des alcools," FR Patent 665917, 1929.
- [17] S. V. Lebedev, "Improvements in or relating to the preparation of diolefines directly from alcohols," GB Patent 331482, 1930.
- [18] M. D. Jones, "Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene," *Chem. Cent. J.*, vol. 8, pp. 1–5, 2014.
- [19] G. O. Ezinkwo, V. P. Tretyakov, A. Aliyu, and A. M. Ilolov, "Fundamental Issues of Catalytic Conversion of Bio-Ethanol into Butadiene," *ChemBioEng Rev.*, vol. 1, no. 5, pp. 194–203, 2014.
- [20] G. Pomalaza, M. Capron, V. Ordonsky, and F. Dumeignil, "Recent breakthroughs in the conversion of ethanol to butadiene," *Catalysts*, vol. 6, no. 12, 2016.
- [21] A. Chierigato, V. Ochoa, C. Bandinelli, G. Fornasari, F. Cavani, and M. Massimo, "On the Chemistry of Ethanol on Basic Oxides : Revising Mechanisms and Intermediates in the Lebedev and Guerbet reactions," vol. 7, pp. 1–13, 2014.
- [22] J. V. Ochoa *et al.*, "An analysis of the chemical, physical and reactivity features of MgO-SiO<sub>2</sub> catalysts for butadiene synthesis with the Lebedev process," *Green Chem.*, vol. 18, no. 6, pp. 1653–1663, 2016.
- [23] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels, and P. A. Jacobs, "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1, 3-butadiene," *Catal. Today*, vol. 198, pp. 338–344, 2012.
- [24] M. Lewandowski *et al.*, "Investigations into the conversion of ethanol to 1, 3-butadiene using MgO:SiO<sub>2</sub> supported catalysts," *Catal. Commun.*, vol. 49, pp. 25–28, 2014.
- [25] C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Catalysis Science & Technology MgO materials," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, pp. 2869–2879, 2015.
- [26] W. Janssens *et al.*, "Ternary Ag/MgO-SiO<sub>2</sub> catalysts for the conversion of ethanol into butadiene," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 6, pp. 994–1008, 2015.
- [27] C. Angelici, M. E. Z. Velthoen, B. M. Weckhuysen, and P. C. A. Bruijninx, "Effect of Preparation Method and CuO Promotion in the Conversion of Ethanol into 1, 3-Butadiene over SiO<sub>2</sub> - MgO Catalysts," vol. 7, pp. 2505–2515, 2014.
- [28] O.V. Larina, P.I. Kyriienko, S.O. Soloviev, "Ethanol Conversion to 1, 3-Butadiene on ZnO / MgO - SiO<sub>2</sub> Catalysts : Effect of ZnO Content and MgO : SiO<sub>2</sub> Ratio," 2015.

- [29] Q. Zhu, B. Wang, and T. Tan, "Conversion of Ethanol and Acetaldehyde to Butadiene over MgO - SiO<sub>2</sub> Catalysts: Effect of Reaction Parameters and Interaction between MgO and SiO<sub>2</sub> on Catalytic Performance," vol. 5, pp. 722-733, 2017.
- [30] O. V. Larina, P. I. Kyriienko, and S. O. Soloviev, "Effect of Lanthanum in Zn-La(-Zr)-Si Oxide Compositions on their Activity in the Conversion of Ethanol into 1,3-Butadiene," *Theor. Exp. Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 51-56, 2016.
- [31] P. T. Patil, D. Liu, Y. Liu, J. Chang, and A. Borgna, "Improving 1,3-butadiene yield by Cs promotion in ethanol conversion," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 543, pp. 67-74, 2017.
- [32] H. E. Jones, E. E. Stahly, and B. B. Corson, "Butadiene from Ethanol. Reaction Mechanism," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, pp. 1822-1828, 1949.
- [33] T. Kim *et al.*, "Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported spherical silica catalysts for circulating fluidized bed," vol. 278, pp. 217-223, 2015.
- [34] H. Chae *et al.*, "Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts," *Applied Catal. B Environ.*, vol. 150-151, pp. 596-604, 2014.
- [35] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, V. V. Ordonsky, and E. Taarning, "Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol," *ChemSusChem*, vol. 7, pp. 2527-2536, 2014.
- [36] M. D. Jones, C. G. Keir, C. D. Iulio, R. A. M. Robertson, C. V. Williams, and D. C. Apperley, "Catalysis Science & Technology Investigations into the conversion of ethanol into 1, 3-butadiene," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 267-272, 2011.
- [37] G. O. Ezinkwo, V. F. Tretjakov, R. M. Talyshinky, A. M. Ilolov, and T. A. Mutombo, "Creation of a continuous process for bio-ethanol to butadiene conversion via the use of a process initiator," *Catal. Commun.*, vol. 43, pp. 207-212, 2014.
- [38] S. K. Bhattacharyya and S. K. Sanyal, "Kinetic Study on the Mechanism of the Catalytic Conversion of Ethanol to Butadiene," *J. Catal.*, vol. 7, pp. 152-158, 1967.
- [39] R. A. L. Baylon, J. Sun, and Y. Wang, "Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped Zn<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> mixed metal oxides," *Catal. Today*, vol. 259, pp. 446-452, 2016.
- [40] V. L. Sushkevich, I. I. Ivanova, and E. Taarning, "Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver," *Green Chem.*, vol. 17, pp. 2552-2559, 2015.

- [41] V. Choudhary, A. B. Pinar, S. I. Sandler, D. G. Vlachos, and R. F. Lobo, "Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media," *ACS Catal.*, vol. 1, no. 12, pp. 1724–1728, 2011.
- [42] V. Choudhary, S. I. Sandler, and D. G. Vlachos, "Conversion of Xylose to Furfural Using Lewis and Brønsted Acid Catalysts in Aqueous Media," vol. 2, pp. 2022–2028, 2012.
- [43] S. Wang, V. Vorotnikov, and D. G. Vlachos, "Coverage-Induced Conformational Effects on Activity and Selectivity: Hydrogenation and Decarbonylation of Furfural on Pd(111)," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 1, pp. 104–112, 2015.
- [44] X. Li, P. Jia, and T. Wang, "Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 11, pp. 7621–7640, 2016.
- [45] O. A. Abdelrahman *et al.*, "Biomass-Derived Butadiene by Dehydro-Decyclization of Tetrahydrofuran," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, pp. 3732–3736, 2017.
- [46] M. A. Andrews, G. L. Gould, and S. A. Klaeren, "Decarbonylation of Unprotected Aldose Sugars by Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I): A New Descent of Series Approach to Alditols, Deoxyalditols, and Glycosylalditols," *J. Org. Chem.*, vol. 54, no. 22, pp. 5257–5264, 1989.
- [47] R. N. Monrad and R. Madsen, "Rhodium-catalyzed decarbonylation of aldoses," *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 25, pp. 9782–9785, 2007.
- [48] M. Jeya *et al.*, "Isolation of a novel high erythritol-producing *Pseudozyma tsukubaensis* and scale-up of erythritol fermentation to industrial level," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 2, pp. 225–231, 2009.
- [49] W. Rymowicz, A. Rywińska, and M. Marcinkiewicz, "High-yield production of erythritol from raw glycerol in fed-batch cultures of *Yarrowia lipolytica*," *Biotechnol. Lett.*, vol. 31, no. 3, pp. 377–380, 2009.
- [50] M. Veiga-Da-Cunha, H. Santos, and E. Van Schaftingen, "Pathway and regulation of erythritol formation in *Leuconostoc oenos*," *J. Bacteriol.*, vol. 175, no. 13, pp. 3941–3948, 1993.
- [51] Y. Amada, H. Watanabe, Y. Hirai, Y. Kajikawa, Y. Nakagawa, and K. Tomishige, "Production of biobutanediols by the hydrogenolysis of erythritol," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 10, pp. 1991–1999, 2012.
- [52] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 5th edn. Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [53] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, and J. S. Plotkin, *Industrial Organic Chemicals*, 3rd edn. Wiley-



- VCH, Weinheim, 2012.
- [54] H. Duan, Y. Yamada, and S. Sato, "Future prospect of the production of 1,3-butadiene from butanediols," *Chem. Lett.*, vol. 45, no. 9, pp. 1036–1047, 2016.
- [55] C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong, and J. Beltramini, "Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5588–5617, 2011.
- [56] N. Kataoka, A. S. Vangnai, T. Tajima, Y. Nakashimada, and J. Kato, "Improvement of (R)-1,3-butanediol production by engineered *Escherichia coli*," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 115, no. 5, pp. 475–480, 2013.
- [57] Y. N. Guragain and P. V. Vadlani, "2,3-Butanediol production using *Klebsiella oxytoca* ATCC 8724: Evaluation of biomass derived sugars and fed-batch fermentation process," *Process Biochem.*, vol. 58, no. January, pp. 25–34, 2017.
- [58] H. Yim *et al.*, "Metabolic engineering of *Escherichia coli* for direct production of 1,4-butanediol," *Nat. Chem. Biol.*, vol. 7, pp. 445–452, 2011.
- [59] Z. Chen, Y. Wu, J. Huang, and D. Liu, "Metabolic engineering of *Klebsiella pneumoniae* for the de novo production of 2-butanol as a potential biofuel," *Bioresour. Technol.*, vol. 197, pp. 260–265, 2015.
- [60] M. Mascal, "Chemicals from biobutanol: technologies and markets," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 4, pp. 483–493, 2012.
- [61] P. Anbarasan *et al.*, "Integration of chemical catalysis with extractive fermentation to produce fuels," *Nature*, vol. 491, no. 7423, pp. 235–239, 2012.
- [62] D. Gunst *et al.*, "Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 539, pp. 1–12, 2017.
- [63] P. Brandão, A. Philippou, J. Rocha, and M. W. Anderson, "Dehydration of alcohols by microporous niobium silicate AM-11," *Catal. Letters*, vol. 80, no. 3–4, pp. 99–102, 2002.
- [64] M. A. Makarova, E. A. Paukshtis, J. M. Thomas, C. Williams, and K. I. Zamaraev, "Dehydration of n-butanol on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate: Detailed mechanistic study and the effect of pore confinement," *J. Catal.*, vol. 149, no. 1, pp. 36–51, 1994.
- [65] R. M. West, D. J. Braden, and J. A. Dumesic, "Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments," *J. Catal.*, vol. 262, no. 1, pp. 134–143, 2009.

- [66] E. Hong, J. H. Park, and C. H. Shin, "Oxidative dehydrogenation of n-Butenes to 1,3-butadiene over bismuth molybdate and ferrite catalysts: a review," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 20, no. 1, pp. 23–33, 2016.
- [67] J. Grub and E. Loser, *Butadiene*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [68] Z.-L. Xiu and A.-P. Zeng, "Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 78, no. 6, pp. 917–926, 2008.
- [69] C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Moukolo, J. Naja, L. C. Hoang, and J. Barbier, "Polyol conversions into furanic derivatives on bimetallic catalysts: Cu-Ru, Cu-Pt and Ru-Cu," vol. 70, pp. 65–84, 1991.
- [70] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, and J. Barbier, "Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium," *J. Mol. Catal.*, vol. 70, no. 1, pp. 99–110, 1991.
- [71] M. Shiramizu and F. D. Toste, "Deoxygenation of biomass-derived feedstocks: Oxorhenium-catalyzed deoxydehydration of sugars and sugar alcohols," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 32, pp. 8082–8086, 2012.
- [72] G. K. Cook and M. A. Andrews, "Toward nonoxidative routes to oxygenated organics: Stereospecific deoxydehydration of diols and polyols to alkenes and allylic alcohols catalyzed by the metal oxo complex (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)ReO<sub>3</sub>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 39, pp. 9448–9449, 1996.
- [73] H. Noller, P. Andréu, and M. Hunger, "The Mechanism of Contact Elimination, A Contribution to Understanding the Function of Polar Catalysts," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 10, no. 3, pp. 172–181, 1971.
- [74] L. G. Wade, *Química Orgánica*, 7th editio. Pearson Education, 2011.
- [75] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, A. Igarashi, and H. Inoue, "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 109–116, 2007.
- [76] H. Gotoh, Y. Yamada, and S. Sato, "Dehydration of 1,3-butanediol over rare earth oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 92–98, 2010.
- [77] S. Sato, F. Sato, H. Gotoh, and Y. Yamada, "Selective dehydration of alkanediols into unsaturated alcohols over rare earth oxide catalysts," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 4, pp. 721–734, 2013.
- [78] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, and H. Gotoh, "Basic properties of rare earth oxides,"

- Appl. Catal. A Gen.*, vol. 356, no. 1, pp. 57–63, 2009.
- [79] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, and N. Ichikawa, “Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 216, no. 1, pp. 147–156, 2004.
- [80] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and N. Honda, “Selective dehydration of diols to allylic alcohols catalyzed by ceria,” vol. 4, pp. 77–81, 2003.
- [81] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, and N. Honda, “Dehydration of diols catalyzed by CeO<sub>2</sub>,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 177–183, 2004.
- [82] A. Igarashi, N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, “Dehydration of butanediols over CeO<sub>2</sub> catalysts with different particle sizes,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 300, no. 1, pp. 50–57, 2006.
- [83] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, “PIO study on 1,3-butanediol dehydration over CeO<sub>2</sub> (1 1 1) surface,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 231, no. 1–2, pp. 181–189, 2005.
- [84] N. Ichikawa *et al.*, “Theoretical investigation of 1,3-butanediol adsorption on an oxygen-defected CeO<sub>2</sub>(111) surface,” *J. Catal.*, vol. 239, no. 1, pp. 13–22, 2006.
- [85] T. Nozawa, S. Sato, and R. Takahashi, “Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 52, no. 6–7, pp. 609–617, 2009.
- [86] T. Nemoto, Y. Yamada, F. Sato, R. Takahashi, and S. Sato, “Catalytic dehydration of 1,3-butanediol over oxygen-defected fluorite Yb<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,” *Mol. Catal.*, vol. 473, no. March, pp. 1–9, 2019.
- [87] V. K. Díez, P. A. Torresi, P. J. Luggren, C. A. Ferretti, and J. I. Di Cosimo, “Gas-phase conversion of 1,3-butanediol on single acid-base and Cu-promoted oxides,” *Catal. Today*, vol. 213, pp. 18–24, 2013.
- [88] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, “Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 256, no. 1–2, pp. 106–112, 2006.
- [89] F. Jing *et al.*, “Direct dehydration of 1,3-butanediol into butadiene over aluminosilicate catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 15, pp. 5830–5840, 2016.
- [90] H. Vinek, J. A. Lercher, and H. Noller, “Acid-base properties of silica-alumina oxides derived from NaX zeolites. Part III. Catalytic activity in dehydration of alcohols and in isomerization of but-1-ene,” *J. Mol. Catal.*, vol. 30, no. 3, pp. 353–359, 1985.
- [91] F. Jing *et al.*, “Al-doped SBA-15 catalysts for low-temperature dehydration of 1,3-

- Butanediol into Butadiene,” *ChemCatChem*, vol. 9, pp. 258–262, 2017.
- [92] M. A. Makarova, C. Williams, K. I. Zamaraev, and J. M. Thomas, “Mechanistic study of sec-butyl alcohol dehydration on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 14, pp. 2147–2153, 1994.
- [93] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, and J. A. Lercher, “On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 83, no. 1–3, pp. 309–318, 2005.
- [94] X. Du, X. Gao, H. Zhang, X. Li, and P. Liu, “Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged  $\gamma$  zeolites,” *Catal. Commun.*, vol. 35, pp. 17–22, 2013.
- [95] Fang, Lin, Jing, Fangli, G. Lu, and M. Pera-Titus, “Nano-flowered Ce@MOR hybrids with modulated acid properties for the vapor- phase dehydration of 1,3-butanediol into butadiene,” *Green Chem.*, vol. 319, pp. 4610–4621, 2017.
- [96] J. H. Lee and S. B. Hong, “Dehydration of 1,3-butanediol to butadiene over medium-pore zeolites: Another example of reaction intermediate shape selectivity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 280, p. 119446, 2021.
- [97] M. John, K. Alexopoulos, M. F. Reyniers, and G. B. Marin, “First-Principles Kinetic Study on the Effect of the Zeolite Framework on 1-Butanol Dehydration,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 7, pp. 4081–4094, 2016.
- [98] J. H. Lee, S. Lee, and S. B. Hong, “Nanocrystalline H-RTH Zeolite: An efficient catalyst for the low-temperature dehydration of ethanol to ethene,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2035–2039, 2018.
- [99] E. I. García-López, G. Marci, F. R. Pomilla, A. Kirpsza, A. Micek-Ilnicka, and L. Palmisano, “Supported H3PW12O40 for 2-propanol (photo-assisted) catalytic dehydration in gas-solid regime: The role of the support and of the pseudo-liquid phase in the (photo)activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 189, pp. 252–265, 2016.
- [100] M. Traetteberg and H. Ostensen, “The molecular structure and conformational composition of 3-buten-1-ol as studied by gas electron diffraction,” *Acta Chem. Scand.*, pp. 491–497, 1979.

---

# **CAPÍTULO III**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

---

**CONTENIDO**

III.1. Reactivos y catalizadores comerciales empleados en reacción.....	III-3
III.1.1. Reactivos empleados en reacción .....	III-3
III.1.2. Catalizadores comerciales.....	III-3
III.2. Preparación de catalizadores .....	III-3
III.2.1. Preparación de zeolita ZnZSM5.....	III-3
III.2.2. Preparación de HMCM22.....	III-4
III.2.3. Preparación de TPA/SiO <sub>2</sub> .....	III-4
III.3. Estructura de los catalizadores .....	III-5
III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM5, NaZSM5 y ZnZSM5.....	III-5
III.3.2. Estructura de la zeolita NaY .....	III-6
III.3.3. Estructura de la zeolita HBEA .....	III-6
III.3.4. Estructura de MCM22.....	III-7
III.3.5. Estructura de sílice/alúmina (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	III-8
III.3.6. Estructura de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	III-9
III.3.7. Estructura de TPA/SiO <sub>2</sub> .....	III-9
III.4. Caracterización de catalizadores frescos, usados y lavados.....	III-12
III.4.1. Difracción de rayos X .....	III-12
III.4.2. Fisisorción de nitrógeno, determinación de superficie específica.....	III-14
III.4.2.1. Método BET.....	III-15
III.4.2.2. Método t-plot.....	III-16
III.4.3. Análisis químico .....	III-17
III.4.3.1. Espectroscopía de absorción atómica.....	III-17
III.4.3.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....	III-18
III.4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear (NMR) .....	III-18
III.4.4. Espectroscopia infrarroja.....	III-20
III.4.5. Oxidación a temperatura programada .....	III-24

III.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	III-25
III.5. Caracterización del coque .....	III-26
III.5.1. Extracción de coque superficial externo.....	III-27
III.5.2. Extracción de coque total soluble.....	III-28
III.5.3. Identificación de coque soluble por GC-MS.....	III-29
III.5.4. Análisis de coque soluble por desorción/ionización láser asistida por una matriz con detección de masas por tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS).....	III-29
III.5.4.1. Principio de la espectrometría de masa a tiempo de vuelo (TOF) .....	III-29
III.5.4.2. Análisis de coque soluble por MALDI-TOF MS .....	III-30
III.5.5. Caracterización del coque insoluble .....	III-32
III.6. Referencias .....	III-33

### III.1. Reactivos y catalizadores comerciales empleados en reacción

#### III.1.1. Reactivos empleados en reacción

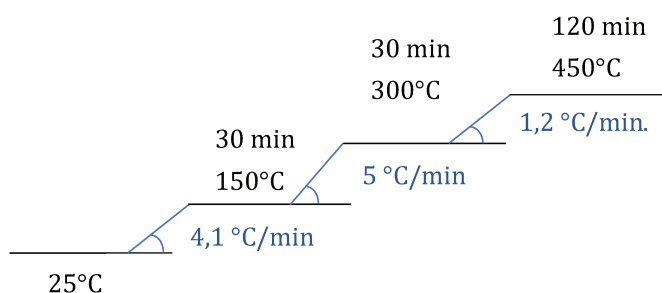
- 1,3-butanodiol, 1,3BDOL, pureza 99,0%, marca Sigma Aldrich.
- 2-buten-1-ol, 2B1OL, pureza 97,0%, marca Sigma Aldrich.
- 3-buten-2-ol, 3B2OL, pureza 97% marca Sigma Aldrich.
- 3-buten-1-ol, 3B1OL, pureza 96,0% marca Sigma Aldrich.

#### III.1.2. Catalizadores comerciales

Los catalizadores comerciales utilizados en la siguiente Tesis son:

- HZSM5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54, Si/Al = 20)
- NaZSM5 (Zeocat PZ-2/25, Si/Al = 12,5)
- HBEA (Zeocat PB, Si/Al = 12,5)
- NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2,4)
- SiO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich 62, 99,7%)
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cyanamid Ketjen CK300)
- SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich, catalyst support, grade 135, Si/Al =14)

Previo a la reacción los catalizadores HZSM5, NaZSM5, HBEA, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y NaY fueron tratados térmicamente en atmósfera de aire empleando la siguiente rampa de temperatura:



### III.2. Preparación de catalizadores

Los siguientes catalizadores fueron preparados en nuestros laboratorios:

- ZnZSM5
- HMCM22
- TPA/SiO<sub>2</sub>

#### III.2.1. Preparación de zeolita ZnZSM5

La zeolita ZnZSM5 fue preparada a partir de la zeolita HZSM5 comercial, a través de tres intercambios sucesivos con una solución 0,5 M de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Riedel de Haën, 98%) con

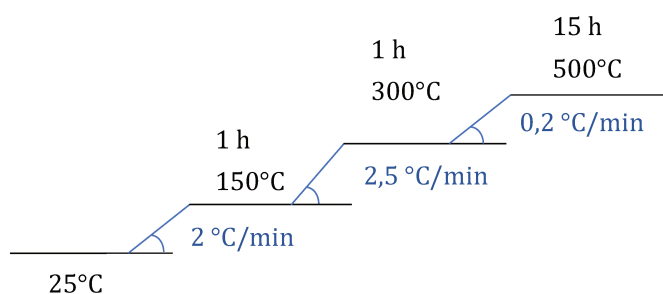


calcinationes intermedias. Los intercambios se realizaron a 80°C y por 6 horas. Luego de cada intercambio, la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada a 80 °C, secada a 100 °C por 12 horas, en cada paso intermedio la muestra se calcinó en flujo de aire a 450 °C empleando la misma rampa que la descrita para los catalizadores ZSM5.

### III.2.2. Preparación de HMCM22

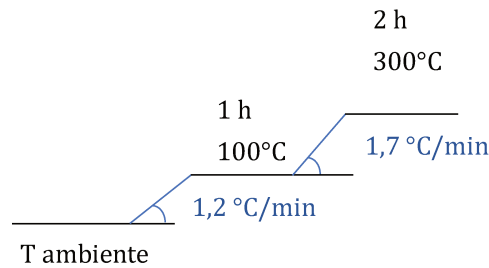
La zeolita MCM22 (relación Si/Al = 15) se sintetizó siguiendo la técnica de Corma et al. [1] la cual coincide con la informada por primera vez en la patente de Rubin en el año 1990 [2], utilizando como reactivos sílice (aerosil Degussa 380), aluminato de sodio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O, Alfa Aesar, Technical Grade), hidróxido de sodio (Merk, > 99%), agua destilada y hexametilénimina (Aldrich, 99%) como surfactante. Se mezclaron en un vaso de precipitado el aluminato de sodio con NaOH y agua destilada. Seguidamente se agregó el surfactante y la sílice agitándose vigorosamente la mezcla durante 30 minutos a temperatura ambiente hasta la obtención de un gel. La composición del gel obtenido fue: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=30, OH=SiO<sub>2</sub>=0,18, hexametilénimina/SiO<sub>2</sub>= 0,35 y H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=45. La mezcla se trasvasó a un autoclave de acero revestido en teflón y se mantuvo a 150 °C con agitación durante 7-10 días.

Luego se lavó el sólido con abundante agua destilada, se separó por centrifugación y se secó en estufa a 105 °C durante toda la noche. El sólido obtenido se trató térmicamente primeramente en N<sub>2</sub> hasta 500 °C y luego en aire. En ambos tratamientos la rampa de temperatura utilizada fue la siguiente:



### III.2.3. Preparación de TPA/SiO<sub>2</sub>

El ácido tungstofosfórico o TPA (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.6H<sub>2</sub>O) fue soportado sobre la sílice mediante impregnación húmeda a temperatura ambiente con una solución acuosa de TPA y llevando a pH = 1 con HCl concentrado (37 %), empleándose 12,5 ml de solución por gramo de sílice. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Luego se secó en estufa a 100°C y se calcinó en nitrógeno a 300°C durante 2 horas, según la siguiente programación de temperatura:



El contenido de TPA en la muestra soportada se determinó por espectroscopía de fluorescencia de rayos X.

### III.3. Estructura de los catalizadores

#### III.3.1. Estructura de las zeolitas HZSM5, NaZSM5 y ZnZSM5

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos cuyas estructuras tridimensionales están constituidas de unidades tetraédricas de  $(Si^{+4}O_4^{-2})$  y  $(Al^{+3}O_4^{-2})$ . Cada tetraedro se une a través de sus átomos de oxígeno compartiéndolos con el siguiente tetraedro formando redes tridimensionales, en las que iones y moléculas pequeñas pueden entrar y salir a través de la red de la zeolita, de esta manera pueden ser separados de acuerdo a su tamaño, por lo cual estos materiales son conocidos como tamices moleculares [3].

La zeolita ZSM5 (Zeolites Socony Mobil-5, código IZA MFI) [4], fue patentada por Mobil oil Company en 1972. Esta zeolita está constituida por unidades de pentasil (los vértices de cada una de estas unidades corresponden a átomos de Si o Al unidos por átomos de oxígeno). Las unidades de pentasil (8 anillos de cinco miembros) se unen entre sí mediante átomos de oxígeno para formar cadenas de pentasil. Estas cadenas están interconectadas por puentes de oxígeno formando láminas con poros de anillos de 10 miembros. Cada lámina se conecta por puentes de oxígeno dando lugar a una estructura tridimensional porosa formada por canales rectos paralelos a [010] definido por anillos de 10 miembros con una apertura de 5,3 X 5,6 Å y estos canales se

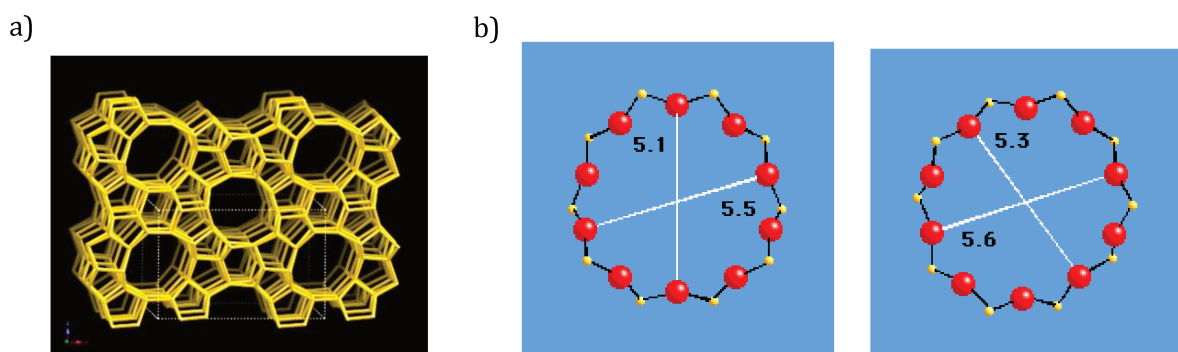


Figura III-1. a) Estructura de la zeolita HZSM5, b) Poros de 10 miembros de la zeolita ZSM5.

interconectan por canales sinusoidales de 10 miembros perpendiculares a las láminas [100] que tiene un tamaño de  $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$  (Figura III-1)[5][6].

### III.3.2. Estructura de la zeolita NaY

La zeolita Y, pertenece a la familia de aluminosilicatos con estructura tipo faujasita (FAU), la estructura está compuesta por 24 unidades de cubo octaédrico (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) (Figura III-2 a y b), 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 de  $7,4 \text{ \AA}$ , y una supercavidad, “supercage” de aproximadamente de  $13 \text{ \AA}$  (Figura III-3 a y b) [7], [8].

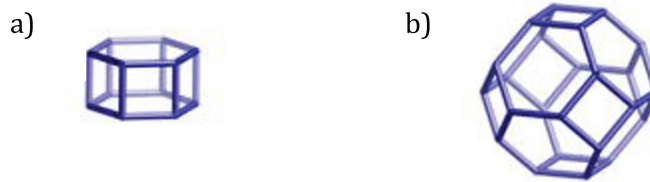


Figura III-2. a) Caja sodalita, b) anillo doble de seis miembros.

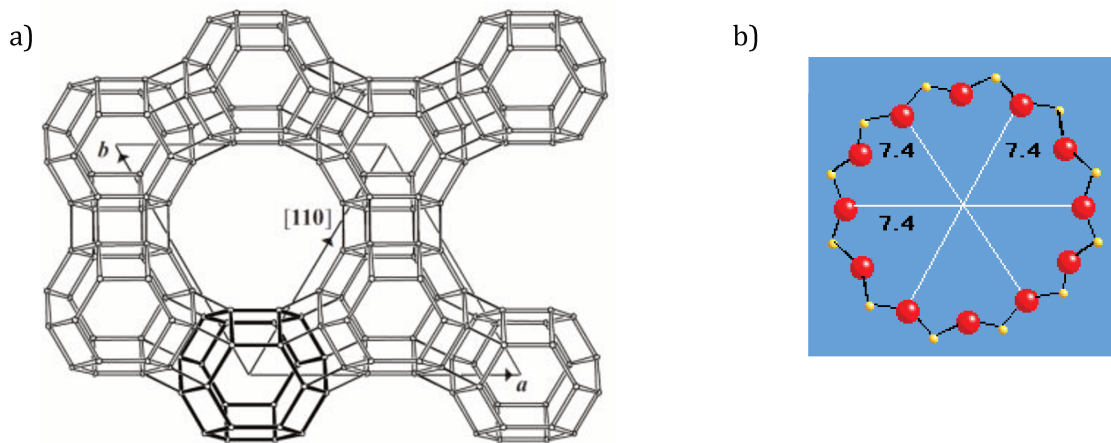
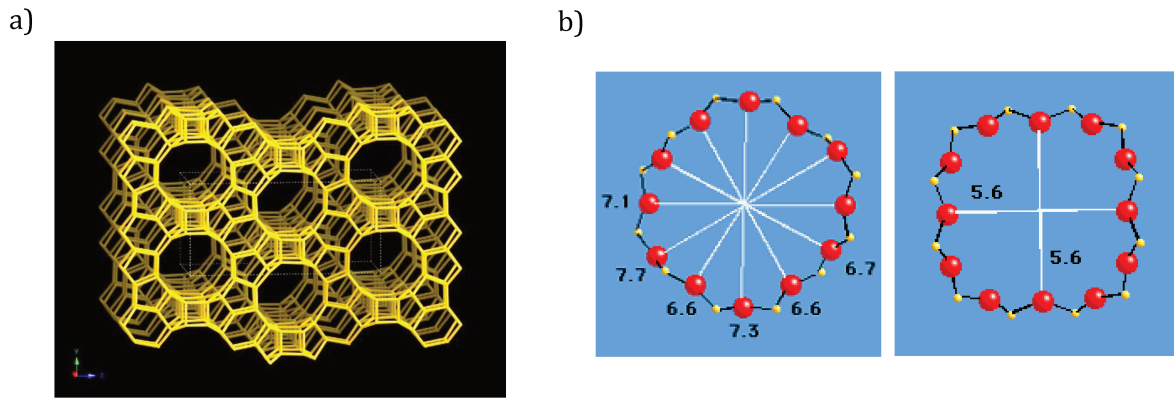


Figura III-3. a) Unidad estructural de la faujasita, b) tamaño de poro de la supercaja [4].

### III.3.3. Estructura de la zeolita HBEA

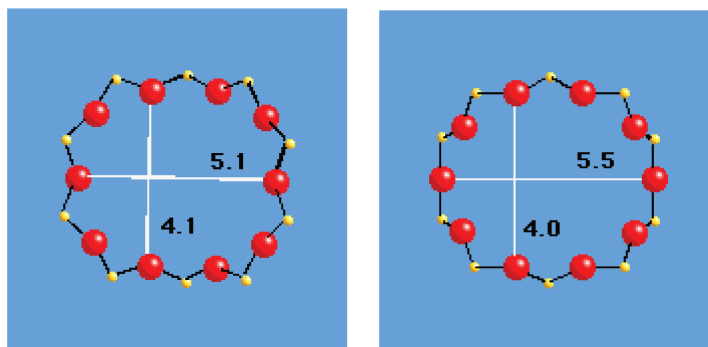
La estructura de la zeolita HBEA (código IZA BEA) presenta dos sistemas de canales tridimensionales abiertos de 12 miembros de dimensiones  $7,7 \times 6,6 \text{ \AA}$  y  $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ . (Figura III-4 a y b) [9][10].



**Figura III.4.** a) Estructura de la zeolita HBEA, b) poros de 12 miembros de la zeolita HBEA.

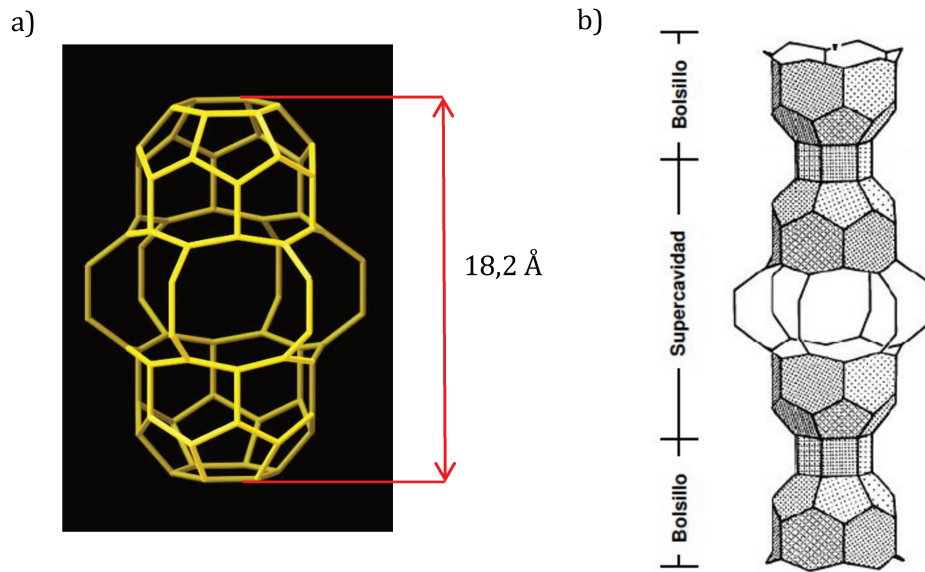
### III.3.4. Estructura de MCM22

La zeolita HMCM22 (código IZA MWW) es un tamiz molecular que cristaliza en forma de delgadas láminas y tiene una estructura cristalina inusual y única [11][12]. Los delgados cristales exhiben morfología hexagonal, con el eje *c* de la celda unitaria perpendicular a la superficie de las láminas. Esta zeolita posee una estructura particular con dos sistemas de poros independientes entre sí. Uno de estos sistemas de poros (**Figuras III-5**) está definido por canales sinusoidales accesibles a través de aperturas de 10 miembros.



**Figura III-5.** Aperturas de 10 miembros de los canales sinusoidales de la zeolita MCM22.

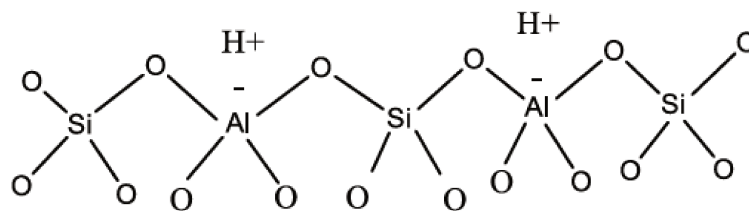
El otro sistema de poros incluye supercavidades (**Figura III-6 a**), con un diámetro interno de 7,1 Å definido por anillos de 12 miembros y una altura de 18,2 Å. El acceso a estas supercavidades es a través de seis anillos de 10 miembros. No existe comunicación entre ambos sistemas de poros. Además, la superficie exterior de esta zeolita posee otras cavidades exteriores, en forma de bolsillos con aperturas de 12 miembros (7,0 x 7,1 x 7,1 Å) [13][14]. Cada uno de estos bolsillos equivale a la mitad de una supercavidad tal como las que se encuentran en el interior de la estructura (**Figura III-6 b**).



**Figura III-6.** a) Supercavidad de MCM22 con un diámetro interno de 7,1 Å (definido por anillos de 12 miembros) y una altura de 18,2 Å, b) Ilustración esquemática de 2 capas de MCM22 mostrando las supercavidades con aperturas de miembros y los bolsillos externos unidos a través de dobles anillos de 6 miembros.

### III.3.5. Estructura de sílice/alúmina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )

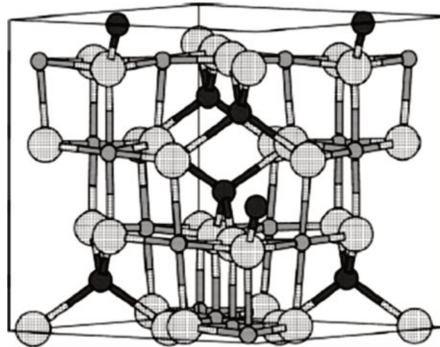
El catalizador  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es un sólido amorfo constituido por una red tetragonal de sílice en la cual los átomos de silicio han sido parcialmente sustituidos por átomos de Al coordinados tetraédricamente. El reemplazo isomórfico de Al en la estructura genera una carga parcial negativa la cual es neutralizada por un catión ( $\text{H}^+$ ) (**Figura III-7**) [15], [16].



**Figura III-7.** Estructura  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### III.3.6. Estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El catalizador  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el producto sólido de la descomposición de la boehmita, el oxihidróxido denotado como  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Desde la primera investigación de Verwey [17] y el trabajo posterior de Lippens y de Boer [18], la estructura de la  $\gamma$ -alúmina se ha descrito convencionalmente como una espinela cúbica defectuosa (o no estequiométrica). La estructura de espinela cúbica (**Figura III-8**) es típica de compuestos con estequiometría  $\text{AB}_2\text{O}_4$  y pertenece al grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$  y el número de unidades de fórmula en la celda unitaria,  $Z$ , es 8.



**Figura III-8.** Celda unitaria de la estructura de la espinela. Las esferas grandes son iones de óxido, las esferas pequeñas oscuras son cationes coordinados tetraédricamente y las esferas pequeñas de color claro son cationes coordinados octaédricamente.

### III.3.7. Estructura de TPA/ $\text{SiO}_2$

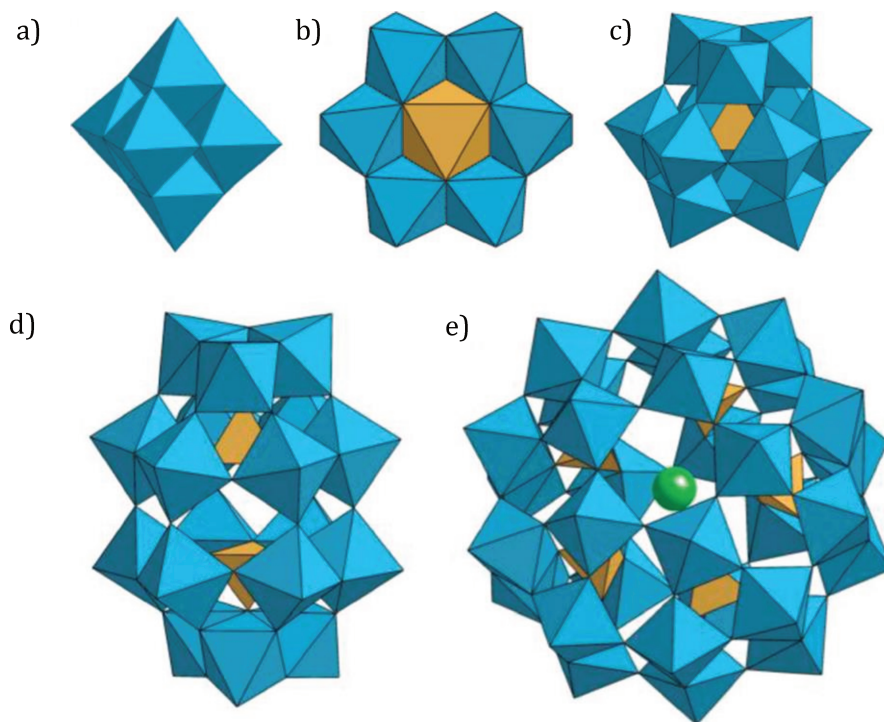
#### Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs), también llamados polioxoaniones o clústeres metal-oxígeno, pueden ser definidos como clústeres aniónicos formados por oxoaniones metálicos, que por condensación son capaces de formar diferentes compuestos con una gran variedad de estructuras y tamaños. Los POMs pueden clasificarse en dos categorías: isopolioxometalatos (también denominados isopolianiones) y heteropolioxometalatos (heteropolianiones) [19].

Los isopolianiones son aquellos que contienen únicamente metales de transición enlazados con oxígeno y se expresan generalmente como  $[\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$  con  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$  o  $\text{Nb}$ . Una de las estructuras más destacadas dentro de los isopolianiones es la de Lindqvist  $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ , la cual es la más simétrica de los isopolianiones. La estructura consiste en la condensación de 6 octaedros que comparten un vértice en común (un átomo de oxígeno) (**Figura III-9**).

Por otro lado, los heteropolianiones son aquellos en los que se introduce un átomo diferente al metal de transición en los huecos que se forman por la condensación de los octaedros y se representan con la fórmula  $[\text{X}_z\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$ . Al átomo que ocupa esa cavidad se lo denomina heteroátomo y suele ser  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$  o  $\text{P}$ . El heteroátomo queda, por lo tanto, coordinado a los

oxígenos que lo rodean y pasa a formar parte de la estructura del polioxoanión. Según el polianión del que se parta se obtendrán diversas estructuras. Las estructuras más estudiadas de esta subfamilia son Anderson  $[XM_6O_{24}]^n$ , Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^n$ , Wells Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^n$  y Preyssler  $[P_5W_{30}O_{110}]^n$  (**Figura III-9**) [19].



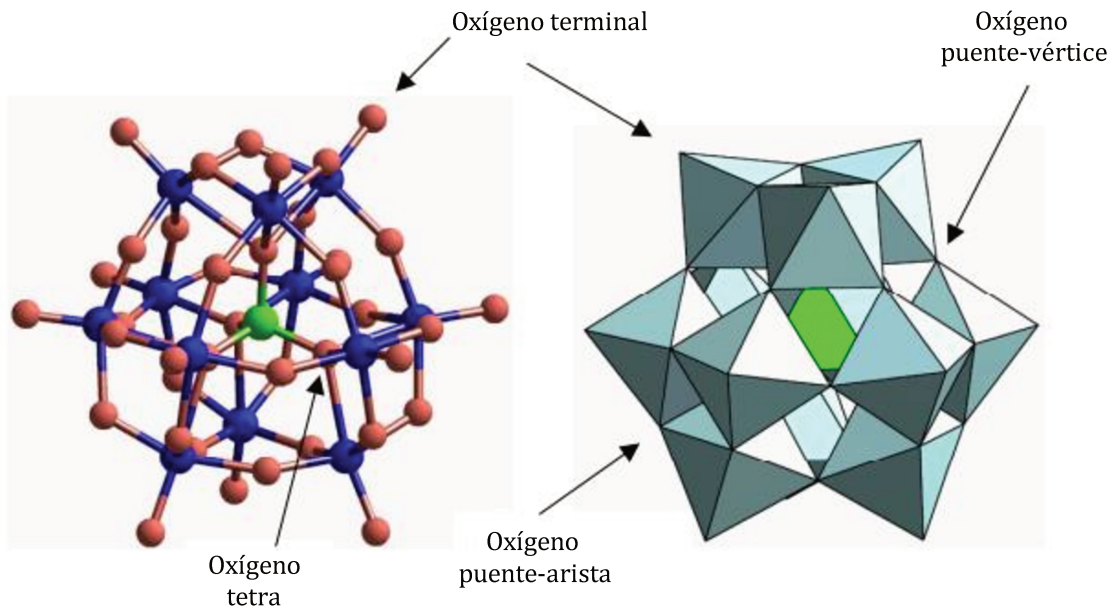
**Figura III-9.** Representación poliédrica de las estructuras (a) Lindqvist, (b) Anderson, (c) Keggin, (d) Wells-Dawson y (e) Preyssler.

### Estructura tipo Keggin

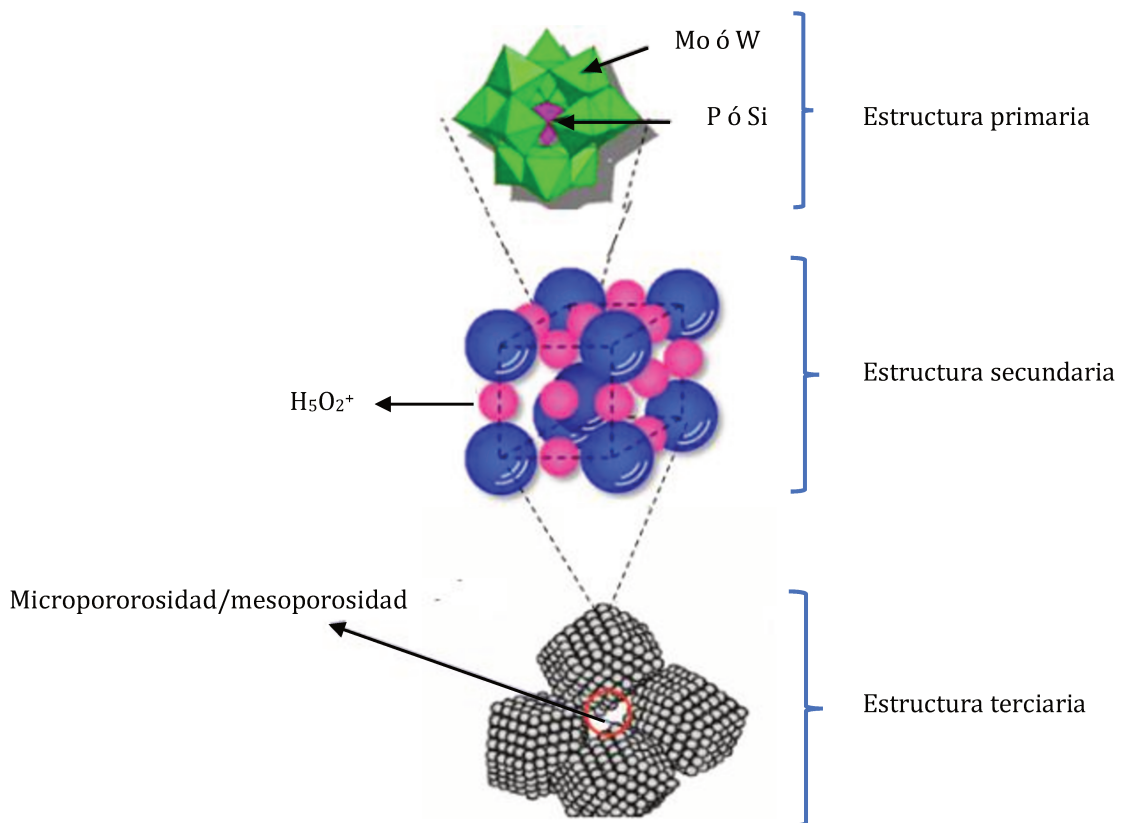
El heteropolianión Keggin es la estructura más conocida y se representa por la fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  donde X es un átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ), x, es su estado de oxidación y M es un ion metálico ( $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$ , entre otros). El anión Keggin está constituido por un tetraedro central  $XO_4$  rodeado de 12 octaedros  $MO_6$ . Los octaedros están distribuidos a su vez en 4 grupos de  $M_3O_{13}$ , cada grupo es formado por 3 octaedros los cuales comparten sus aristas y tienen un vértice en común (átomo de oxígeno) que comparten con el tetraedro central ( $XO_4$ ) (**Figura III-10**) [20]. El ácido tungstofosfórico (TPA,  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ) forma parte de la familia de los compuestos denominados heteropoliaácidos (HPAs). Los heteropoliaácidos (HPAs) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones.

Los HPAs tienen tres tipos de estructura: i) estructura primaria, es la estructura del heteropolianión y detalla la naturaleza molecular del catalizador HPA sólido, ii) estructura secundaria que hace referencia al arreglo tridimensional de las celdas unitarias e incluye el agua

de cristalización y iii) estructura terciaria que representa la manera como se ensamblan las estructuras secundarias en partículas sólidas, esta última estructura determina el tamaño de partícula, el área superficial y estructura porosa (**Figura III-11**) [21].



**Figura III-10.** Estructura keggin del anión  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$ , en sus modelos atómico y poliédrico.



**Figura III-11.** Estructura primaria tipo Keggin, estructura secundaria y estructura terciaria.



La celda unitaria del sólido TPA hexahidratado consiste de una estructura cúbica centrada en el cuerpo con unidades Keggin ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ) en los vértices de la red y puentes  $H_2O_5^+$  a lo largo de las caras. Cada átomo de oxígeno terminal se enlaza a un átomo de hidrógeno en los puentes  $H_2O_5^+$  [21] (Figura III-12).

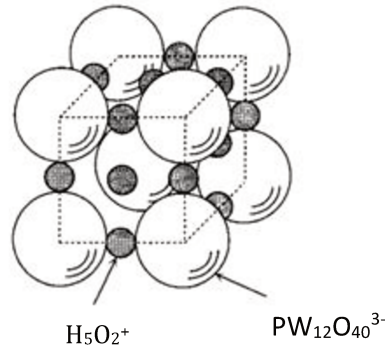


Figura III-12. Celda unitaria para TPA.

### Heteropoliácidos soportados

Los HPAs son sólidos con acidez tipo Brønsted la cual es más fuerte que la de algunos sólidos ácidos convencionales como  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $H_3PO_4/SiO_2$ , zeolitas HX y HY. No obstante, la principal limitación del empleo de heteropolicompuestos en el campo de la catálisis es la baja área superficial específica que poseen ( $1-5 \text{ m}^2/\text{g}$ ), por este motivo surge la necesidad de emplear diferentes materiales ácidos o neutros como  $SiO_2$ , carbón activado, resinas ácidas de intercambio iónico para soportarlos, anclarlos o bien incluirlos en una matriz con mejores propiedades texturales [20].

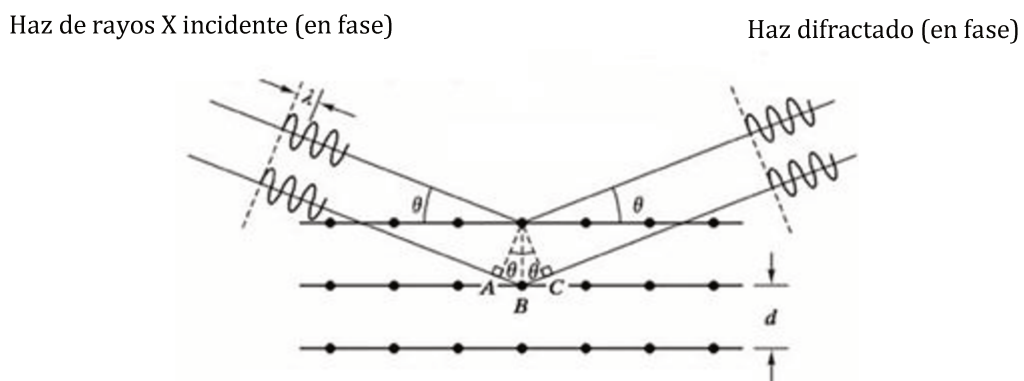
El sólido utilizado como soporte es una elección crucial para el desarrollo de un sistema catalítico ya que determinará en gran medida el desempeño del catalizador en cuestión. La acidez y la actividad catalítica del catalizador dependerá del tipo de soporte utilizado, de las condiciones del tratamiento empleado para incorporar la fase activa a la matriz, del tratamiento térmico del material y de la concentración del heteropoliácido en el mismo. El  $SiO_2$  es el soporte más ampliamente usado, es relativamente inerte y la estabilidad térmica de TPA/ $SiO_2$  es similar o ligeramente menor a la del TPA sin soportar [20].

## III.4. Caracterización de catalizadores frescos, usados y lavados

### III.4.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X 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, 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  $\theta$ , 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-13**.



**Figura III-13.** Difracción de rayos X en sucesivos planos cristalográficos.

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva.

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

$$\eta\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ecuación III-1 (Ley de Bragg)}$$

Donde:

$d_{hkl}$ : distancia interplanar (Å).

$\theta$ : ángulo de difracción (grados)

$\eta$ : número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$ : longitud de onda de la fuente de rayos X (Å).

Si el ángulo de incidencia satisface la condición,  $\sin \theta = \eta\lambda/2d$ , la interferencia es constructiva, en los demás ángulos las interferencias son destructivas.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia para los que la radiación reflejada está en fase se va girando lentamente el cristal. La radiación obtenida se registra 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 [22].

En difracción de rayos X comúnmente se emplea una muestra pulverizada constituida por muchos cristales para que tenga lugar una orientación al azar y de esta manera asegurar que algunas partículas estarán orientadas en el haz de radiación de rayos X para que se cumplan las condiciones de la ley de Bragg. En los análisis modernos de cristales se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación que detecta el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registro se encarga de graficar automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se desplaza por un goniómetro circular el cual está sincronizado con la muestra en un intervalo de valores  $2\theta$ , registrando de forma simultánea los ángulos de los haces difractados y sus intensidades [23].

### Condiciones experimentales

La estructura de los diferentes sólidos fue evaluada por difracción de rayos X en un difractómetro marca Shimadzu XD-D1 provisto de un ánodo de cobre ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ), con filtro de Ni; los difractogramas fueron registrados en valores  $2\theta$  entre  $4$  y  $80^\circ$ , con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$ . Los difractogramas de las muestras fueron comparados con los registrados en las base de datos para zeolitas [4] y sólidos inorgánicos [24].

#### III.4.2. Fisisorción de nitrógeno, determinación de superficie específica

Se obtuvieron las isothermas de adsorción empleando  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  y luego se empleó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para estimar la superficie específica. En materiales zeolíticos coexisten micro y mesoporos, por lo que para calcular el volumen de microporos, así como para discriminar entre la superficie de microporos y la superficie externa de este tipo de materiales se empleó el método t-plot [18].

### Condiciones experimentales

Para la determinación de las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  se empleó un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 V4.02. Las muestras fueron desgasadas en vacío. Las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizaron mediante el método volumétrico introduciendo sucesivas cargas de gas ( $\text{N}_2$ ) 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.4.2.1 Método BET

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

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [25]:

1. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
2. No hay heterogeneidad superficial, o sea no hay adsorción preferente sobre ningún punto de la superficie.
3. Las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí.
4. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para las demás, siendo igual el mecanismo para las capas segunda en adelante.

Para el desarrollo de la ecuación de BET se plantea el mismo tipo de equilibrio dinámico utilizado por Langmuir, sólo que se generaliza para infinitas capas. Luego se plantean sumatorias que, para poder ser resueltas, se supone que los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación, mientras que la primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante son similares al estado líquido.

El cálculo se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada, la cual se presenta a continuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[ \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III-2}$$

Donde:

$V_m$ : volumen de monocapa.

C: constante.

P: presión de equilibrio.

$P^\circ$ : presión de saturación del vapor.

$P/P^\circ$ : presión relativa en condiciones normales.

V: volumen de gas adsorbido a una presión relativa  $P/P^\circ$

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 ( $\alpha$ ) y la ordenada al origen ( $\beta$ ) respectivamente:

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Ecuación III-3}$$

$$\beta = \frac{1}{V_m C} \quad \text{Ecuación III-4}$$

Así, despejando  $C$  en la Ecuación III-3 y reemplazando en la Ecuación III-4 se tiene:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{Ecuación III-5}$$

$$C = 1 + \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{Ecuación III-6}$$

Conociendo el valor de  $V_m$  se puede determinar el área de superficie específica mediante la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{V_m \sigma N_A}{V_{molar}} \quad \text{Ecuación III-7}$$

Donde:

$S_g$ : Superficie específica ( $m^2/g$ )

$V_m$ : Volumen de gas requerido para formar una monocapa ( $cm^3/g$  de catalizador)

$\sigma$ : Área de la molécula del adsorbato,  $N_2$  a  $-196^\circ C$  ( $16,2 \times 10^{-20} m^2$ )

$N$ : Número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ )

$V_{molar}$ : volumen molar de un mol de gas ideal ( $22414 cm^3/mol$ )

#### III.4.2.2. Método t-plot

Esta técnica se basa en la medición del  $N_2$  adsorbido por una muestra sólida a presiones muy bajas. El procedimiento experimental es el mismo que el empleado para determinar la  $S_{BET}$  pero requiere obtener mediciones a valores muy bajos de presiones relativas.

El volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos se calculan a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro  $t$ . Este parámetro  $t$  se calcula a partir de la comparación con la isoterma correspondiente a un sólido de referencia no poroso (sílice). Para el caso de las zeolitas, se empleó la ecuación de De Boer (Ecuación III-8) [26] para obtener los valores de  $t$  para cada valor de  $P/P^0$  medido en la experiencia de fisisorción de  $N_2$ .

$$t = \left( \frac{13,99}{\log(P^0/P) + 0,034} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación III-8}$$

donde,  $t$  está expresado en Å.

La ordenada al origen de la recta que surge al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro  $t$  (para valores de  $t$  entre 2 y 12 aproximadamente) nos da el volumen de microporos mientras que el valor de la pendiente indica el área superficial externa (no debida a los microporos). Restando al área superficial total obtenida mediante BET el valor del área externa obtenida mediante el método  $t$ -plot podemos conocer el área superficial debida a los microporos de la zeolita.

### III.4.3. Análisis químico

#### III.4.3.1. Espectroscopía de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica (AAS) 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 (**Ecuación III-9**).

$$A = a.b.c \quad \text{Ecuación III-9}$$

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 [27]. 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 la muestra NaY y Zn en el sólido ZnZSM5.

#### III.4.3.2. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

La Fluorescencia de rayos X (FRX) 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  $\theta$ , en función de su longitud de onda ( $\lambda$ ) de acuerdo a la ecuación de Bragg (Ecuación III-1). 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 [27].

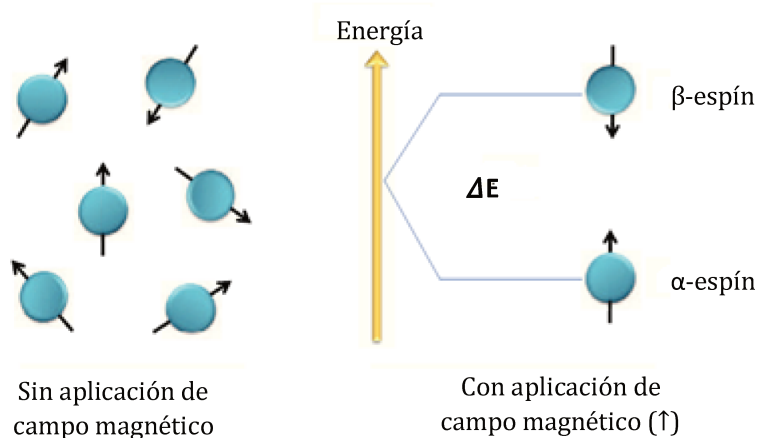
#### Condiciones experimentales

El contenido de W en los catalizadores TPA soportado sobre  $\text{SiO}_2$  y CsTPA 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 con contenido de W 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.4.3.3. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da, por ejemplo, en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  [28]. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un

movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la **Figura III-14** los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$  [29]. Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ , depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $B_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín [29].



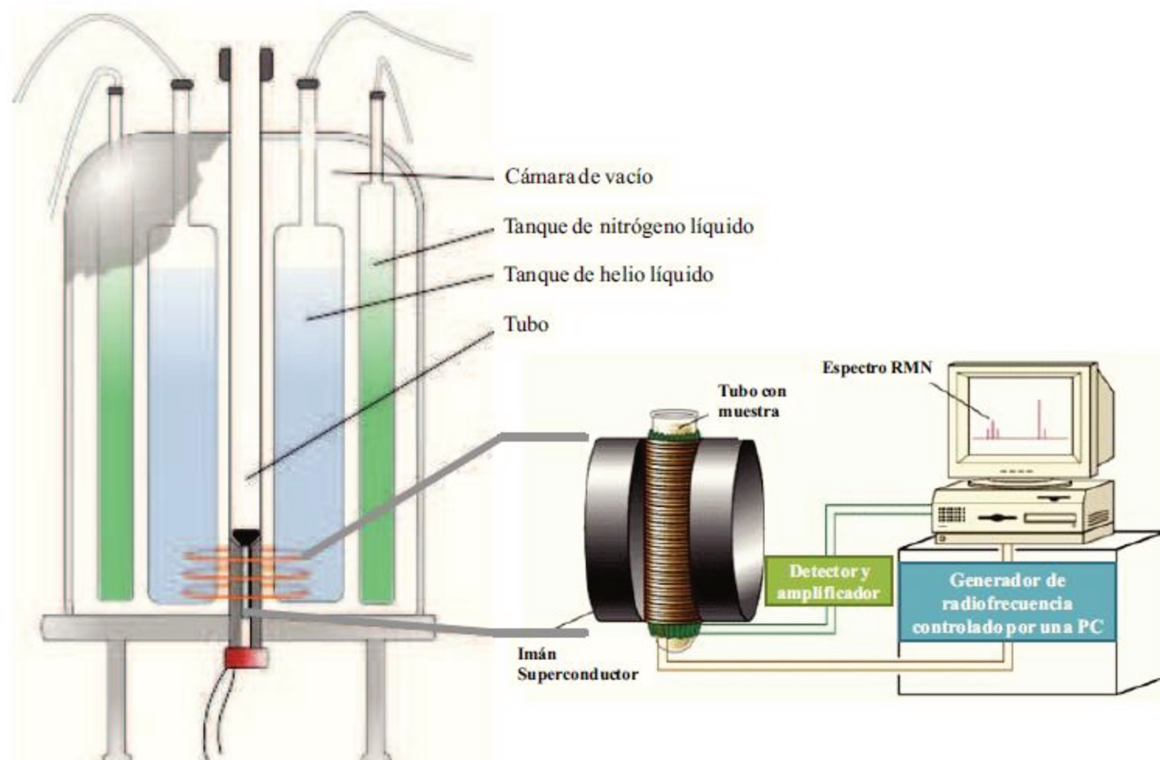
**Figura III-14.** Modelo clásico de la formación de magnetización neta en una muestra.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$  [29]. El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa



información estructural y estereoquímica. Además, espectros bidimensionales permiten relaciones entre distintos núcleos o distintas magnitudes del mismo núcleo. Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un imán, una bobina superconductora, que suministra el campo magnético principal, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los núcleos, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro (**Figura III-15**).

Las muestras sólidas de TPA/SiO<sub>2</sub> fueron analizadas por <sup>31</sup>P MAS NMR (MAS: magic spin angle) y las muestras de HZSM5 por <sup>21</sup>Al MAS NMR en un equipo BRUKER Avance 300 MHz. La velocidad de rotación fue de 10 kHz. Las medidas se realizaron usando AlPO<sub>4</sub> como referencia externa.



**Figura III-15.** Principales componentes de un resonador magnético nuclear.

#### III.4.4. Espectroscopía infrarroja

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda ( $\lambda$ ) comprendidas entre 0,8 y 200  $\mu\text{m}$  y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. Se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ( $\lambda = 0,8$  a  $2,5 \mu\text{m}$ ), infrarrojo medio ( $\lambda =$

2,5 a 15,15  $\mu\text{m}$ ) e infrarrojo lejano ( $\lambda = 15,15$  a 200  $\mu\text{m}$ ), siendo la del infrarrojo medio la que hasta el momento actual tiene mayor aplicación analítica.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Las vibraciones moleculares pueden ser simples como en el caso de una molécula diatómica o complejas como en las moléculas poliatómicas. Una molécula con varios átomos presenta un número elevado de vibraciones fundamentales que dependen del grado de libertad de ésta. El número de grados de libertad de una molécula es igual a la suma de las coordenadas que son necesarias para localizar todos los átomos en el espacio. Un átomo tiene 3 grados de libertad, que corresponden a las 3 coordenadas x, y, z. Una molécula con N átomos tiene 3N grados de libertad, los cuales son rotacionales, vibracionales y traslacionales. Los grados de libertad rotacionales son debido a la rotación de la molécula alrededor del eje que pasa por el centro de gravedad y es preciso que en la rotación el átomo cambie de posición. Para una molécula con N átomos es de esperar 3N grados de libertad, 3 de los cuales representa movimientos traslacionales en dirección perpendiculares a los ejes de coordenadas y 3 movimientos rotacionales. En consecuencia, el restante equivale al número de modos vibracionales, así para una molécula no lineal es igual a  $3N-6$  y para una molécula lineal corresponde a  $3N-5$  (los tres movimientos rotacionales pasan a ser 2 para moléculas lineales ya que la rotación de la molécula a través del eje del enlace no involucra desplazamiento de sus átomos) [30], [31].

No todas las vibraciones fundamentales de una molécula dan bandas de absorción en el espectro IR, para que esto ocurra deben cumplirse las siguientes condiciones:

- Debe existir un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración. El momento dipolar está determinado por la magnitud de las cargas y por la distancia entre ambos centros de carga.
- Las moléculas diatómicas en la que los dos átomos son iguales ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) solo producen vibraciones simétricas y por lo tanto no son activas en el IR.
- Moléculas simétricas como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  no tienen momento dipolar permanente, pero se puede desarrollar durante la vibración y son capaces de absorber radiación infrarroja.
- No deben coincidir en la misma frecuencia varias vibraciones fundamentales.

- La banda debe ser suficientemente intensa.
- La energía vibracional debe corresponder a una longitud de onda que esté dentro del intervalo de trabajo del instrumento.

### **Espectroscopia IR empleando piridina como molécula sonda**

La técnica de espectroscopia IR de piridina previamente adsorbida se empleó para determinar el tipo de sitios ácidos presentes en la superficie de cada catalizador ya que esta técnica permite discriminar entre sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. La piridina actúa como una base de Lewis fuerte a través del par de electrones de su átomo de nitrógeno interaccionando así con los sitios ácidos [32], [33]. Se eligió piridina ( $pK_b = 9$ ) en lugar de amoníaco ( $pK_b = 5$ ) debido a su menor basicidad lo cual permitirá que se adsorba sólo en sitios ácidos de determinada fuerza.

En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  (región del estiramiento de los grupos OH) nos brinda información acerca de qué tipos de sitios OH presentes en el sólido retuvieron a las moléculas de piridina y con qué fuerza, mientras que la región comprendida entre los 1400 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  provee información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del sólido.

Previo a decidir qué bandas nos interesan dentro de la región del espectro que discrimina entre sitios ácidos de Lewis o de Brønsted, cabe recordar que el número de vibraciones esperado para la piridina, que es una molécula no lineal, puede calcularse según:

$$\text{Número de vibraciones} = 3N - 6$$

donde N es el número de átomos de la molécula en cuestión. Por lo tanto, deberían esperarse 27 vibraciones para la piridina. Sin embargo, las vibraciones que se ven en IR y son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos son la  $\nu_{19b}$  y  $\nu_{8a}$  que corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular vía el par de electrones del átomo de nitrógeno. En la **Tabla III-1** se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

Por lo tanto, en esta zona del espectro entre 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  existen bandas características que permiten discriminar entre sitios Lewis (banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la piridina enlazada a un sitio Lewis) y sitios Brønsted (banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$  debida al ion piridinio) [34], [35]. Además, puede observarse en los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, la presencia de piridina fisisorbida (pico a aproximadamente 1440  $\text{cm}^{-1}$ ) pero desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

**Tabla III-1.** Vibraciones de la molécula de piridina interaccionando con un sólido.

Especie	Configuración	vCCN/cm <sup>-1</sup>	
		V8a	V19b
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

### 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<sub>2</sub>. Todas las muestras fueron tratadas en vacío (10<sup>-5</sup> torr) y 450 °C durante 2 horas, excepto los catalizadores TPA que fueron tratados hasta 250 °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<sup>-5</sup> torr y 30 minutos. Finalmente se obtuvieron los

espectros IR a temperatura ambiente y luego de evacuar piridina a 150 °C, 300°C y 450°C, excepto para los catalizadores TPA/SiO<sub>2</sub> donde la evacuación se realizó a 150 °C y 200 °C. A los espectros obtenidos luego de evacuar la piridina a distintas temperaturas se le restó el espectro de la matriz. Se empleó un espectrómetro IR con transformada de Fourier Prestige 21 y cada espectro fue obtenido como el promedio de 40 con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

### III.4.5. Oxidación a temperatura programada

Los catalizadores usados en las reacciones catalíticas fueron posteriormente caracterizados por oxidación a temperatura programada (TPO).

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 depositados en los catalizadores usados.

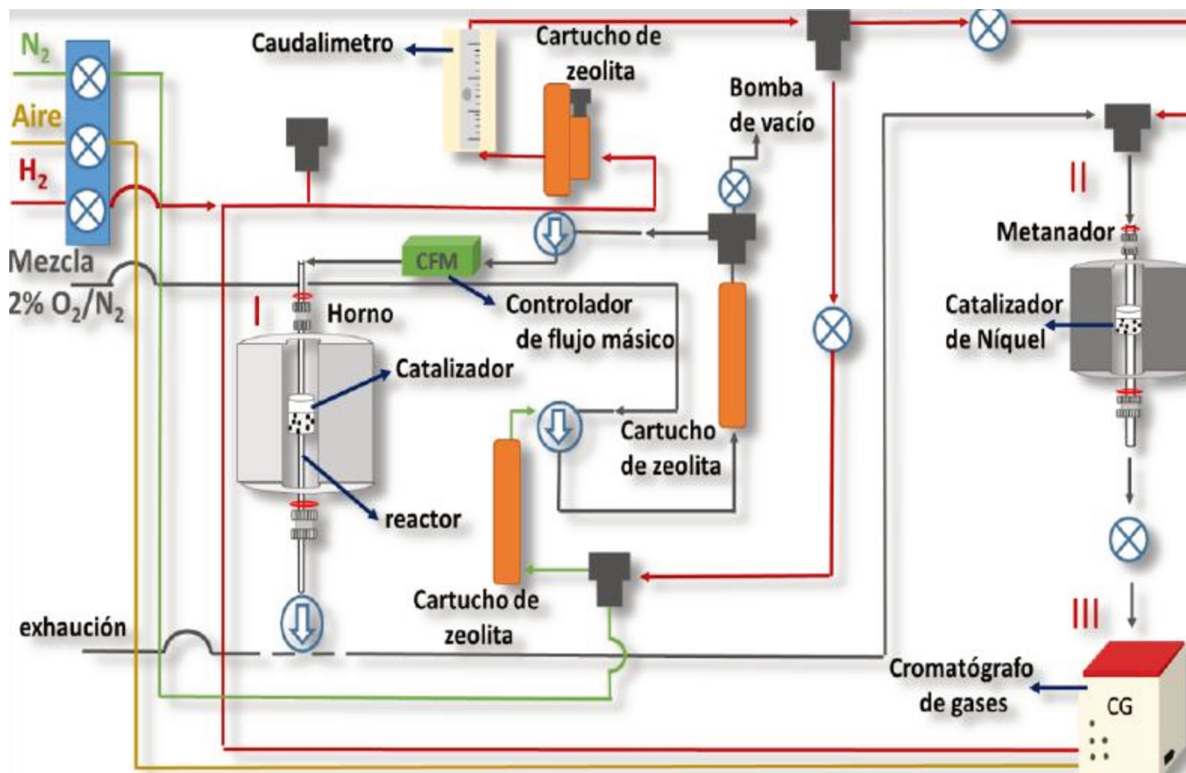


Figura III-16. Equipo de oxidación a temperatura programada.

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<sub>2</sub> formado se convierte en metano y se cuantifica en un cromatógrafo de gases equipado con un detector de ionización de llama (FID). Mediante la

integración del perfil obtenido al graficar la velocidad de formación de CO<sub>2</sub> en función del tiempo y empleando un factor de calibración puede obtenerse el contenido de carbón depositado sobre el catalizador.

### Condiciones experimentales

Previo al análisis de TPO, una muestra de catalizador usado (0,015 -0,020 g) se trató en flujo de nitrógeno a la temperatura de reacción durante 30 minutos para eliminar reactivos y productos débilmente adsorbidos. Posteriormente, el catalizador pretratado fue calentado en una corriente de 2% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> desde temperatura ambiente hasta 800 °C empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El CO<sub>2</sub> generado por el tratamiento oxidativo de los depósitos de carbono presentes en el catalizador se convirtió a metano empleando para ello un reactor metanador mantenido a 400 °C 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). 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 luego nos permitió transformar la señal de salida del FID en μmol de C por unidad de tiempo.

#### III.4.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico gravimétrico es una de las técnicas de análisis en la que se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermediarios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo.

Como en cualquier técnica analítica existen diversos factores que afectan a la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. En el caso del análisis termogravimétrico, debido a la naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay un elevado número de factores que pueden influir en la medida. A continuación, se detallan algunos de los más importantes:

- Velocidad de calentamiento de la muestra
- Atmósfera en la que se realiza el análisis
- Geometría del horno y del portamuestras
- Sensibilidad del equipo

- Composición del portamuestras

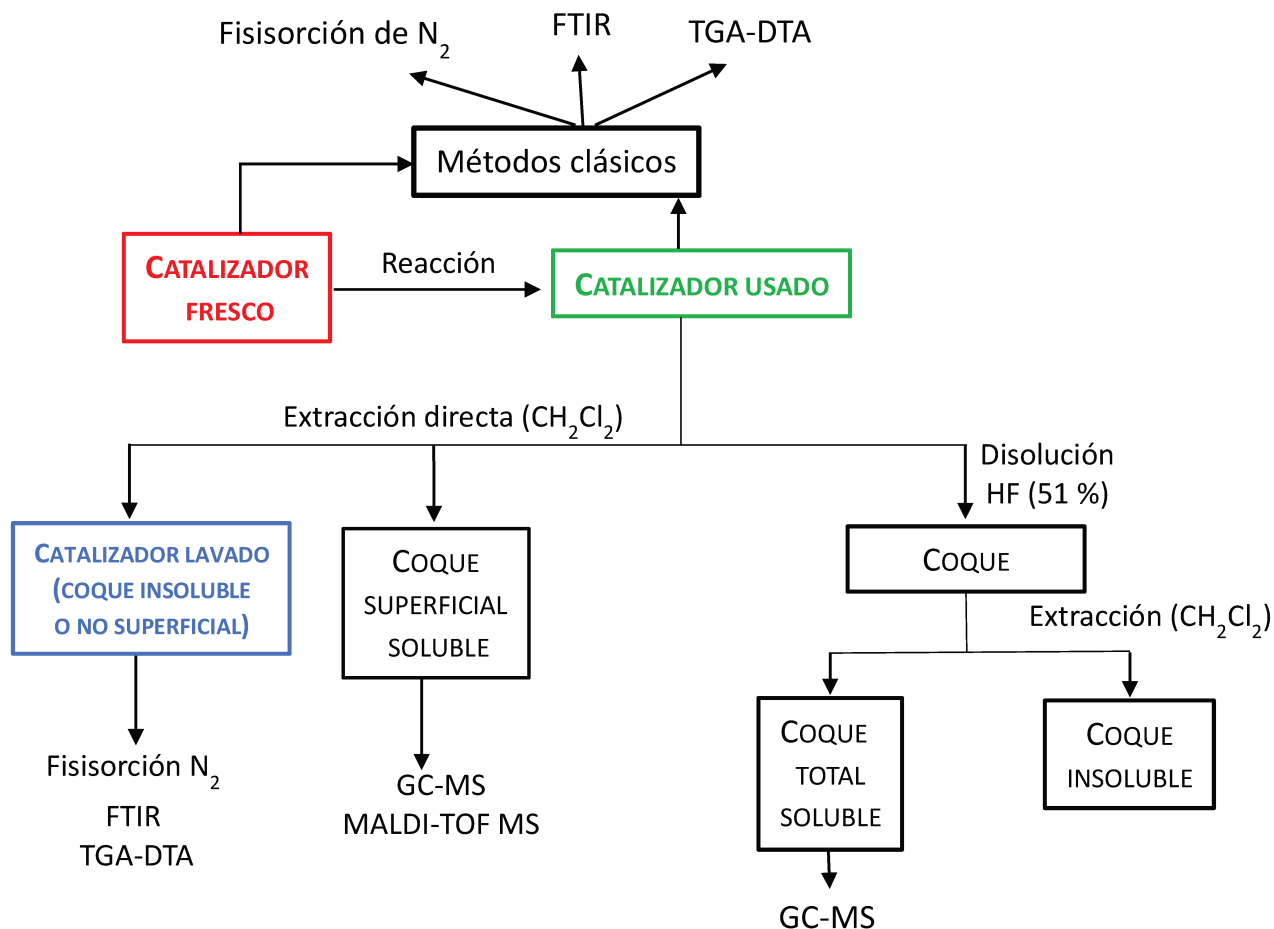
### Condiciones experimentales

Los análisis termogravimétricos de los catalizadores fueron llevados a cabo en un analizador termogravimétrico TA SDT Q600. Los sólidos fueron calentados hasta una temperatura de 900 °C con una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 100 mL/min de O<sub>2</sub> 10%/He.

### III.5. Caracterización del coque

En el **Esquema III-1** se resumen las técnicas que se llevaron a cabo para la caracterización de:

- *Catalizadores frescos.*
- *Catalizadores usados:* se denominará de esta manera a los catalizadores recuperados luego de haber sido empleados en reacción. Se caracterizaron mediante TGA, las propiedades texturales utilizando fisisorción de N<sub>2</sub> y la acidez mediante FTIR con el uso de piridina como molécula sonda. La naturaleza del coque depositado sobre los sólidos es también caracterizada mediante FTIR de estos catalizadores usados en las regiones de 1300-1800 cm<sup>-1</sup> y 2100-3100 cm<sup>-1</sup>.
- *Catalizadores lavados:* se denominará así a los catalizadores usados luego de que sean sometidos a una extracción directa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Esta extracción permite obtener 2 fracciones: 1) el catalizador lavado que contiene el coque insoluble o no superficial y 2) una fase de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> que contiene el coque soluble superficial. Estos sólidos se caracterizaron empleando las mismas técnicas que las utilizadas con los catalizadores usados en reacción.
- *Coque superficial soluble:* Es el coque que queda en solución luego de la extracción directa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y fue analizado mediante GC-MS y MALDITOF.
- *Coque total soluble:* Es aquel que queda en solución luego de que el catalizador usado se somete a una disolución completa en una solución de HF al 51% v/v para disolver la estructura y liberar cualquier producto atrapado seguido de extracción de coque con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El coque disuelto (coque soluble total) es analizado mediante GC-MS. El coque que no queda en solución es llamado coque insoluble.

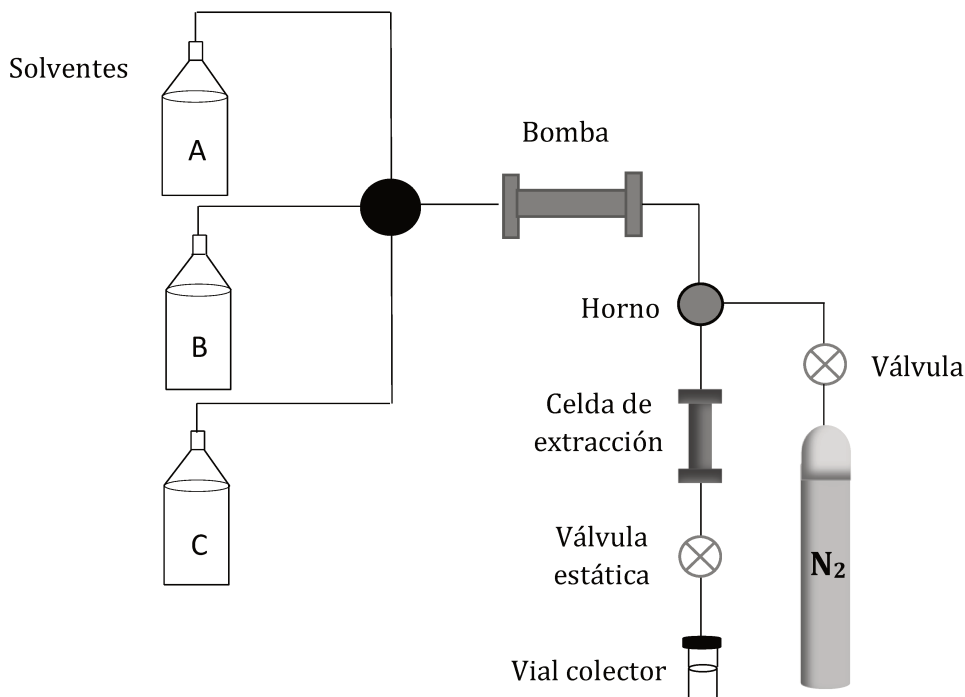


Esquema III-1. Métodos de caracterización de catalizadores frescos, usados y lavados.

### III.5.1. Extracción de coque superficial externo

El coque que se encuentra en la superficie externa se extrajo lavando el catalizador con diclorometano utilizando un extractor automático (Buchi Speed Extractor E-194). La muestra (0,5 - 1 g) se introduce en una celda de extracción de acero inoxidable (5 o 10 ml) y el volumen muerto se completa con perlas de vidrio, luego la celda se coloca en un horno a 40 °C bajo una presión de nitrógeno de 100 MPa. Posteriormente, la celda se llena con diclorometano antes de continuar con la extracción estática. La solución de extracción se recoge en un vial y luego se concentra evaporando el diclorometano antes de analizarse en MALDI-TOF/MS (Desorción-ionización láser asistida por matriz). El tiempo total de extracción es de aproximadamente 10 a 12 minutos. El diagrama simplificado del equipo se presenta en la **Figura III-17**.





**Figura III-17.** Esquema simplificado de extracción automática de coque superficial externo en catalizadores desactivados después de la reacción.

### III.5.2. Extracción de coque total soluble

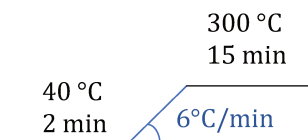
La extracción del coque soluble total en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se llevó a cabo mediante el método de extracción de coque desarrollado anteriormente [36]. Consiste en disolver la estructura del catalizador en una solución de ácido fluorhídrico (51% v/v) a temperatura ambiente. Los principales pasos del proceso de extracción se pueden resumir de la siguiente manera:

- Disolución del catalizador (0,5 - 1g) con 10 mL HF (51% v/v).
- Neutralización de iones F<sup>-</sup> con una solución de ácido bórico (HBO<sub>3</sub>: 100 mL a saturación).
- El pH se vuelve a llevar a un valor de 4 con una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Solubilización de moléculas de coque en un solvente orgánico (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).
- Extracción de la fase orgánica en cartuchos SPE (del inglés: Solid-Phase Extraction).

Se comprobó que el tratamiento con HF no modifica la naturaleza de las moléculas de coque. Además, el corto tiempo de contacto de la solución ácida y los componentes del coque, así como el área de contacto muy pequeña entre las fases mineral y orgánica permiten evitar cualquier cambio en la composición del coque.

### III.5.3. Identificación de coque soluble por GC-MS

El coque soluble se analizó mediante cromatografía de gases junto con espectrometría de masas. Los análisis se llevan a cabo en un dispositivo "Thermo Electron DSQ" equipado con una columna DB5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). La programación de la temperatura de la columna se muestra en el **Esquema III-2**. El inyector split / splitless calentado a 280 °C se usa en modo split (20 mL min<sup>-1</sup>). Las condiciones de análisis son las siguientes: ionización por impacto de electrones (70 eV) y temperatura de la fuente (250 °C).



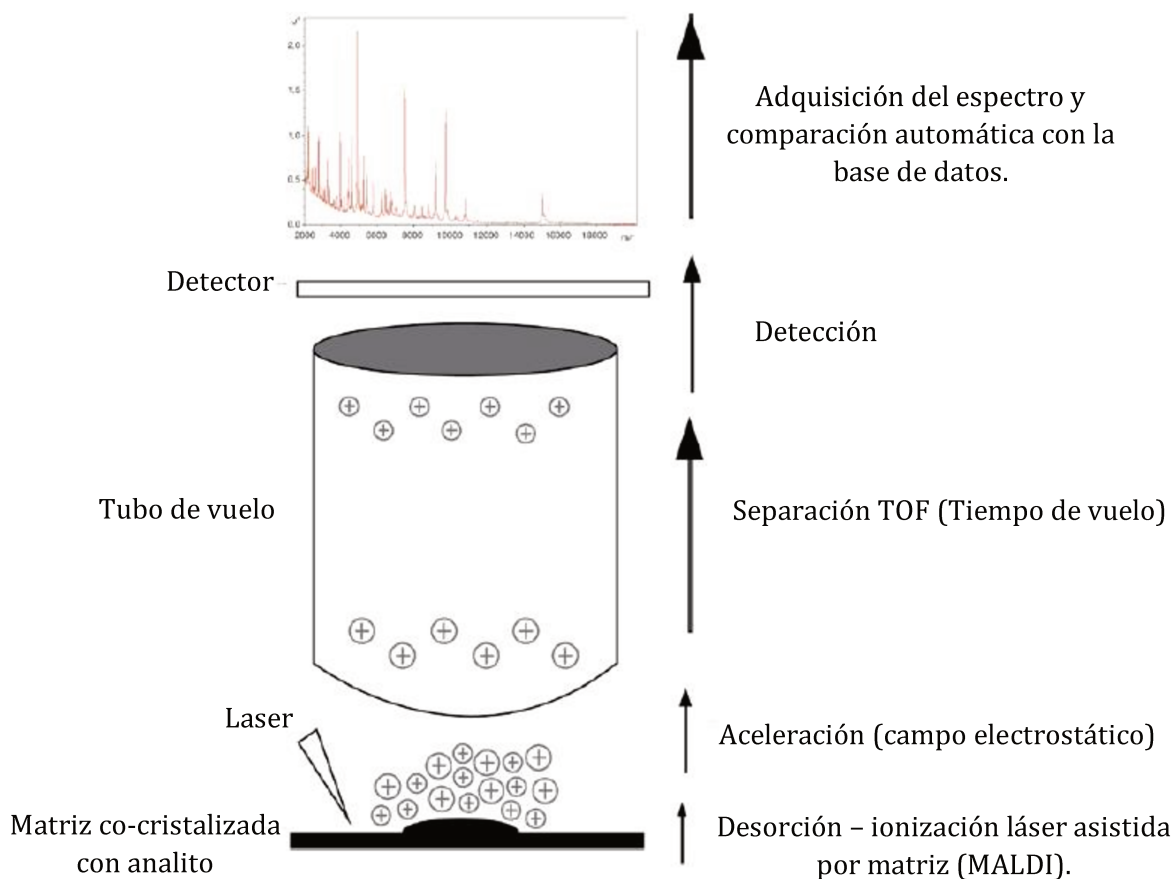
**Esquema III-2.** Programa de temperatura de calentamiento de la columna.

### III.5.4. Análisis de coque soluble por desorción/ionización láser asistida por una matriz con detección de masas por tiempo de vuelo (MALDI-TOF MS).

#### III.5.4.1. Principio de la espectrometría de masa a tiempo de vuelo (TOF)

El coque se analiza por desorción/ionización por láser, denominado por el acrónimo LDI (Laser Desorption Ionisation), con el fin de obtener su distribución de masa. El principio de este método es la irradiación de la sustancia cubierta con moléculas orgánicas (matriz). Bajo el efecto de la irradiación, las moléculas se subliman y los iones formados en la fase gaseosa se separan luego según su relación masa/carga ( $m/z$ ) mediante un analizador. Así, la espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS) es un método en el que se mide el tiempo que tarda una partícula cargada en llegar a un detector ubicado a una distancia conocida, que es proporcional a  $m/z$  de la partícula considerada. Su principio de funcionamiento se puede resumir según la ilustración de la **Figura III-18**.

Para analizar una muestra o analito en un espectrómetro de masas del tipo MALDI-TOF, la muestra debe co-cristalizar con una matriz orgánica. La co-cristalización se consigue mezclando la muestra con la matriz, depositando dicha mezcla en una placa de metal y dejándola secar. Los cristales resultantes son irradiados con pulsos de rayos láser de una longitud de onda en la cual la matriz tiene el máximo de absorción. Este proceso produce la desorción de la mezcla y fotoactiva la matriz. La matriz excitada ioniza el analito mediante transferencia de protón. El resultado de este proceso es la obtención del analito ionizado en fase gaseosa.



**Figura III-18.** Esquema de funcionamiento de MALDI-TOF.

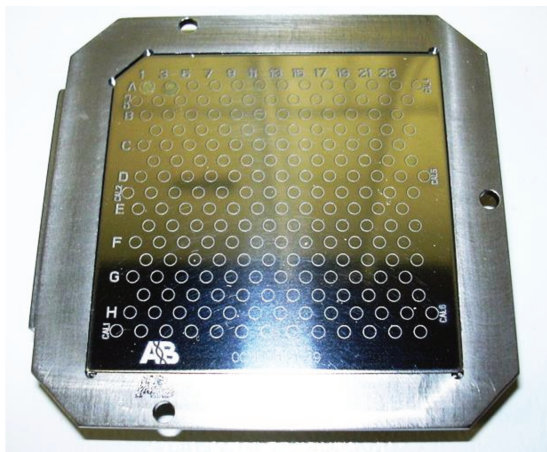
El espectrómetro de masas “Brüker Autoflex Speed” se utilizó en modo reflectrón positivo, que consiste en agregar lentes electromagnéticas al final del tubo de vuelo que desvían la trayectoria de los iones y los envía a un segundo detector. De esta manera se consigue aumentar la distancia que recorren los iones y por lo tanto se mejora la resolución del analizador de masa.

### III.5.4.2. Análisis de coque soluble por MALDI-TOF MS

El método de ionización/desorción láser asistida por matriz se utiliza actualmente en análisis proteómicos. Se ha convertido en un método imprescindible para el análisis de moléculas de alto peso molecular como los biopolímeros (péptidos, proteínas, oligosacáridos). Esta técnica de ionización suave parece adecuada para el análisis de grandes moléculas orgánicas como el macro-coque.

**a) Preparación de la muestra**

Como primer paso, se utiliza una solución compuesta por 10 mg de la muestra del coque soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (sustancia a analizar), 500  $\mu\text{L}$  de tetrahidrofurano (THF) mezclado con ditranol (6 g/L en THF) utilizado como matriz (que posee una fuerte absorción en el ultravioleta). Luego de realizar ultrasonido a la solución, se deposita un volumen de 0,5  $\mu\text{L}$  de la misma sobre una superficie metálica denominada objetivo. El objetivo (**Figura III-19**) es una placa metálica de acero inoxidable que puede tener hasta 384 depósitos diferentes. La evaporación del disolvente antes del análisis da como resultado la formación de un depósito de matriz/analito co-cristalizado.



**Figura III-19.** Muestra objetivo.

**b) Análisis y adquisición del espectro**

El segundo paso tiene lugar al vacío después de colocar la placa en la cámara de ionización del espectrómetro. El depósito se irradia con intensos pulsos de láser que duran del orden de unos pocos nanosegundos, repetidos a una dada frecuencia. El láser emite un rayo con una longitud de onda de 337 nm. La energía transmitida por el láser es absorbida por la matriz, y esta radiación induce energía en la fase condensada en forma de excitación de las moléculas de la matriz. Esta entrada de energía altamente localizada provoca la ablación de una parte de la superficie del cristal y/o la sublimación de los cristales, seguida de la expansión de los agregados de la matriz en fase gaseosa que da como resultado la expansión del analito intacto en la columna [37]. El mecanismo más ampliamente aceptado para la formación de iones implica la transferencia de protones antes de la desorción en fase sólida o en la columna de expansión de la fase gaseosa. El último modelo explica la ionización del analito mediante un mecanismo de varios pasos. Una

molécula de la matriz se ioniza en el agregado formando así un grupo protonado (cuya afinidad protónica es mayor que la del analito). Después de la desolvatación del agregado, el protón se transfiere al analito [38]. A continuación, los iones formados se aceleran con la ayuda de un campo electrostático hacia el analizador.

Por tanto, la adquisición de un espectro de masas se hará acumulando una serie de pulsos de láser. La calibración de la escala de masa se realizó con una mezcla compuesta de polietilenglicol (PEG), cuyo número de monómeros varía de 200 a 600 Da.

### III.5.5. Caracterización del coque insoluble

También es de gran importancia la caracterización de la fracción insoluble del coque, considerada la fracción más pesada del mismo. El coque insoluble obtenido luego de la extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se caracterizó mediante TGA, fisisorción de  $\text{N}_2$ , IR y FTIR.

El coque insoluble obtenido luego de la digestión con HF del catalizador seguida de la extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se recupera por simple filtración, luego se lava con agua destilada para eliminar las impurezas minerales y luego con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para eliminar las trazas de coque soluble. Finalmente se seca y se pesa.

### III.6. Referencias

- [1] A. Corma and J. Martínez-Triguero, "The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC," *J. Catal.*, vol. 165, no. 1, pp. 102–120, 1997.
- [2] M. K. Rubin and P. Chu, "Composition of Synthetic porous Crystalline material, Its Synthesis and Use," 4,954,325, 1990.
- [3] R. M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of zeolite*. London, 1985.
- [4] "Database of Zeolite Structures."  
[Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [5] H. van B. Jiri Cejka, *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*, 1<sup>st</sup> edition. Elsevier Science, 205AD.
- [6] M. Moshoeshe, M. S. Nadiye-Tabbiruka, and V. Obuseng, "A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites," *Am. J. Mater. Sci.*, pp. 196–221, 2017.
- [7] A. Julbe and M. Drobek, *Zeolite Y type*. 2016.
- [8] H. S. Kim and K. B. Yoon, "Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 263–264, no. 1, pp. 239–256, 2014.
- [9] J. C. Jansen, E. J. Creighton, S. L. Njo, H. Van Koningsveld, and H. Van Bekkum, "On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis," *Catal. Today*, vol. 38, no. 2, pp. 205–212, 1997.
- [10] P. S. Bácia, J. A. C. Silva, and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 79, no. 1–3, pp. 145–163, 2005.
- [11] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, "MCM-22: A Molecular Sieve with Two Independent calcined," *Science*, vol. 264, pp. 1910–1913, 1994.
- [12] G. J. Kennedy, S. L. Lawton, and M. K. Rubin, "<sup>29</sup>Si MAS NMR Studies of a High Silica Form of the Novel Molecular Sieve: MCM-22," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 24, pp. 11000–11003, 1994.
- [13] S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, P. Chu, and M. K. Rubin, "Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 23, no. 1–2, pp. 109–117, 1998.
- [14] J. Rigoreau, S. Laforge, N. S. Gnep, and M. Guisnet, "Alkylation of toluene with propene over

- H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions," *J. Catal.*, vol. 236, no. 1, pp. 45–54, 2005.
- [15] P. Cloos, A. Herbillon, and J. Fripiat, "Structural Organization in Amorphous Silico-Aluminas," *Clays Clay Miner.*, vol. 17, no. 5, pp. 279–287, 1969.
- [16] K. W. Perrott, "Surface charge characteristics of amorphous aluminosilicates," *Clays Clay Miner.*, vol. 25, no. 6, pp. 417–421, 1977.
- [17] E. J. W. Verwey, "The Crystal Structure of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 91, pp. 65–69, 1935.
- [18] B. C. Lippens and J. H. de Boer, "Study on poresystems in catalysts: V," *J. Catal.*, vol. 4, pp. 319–323, 1965.
- [19] X. López, J. J. Carbó, C. Bo, and J. M. Poblet, "Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: A theoretical perspective," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 22, pp. 7537–7571, 2012.
- [20] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions," *Chem. Rev.*, vol. 98, no. 1, pp. 171–198, 1998.
- [21] N. Mizuno and M. Misono, "Heterogeneous catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 98, pp. 199–218, 1998.
- [22] M. Faraldos and C. Goberna, Eds., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Segunda edición. Madrid: Editorial CSIC, 2011.
- [23] W. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales.*, Cuarta edición. 2006.
- [24] "American mineralogist crystal structure database." [Online]. Available: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.
- [25] S. J. Gergg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. N.Y., 1982.
- [26] J. H. De Boer, B. G. Linsen, and T. J. Osinga, "Studies on Pore Systems in Catalysts," *J. Catal.*, vol. 4, pp. 643–648, 1965.
- [27] D. Skoog and H. F. Nieman, "Principios de análisis instrumental," Quinta edi., McGrawHill, Ed. España, 2001, pp. 245–260.
- [28] P. Atkins and J. De Paula, *Química Física*, 8<sup>va</sup> edición. Buenos Aires, 2008.
- [29] S. J. Weininger and T. R. Stermitz, *Química Orgánica*. Barcelona, 1988.
- [30] A. L. Lacey and C. M. Alvarez, *Técnicas de análisis y caracterización. Espectroscopia infraroja*

- (IR). Madrid, 2002.
- [31] P. R. Griffiths and J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Second edición. 2007.
- [32] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, and L. Forni, "Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalyts," *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.*, vol. 92, no. 8, pp. 1401–1407, 1996.
- [33] J. A. Lercher, C. GriJndling, and G. Eder-Mirth, "Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules," *Catal. Today*, vol. 27, pp. 353–376, 1996.
- [34] M. R. Basila, T. R. Kantner, and K. H. Rhee, "The nature of the acidic sites on a silica-alumina. Characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 11, pp. 3197–3207, 1964.
- [35] E. P. Parry, "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity," *J. Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 371–379, 1963.
- [36] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouche, N. S. Gnep, and M. Guisnet, *New technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation*, vol. 34. Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [37] K. Dreisewerd, "The desorption process in MALDI," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 2, pp. 395–425, 2003.
- [38] S. Alves, F. Fournier, C. Afonso, F. Wind, and J. C. Tabet, "Gas-phase ionization/desolvation processes and their effect on protein charge state distribution under matrix-assisted laser desorption/ionization conditions," *Eur. J. Mass Spectrom.*, vol. 12, no. 6, pp. 369–383, 2006.



---

# **CAPÍTULO IV**

## **RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES FRESCOS**



**CONTENIDO**

IV.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores ..... IV-2

    IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores .....IV-2

    IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores.....IV-6

IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas ..... IV-8

    VI.2.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina.....IV-8

IV.3. Resumen del Capítulo IV ..... IV-14

IV.4. Referencias ..... IV-16

## IV.1. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

### IV.1.1. Caracterización textural y química de los catalizadores

Se determinaron las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores seleccionados empleando  $N_2$  a  $-196,2$  °C. En la **Figura IV-1** se muestran las isotermas correspondientes a las muestras: HBEA, HZSM5, HMCM22, NaY, NaZSM5,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  y TPA/ $SiO_2$  (TPA: ácido tunstosfórico,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ). Las zeolitas HBEA, HZSM5, HMCM22, NaZSM5 y NaY presentan isotermas de tipo I según clasificación IUPAC [1], característica de sólidos microporosos mostrando un incremento pronunciado en el volumen de adsorción para  $P/P_0$  bajos. Para la zeolita HBEA se observa la formación de un ligero bucle de histéresis que indica la presencia de mesoporos en su estructura.

Los catalizadores  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  y TPA/ $SiO_2$  exhiben una isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H2 correspondiente a sólidos mesoporosos.

Las superficies específicas ( $S_{BET}$ ) y tamaños medio de poro calculados a partir de las isotermas obtenidas junto con la composición química de los catalizadores se resumen en la **Tabla IV-1**.

La superficie específica de las diferentes zeolitas mostró valores entre  $286$   $m^2/g$  y  $700$   $m^2/g$ . Las tres zeolitas ZSM5 (protónica, sódica e intercambiada con Zn) presentaron valores de superficie específica entre  $286$ - $402$   $m^2/g$  mostrando que los diferentes intercambios iónicos y tratamientos térmicos realizados no afectaron su estructura porosa. La zeolita NaY es la que posee más átomos de Al en su estructura presentando baja relación Si/Al (2,4), mientras que esta relación en las demás zeolitas se halló entre 12,5 y 20.

$Al_2O_3$  y TPA/ $SiO_2$  presentaron una superficie específica similar ( $204$  y  $205$   $m^2/g$ , respectivamente) mientras que para  $SiO_2/Al_2O_3$  fue de  $457$   $m^2/g$ . La incorporación de TPA sobre  $SiO_2$  provocó una ligera disminución en la superficie específica del soporte  $SiO_2$  de  $247$  a  $205$   $m^2/g$ . Es importante remarcar que, de acuerdo a lo informado en la literatura, la superficie específica del heteropoliácido (ácido sin soportar) es baja (aproximadamente  $5$   $m^2/g$ ) [2], por lo que al soportarlo sobre materiales de elevada área superficial se busca obtener un incremento en la superficie expuesta de este material.

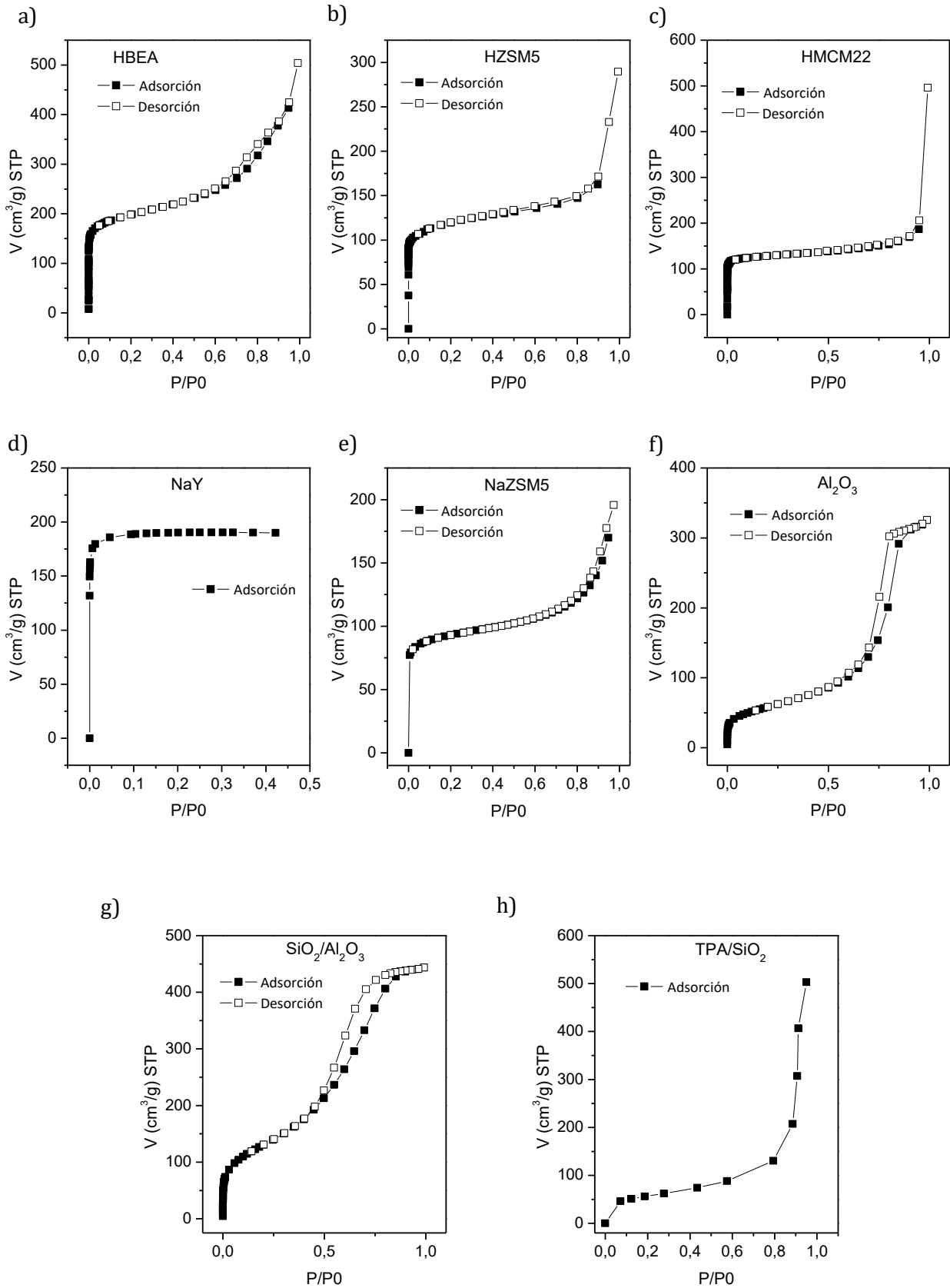


Figura IV-1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores: a) HBEA, b) HZSM5, c) HMCM22, d) NaY, e) NaZSM5, f) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, g) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, h) TPA/SiO<sub>2</sub>.

Tabla IV-1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)	Si/Al	% TPA
HZSM5	402	5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6 <sup>a</sup>	20	-
NaZSM5	322	5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6 <sup>a</sup>	12,5	-
ZnZSM5 (1,19% Zn)	286	5,1 x 5,5; 5,3 x 5,6 <sup>a</sup>	20	-
HBEA	560	6,6 x 6,7; 5,6 x 5,6 <sup>a</sup>	12,5	-
NaY	700	7,4 x 7,4 <sup>a</sup>	2,4	-
HMCM22	400	4,0 x 5,5; 4,1 x 5,1 <sup>a</sup>	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	204	99,6	-	-
SiO <sub>2</sub>	247	213	-	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	457	40	14	-
TPA/SiO <sub>2</sub>	205	225	-	28

<sup>a</sup> Base de datos para información estructural de zeolitas, IZA [3].

Además, la fisisorción de N<sub>2</sub> a -196 °C a bajas presiones relativas hace factible determinar cuantitativamente el volumen de microporos y el área externa a partir de la curva t del método t-plot obtenida usando los valores de espesor estadístico estimados con referencia a la curva universal de De Boer [4] lo que hace a esta técnica una importante herramienta de la caracterización de sólidos microporosos [5].

Mediante el método t-plot se determinó el volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos para las zeolitas HBEA, HMCM22, HZSM5, ZnZSM5 y NaZSM5. En el caso del método t-plot, el volumen de microporos se obtuvo de la gráfica del volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t calculado a partir de la ecuación de De Boer tal como se explicó en el **Capítulo III**. Esta ecuación es muy utilizada y ampliamente aceptada para correlacionar, en el caso de materiales zeolíticos, el parámetro t con el valor de presión relativa medida durante la experiencia de fisisorción de N<sub>2</sub> [6].

En la **Figura IV-2** se muestra la determinación del volumen de microporos para las zeolitas HBEA, HMCM22, HZSM5, ZnZSM5 y NaZSM5. La ordenada al origen en cada gráfica corresponde al volumen de microporos y la pendiente de la recta representa el área externa (área no asociada a microporos).

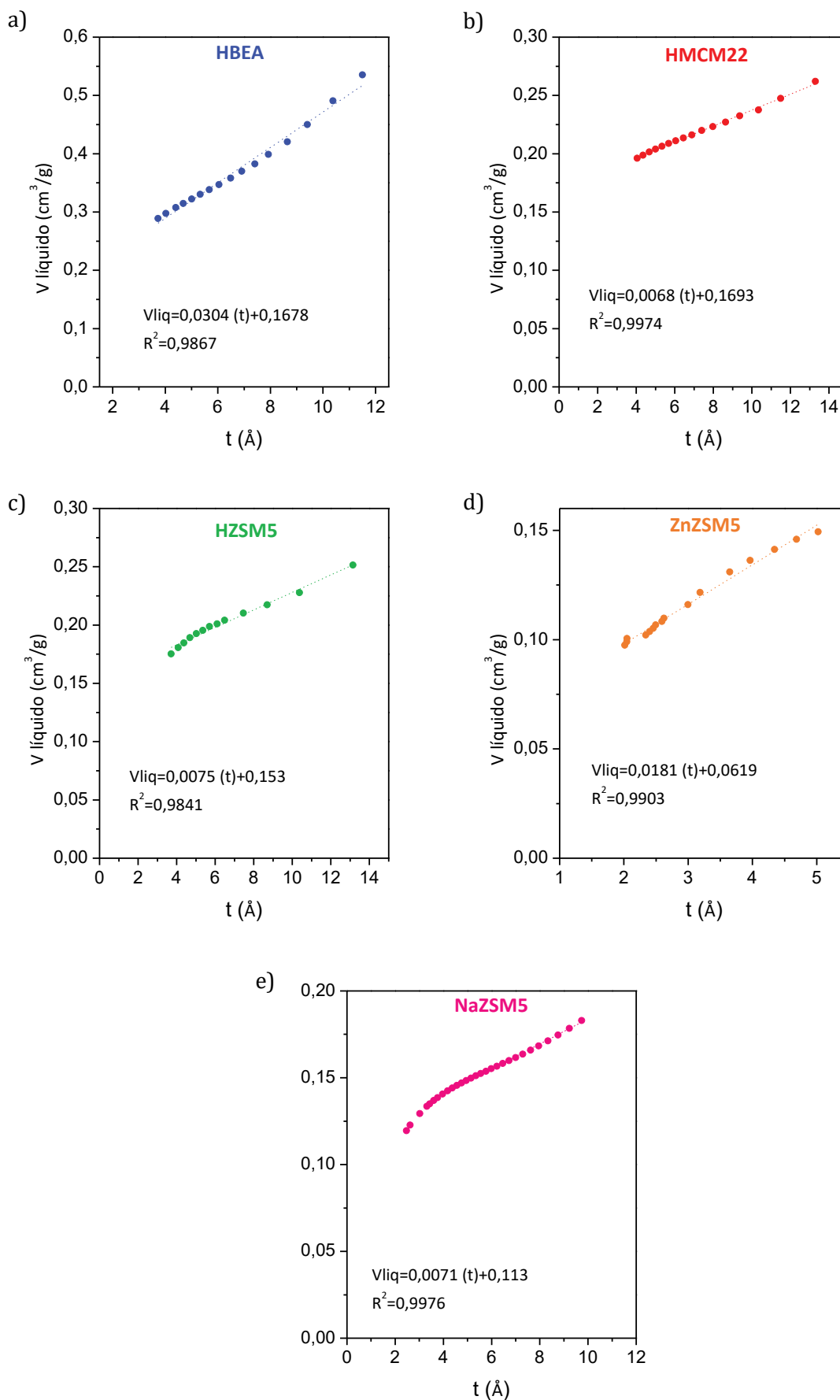


Figura IV-2. Método t-plot para la determinación del volumen de microporos para las zeolitas: a) HBEA, b) HMCM22, c) HZSM5, d) ZnZSM5 y e) NaZSM5.

Los resultados de superficie externa y volumen de microporos obtenidos de las figuras anteriores se resumen en la **Tabla IV-2**. El área superficial atribuida a los microporos se determinó a partir de la diferencia entre la superficie específica  $S_{BET}$  y la superficie externa.

El área asociada a microporos ( $S_{microporos}$ ) fue superior para HMCM22 en comparación con la obtenida para las demás zeolitas. Los valores de volumen de microporos, superficie BET y superficie externa coinciden en general con los informados previamente para muestras de HMCM22 preparadas en condiciones similares a las empleadas en este trabajo, obteniéndose volúmenes de microporos entre 0,15 y 0,20  $cm^3/g$  [7][8]. Respecto del área superficial de BET se ha informado en bibliografía valores entre 400 y 490  $m^2/g$  [7][9][10]. El área superficial atribuida a los microporos es elevada siendo el área externa sólo el 17 % del área total.

El volumen de microporos fue similar para la mayoría de las zeolitas ( $V_{microporos} = 0,15-0,17$   $cm^3/g$ ) excepto para ZnZSM5 y NaZSM5 que presentaron valores menores: 0,062  $cm^3/g$  y 0,113  $cm^3/g$  respectivamente.

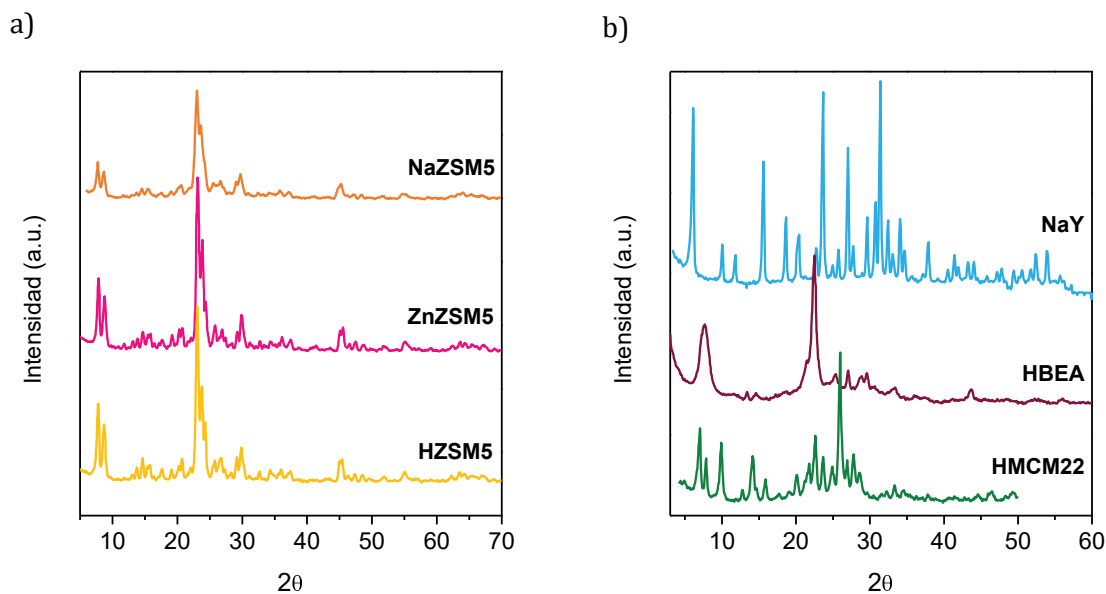
**Tabla IV-2.** Superficie específica, externa y volumen de microporos para las diferentes zeolitas.

Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{externa}$ ( $m^2/g$ )	$S_{microporos}$ ( $m^2/g$ )	$V_{microporos}$ ( $cm^3/g$ )
HBEA	560	304	256	0,168
HMCM22	400	68	332	0,169
HZSM5	402	75	327	0,153
ZnZSM5 (1,19% Zn)	286	181	105	0,062
NaZSM5	322	71	251	0,113

#### IV.1.2. Caracterización estructural de los catalizadores

La estructura cristalina de las muestras empleadas se analizó por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de las diferentes zeolitas se muestran en la **Figura IV-3 a y b**. Los difractogramas obtenidos para las zeolitas ZSM5, HBEA, NaY y HMCM22 fueron comparados con los respectivos patrones (MFI, BEA, FAU y MWW) [3] observándose que tanto la posición de los picos como las intensidades relativas fueron semejantes.

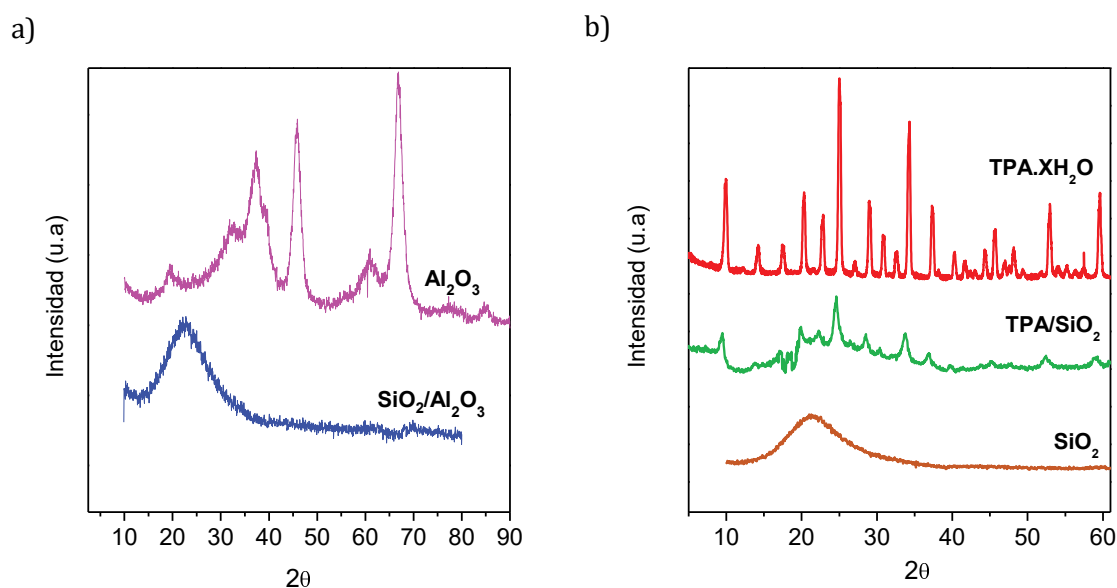
Por otra parte, no se observó una diferencia apreciable en los patrones de difracción de las muestras ZSM5 luego de los intercambios con  $Zn^{2+}$  (**Figura IV-3 a**) indicando que la estructura cristalina permaneció inalterada.



**Figura IV-3.** Difractogramas de rayos X de zeolitas. a) NaZSM5, ZnZSM5 y HZSM5; b) NaY, HBEA y HMCM22.

Los difractogramas de los catalizadores no zeolíticos se muestran en la **Figura IV-4 a y b**. En la **Figura IV-4 a** se muestran los espectros de DRX obtenidos para los sólidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una estructura amorfa mientras que los principales picos de difracción del espectro de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $2\theta = 45^\circ$  y  $70^\circ$  coinciden con los de la fase  $\gamma$  informados en la literatura [11][12].

En la **Figura IV-4 b** se muestran los difractogramas del soporte  $\text{SiO}_2$ , ácido tungstofosfórico ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , TPA) y ácido tungstofosfórico soportado ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ).



**Figura IV-4.** Difractogramas de rayos X de catalizadores no zeolíticos. a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b)  $\text{TPA}\cdot\text{XH}_2\text{O}$ ,  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ .



El difractograma del sólido TPA·XH<sub>2</sub>O muestra los 4 rangos de señales de difracción en  $2\theta = 7-10^\circ$ ,  $16-22^\circ$ ,  $25-30^\circ$  y  $33-38^\circ$  característicos de los aniones que conforman la estructura Keggin dentro del heteropolíácido [13], [14]. En el DRX de TPA/SiO<sub>2</sub> se aprecian señales de difracción en  $2\theta = 9,5^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $33,9^\circ$  y  $37^\circ$  que confirman la presencia de las fases cristalinas de TPA; una disminución apreciable en la intensidad de las señales indica la dispersión de estas fases en la superficie del soporte.

## IV.2. Caracterización de las propiedades ácidas

### VI.2.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina

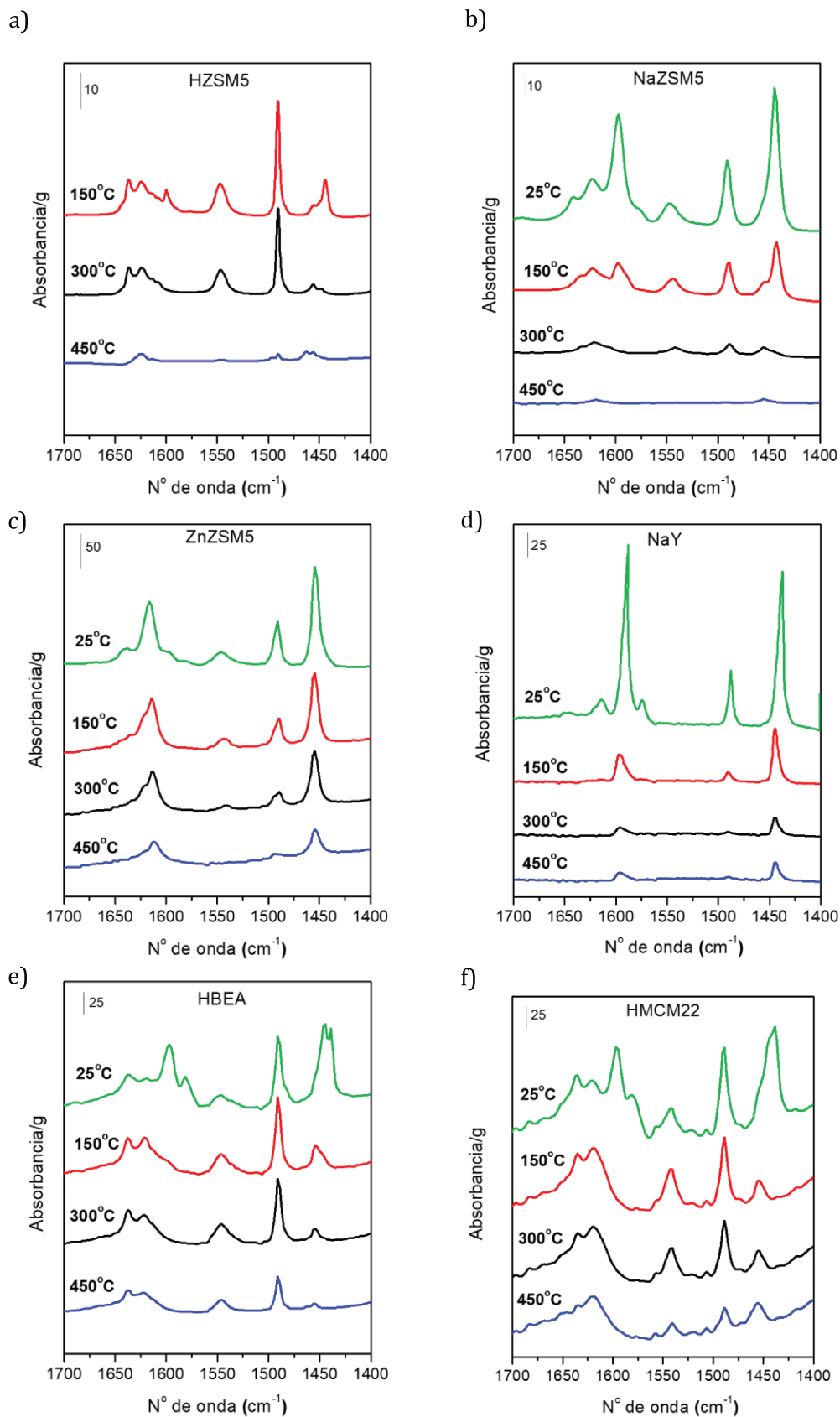
En la **Figura IV-5** y **Figura IV-6** se muestran los espectros FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a distintas temperaturas ( $25^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ) para los diferentes catalizadores en la zona comprendida entre  $1700$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ . La adsorción de la piridina en esta región permite identificar los sitios ácidos Lewis (L) y Brønsted (B). La banda de adsorción en el rango  $1440-1460\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la adsorción de la piridina sobre sitios Lewis, mientras que una banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la interacción de la piridina con sitios ácidos de naturaleza Brønsted. Las bandas de adsorción en la región de  $1600\text{ cm}^{-1}$  son asociadas a piridina adsorbida sobre sitios ácidos Lewis ( $1600\text{ cm}^{-1}$ , sitios Na<sup>+</sup> de naturaleza débil y  $1625\text{ cm}^{-1}$ , sitios Al<sup>3+</sup> de naturaleza fuerte) y sitios Brønsted ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) [15][16].

En la **Figura IV-5 a-f** se muestran los espectros FTIR de las diferentes zeolitas. La zeolita HBEA presenta ambos tipos de sitios ácidos: Brønsted ( $1540\text{ cm}^{-1}$ ) y Lewis ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ). La banda característica de los sitios ácidos de Lewis corresponde a la adsorción de piridina sobre Al<sup>3+</sup> de acuerdo con lo informado previamente en literatura [15][17][18]. Para el caso de la zeolita HZSM5 se observa igualmente la presencia de ambos tipos de sitios ácidos Brønsted y Lewis; particularmente, la banda atribuida a la presencia de sitios Lewis en la zona de  $1440-1460\text{ cm}^{-1}$  se divide en dos bandas que corresponden a la adsorción de piridina sobre Al<sup>3+</sup> ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ) y Na<sup>+</sup> ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ) [15]. El espectro de adsorción de NaZSM5 muestra principalmente sitios ácidos de naturaleza Lewis que al igual a lo observado sobre el catalizador HZSM5 se divide en dos bandas atribuidas a la adsorción de piridina sobre sitios Lewis de distinta naturaleza (cationes sodio y aluminio). El espectro IR de la zeolita ZnZSM5 presenta sitios Brønsted y Lewis, y a diferencia de lo observado en espectro del catalizador HZSM5 en la zona característica de las bandas correspondientes a los sitios Lewis, se evidenció una única banda en  $1455\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la adsorción de piridina sobre sitios Al<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> (la posición de la banda de adsorción de piridina sobre Al<sup>3+</sup> y Zn<sup>2+</sup> es similar [19]). La aparición de una banda aguda en  $1615\text{ cm}^{-1}$  evidencia también la presencia de sitios Lewis debido a los iones Zn<sup>2+</sup>. Con respecto a la zeolita NaY, se observa que este catalizador no presenta la banda característica de sitios Brønsted, confirmando

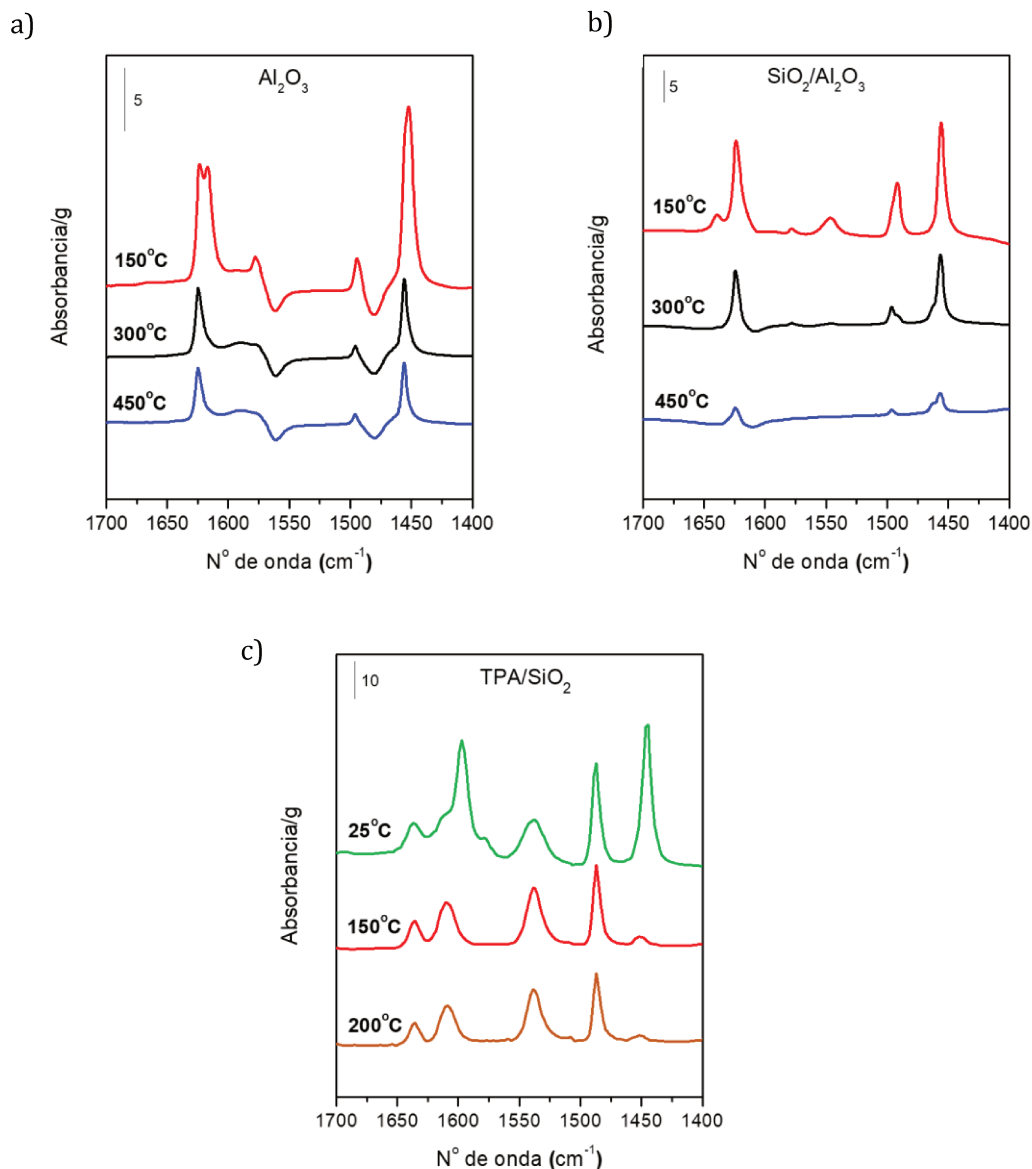
la ausencia de sitios protónicos superficiales en este sólido. HMCM22 presenta ambos tipos de sitios, Lewis y Brønsted, y se observa que a temperatura de evacuación de 25 °C exhibe un pico ancho a 1450  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a los sitios Lewis y a una gran cantidad de piridina fisisorbida (frecuencia  $< 1450\text{cm}^{-1}$ ) que prácticamente desaparece luego de evacuar a 150 °C.

En la **Figura IV-6 a-c** se muestran los espectros de FTIR de piridina para catalizadores no zeolíticos. El espectro IR de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra la presencia de ambos tipos de sitios ácidos B y L, siendo predominante éstos últimos debido a la presencia de  $\text{Al}^{3+}$  ( $1455\text{ cm}^{-1}$ ). La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una señal intensa a  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos de naturaleza Lewis. El espectro FTIR de  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  muestra las bandas de adsorción típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted debido a los  $\text{H}^+$  incorporados junto con los aniones al impregnar la sílice, estos  $\text{H}^+$  pueden estar interaccionando con los oxígenos del anión Keggin o con los grupos Si-OH, Si-O, u otros similares.

Al incrementar la temperatura de evacuación de piridina, se aprecia una disminución progresiva de la intensidad en ambas señales ( $1540$  y  $1445\text{ cm}^{-1}$ ) para todos los catalizadores. Las magnitudes de las bandas de adsorción de piridina luego de evacuar a altas temperaturas indican la fuerza de los diferentes sitios ácidos de los sólidos estudiados.



**Figura IV-5.** Espectros infrarrojos de piridina adsorbida a 25°C y evacuada a distintas temperaturas para a) HZSM5, b) NaZSM5, c) ZnZSM5, d) NaY, e) HBEA y f) HCM22.



**Figura IV-6.** Espectros infrarrojos de piridina adsorbida a 25°C y evacuada a distintas temperaturas para a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y c) TPA/SiO<sub>2</sub>.

En la **Tabla IV-3** se muestran las concentraciones de sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis calculadas a partir de la integración de las bandas características en 1540-1550 cm<sup>-1</sup> y 1440-1460 cm<sup>-1</sup> respectivamente utilizando las ecuaciones obtenidas por Emeis [20] luego de evacuar a 150 °C, 300 °C y 450 °C. En la tabla también se incluyen las relaciones entre ambos tipos de sitios ( $C_B/C_L$ ) a las temperaturas mencionadas. De acuerdo a los resultados obtenidos luego de evacuar a 150 °C, los catalizadores se pueden agrupar en tres grupos teniendo en cuenta la concentración de sitios L y B: i) Catalizadores que contienen principalmente sitios ácidos Brønsted ( HMCM22 y TPA/SiO<sub>2</sub>,  $C_B/C_L=4-12$ ), ii) Catalizadores con concentraciones similares de sitios Brønsted y

Lewis (HZSM5 y HBEA,  $C_B/C_L = 1,3-1,7$ ) y iii) Catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos Lewis que Brønsted ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NaZSM5, ZnSM5, NaY,  $C_B/C_L = 0-0,4$ ).

**Tabla IV-3.** Concentración de sitios ácidos de Brønsted ( $C_B$ ) y Lewis ( $C_L$ ) expresados en  $\mu\text{mol/g}$  para diferentes temperaturas de evacuación de piridina sobre diferentes catalizadores.

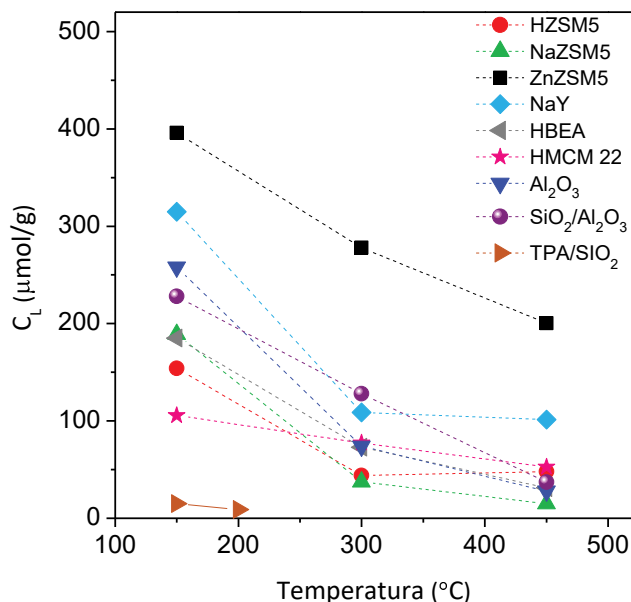
Catalizador	Concentración de sitios ácidos de Lewis ( $C_L$ ) y Brønsted ( $C_B$ ) ( $\mu\text{mol/g}$ )								
	150°C			300°C			450°C		
	$C_L$	$C_B$	$C_B/C_L$	$C_L$	$C_B$	$C_B/C_L$	$C_L$	$C_B$	$C_B/C_L$
HBEA	185	307	1,7	73	295	4,0	31,3	150	4,8
HZSM5	154	196	1,3	44	152	3,4	48	8	0,2
NaZSM5	189	73,1	0,4	37,5	33,1	0,9	15	-	-
ZnZSM5 (1,19% Zn)	396	169,2	0,4	278	123,1	0,4	200,4	-	-
NaY	315	-	-	108,7	-	-	101,2	-	-
HMCM22	106	445	4,2	77,4	347,5	4,5	52,6	119,1	2,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	258	-	-	74	-	-	28	-	-
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	228	74	0,3	128	6	0,05	37	-	-
TPA/ $\text{SiO}_2$	15	170	11,3	9 <sup>a</sup>	156 <sup>a</sup>	17,3	-	-	-

<sup>a</sup> FTIR de piridina adsorbida a 25 °C y evacuada a 200 °C.

La fuerza de ambos tipos de sitios ácidos de los catalizadores se evaluó cuantificando dichos sitios luego de evacuar piridina a temperaturas crecientes ( $T_{\text{evacuación}} = 150^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ , excepto para TPA/ $\text{SiO}_2$  cuya temperatura máxima de evacuación fue  $200^\circ\text{C}$ ).

La evolución de la concentración de sitios ácidos Lewis al variar la temperatura de evacuación se muestra en la **Figura IV-7** y **Tabla IV-3**. A  $150^\circ\text{C}$ , las zeolitas ZnZSM5 y NaY mostraron la mayor concentración de sitios ácidos Lewis ( $C_L = 396$  y  $315 \mu\text{mol/g}$ ) seguidos por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $258$  y  $228 \mu\text{mol/g}$  respectivamente), mientras que los sólidos HBEA, HZSM5, NaZSM5 y HMCM22 mostraron una concentración de estos sitios entre  $105,6$  y  $189 \mu\text{mol/g}$ . Un incremento en la temperatura de evacuación ( $450^\circ\text{C}$ ) mostró que los catalizadores HZSM5, ZnZSM5, HMCM22 y NaY presentaron la mayor concentración de sitios Lewis ( $C_L$  entre  $48$  y  $200$

$\mu\text{mol/g}$ ) indicando que estos sitios son de naturaleza más fuerte. El heteropoliácido TPA/SiO<sub>2</sub> mostró una concentración baja de sitios ácidos de Lewis ( $C_L < 15 \mu\text{mol/g}$ ).

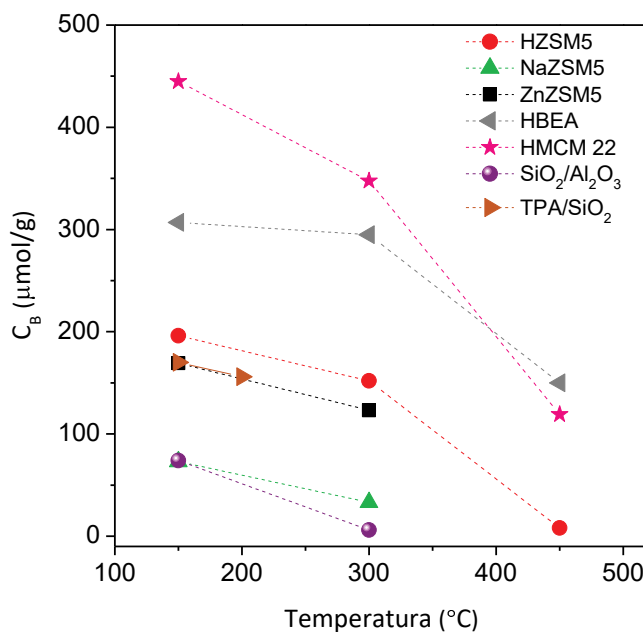


**Figura IV-7.** Concentración de sitios ácidos de Lewis en función de la temperatura de evacuación de piridina para los diferentes catalizadores.

La concentración de sitios ácidos de Brønsted para diferentes temperaturas de evacuación de la piridina se muestran en la **Figura IV-8** y **Tabla IV-3**. A 150 °C, las zeolitas HBEA y HMCM22 presentaron la mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted en un rango entre 307 y 444,8  $\mu\text{mol/g}$ . Los catalizadores ZnZSM5, TPA/SiO<sub>2</sub> y HZSM5 mostraron una concentración de este tipo de sitios entre 169,2 y 196  $\mu\text{mol/g}$ . Mientras que los catalizadores NaZSM5 y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una concentración baja de sitios ácidos Brønsted ( $C_B < 100 \mu\text{mol/g}$ ). Después de la evacuación a mayores temperaturas (200°C para TPA/SiO<sub>2</sub> y 300°C para el resto de los sólidos) se puede observar que la concentración de sitios Brønsted que retienen piridina prácticamente no se modifica para TPA/SiO<sub>2</sub> y HBEA mostrando que este tipo de sitios de ambos sólidos son fuertes. Luego de la evacuación a 450 °C, una cantidad significativa de piridina permanece adsorbida sobre los sitios ácidos Brønsted de los catalizadores HBEA y HMCM22 indicando una elevada fuerza ácida de este tipo de sitios mientras que sobre HZSM5 esta cantidad fue significativamente menor. Esto se verifica al comparar la concentración de sitios Brønsted a 450 °C con la concentración de este tipo de sitio a 300 °C, se observa que a 450 °C  $C_B$  disminuyó un 49% en HBEA, un 66% en HMCM22 y 95% en HZSM5. Los catalizadores SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnZSM5 y

NaZSM5 presentaron valores de  $C_B$  bajos luego de evacuar a altas temperaturas mostrando que esos sitios ácidos de Brønsted tienen una menor fuerza ácida.

En resumen, los catalizadores HBEA, HMCM22 y TPA/SiO<sub>2</sub> mostraron los sitios ácidos Brønsted con mayor fuerza ácida, mientras que los sitios ácidos de Lewis más fuertes fueron observados sobre los catalizadores ZnZSM5 y NaY.



**Figura IV- 8.** Concentración de sitios ácidos Brønsted en función de la temperatura de evacuación de piridina para los diferentes catalizadores.

### IV.3. Resumen del Capítulo IV

La caracterización textural de los catalizadores evidenció para las zeolitas HBEA, HZSM5, NaZSM5, ZnZSM5, HMCM22 y NaY, isotermas tipo I característica de sólidos microporosos mientras que los sólidos no zeolíticos: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>, mostraron isotermas características de sólidos mesoporosos. La superficie específica de las zeolitas varió entre 286 y 700 m<sup>2</sup>/g mientras que el resto de los catalizadores mostraron valores de  $S_{BET}$  entre 204 y 457 m<sup>2</sup>/g.

La caracterización estructural por difracción de rayos X, mostró las señales características de la estructura cristalina de los distintos catalizadores. Las señales asociadas a la estructura cristalográfica que adquieren los arreglos de los aniones Keggin y cationes H<sup>+</sup> confirmaron la obtención de la estructura cristalina del heteropoliácido en la muestra soportada TPA/SiO<sub>2</sub>.

La caracterización de la naturaleza y densidad de los sitios ácidos por FTIR permitió agrupar los catalizadores en tres grandes grupos: 1) Catalizadores que contiene principalmente

sitios ácidos de naturaleza Brønsted (HMCM22 y TPA/SiO<sub>2</sub>), 2) Catalizadores con concentraciones similares de sitios Brønsted y Lewis (HZSM5 y HBEA) y 3) Catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos Lewis que Brønsted (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaZSM5, ZnSM5, NaY).

Respecto a la fuerza de los sitios ácidos, los catalizadores ZnZSM5 y NaY presentaron los sitios ácidos de Lewis más fuertes. En contraste, los catalizadores HBEA, HMCM22 y TPA/SiO<sub>2</sub> mostraron los sitios ácidos de Brønsted de mayor fuerza ácida.

Esta caracterización de los catalizadores seleccionados permitió extraer conclusiones respecto de la relación entre el comportamiento catalítico de cada sólido y sus propiedades ácidas y estructurales.



#### IV.4. Referencias

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [2] T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, "Novel Microporous Solid 'Superacids': Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (2 < x < 3)," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101, pp. 581–590, 1996.
- [3] "Database of Zeolite Structures."  
[Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [4] J. H. De Boer, B. G. Linsen, and T. J. Osinga, "Studies on Pore Systems in Catalysts," *J. Catal.*, vol. 4, pp. 643–648, 1965.
- [5] E. F. Sousa-Aguiar, A. Liebsch, B. C. Chaves, and A. F. Costa, "Influence of the external surface area of small crystallite zeolites on the micropore volume determination," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 185–192, 1998.
- [6] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998.
- [7] J. Rigoreau, S. Laforge, N. S. Gnep, and M. Guisnet, "Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions," *J. Catal.*, vol. 236, no. 1, pp. 45–54, 2005.
- [8] G. G. Juttu and R. F. Lobo, "Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 40, no. 1–3, pp. 9–23, 2000.
- [9] A. Corma and J. Martínez-Triguero, "The use of MCM-22 as a cracking zeolitic additive for FCC," *J. Catal.*, vol. 165, no. 1, pp. 102–120, 1997.
- [10] M. K. Rubin and P. Chu, "Composition of Syntheticporous Crystallinmaterial, Its Synthesis and Use," 4,954,325, 1990.
- [11] M. S. Avila, C. I. Vignatti, C. R. Apesteguía, and T. F. Garetto, "Effect of support on the deep oxidation of propane and propylene on Pt-based catalysts," *Chem. Eng. J.*, vol. 241, pp. 52–59, 2014.
- [12] Q. Liu, A. Wang, X. Wang, and T. Zhang, "Mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized by hydrocarboxylic acid as structure-directing agent," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 92, no. 1–3, pp. 10–21, 2006.

- [13] X. Sang and Q. Wu, "Synthesis and conductivity of decatungstodivanadogermanic heteropoly acid," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 14-15, pp. 2329-2335, 2004.
- [14] G. Romanelli, J. C. Autino, P. Vázquez, L. Pizzio, M. Blanco, and C. Cáceres, "A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 352, no. 1-2, pp. 208-213, 2009.
- [15] E. P. Parry, "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity," *J. Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 371-379, 1963.
- [16] J. A. Lercher and A. Jentys, *Chapter 13 Infrared and Raman Spectroscopy for Characterizing Zeolites.*, vol. 168. 2007.
- [17] J. W. Ward, "The nature of active sites on zeolites: III. The alkali and alkaline earth ion-exchanged forms.," vol. 10, pp. 34-46, 1968.
- [18] G. Busca, "Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1-3, pp. 191-206, 1998.
- [19] J. Penzien, A. Abraham, J.A. Van Bokhoven, A. Jentys, T.E. Müller, C. Sievers, J.A. Lercher, "Generation and Characterization of Well-Defined Zn<sup>2+</sup> Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 13, pp. 4116-4126, 2004.
- [20] C. A. Emeis, "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 141, no. 2. pp. 347-354, 1993.

---

# **CAPÍTULO V**

## **PUESTA EN MARCHA DE LA REACCIÓN**



**CONTENIDO**

V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción .....V-2

V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos .....V-4

    V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas .....V-5

    V.2.2. Determinación de los factores de respuesta.....V-7

V.3. Puesta en marcha de la reacción.....V-9

    V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades, rendimiento y productividad.....V-9

    V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador .....V-11

    V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales .....V-11

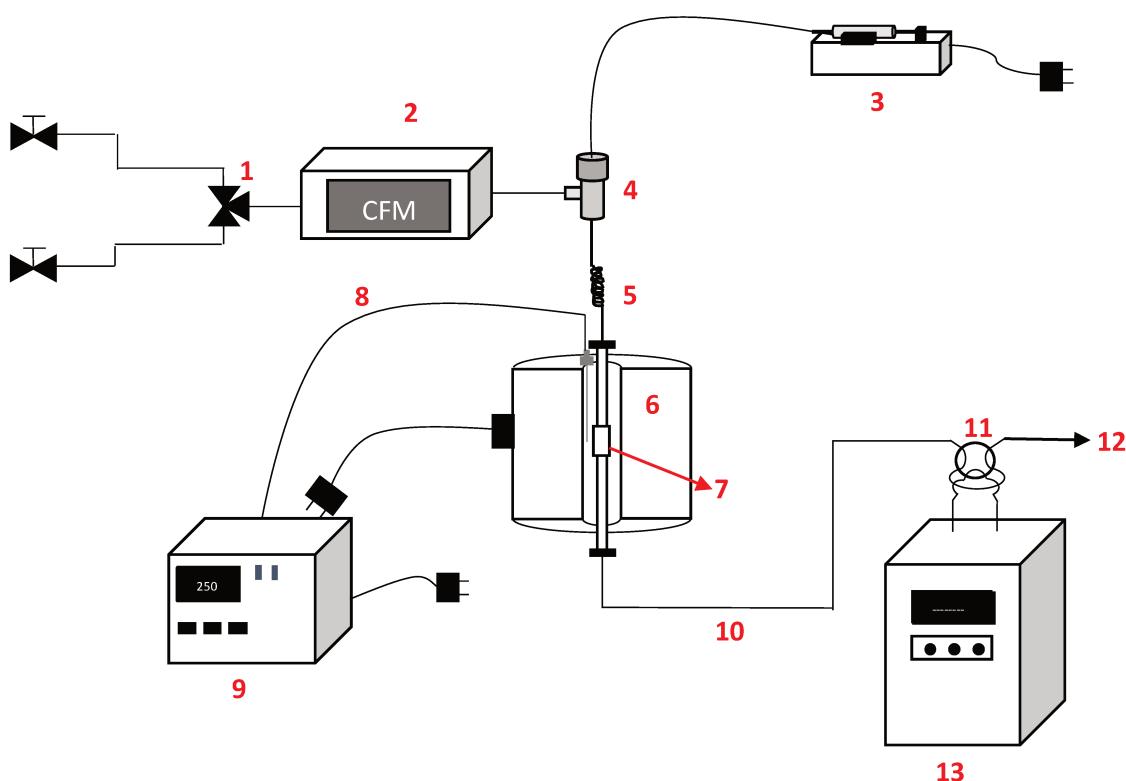
    V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados catalíticos .....V-13

V.4. Referencias.....V-14

### V.1. Diseño y construcción del equipo de reacción

La reacción de 1,3BDOL se llevó a cabo en fase gas empleando el sistema de reacción esquematizado en la **Figura V-1**. El catalizador se coloca en un reactor de lecho fijo de vidrio equipado con una placa porosa (número 7 en la **Figura V-1**) y una vaina para colocar la termocupla. Para la alimentación de los gases al reactor, el equipo cuenta con una llave de tres vías (número 1 en la **Figura V-1**) con la cual se selecciona el gas que pasará por el reactor según se requiera (aire o N<sub>2</sub>). Para la calcinación del catalizador previo a la reacción se utilizó flujo de aire (caudal de aire: 74 mL/min), y durante la reacción se utilizó flujo de N<sub>2</sub> (en condiciones estándares el caudal de N<sub>2</sub> empleado fue de 74 mL/min). El caudal de cada gas se controló mediante su respectivo controlador de flujo másico (marca Brooks, número 2 en la **Figura V-1**).

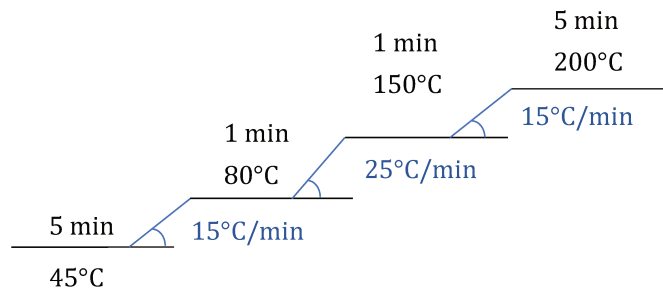
Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica (1 atm), en un rango de temperatura entre 200°C y 300 °C. El reactivo fue inyectado empleando una bomba de jeringa (Cole-Parmer EW-74900, número 3 en la **Figura V-1**) y fue evaporado y diluido en una corriente de N<sub>2</sub> previo a su ingreso al reactor. La temperatura de la zona de mezcla y homogeneización entre los reactivos y el N<sub>2</sub> se mantuvo a 190 °C para asegurar la correcta evaporación de los reactivos. La temperatura del horno fue controlada mediante un programador-controlador (marca Novus).



**Figura V-1.** Esquema del equipo de reacción. Referencias: 1) llave de 3 vías, 2) controlador de flujo másico, 3) bomba de jeringa, 4) inyector, 5) evaporador, 6) horno, 7) reactor, 8) termocupla, 9) controlador de temperatura, 10) línea de salida del reactor, 11) válvula de 6 vías, 12) exhaustión, 13) cromatógrafo.

Los productos a la salida del reactor se enviaron mediante cañerías de acero inoxidable calefaccionadas hacia una válvula de 6 vías (número 11 en la **Figura V-1**) y de ahí fueron conducidos hacia el cromatógrafo de gases (Agilent 6850) para su identificación y cuantificación. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

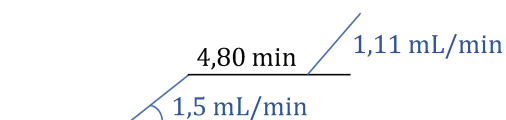
- Inyector (Split/splitless)
  - Temperatura: 240 °C
  - Presión: 6,59 Psi
  - Flujo Total: 154,4 mL/min
  - Relación de Split: 100:1
  - Flujo Split: 150 mL/min
  - Tipo de gas: nitrógeno
- Horno
  - Temperatura inicial: 45 °C
  - Programa de temperatura empleado:



Tiempo de análisis: 20,47 minutos

- Columna
  - Columna capilar HP5
  - Longitud nominal: 28,6 m
  - Diámetro nominal: 320  $\mu\text{m}$
  - Grosor nominal de la película: 0,25  $\mu\text{m}$
  - Modo: rampa de flujo
  - Flujo inicial: 1,5 mL/min
  - Flujo post análisis: 1,11 mL/min
  - Tipo de gas: N<sub>2</sub>
  - Presión inicial: 6,59 Psi
  - Velocidad promedio  $\vartheta_p = 27 \text{ cm/s}$

Rampa de flujo por columna:



- Detector

Detector de ionización de llama (FID)

Temperatura: 300 °C

Flujo de Hidrógeno: 40 mL/min

Flujo de aire: 450 mL/min

Flujo del gas auxiliar: 30 mL/min

Tipo de gas auxiliar: nitrógeno

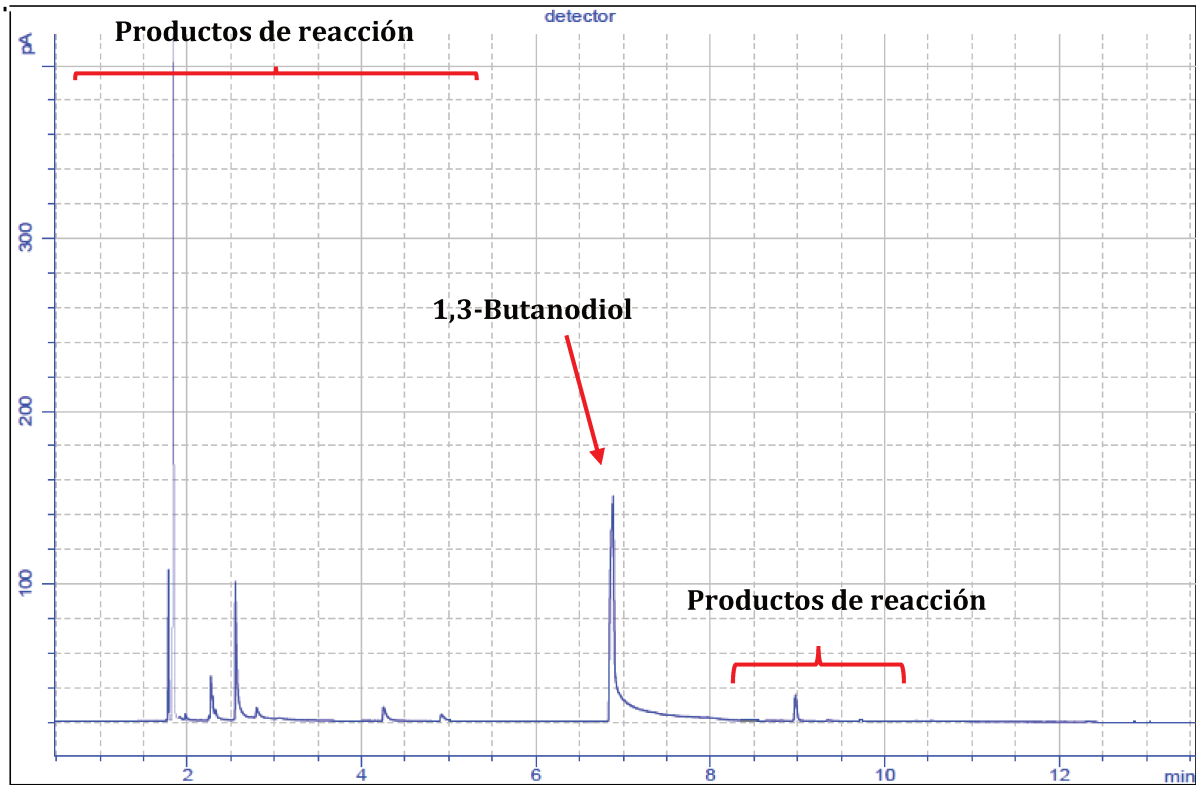
La señal de salida del detector del cromatógrafo se transmite directamente a una computadora que posee un software específico que permite procesar los datos obtenidos, identificando y cuantificando los productos que salen del reactor.

Por último, una vez finalizada la reacción, se mantiene el reactor y todas las cañerías calientes durante treinta minutos de manera de permitir la evacuación completa de toda la alimentación inyectada y los productos formados. De esta manera, el catalizador queda estabilizado y listo para ser sometido a la medición del coque formado mediante oxidación a temperatura programada.

## V.2. Identificación de compuestos y cuantificación de reactivos y productos

En la **Figura V-2** se muestra un cromatograma típico donde se identifican el reactivo y los productos.

La señal cromatográfica del reactivo en la reacción fue asignada por comparación con la inyección de su respectivo patrón. Las señales de los productos fueron identificadas utilizando patrones y por espectrometría de masas.

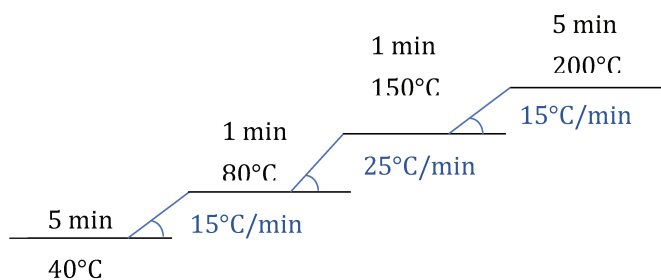


**Figura V-2.** Cromatograma típico para la reacción de 1,3BDOL obtenido por cromatografía de gases. ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $W/F_{1,3\text{BDOL}}^0 = 29,9 \text{ g h/mol}$ ,  $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_T=1 \text{ atm}$ ,  $P_{1,3\text{BDOL}}=0,0182 \text{ atm}$ , balance  $\text{N}_2$ ).

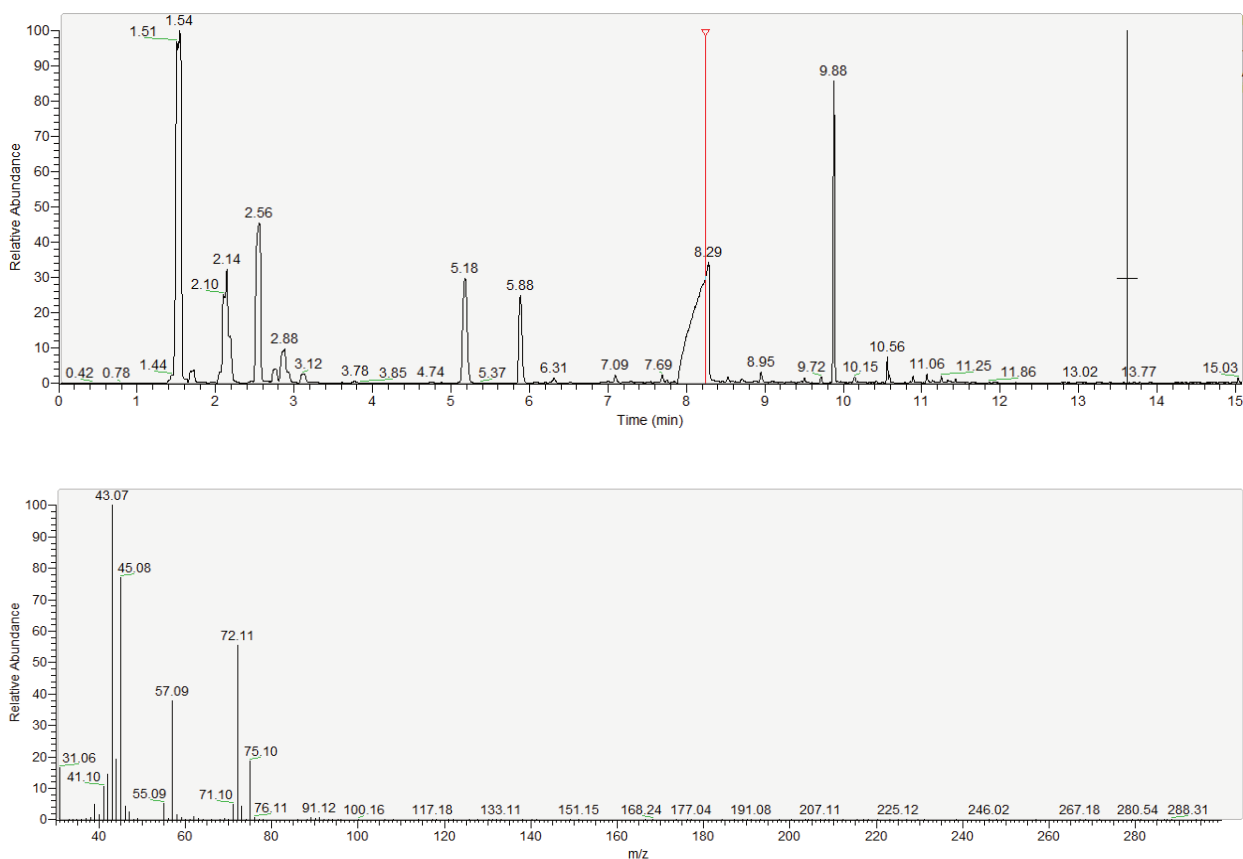
### V.2.1. Identificación de los productos mediante espectroscopía de masas

Los productos generados durante la reacción fueron inyectados en un espectrómetro de masas, GC-MS, columna TR-5MS- 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ - Thermo Scientific-ISQ QD simple Quadropole Mass Spectrometer y la asignación de los productos fue realizada por comparación de cada señal con los espectros correspondientes a la base de datos NIST. Dado que las columnas del cromatógrafo y de GC-MS eran del mismo tipo, el orden de salida de los picos detectados en ambos equipos fue el mismo. Un cromatograma típico de la reacción obtenido por GC-MS se muestra en la **Figura V-3**. Las señales que se observan en la parte inferior de la **Figura V-3** corresponden al patrón de fraccionamiento para el compuesto con un tiempo de retención igual a 8,29 minutos el cual es identificado por la base de datos como 1,3-butanodiol.

Rampa de temperatura empleada en GC-MS:







**Figura V-3.** Cromatograma típico obtenido por espectrometría GC-MS. [ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $W/\text{F}_{1,3\text{BDOL}}^0 = 29,9$  g h/mol,  $T=250$  °C,  $P_T=1$  atm,  $P_{1,3\text{BDOL}}=0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ ].

La asignación de las respectivas señales cromatográficas de la **Figura V-3** se muestran en la **Tabla V-1**.

**Tabla V-1.** Señales por espectrometría GC-MS de los productos obtenidos en la reacción de 1,3BDOL.

Compuesto	t retención (min)	Ion molecular $M^+$ (m/z)
Propeno	1,44	42
1,3-Butadieno	1,54	54
Acetona	1,72	43
3-Buten-2-ol	2,05	57
Metil vinil cetona	2,10	55
Metil etil cetona	2,14	43
Butanal	2,19	43
3-Buten-1-ol	2,56	42
1-Butanol	2,88	56
2-Buten-1-ol	3,12	57

4-Metil-1,3-dioxano	5,18	101
2,4-Dimetil-1,3-dioxano	5,88	55
1,3-Butanodiol	8,29	43
2-Heptil-1,3- dioxepano	9,88	55

A partir de los resultados obtenidos por espectrometría de masas se identificaron los productos generados en la reacción (**Figura V-4**).

Los productos esperados de la reacción del 1,3BDOL eran principalmente 1,3-butadieno y 3-buten-1-ol y fueron los picos mayoritarios en el cromatograma dentro de los productos formados.

### V.2.2. Determinación de los factores de respuesta

Debido a que no se disponía de todos los patrones de los productos de la reacción catalítica que permitieran la determinación experimental de los factores de respuesta cromatográficos, la determinación de los mismos se realizó teniendo en cuenta el número efectivo de carbonos (ECN), el cual corresponde a la diferencia entre el número de carbonos de la molécula y la sumatoria de las contribuciones de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula y su relación con un compuesto de referencia, el cual es un hidrocarburo (1,3-butadieno, ( $F_R = 1$ )) cuyo ECN corresponde al número de carbonos en la molécula. Los factores de respuesta relativos se calcularon según la **Ecuación V-1** [1].

$$F_{Ri} = \frac{1}{\frac{PM_i \times ECN_{ref}}{PM_{ref} \times ECN_i}} \quad \text{Ecuación V-1}$$

Donde:

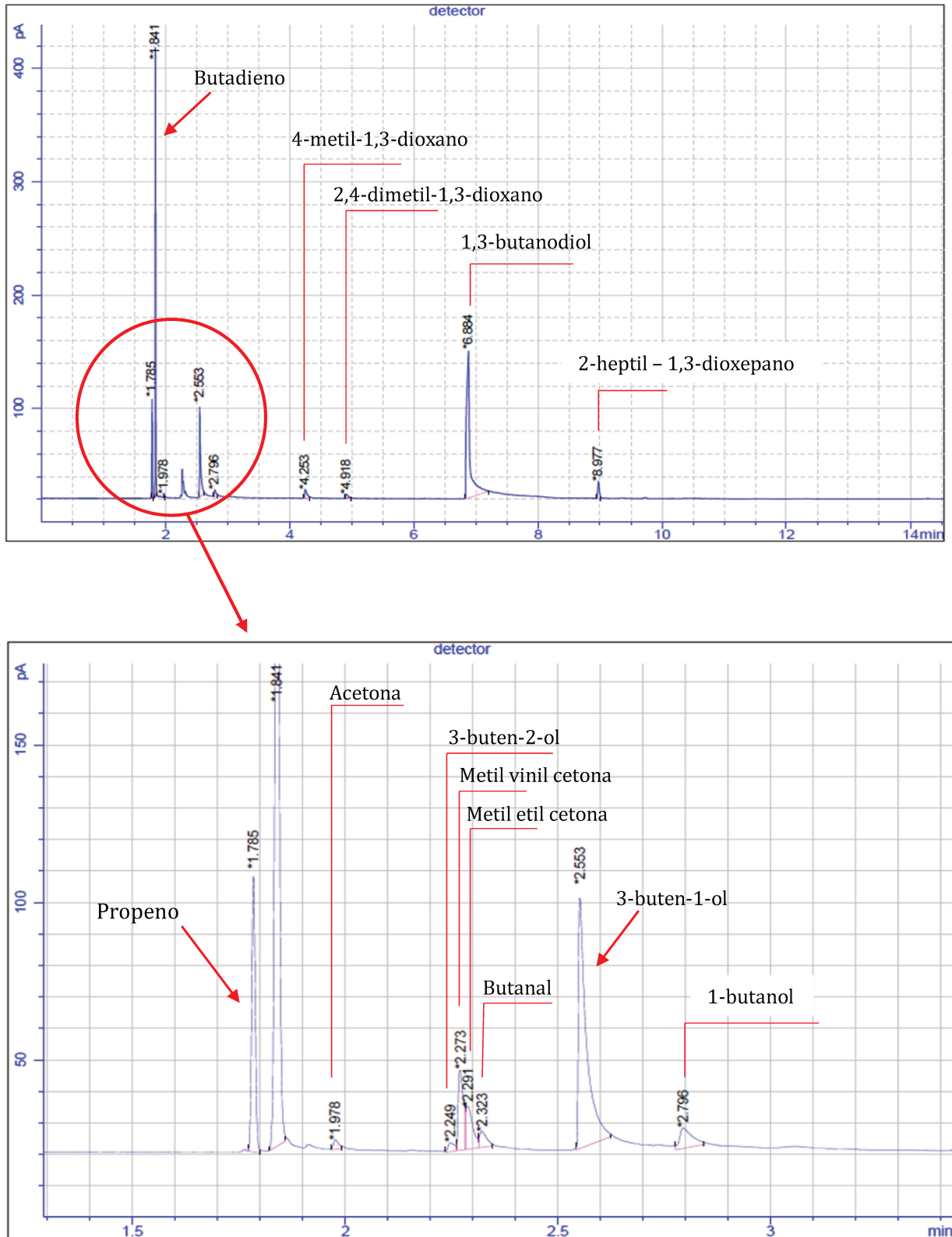
$FR_i$  es el factor de respuesta relativo del compuesto i.

$PM_i$  es el peso molecular del compuesto i.

$PM_{ref}$  es el peso molecular del compuesto referencia.

$ECN_i$  es el número de carbonos efectivos del compuesto i.

$ECN_{ref}$  es el número de carbonos efectivos del compuesto referencia.



**Figura V-4.** Cromatograma típico para la reacción de 1,3BDOL obtenido por cromatografía de gases. [SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W/F<sub>1,3BDOL</sub><sup>0</sup> = 29,9 g h/mol, T=250 °C, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>].

Los factores de respuesta relativos calculados para los diferentes compuestos se muestran en la **Tabla V-2**.

**Tabla V-2.** Factores de respuesta relativos de los diferentes compuestos.

Compuesto	Factor de respuesta relativo ( $F_{Ri}$ )
Propeno	0,98
1,3-Butadieno	1
Etanol	0,46
Acetona	0,49
3-Buten-2-ol	0,62
Metil vinil cetona	0,60
Metil etil cetona	0,59
Butanal	0,59
3-Buten-1-ol	0,67
1-Butanol	0,65
4-Metil-1,3-dioxano	0,42
2,4-Dimetil-1,3-dioxano	0,49
1,3-Butanodiol	0,42
2-Heptil-1,3-dioxepano	0,71

### V.3. Puesta en marcha de la reacción

#### V.3.1. Cálculo de parámetros de evaluación catalítica: conversión, selectividades, rendimiento y productividad

La conversión de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}$ , moles de 1,3-butanodiol convertidos/moles de 1,3-butanodiol alimentados) se calculó como se muestra en la **Ecuación V-2**.

$$X_{1,3BDOL} = \frac{\sum Y_i}{(\sum Y_i + Y_{1,3BDOL})} \times 100 \quad \text{Ecuación V-2}$$

donde  $Y_i$  es la fracción molar de cada producto formado a partir de 1,3-butanodiol e  $Y_{1,3BDOL}$  es la fracción molar de 1,3BDOL no convertido para cada inyección.

Las fracciones molares de cada producto se calcularon teniendo en cuenta el área cromatográfica de cada compuesto, su respectivo factor de respuesta, su número de átomos de carbono y peso molecular. La conversión de 1,3BDOL expresada en estos términos se calculó

como se muestra en la **Ecuación V-3**. La sumatoria se extiende a todos los productos formados a partir de 1,3BDOL.

$$X_{1,3BDOL} = \frac{\frac{C_i}{C_{1,3BDOL}} \times A_i}{\sum \frac{C_i}{F_{Ri} \times PM_i}} \times 100 \quad \text{Ecuación V-3}$$

$$\left( \frac{C_i}{F_{Ri} \times PM_i} \right) + \left( \frac{A_{inyección j}}{F_{R1,3BDOL} \times PM_{1,3BDOL}} \right)$$

$A_i$ : área del pico cromatográfico del producto i [unidades de área].

$FR_i$ : factor de respuesta para el producto i [área/g].

$PM_i$ : peso molecular del producto i [g/mol].

$C_i$ : N° de átomos de carbono del producto i.

$C_{1,3BDOL}$ : N° de átomos de carbono del reactivo 1,3BDOL.

$A_{1,3BDOL}^{inyección j}$ : área del pico cromatográfico de 1,3-butanodiol para cada inyección [unidades de área]

$PM_{1,3BDOL}$ : peso molecular de 1,3BDOL [g/mol].

La selectividad a cada uno de los productos ( $S_i$ : mol de producto i /mol de 1,3BDOL reaccionado) se calculó según la **Ecuación V-4**.

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i} \times 100 \quad \text{Ecuación V-4}$$

Los cálculos de selectividad se realizaron teniendo en cuenta las respectivas áreas cromatográficas y los factores de respuesta (**Ecuación V-5**).

$$S_i = \frac{\frac{C_i}{C_{1,3BDOL}} \cdot \frac{A_i}{F_{Ri} \times PM_i}}{\sum \frac{A_i}{F_{Ri} \times PM_i} \cdot \frac{C_i}{C_{1,3BDOL}}} \times 100 \quad \text{Ecuación V-5}$$

El rendimiento hacia los distintos productos ( $\eta_i$ , mol de producto i/mol de 1,3BDOL alimentado) se calculó según la **Ecuación V-6**:

$$\eta_i = \frac{S_i \times X_{1,3BDOL}}{100} \quad \text{Ecuación V-6}$$

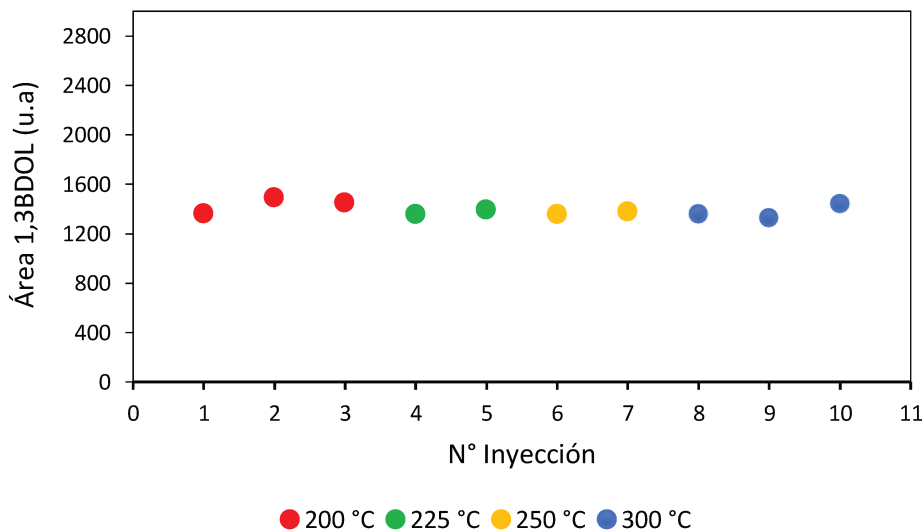
La productividad de 1,3-butadieno ( $Pr_{BD}$ ,  $g_{BD}/g_{cat} h$ ) se define como la cantidad de BD que se produce por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo. La productividad se calculó según la siguiente ecuación:

$$Pr_{BD} = \frac{\eta_{BD} \times PM_{BD}}{\frac{W}{F_{1,3BDOL}^0} \times 100} \quad \text{Ecuación V-7}$$

Donde  $PM_{BD}$  es el peso molecular de 1,3-butadieno y  $W/F_{1,3BDOL}^0$  es el tiempo de contacto expresado en g h/mol.

### V.3.2. Ensayos en ausencia de catalizador

Como primer paso, previo a la búsqueda y selección de catalizadores para la reacción de 1,3BDOL, se evaluó la importancia de la reacción no catalítica. Para ello, se realizaron experiencias en ausencia de catalizador utilizando el equipo de reacción antes descrito y empleando un lecho formado por material inerte (carborundum) en el reactor. Se calentó el reactor hasta la temperatura deseada (200 °C, 225 °C, 250 °C y 300 °C) y se alimentó 1,3BDOL puro ( $P_{1,3BDOL}=0,0182$  atm) con una velocidad de inyección de 0,3 mL/h y un caudal de  $N_2$  de 74 mL/min y los resultados se muestran en la **Figura V-5**. No se observaron productos de reacción en ninguna de esas condiciones con lo cual se prueba que, sin catalizador no puede llevarse a cabo esta reacción en las condiciones anteriormente mencionadas.



**Figura V-5.** Área de pico cromatográfico de 1,3BDOL en ausencia de catalizador a distintas temperaturas. [  $P_T=1$  atm,  $P_{1,3BDOL}=0,0182$  atm, balance  $N_2$ ].

### V.3.3. Estimación de las limitaciones difusionales intrapartícula

El efecto de la difusión interna sobre la velocidad de conversión de 1,3BDOL se determinó mediante el criterio de Weisz-Pratter empleando la siguiente expresión [2]:

$$C_{WP} = \frac{r_{1,3BDOL}^0(obs) \rho_{cat} R_{cat}^2}{D_{1,3BDOL} C_{1,3BDOL}} \quad \text{Ecuación V-8}$$

donde:

$r_{1,3BDOL}^0$  (*obs*) es la velocidad inicial de reacción (en mol/g s).

$\rho_{cat}$  es la densidad del catalizador HZSM5 (0,3866 g/cm<sup>3</sup>).

$R_{cat}^2$  es el radio efectivo del catalizador HZSM5 (0,017 cm).

$C_{1,3BDOL}$  es la concentración inicial de 1,3-butanodiol (4,24 · 10<sup>-7</sup> mol/cm<sup>3</sup>).

$D_{1,3BDOL}$  es la difusividad efectiva de 1,3-butanodiol en cm<sup>2</sup>/s.

La  $D_{1,3BDOL}$  se estimó teniendo en cuenta los datos informados previamente en literatura para la difusión de varios compuestos en la zeolita ZSM5 [3]. El valor de dicha difusividad es:

$$D_{1,3BDOL} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El valor de  $r_{1,3BDOL}^0$  (*obs*) se obtuvo de la curva de conversión de 1,3BDOL en función del  $W/F_{1,3BDOL}^0$  para la reacción correspondiente.

$$\left. \frac{dX}{dW/F_{1,3BDOL}^0} \right|_{t=0} = 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles } 1,3BDOL_{\text{convertidos}}}{g \cdot h}$$

$$\left. \frac{dX}{dW/F_{1,3BDOL}^0} \right|_{t=0} = 2,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles } 1,3BDOL_{\text{convertidos}}}{g \cdot s}$$

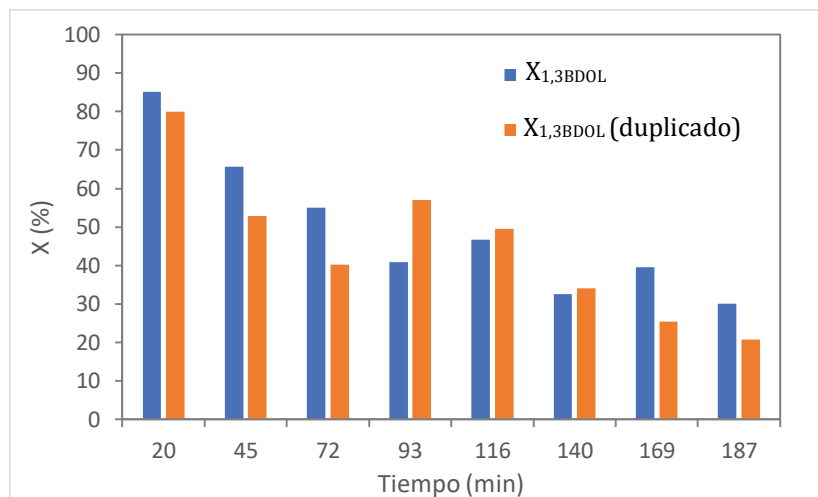
Reemplazando los valores en la **Ecuación V-8** se tiene:

$$C_{WP} = \frac{2,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{moles } 1,3BDOL_{\text{convertidos}}}{g \cdot s} \times 0,3866 \frac{g}{\text{cm}^3} \times 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2}{4,24 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{s}} = 0,89$$

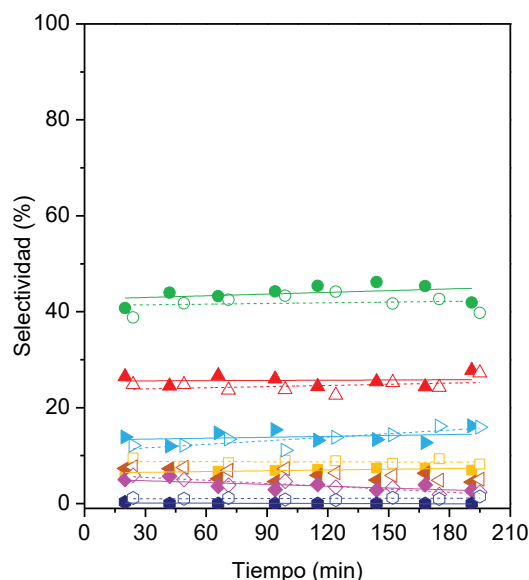
El valor de coeficiente de WP obtenido es menor a 1 ( $C_{wp} < 1$ ), lo que indica que no hay limitaciones por difusión interna y los gradientes de concentración dentro del catalizador son despreciables [2].

### V.3.4. Evaluación de la reproducibilidad de los resultados catalíticos

El estudio de reproducibilidad se realizó empleando 100 mg de HZSM5 a 250 °C y con un  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 29,9$  g h/mol, se llevó a cabo la reacción por duplicado. En la **Figura V-6** y **Figura V-7** se muestran, respectivamente, las conversiones de 1,3BDOL y las selectividades hacia los distintos productos en función del tiempo de reacción para las dos experiencias realizadas con el mismo tipo de catalizador y en idénticas condiciones. Estos resultados nos permiten afirmar que existe una muy buena reproducibilidad en los resultados catalíticos obtenidos con nuestro equipo de reacción.



**Figura V-6.** Conversión de 1,3BDOL en función del tiempo. [HZSM5, T=250 °C,  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 29,9$  g h/mol,  $P_T = 1$  atm,  $P_{1,3BDOL} = 0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>].



**Figura V-7.** Selectividad a los distintos productos en función del tiempo. BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B10L (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●) y BD (○), P+F (□), MVK+MEK (◁), 3B10L (△), MD (▷), C4OL+ C4AL (◇) para la reacción duplicada. [HZSM5, T=250 °C,  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 29,9$  g h/mol,  $P_T = 1$  atm,  $P_{1,3BDOL} = 0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>].



#### V.4. Referencias

- [1] J. T. Scanlon and D. E. Willis, "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept," *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 23, no. 8, pp. 333-340, 1985.
- [2] P. B. Weisz and C. D. Prater, "Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis," *Adv. Catal.*, vol. 6, no. C, pp. 143-196, 1954.
- [3] J. Xiao, "The diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites," *Degree Dr. Sci.*, no. 1982, p. 195, 1990.

---

# **CAPÍTULO VI**

## **RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA**

---

**CONTENIDO**

VI.1. Propuesta de esquema de reacción ..... VI-2

VI.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos..... VI-3

    VI.2.1. Comparación del comportamiento catalítico a igual tiempo de contacto .....VI-5

    VI.2.2. Comparación de selectividades a igual conversión.....VI-7

VI.3. Identificación de caminos de reacción..... VI-8

VI.4. Ensayos catalíticos a diferentes temperaturas..... VI-13

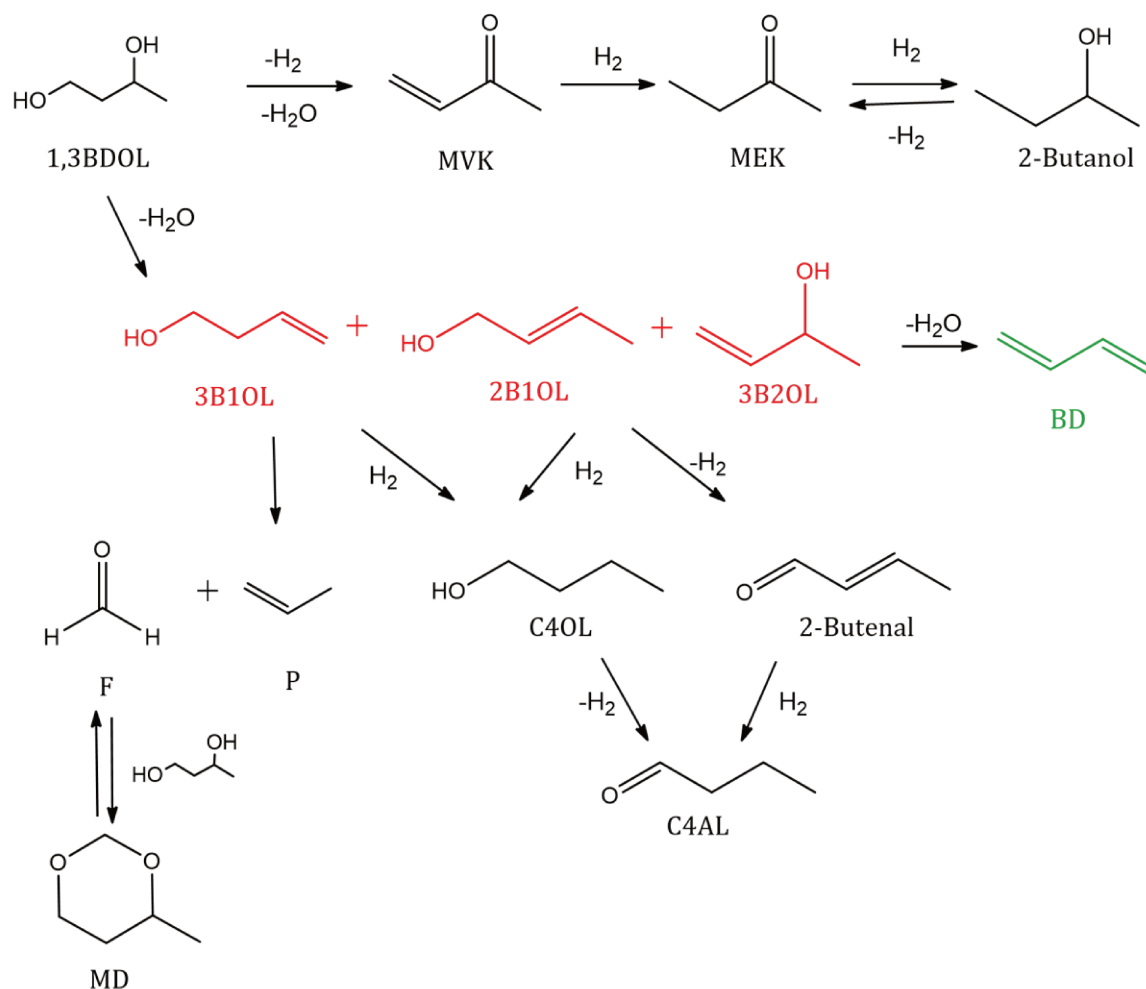
VI.5. Desactivación y formación de coque..... VI-16

VI.6. Conclusiones..... VI-20

VI.7. Referencias ..... VI-22

### VI.1. Propuesta de esquema de reacción

De acuerdo a la bibliografía el 1,3-butanodiol (1,3BDOL) puede sufrir reacciones de deshidrogenación y deshidratación empleando catalizadores sólidos ácidos [1]–[3], dando una gran variedad de compuestos como se muestra en el **Esquema VI-1**.



**Esquema VI-1.** Esquema de reacción del 1,3-butanodiol sobre catalizadores ácidos.

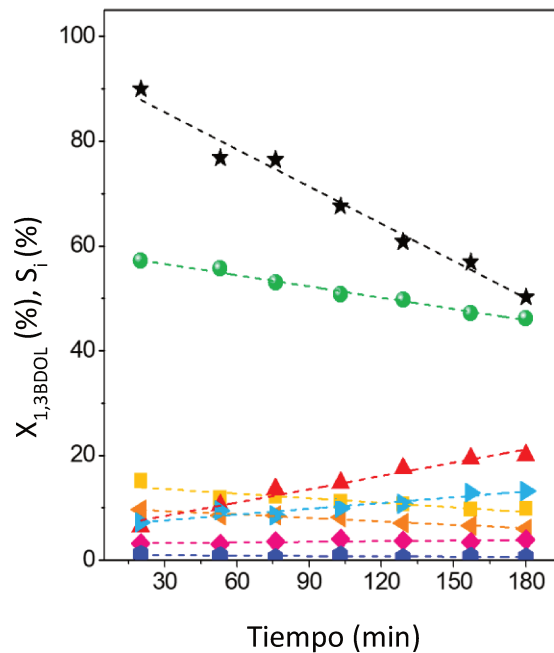
El 1,3BDOL puede deshidratarse inicialmente para formar los alcoholes insaturados 3-buten-1-ol (3B1OL), 2-buten-1-ol (2B1OL) y 3-buten-2-ol (3B2OL); una segunda deshidratación conduce a la formación del producto deseado 1,3-butadieno (BD). No obstante, los alcoholes insaturados pueden formar otros productos tales como 1-butanol (C4OL), butanal (C4AL), 2-butenal, propeno (P) y/o formaldehído (F) mediante reacciones de transferencia de H o rupturas de enlace C-C. Por otra parte, el 1,3BDOL puede sufrir inicialmente una deshidrogenación conducente a productos tales como metil vinil cetona (MVK) y metil etil cetona (MEK) y reacciones de condensación que pueden formar compuestos de condensación tales como metildioxanos (MD) entre otros. Catalizadores básicos o redox usualmente catalizan la

deshidrogenación del diol mientras que catalizadores ácidos favorecen las reacciones de deshidratación que forman BD.

## VI.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos

En la **Figura VI-1** se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la conversión de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}$ ) y de la selectividad hacia los distintos productos ( $S_i$ ) en función del tiempo de reacción, obtenida sobre HZSM5 utilizando un tiempo de contacto de 44,8 g h/mol.

Los principales productos de reacción del 1,3BDOL fueron BD, alcoholes insaturados siendo el 3B1OL el mayoritario con trazas del isómero 3B2OL mientras que el 2B1OL no fue observado, también se detectaron propeno (P), formaldehído (F), metil vinyl cetona (MVK), metil etil cetona (MEK), 1-butanol (C4OL), butanal (C4AL) y productos de condensación (MD). Los productos de condensación detectados fueron 4-metil-1,3-dioxano, 2,4-metil-1,3-dioxano y 2-heptil-1,3-dioxepano siendo el 4-metil-1,3-dioxano el mayoritario.

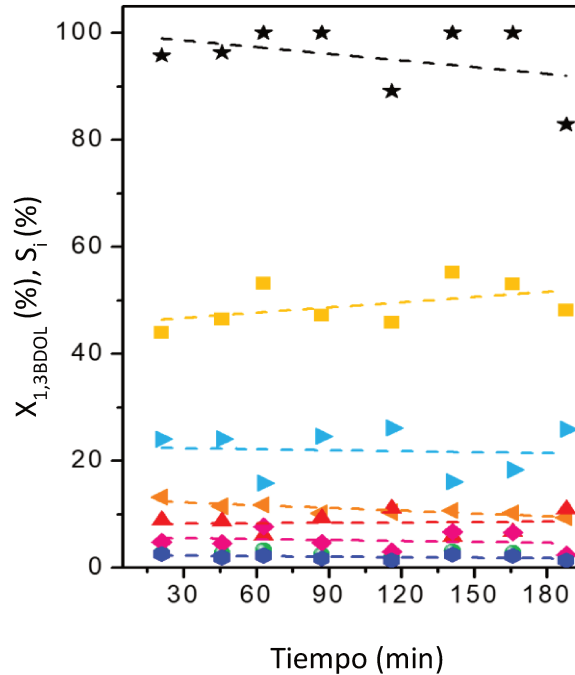


**Figura VI-1.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades en función del tiempo de reacción sobre HZSM5. [T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub>=44,8 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B1OL (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●).

La conversión a t=0 fue cercana al 90% (por extrapolación de la curva de  $X_{1,3BDOL}$  vs tiempo) y disminuyó hasta 50% luego de 3 horas de reacción. El producto mayoritario sobre este catalizador fue BD con una selectividad inicial de aproximadamente 60% y disminuyó levemente hasta 48% mientras aumentó la selectividad al 3B1OL del 6 % a t=0 a 20 % luego de tres horas

de reacción. Productos minoritarios de la reacción incluyen principalmente al P, F, MVK y MEK y en menor cantidad C4OL y C4AL, cuyas selectividades disminuyeron durante el tiempo de reacción mientras que la selectividad a MD mostró un incremento de 7 a 13,5 %.

La distribución de productos observada está de acuerdo con el esquema de reacción propuesto (**Esquema VI-1**).



**Figura VI-2.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades en función del tiempo de reacción sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [ $T=250$  °C,  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL}=29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{1,3BDOL}=0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ ]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B1OL (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●).

En la **Figura VI-2** se muestra la variación de la conversión a 1,3BDOL y las selectividades a los diferentes productos con el tiempo de reacción sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La conversión inicial (por extrapolación de la curva de  $X_{1,3BDOL}$  a  $t=0$ ) fue 99 % y disminuyó hasta 95 % luego de tres horas de reacción. Además de la menor desactivación (menor disminución de  $X_{1,3BDOL}$  en el tiempo), este catalizador mostró un comportamiento bien diferenciado a la zeolita HZSM5 en cuanto a la distribución de productos, favoreciendo la formación de P y F probablemente debido a la transformación del 3B1OL a través de la escisión del enlace C-C, según lo propuesto en el **Esquema VI-1**. La selectividad inicial hacia propeno y formaldehído fue aproximadamente de 45,5 % y aumentó levemente a 54 % luego de tres horas de reacción. Otros productos mayoritarios fueron los metil dioxanos cuya selectividad disminuyó levemente con el tiempo de reacción. También se detectaron productos minoritarios como MEK, MVK, 3B1OL, 1-butanol y 2-butenal. La formación casi nula de BD y la baja selectividad a otros productos de la deshidratación como los alcoholes insaturados, mayoritariamente el 3B1OL, también ha sido observada por

Ichikawa et al. [1], sin embargo, informaron F y MD como productos principales sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que no detectaron la formación de P.

### VI.2.1. Comparación del comportamiento catalítico a igual tiempo de contacto

En la **Tabla VI-1** se resumen los resultados catalíticos obtenidos para un conjunto de catalizadores ácidos previamente seleccionados. Las condiciones de reacción estándares elegidas a fin de llevar a cabo las comparaciones entre los mismos fueron:

- Temperatura de reacción = 250 °C
- Presión total = 1 atm
- $W/F_{1,3BDOL}^0 = 29,9$  g h/mol
- Masa de catalizador = 100 mg
- $P_{1,3BDOL} = 0,0182$  atm

Se observa que a  $t=0$  HMCM22,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TPA/ $\text{SiO}_2$  y HBEA mostraron una conversión ( $X_{1,3BDOL}^0$ ) total o prácticamente total del diol, las zeolitas ZnZSM5 y HZSM5 resultaron moderadamente activas mientras que NaZSM5 y NaY mostraron una conversión inicial más baja (37 % y 3,1 % respectivamente). Después de tres horas de reacción, se apreció una caída en la conversión para todos los catalizadores debido a la desactivación excepto sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, debido al valor de conversión de prácticamente 100 % exhibido por este catalizador, no se puede descartar la existencia de desactivación y una disminución de conversión posterior.

Las selectividades informadas en la **Tabla VI-1** muestran que la naturaleza del catalizador influye considerablemente en la distribución de productos obtenida. Sobre la mayoría de los catalizadores ensayados el camino principal de reacción fue el de deshidratación con formación de BD con una selectividad inicial que varió entre 41,5 % (ZnZSM5) y 70 % (sobre TPA/ $\text{SiO}_2$ ). Si bien las zeolitas ZnZSM5 y HZSM5 presentaron valores de conversión y selectividad a BD similares entre sí, se pudo observar que los productos secundarios mayoritarios para ZnZSM5 fueron P y F mientras que en HZSM5 fue el 3B1OL. Sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prácticamente no se formó BD, sino que los principales productos formados fueron P y F además MD y MEK/MVK que se forman por deshidrogenación/deshidratación, que es un camino de reacción favorecido sobre catalizadores básicos o redox [4]. De esta forma, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el sólido que resultó menos selectivo hacia la ruta de deshidratación para formación de BD. La conversión obtenida sobre NaY fue muy baja siendo MEK y MVK los productos mayormente formados. Luego de tres horas de reacción la selectividad hacia BD disminuyó sobre HMCM22,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , TPA/ $\text{SiO}_2$ , NaZSM5 y HBEA mientras se observó un aumento en la selectividad hacia el producto de la primera deshidratación del 1,3BDOL (3B1OL). El resto de los catalizadores no presentó una variación apreciable de la selectividad hacia el producto de interés.

**Tabla VI-1.** Conversión de 1,3BDOL y selectividad a productos para t=0 y t=180 minutos de reacción sobre diferentes catalizadores a igual tiempo de contacto <sup>a</sup>.

Catalizador	X (t=0)	Selectividades a t=0						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B1OL	C4OL+C4AL	MD	OTROS <sup>b</sup>
HMCM22	100	50,5	17,3	8,4	10,7	5	6	2,1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	54,2	17,7	9,8	6	5,5	5,7	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	2,5	45,5	13,5	8	5,5	22,8	2,2
TPA/SiO <sub>2</sub>	99	70	8,5	9	7	0,3	5	0,2
ZnZSM5	85	41,5	29	7,1	10,4	3,6	6,7	1,7
HZSM5	81	42	7	7,2	24	6,4	12	1,4
NaZSM5	37	50	7,6	5,2	24	1,8	10,6	0,8
NaY	3,1	-	-	-	-	-	-	-
HBEA	100	60,1	17,8	7,3	5	4,3	4	1,5

Catalizador	X (t=180 min)	Selectividades a t=180 min						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B1OL	C4OL+C4AL	MD	OTROS <sup>b</sup>
HMCM22	86	35,7	12,6	6	21,1	2,3	13,3	1,1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	43,4	14,7	10	17	3,6	10	1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	2,7	52	9,7	6,4	6,4	18,1	4,7
TPA/SiO <sub>2</sub>	46,5	53,5	8,6	5,6	22,3	0,1	8,9	1
ZnZSM5	30	45	17,6	8,7	11,8	4,6	9,1	3,2
HZSM5	25	42,6	9,2	4,9	24,3	1,9	16,1	1
NaZSM5	24	40,3	9,7	5,2	30,7	1,7	11,3	1,1
NaY	1,8	-	-	-	-	-	-	-
HBEA	73	43,6	12,6	6	21,1	2,3	13,3	1,1

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub> = 29,9 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Otros incluye: 3B2OL y productos no identificados.



De esta serie de catalizadores ensayados en reacción seleccionamos aquellos que presentaron un comportamiento diferenciado entre sí para continuar su estudio. Los catalizadores seleccionados fueron: NaZSM5, HZSM5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>.

### VI.2.2. Comparación de selectividades a igual conversión

Para poder comparar más rigurosamente el comportamiento catalítico y la distribución de productos de los distintos catalizadores se realizaron experiencias adicionales a distintos valores de tiempo de contacto a fin de alcanzar un mismo nivel de conversión inicial de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}^0$ ) con las muestras NaZSM5, HZSM5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>. Las selectividades obtenidas para una conversión inicial de 1,3BDOL del 60 % se muestran en la **Tabla VI-2**.

**Tabla VI-2.** Selectividades hacia los distintos productos para  $X_{1,3BDOL}^0 \approx 60\%$  <sup>a</sup>.

Catalizador	Selectividades a t=0						
	BD	P+F	MEK+MVK	3B10L	C4OL+C4AL	MD	OTROS <sup>b</sup>
NaZSM5	52	12	4	20	3,5	7	1,5
HZSM5	45	5,5	7,5	24,5	5	12	0,5
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44	14	8	14,5	5,5	11,6	2,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	47,8	6,2	7,1	5,2	30,1	1,6
TPA/SiO <sub>2</sub>	60	6	7,5	19,4	0,4	6,3	0,4

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Otros incluye: 3B20L y productos no identificados.

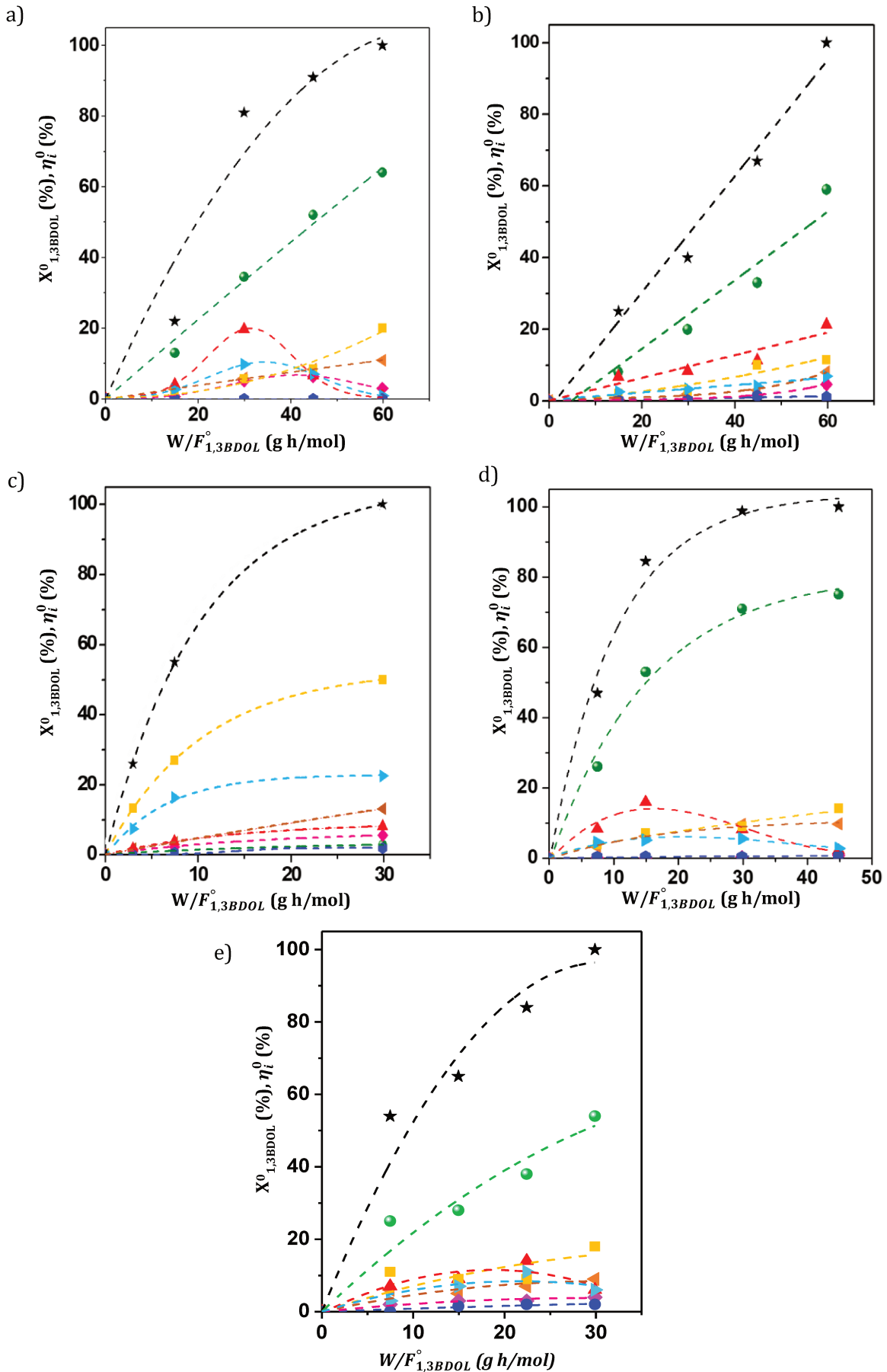
Se puede apreciar que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiene un comportamiento anfótero y sitios ácidos de naturaleza Lewis, prácticamente no formó BD, como se observó también en la **Figura VI-2** para mayor nivel de conversión. En cambio, los principales productos formados fueron P, F y MD. En el resto de los catalizadores, la principal vía de reacción fue la deshidratación que condujo a la formación de BD con una selectividad que varió entre el 44% (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el 60% (TPA/SiO<sub>2</sub>). Este último catalizador, que tiene principalmente sitios ácidos de Brønsted fuertes, mostró la mayor selectividad hacia la deshidratación, con formación de 3B10L, alcohol insaturado producto de la pérdida de la primera molécula de agua, y BD mientras que la selectividad a otros productos distintos a BD y 3B10L fue cercana al 20 %. A este nivel de conversión, NaZSM5 mostró una mayor selectividad hacia los productos de deshidratación que HZSM5 ( $S_{BD+3B10L} = 72\%$  y  $S_{BD+3B10L} = 69,5\%$  respectivamente) y a la ruptura del enlace C-C ( $S_{P+F} = 12\%$ ), mientras que la forma protónica de la zeolita (HZSM5) formó mayor cantidad de productos de condensación. NaZSM5 fue menos activa que la forma protónica HZSM5 por lo que para obtener un mismo nivel

de conversión, el tiempo de contacto empleado fue mayor con NaZSM5 ( $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 38,7$  g h/mol) que con HZSM5 ( $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 24,6$  g h/mol). En cuanto a  $SiO_2/Al_2O_3$ , este sólido presenta ambos tipos de sitios ácidos, predominando los sitios de naturaleza Lewis, y los principales productos observados provienen de la deshidratación ( $S_{BD} = 44\%$ ,  $S_{3B10L} = 14,5\%$ ), aunque la escisión C-C y la condensación también fueron caminos de reacción significativos. Por lo tanto, se puede deducir que mientras que los sitios ácidos de Brønsted serían necesarios para la deshidratación y la producción de BD (se produjo una cantidad insignificante de BD sobre  $Al_2O_3$ ), los sitios de Lewis estarían relacionados con el mecanismo que lleva a la formación de P. Se ha sugerido previamente que los sitios ácidos de Lewis o de Brønsted débil no pueden catalizar eficientemente la deshidratación de 1,3BDOL en BD sin la presencia de una fuerte acidez de Brønsted [2].

Por otro lado, cabe señalar que de los tres alcoholes insaturados que se pueden formar a partir de 1,3BDOL, que son 3B10L, 3B20L y 2B10L, sólo se obtuvo 3B10L en cantidad apreciable ( $S_{3B10L}$  entre 7 y 24%) mientras que se obtuvieron trazas de 3B20L y no se detectó 2B10L. Dado que la deshidratación promovida por catalizadores ácidos implica la formación de un carbocatión, la eliminación de agua de los alcoholes secundarios sería preferible a la de los primarios, lo que indica que el 3B20L es el alcohol insaturado menos favorecido. Además, según la regla de Saytseff [5], la cual establece que en una reacción de eliminación ( $\beta$ -eliminación) en la que pueda ser formado más de un alqueno será mayoritario el más estable termodinámicamente (en general, el alqueno más sustituido es el más estable) en este caso se favorecería la formación de 2B10L sobre la de 3B10L. Sin embargo, no se detectó 2B10L. En un artículo anterior se ha propuesto que 2B10L y 3B20L no se detectan porque son altamente reactivos y conducen a la formación de BD [1]. La discusión adicional de la formación y reactividad de estos alcoholes insaturados se aborda en el **Capítulo VII**.

### VI.3. Identificación de caminos de reacción

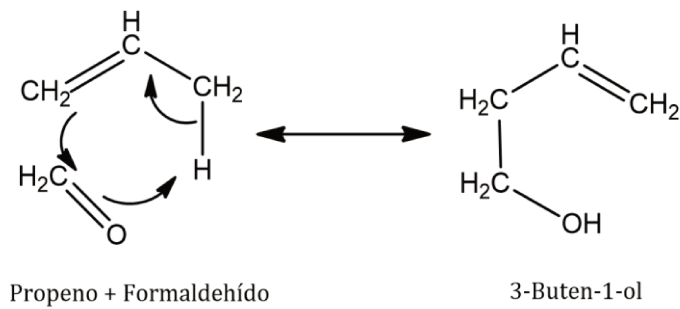
Se realizaron experimentos adicionales variando la masa del catalizador, y por lo tanto el tiempo de contacto, manteniendo inalteradas el resto de las condiciones de reacción, utilizando NaZSM5, HZSM5,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$  y TPA/ $SiO_2$ . Para identificar las vías de reacción y su importancia relativa, en la **Figura VI-3** se representan gráficamente la conversión inicial de 1,3BDOL ( $X^0_{1,3BDOL}$ ) y los rendimientos iniciales de los productos ( $\eta_i^0$ ) en función del tiempo de contacto. Debido a la desactivación de los catalizadores, cada punto se debió obtener sobre el catalizador fresco calculándose los rendimientos iniciales  $\eta_i^0$  por extrapolación a tiempo cero de la curva de rendimiento en función del tiempo de reacción.



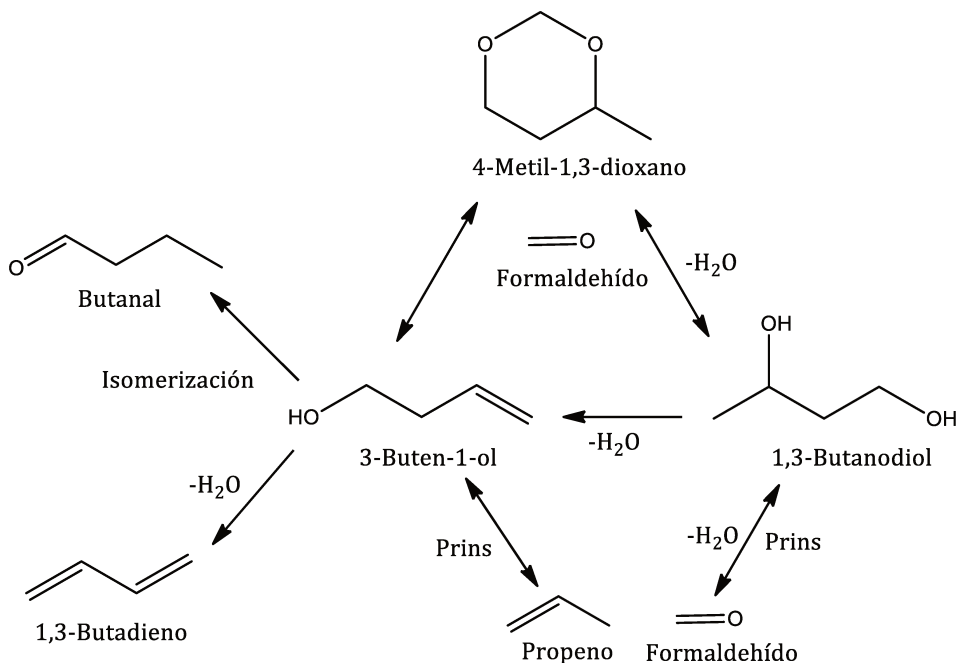
**Figura VI-3.** Conversión y rendimiento a productos en función del tiempo de contacto para a) HZSM5, b) NaZSM5, c)  $Al_2O_3$ , d) TPA/SiO<sub>2</sub> y e) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [T=250 °C,  $P_T=1$  atm,  $P_{1,3BDOL}=0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◁), 3B1OL (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●).

Las gráficas a, b y e de la **Figura VI-3** para HZSM5, NaZSM5 y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, muestran un comportamiento cualitativamente similar, la curva  $\eta_{BD}^0$  aumenta continuamente con el tiempo de contacto alcanzando el 65 % sobre HZSM5 y el 57 % sobre NaZSM5, para  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 59,8$  g/mol y 54 % sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 29,9$  g/mol. En HZSM5 y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también aumentan las curvas de los productos minoritarios de la deshidrogenación ( $\eta_{MVK}^0 + \eta_{MEK}^0$ ) y la escisión de C-C ( $\eta_{P+F}^0$ ), mientras que la curva  $\eta_{3B1OL}^0$  pasa por un máximo y luego disminuye. Esto sugiere que el 3B1OL formado a partir de la primera deshidratación de 1,3BDOL y se transforma aún más a altos niveles de conversión ( $\eta_{3B1OL}^0 < 1$  % para una conversión del 100 %) ya sea mediante una segunda deshidratación en BD como se propone en el **Esquema VI-1** o en propeno y formaldehído probablemente por la reacción inversa de Prins [6] (**Esquema VI-2**). Sin embargo, en NaZSM5 la curva de 3B1OL no mostró un máximo a pesar de haber alcanzado  $X_{1,3BDOL}^0 = 100\%$  que, junto con el menor valor de  $\eta_{BD}^0$  observado, podría estar demostrando el papel clave que juegan los sitios ácidos de Brønsted para la conversión del 3B1OL en BD. De hecho, el valor máximo de rendimiento a BD se logró sobre TPA/SiO<sub>2</sub> (**Figura VI-3 d**), cuyos sitios ácidos son de naturaleza Brønsted;  $\eta_{BD}^0$  alcanzó un valor de 75% para un tiempo de contacto de  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 44,8$  g h/mol y en estas condiciones el  $\eta_{3B1OL}^0$  fue nulo. Es importante señalar en este punto que este rendimiento alcanzado es uno de los más altos informados hasta la fecha en la literatura a 250°C. Al igual que HZSM5 y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en TPA/SiO<sub>2</sub> la curva  $\eta_{3B1OL}^0$  pasa por un máximo y luego disminuye. Además, sobre este catalizador, el rendimiento a los productos formados por la ruptura del enlace C-C (P y F) fue bajo alcanzando el mayor valor (14 %) para un 100 % de conversión de 1,3BDOL, mientras que el rendimiento al resto de los productos formados fue menor al 10 % para este valor de conversión. Por el contrario, sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura VI-3 c**) los principales productos fueron P+F en todo el rango de tiempo de contacto estudiado, seguido de los productos de condensación (MD). También se observaron productos de deshidrogenación/ deshidratación (MVK y MEK), mientras que el producto de deshidratación simple (alcohol insaturado) fue bajo, lo que indica que esta vía no se vio favorecida, o se formaron alcoholes insaturados que se convirtieron rápidamente en otros productos como P+F sobre los sitios ácidos de Lewis que posee este catalizador. La evolución del rendimiento de 3B1OL fue monótonamente creciente y se mantuvo por debajo del 10% a diferencia de lo observado en HZSM5, TPA/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presentó un máximo sugiriendo su conversión a otro producto. De acuerdo con el **Esquema VI-3** y trabajos previos [6]–[8], 1,3BDOL se puede convertir en i) 3B1OL mediante la pérdida de una molécula de agua, ii) propeno y formaldehído mediante reacción retro Prins y iii) por condensación con F en MD. En Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la ruta principal de conversión de 1,3BDOL conduce a P, mientras que 3B1OL no se formó en cantidades apreciables, lo que sugiere una ruta directa de formación de propeno y formaldehído. El segundo camino en este catalizador fue la condensación a MD. Estos resultados son consistentes con la inversa de la

reacción de Prins como camino de reacción preferencial sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Aunque ha sido ampliamente aceptado que esta reacción es catalizada por sitios ácidos de Lewis [8]–[10] otros autores han aseverado que los sitios activos son sitios ácidos de naturaleza Brønsted [6][11][12]. Además, la relación entre las velocidades de la reacción de Prins y reacción de oligomerización se ha estimado en sitios ácidos de Brønsted fuertes (TPA/ $\text{SiO}_2$ ) o débiles (aluminosilicatos mesoporosos y microporosos) y mostraron que esta relación es mayor en los sitios más débiles [11]. Los resultados de este trabajo evidenciaron que, bajo las condiciones de reacción para la deshidratación de 1,3BDOL, la formación de P y F es factible tanto con formación de 3B1OL como sin ella (**Esquema VI-3**). Además, mientras que sobre sitios ácidos de Lewis ésta es la ruta preferida, sobre sitios ácidos de Brønsted, la ruta principal es la deshidratación.



**Esquema VI-2.** Reacción de Prins [6].



**Esquema VI-3.** Vías de reacción probable para formación de propeno, formaldehído y 4-metil-1,3-dioxano.

Sobre HZSM5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> se pudo observar que la curva de rendimiento hacia MD pasa por un máximo, esto podría deberse a que la reacción de formación de MD a partir de formaldehído y 1,3BDOL es una reacción reversible.

**Tabla VI-3.** Productividad a BD empleando diferentes catalizadores.

Catalizador	$\eta_{BD}$ (%)	T(°C)	Reactivo	$W/F^{\circ}_{1,3BDOL}$ (g h/mol)	$Pr_{BD}^a$ (g <sub>BD</sub> /g <sub>cat</sub> h)	Referencia
TPA/SiO <sub>2</sub>	53	250	1,3 BDOL	14,9	1,92	-
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	250	1,3 BDOL	7,4	1,81	-
HZSM5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 260)	60	300	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,50	[2]
Al-SBA-15 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102)	53	300	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,45	[2]
HFER (Si/Al = 130)	71	300	1,3 BDOL 10% en agua	64,8	0,59	[13]
HFER (Si/Al = 9)	62	300	1,3 BDOL 10% en agua	64,8	0,51	[13]
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	225	1,3 BDOL	7,9	0,94	[1]
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,7	250	1,3 BDOL	7,9	1,82	[1]
Al-SBA-15 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 250)	53	300	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,45	[3]
Al-SBA-15 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102)	53	300	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,45	[3]
Al-SBA-15 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 76)	60	250	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,50	[3]
Al-SBA-15 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 76)	58	200	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,49	[3]
Ce-MOR ( Si/Ce = 50)	46	350	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,39	[14]
Ce-MOR ( Si/Ce = 100)	39	350	1,3 BDOL 10% en agua	64	0,33	[14]

<sup>a</sup> Los valores de productividad ( $Pr_{BD}$ ) fueron calculados partir de los datos informados por los autores en las respectivas referencias.

En la **Tabla VI-3** se muestran los valores de productividad de BD obtenidos por diferentes autores y los obtenidos en el presente trabajo. La productividad inicial de BD, expresada como  $g_{BD}/g_{cat} h$ , fue calculada para los catalizadores empleados en este trabajo como:

$$Pr_{BD} = \frac{\eta_{BD} \times PM_{BD}}{W/F_{1,3BDOL}^0 \times 100}$$

donde  $PM_{BD}$  es el peso molecular de 1,3-butadieno.

Los valores más altos de este trabajo se obtuvieron utilizando TPA/SiO<sub>2</sub> (1,92  $g_{BD}/g_{cat} h$ ,  $\eta_{BD}^0 = 53\%$  y  $W/F_{1,3BDOL}^0 = 14,9 g h/mol$ ) y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,8  $g_{BD}/g_{cat} h$ ,  $\eta_{BD}^0 = 25\%$  y  $W/F_{1,3BDOL}^0 = 7,4 g h/mol$ ). Para este último catalizador la productividad fue muy similar a la obtenida por Ichikawa et al. [1] mientras que el valor obtenido con TPA/SiO<sub>2</sub> es mayor a los valores publicados hasta la fecha.

#### VI.4. Ensayos catalíticos a diferentes temperaturas.

Se realizaron experiencias a diferentes temperaturas de reacción utilizando cuatro catalizadores seleccionados con diferentes propiedades ácidas y estructurales: HZSM5, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>, manteniendo invariable el tiempo de contacto y la composición de la alimentación. La conversión y la selectividad a los diferentes productos extrapoladas a  $t = 0$  y después de tres horas de reacción a 200, 225 y 250 °C se muestran en la **Tabla VI-4**.

A 200 °C, los sitios ácidos de Lewis de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no resultaron activos, sin embargo, la conversión fue cercana al 40 % y al 100 % cuando la temperatura se elevó a 225 y 250 °C, respectivamente. En todo el rango de temperatura, las selectividades iniciales no se modificaron notablemente, los productos de escisión C-C fueron los principales formados sobre este catalizador seguidos de productos de condensación como 4-metil-1,3-dioxano y MEK y MVK producto de reacciones de deshidrogenación. Se realizó una experiencia adicional sobre este catalizador a 300 °C (**Figura VI-4**) y se observó un incremento significativo en la selectividad hacia propeno y formaldehído ( $S_{P+F}^0 \approx 83\%$ ) y selectividades menores al 10% hacia el resto de los productos. De igual forma, sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conversión a 200 °C fue baja (<5%) prevaleciendo la formación de productos de condensación. Con este catalizador se notó un cambio notable al aumentar la temperatura a 225 °C, además del incremento en la conversión (casi 70% a  $t=0$ ) el BD se convirtió en producto principal disminuyendo la selectividad a MD. TPA/SiO<sub>2</sub> y HZSM5 mostraron un comportamiento cualitativo similar, la ruta de deshidratación a 3B10L y BD fue la principal ruta de reacción en ambos catalizadores a pesar de los distintos niveles de conversión alcanzados. Al respecto, cabe señalar que a 200 °C la conversión sobre TPA/SiO<sub>2</sub> fue superior al 50% con una  $S_{BD}^0 \approx 62\%$ .

Luego de tres horas de reacción se puede observar una caída en la conversión para todos los catalizadores y temperaturas ensayadas en este trabajo, excepto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 250 °C y 300 °C, y cambios en la selectividad asociados principalmente a una disminución de  $X_{1,3\text{BDOL}}$ .

**Tabla VI-4.** Conversión y selectividades en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas <sup>a</sup>.

Catalizador	T (°C)	t=0							
		X	S <sub>BD</sub>	S <sub>P+F</sub>	S <sub>MVK+MEK</sub>	S <sub>3B10L</sub>	S <sub>C40L+C4AL</sub>	S <sub>MD</sub>	S <sub>Otros<sup>b</sup></sub>
HZSM5	200	16,6	50	7,1	10	20,3	1,6	10	1
	225	30	42,9	9,3	8,9	22,4	6,1	9,7	0,7
	250	81	42	7	7,2	24	6,4	12	1,4
TPA/SiO <sub>2</sub>	200	56,2	62,2	3,3	3,4	13,6	0,4	16,9	0,2
	225	97,5	63	5,5	6,7	11,5	0,1	12,7	0,5
	250	99	70	8,5	9	7	0,3	5	0,2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	2,3	16,1	5,1	6,8	16,8	12,2	43	-
	225	67,8	53	5,1	4,3	19	2,5	15,7	0,4
	250	100	54,2	17,7	9,8	6	5,5	5,7	1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	-	-	-	-	-	-	-	-
	225	40	3	47	9	8	9	20	4
	250	99	2,5	45,5	13,5	8	5,5	22,8	2,2
	300	100	4	83	6	0,5	0,5	2	4

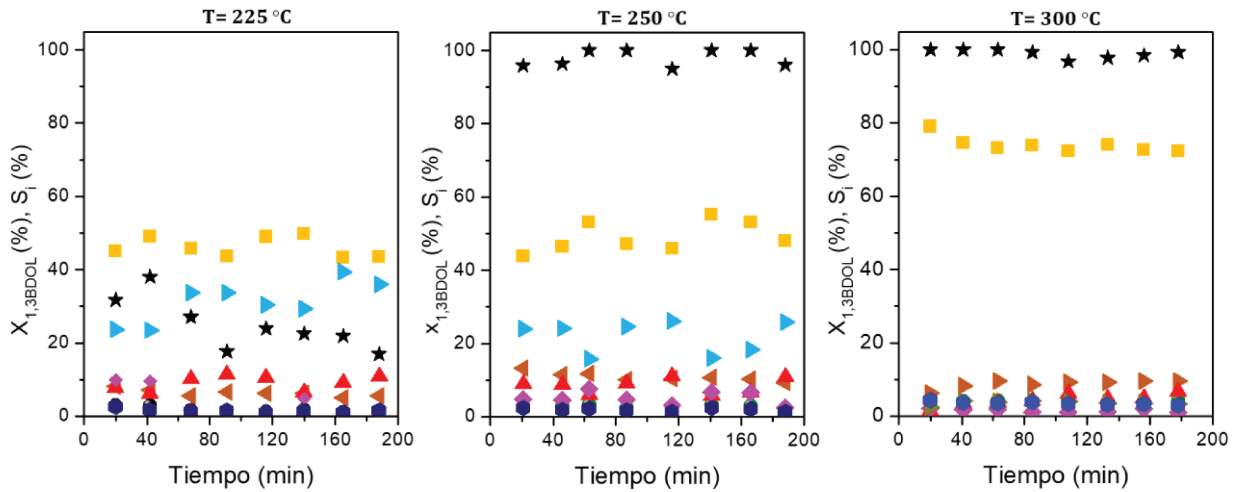
Catalizador	T (°C)	t=180 min							
		X	S <sub>BD</sub>	S <sub>P+F</sub>	S <sub>MVK+MEK</sub>	S <sub>3B10L</sub>	S <sub>C40L+C4AL</sub>	S <sub>MD</sub>	S <sub>Otros<sup>b</sup></sub>
HZSM5	200	0,3	83,6	16,4	-	-	-	-	-
	225	11,4	47,7	7,3	2,7	24,6	1,9	15,4	0,4
	250	25	42,6	9,2	4,9	24,3	1,9	16,1	1
TPA/SiO <sub>2</sub>	200	23	49,5	4,7	2,6	26	0,1	14,3	2,8
	225	33	57	7	4,3	19,3	0,1	11	1,3
	250	46,5	53,5	8,6	5,6	0,1	22,3	8,9	1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	0,6	88,4	11,6	-	-	-	-	-
	225	17,8	45,2	5,9	3,2	22,4	1	21,2	1,1
	250	85	43,4	14,7	10	17	3,6	10	1,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	-	-	-	-	-	-	-	-
	225	17	1	44	5	10	1	35	4
	250	95	2,7	52	9,7	6,4	6,4	18,1	4,7
	300	100	4	72	10	7	1	3	3

<sup>a</sup> Condiciones de reacción:  $W/F_{1,3\text{BDOL}} = 29,9$  g h/mol,  $P_T = 1$  atm,  $P_{1,3\text{BDOL}} = 0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ .

<sup>b</sup> Otros incluye: 3B20L y productos no identificados.



Sobre TPA/SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó el aumento de la selectividad a BD y en menor proporción de la selectividad a P+F al elevar la temperatura de 200 °C a 250 °C, mientras que disminuyó la formación de 3B10L y MD. El efecto de la temperatura en la deshidratación catalítica de 1,3BDOL entre 200 °C y 350 °C se estudió previamente utilizando materiales mesoporosos Al-SBA-15 [3] y HZSM5 [2], ambos con diferentes relaciones Si/Al y se informó que la formación de propeno se favoreció a temperaturas más altas, en cambio, el rendimiento de 3B10L aumentó a temperaturas más bajas. Estos autores no han informado la formación de productos de condensación. Aunque el propeno no fue observado por Ichikawa et al. [1], las tendencias en las selectividades a BD, 3B10L y MD con la temperatura, al realizar la reacción entre 200 °C y 275 °C sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fueron similares a lo informado en este trabajo. Además, se ha sugerido que la oligomerización se vió favorecida a temperaturas más bajas [2].



**Figura VI-4.** Conversión y selectividades en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [  $W/F_{1,3BDOL}^{\circ} = 29,9$  g h/mol,  $P_T = 1$  atm,  $P_{1,3BDOL} = 0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>]. X<sub>1,3BDOL</sub> (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B10L (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●).

Se informó un efecto similar de la temperatura sobre la actividad en la deshidratación de etanol [15]–[17], la temperatura necesaria para activar el etanol sobre varios catalizadores siguió el orden: H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> < zeolitas soportadas (HMF1, HBEA, HMOR, HFER) < SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cuanto a la distribución de productos, la selectividad a la olefina (etileno) aumentó con la temperatura a expensas de la formación de éter (éter dietílico).

### VI.5. Desactivación y formación de coque

De acuerdo a los resultados presentados en la **Tabla VI-1** todos los catalizadores ensayados a 250 °C se desactivaron durante la reacción. La disminución de la conversión (**Tabla VI-5**) observada en tres horas de reacción ( $\Delta X_{1,3BDOL} / X^0_{1,3BDOL} \%$ ) varió entre 4% ( $Al_2O_3$ ) y 69 % (HZSM5). Esta pérdida de actividad de los sólidos puede ser atribuida a la formación de residuos carbonosos a partir de reacciones paralelas/consecutivas de reactivos/productos sobre sitios ácidos superficiales. La oligomerización de BD podría promover la formación de productos pesados que conduzcan a depósitos carbonosos. Además, el propeno, que es uno de los principales subproductos formados a partir de 1,3BDOL, también puede oligomerizarse a compuestos más pesados. Otros autores también han observado la desactivación del catalizador al estudiar la deshidratación catalítica de 1,3BDOL utilizando catalizadores como  $In_2O_3$ , diferentes zeolitas y SBA-15 con diferentes relaciones  $SiO_2/Al_2O_3$  [1][2][13][18] y se ha atribuido a la formación de coque. La desactivación lenta ha sido informada por Jing et al. [2] sobre zeolita ZSM5 a 300 °C, aunque la elevada conversión inicial en sus experimentos puede alterar parcialmente la velocidad de desactivación, la principal diferencia con las condiciones de este trabajo es la co-alimentación de agua que tiene un efecto favorable en la disminución de la desactivación [13].

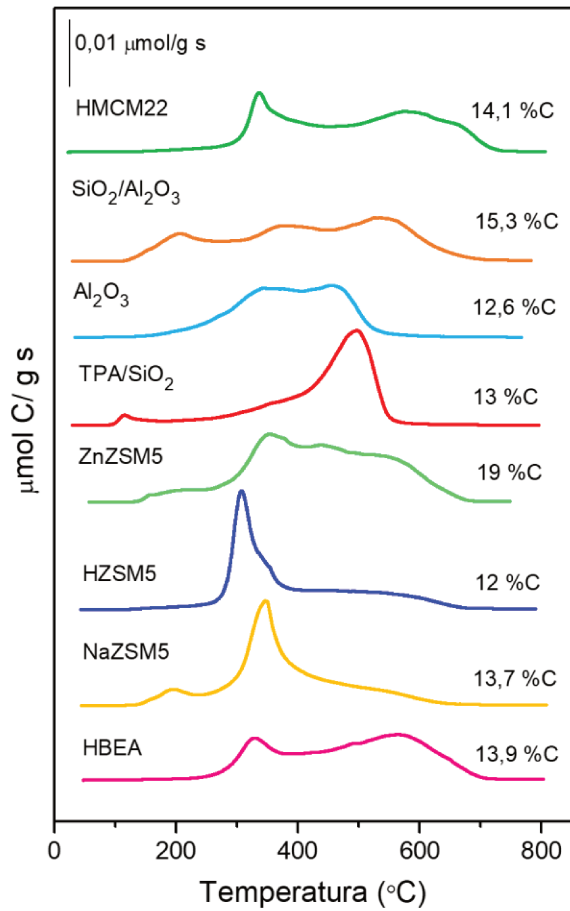
**Tabla VI-5.** Desactivación y % C luego de tres horas de reacción <sup>a</sup>.

Catalizador	$\frac{\Delta X_{1,3BDOL}}{X^0_{1,3BDOL}} \cdot 100$	%C
<b>HMCM22</b>	14	14,1
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	15,3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4	12,6
<b>TPA/SiO<sub>2</sub></b>	53	13
<b>ZnZSM5</b>	65	19
<b>HZSM5</b>	69	12
<b>NaZSM5</b>	35	13,7
<b>NaY</b>	42	-
<b>HBEA</b>	27	13,9

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C,  $W/F^o_{1,3BDOL} = 29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{1,3BDOL}=0,0182$  atm, balance  $N_2$ .

Los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores ensayados en la reacción de deshidratación de 1,3BDOL a 250°C durante tres horas fueron posteriormente quemados en una

corriente de oxígeno diluida a temperatura programada (TPO) para determinar el contenido de carbón. La **Figura VI-5** muestra los perfiles de TPO obtenidos para todos los catalizadores ensayados. En la **Tabla VI-5** se muestra los valores de % C (g de carbón por 100g catalizador) obtenidos por integración de los perfiles de oxidación.



**Figura VI-5.** Perfiles TPO para los catalizadores utilizados.

[T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub> =29,9 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>]

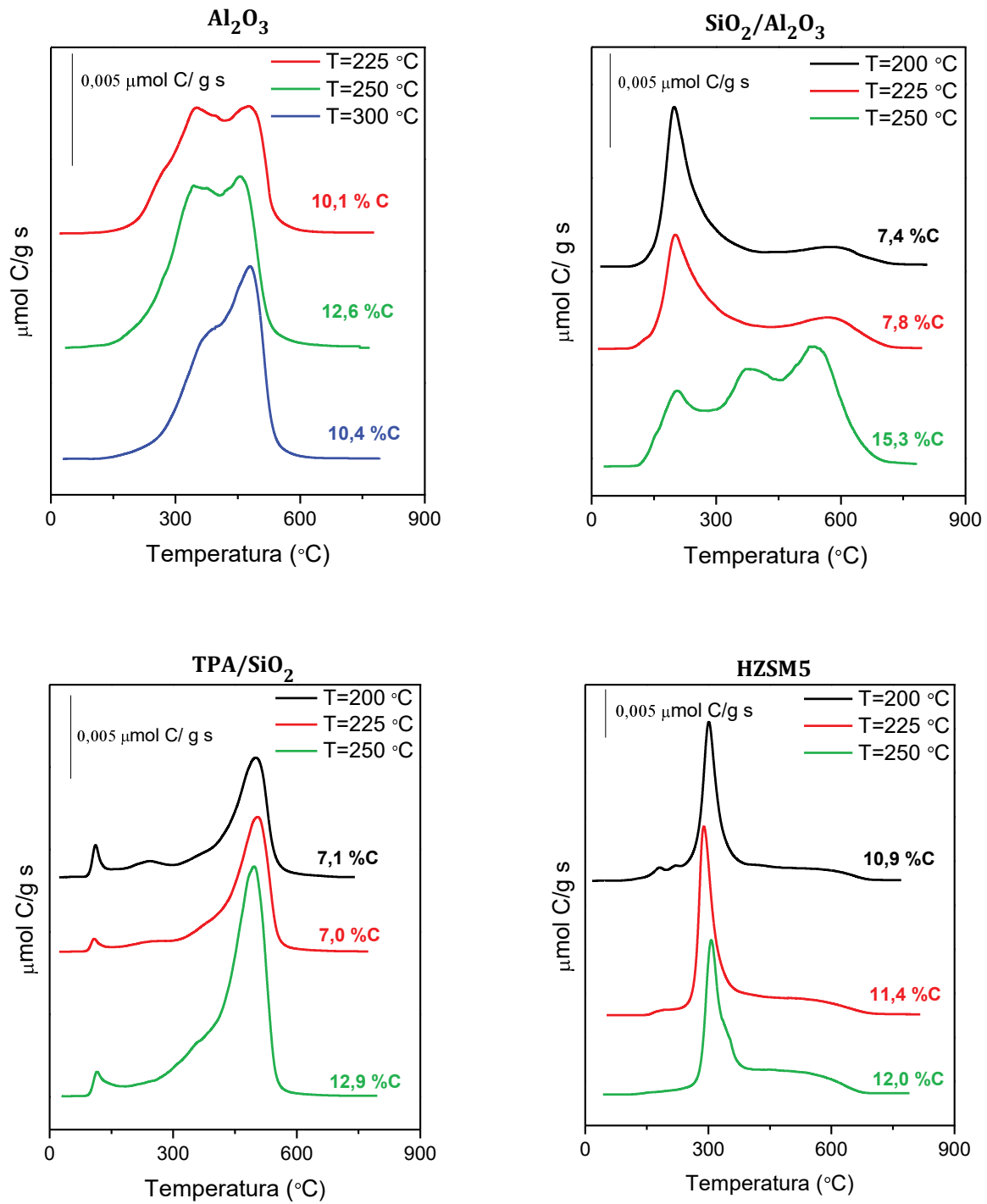
En la **Figura VI-5** el perfil de oxidación para la muestra TPA/SiO<sub>2</sub> que contiene prácticamente sólo sitios ácidos de Brønsted fuertes, mostró un gran pico a altas temperaturas (aproximadamente 490 °C) acompañado de un hombro a 370 °C y una banda muy pequeña a 110 °C (probablemente debida a restos de reactivos/productos adsorbidos). El depósito carbonoso de este material, estaría constituido principalmente por moléculas que requieren alta temperatura para su quemado. Las curvas de TPO de las zeolitas muestran más de un pico. HZSM5 presenta un pico de oxidación a baja temperatura (300 °C) acompañado de un hombro con un máximo a 350 °C y un pico ancho desde 380 °C a 650 °C. NaZSM5 y ZnZSM5 muestran una pequeña banda a 190 °C, un pico ancho a 350 °C para NaZSM5 y tres picos (350 °C, 440 °C y 550

°C) para ZnZSM5. Los picos a baja temperatura observados para las zeolitas probablemente se deban a depósitos de carbón con alta relación H/C retenido en los canales pequeños de la zeolita mientras que los picos a mayores temperaturas de oxidación son atribuidos a residuos carbonosos más insaturados y de mayor peso molecular, este tema se estudia en más detalle en el **Capítulo VIII**. HMCM22 y HBEA muestran dos picos uno a 330 °C y otro a 580 °C para HMCM22 y 565 °C para HBEA. El perfil de oxidación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta dos picos a 340 °C y 450 °C y el de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tres picos a: 200 °C, 370 °C y 540 °C.

En la **Figura VI-5** no se muestra el perfil de quemado de carbón de NaY debido a que en reacción mostró actividad despreciable.

En todos los catalizadores se formaron cantidades apreciables de depósitos carbonosos, aún en aquellos en los cuales la caída de la conversión fue muy baja. ZnZSM5 presentó el mayor porcentaje de coque formado (19 %C) acompañado de una caída de conversión de 1,3BDOL del 65 %. Por lo tanto, se confirma que la desactivación se debe a la formación de residuos carbonosos.

En la **Figura VI-6** se muestran los perfiles de oxidación a temperatura programada obtenidos para los catalizadores ensayados a distintas temperaturas. Al aumentar la temperatura de reacción se observó que el porcentaje de residuos carbonosos se incrementó para todos los catalizadores, excepto para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que presentó un mayor % C luego de ser empleado en reacción a 250 °C que a 300 °C. El mayor aumento en el contenido de coque fue del 7,8 % y se dió sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seguido de TPA/SiO<sub>2</sub> que aumentó aproximadamente un 6 %. Todos los catalizadores conservaron la misma forma en los perfiles de oxidación al aumentar la temperatura de reacción, excepto la SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que a 250 °C mostró tres picos bien definidos.



**Figura VI- 6.** Perfiles TPO para los catalizadores empleados a distintas temperaturas de reacción.

[ $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 29,9 \text{ g h/mol}$ ,  $P_T = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{1,3BDOL} = 0,0182 \text{ atm}$ , balance  $N_2$ ].

## VI.6. Conclusiones

La deshidratación de 1,3-butanodiol en fase gas fue estudiada sobre diferentes catalizadores sólidos (zeolitas HZSM5, NaZSM5, ZnZSM5, NaY, HBEA, HMCM22 y materiales no zeolíticos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) con propiedades texturales y ácidas diferenciadas. Los principales productos formados incluyeron:

- alcoholes insaturados, mayoritariamente 3-buten-1-ol, y 1,3-butadieno por vía de la deshidratación de 1,3-butanodiol.
- propeno, formaldehído, 4-metil-1,3-dioxano: por vía reacción inversa de Prins seguida de reacciones de condensación o por vía directa a partir de 1,3BDOL.
- metil vinil cetona, metil etil cetona y 2-butanol: por deshidrogenación/deshidratación de 1,3-butanodiol.
- 1-butanol, 2-butenal y butanal: por reacciones consecutivas de hidrogenación y deshidrogenación de los alcoholes insaturados.

Todos los catalizadores se ensayaron a 250 °C y presión atmosférica, concluyéndose que la selectividad hacia BD está directamente relacionada con la naturaleza de los sitios ácidos presentes. Alúmina, que únicamente posee sitios ácidos de Lewis promovió principalmente reacciones de deshidrogenación y ruptura de enlaces C-C conducentes a propeno, formaldehído y productos de condensación, principalmente 4-metil-1,3-dioxano. Los catalizadores que contienen ambos tipos de sitios ácidos, formaron tanto productos de la deshidratación como de la escisión C-C. Dentro de la serie de catalizadores estudiados  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  que posee principalmente sitios ácidos de naturaleza Brønsted fuertes favoreció selectivamente las reacciones de deshidratación para formar BD. Experiencias adicionales variando la masa de catalizador empleado de manera de lograr un nivel de conversión comparable ( $\approx 60\%$ ) entre los sólidos (HZSM5, NaZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) permitió deducir que mientras que los sitios ácidos de Brønsted serían necesarios para la deshidratación y la producción de BD (se produjo una cantidad insignificante de BD sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los sitios ácidos de Lewis estarían relacionados con el mecanismo que conduce a la formación de propeno. Estudios variando el tiempo de contacto permitieron verificar que el principal intermediario en la formación de BD a partir de 1,3BDOL es el alcohol insaturado 3B1OL. Empleando  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  se logró obtener, en las condiciones de este trabajo, un máximo rendimiento hacia BD de 75% para una conversión total del 1,3BDOL a  $W/F^{\circ}_{1,3BDOL} = 44,8 \text{ g h/mol}$ . En cuanto a la productividad a BD, los valores más altos calculados a partir de los datos de trabajos de otros autores fueron  $1,82 \text{ g}_{BD}/\text{g}_{cat} \text{ h}$  a una temperatura de reacción de 250 °C y  $0,94 \text{ g}_{BD}/\text{g}_{cat} \text{ h}$  a 225 °C, ambos obtenidos empleando  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [1], mientras que el mayor valor obtenido en el presente trabajo fue  $1,92 \text{ g}_{BD}/\text{g}_{cat} \text{ h}$

empleando TPA/SiO<sub>2</sub> a  $W/F_{1,3BDOL}^{\circ} = 14,9$  g h/mol y 250 °C, siendo este valor de productividad a BD el mayor informado hasta el momento.

Se realizaron experiencias catalíticas variando la temperatura de reacción sobre los catalizadores HZSM5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>. Un incremento en la temperatura de reacción favoreció un aumento en la conversión de 1,3BDOL para todos los catalizadores ensayados y un aumento en la selectividad hacia BD excepto para alúmina que experimentó un aumento significativo en la selectividad de propeno y formaldehído. A la menor temperatura ensayada, 200 °C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser inactiva y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una conversión menor al 5%, mientras que sobre TPA/SiO<sub>2</sub> se obtuvo una conversión de 56 % y selectividad a BD de 62%.

Todos los catalizadores se desactivaron durante la reacción de 1,3-butanodiol a 250 °C debido a la formación de residuos carbonosos. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fue el catalizador que menos se desactivó, también fue uno de los que formó la menor cantidad de residuos carbonosos mientras que la zeolita ZnZSM5 retuvo la mayor cantidad de carbón y fue uno de los catalizadores con mayor pérdida de conversión confirmando la relación entre desactivación y formación de coque. Los perfiles de TPO de los catalizadores ensayados a distintas temperaturas de reacción mostraron que el porcentaje de coque generado aumentó con la temperatura de reacción (de 200 °C a 250 °C).

## VI.7. Referencias

- [1] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 256, no. 1-2, pp. 106-112, 2006.
- [2] F. Jing *et al.*, "Direct dehydration of 1,3-butanediol into butadiene over aluminosilicate catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 15, pp. 5830-5840, 2016.
- [3] F. Jing *et al.*, "Al-doped SBA-15 catalysts for low-temperature dehydration of 1,3-Butanediol into Butadiene," *ChemCatChem*, vol. 9, pp. 258-262, 2017.
- [4] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, A. Igarashi, and H. Inoue, "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over rare earth oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 328, no. 2, pp. 109-116, 2007.
- [5] L. G. Wade, *Química Orgánica*, 7th editio. Pearson Education, 2011.
- [6] E. S. Vasiliadou, N. S. Gould, and R. F. Lobo, "Zeolite-Catalyzed Formaldehyde-Propylene Prins Condensation," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 23, pp. 4417-4425, 2017.
- [7] S. Yamabe, T. Fukuda, and S. Yamazaki, "A new intermediate in the Prins reaction," *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 9, pp. 476-485, 2013.
- [8] Y. Wang, F. Wang, Q. Song, Q. Xin, S. Xu, and J. Xu, "Heterogeneous ceria catalyst with water-tolerant Lewis acidic sites for one-pot synthesis of 1,3-diols via prins condensation and hydrolysis reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1506-1515, 2013.
- [9] E. Arundale and L. A. Mikeska, "The olefin-aldehyde condensation: The Prins Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 51, no. 3, pp. 505-555, 1952.
- [10] A. Corma and M. Renz, "Water-resistant Lewis-acid sites: Carbonyl-ene reactions catalyzed by tin-containing, hydrophobic molecular sieves," *Arkivoc*, no. 8, pp. 40-48, 2007.
- [11] S. Wang and E. Iglesia, "Mechanism of isobutanal-isobutene prins condensation reactions on solid Brønsted acids," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 11, pp. 7664-7684, 2016.
- [12] E. S. Vasiliadou, S. Li, S. Caratzoulas, and R. F. Lobo, "Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 22, pp. 5794-5806, 2018.
- [13] J. H. Lee and S. B. Hong, "Dehydration of 1,3-butanediol to butadiene over medium-pore zeolites: Another example of reaction intermediate shape selectivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 280, p. 119446, 2021.



- [14] Fang, Lin, Jing, Fangli, G. Lu, and M. Pera-Titus, "Nano-flowered Ce@MOR hybrids with modulated acid properties for the vapor- phase dehydration of 1,3-butanediol into butadiene," *Green Chem.*, vol. 319, pp. 4610–4621, 2017.
- [15] T. K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, and G. Busca, "Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 493, pp. 77–89, 2015.
- [16] A. Micek-Ilnicka, E. Bielańska, L. Lityńska-Dobrzyńska, and A. Bielański, "Carbon nanotubes, silica and titania supported heteropolyacid H 3PW 12O 40 as the catalyst for ethanol conversion," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 421–422, pp. 91–98, 2012.
- [17] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, M. Misono, and Y. Yoneda, "the Important Role of the Bulk of 12-Tungstophosphoric Acid in the Catalytic Dehydration of Alcohols To Olefins," *Chem. Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 391–394, 1981.
- [18] M. Segawa *et al.*, "Vapor-phase catalytic reactions of alcohols over bixbyite indium oxide," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 310, no. 1–2, pp. 166–173, 2009.

---

# **CAPÍTULO VII**

## **ESTUDIO DE LAS ETAPAS INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN**

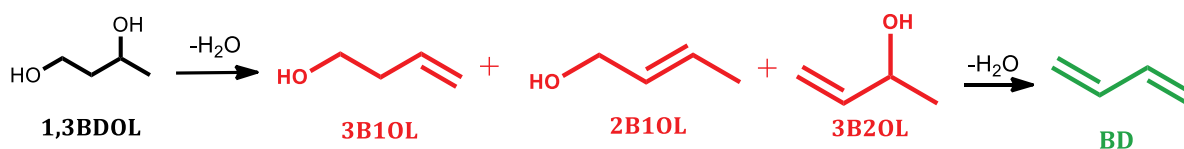


**CONTENIDO**

VII.1. Introducción.....	VII-2
VII.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos .....	VII-3
VII.3. Desactivación y formación de coque .....	VII-9
VII.4. Conclusiones .....	VII-12
VII.5. Referencias .....	VII-13

## VII.1. Introducción

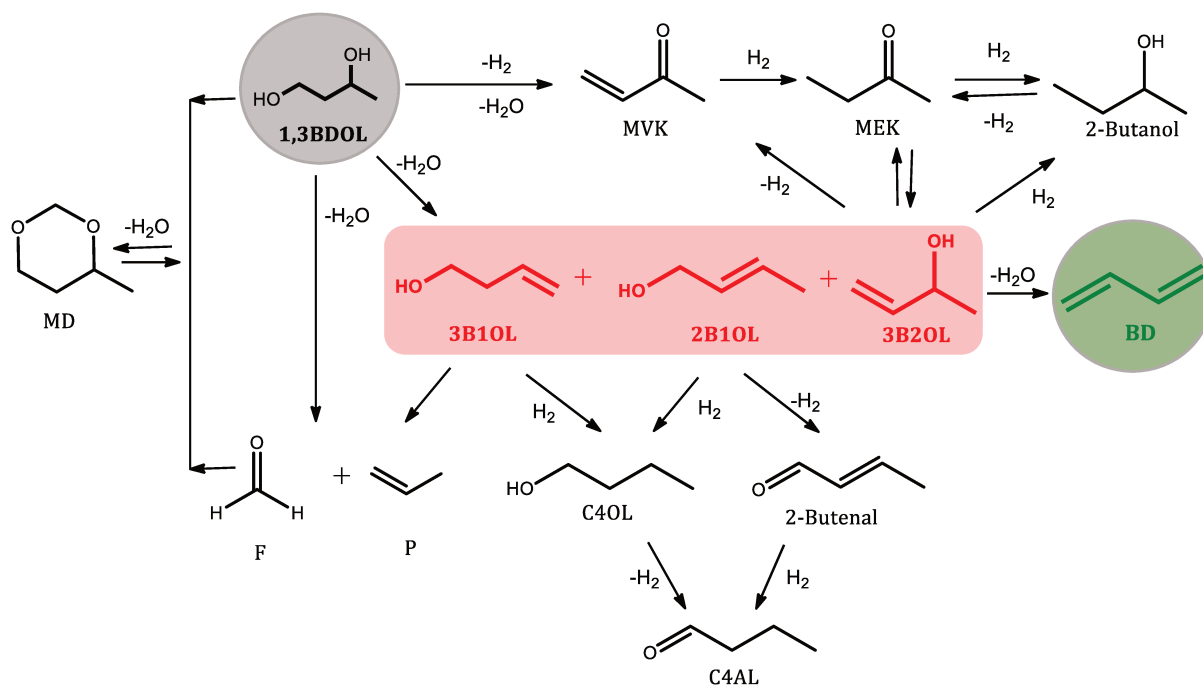
De acuerdo con el esquema de reacción representado en el **Esquema VII-1**, el 1,3BDOL puede sufrir una primera deshidratación para producir un alcohol insaturado, y luego, una segunda deshidratación conduce a la formación de BD. Dependiendo del grupo hidroxilo que se pierda en la primera deshidratación, se pueden obtener tres butenoles: 3-buten-1-ol (3B1OL), 2-buten-1-ol (2B1OL) y 3-buten-2-ol (3B2OL). Dado que el único butenol observado en los productos de reacción en este trabajo y también en artículos anteriores [1]–[3] fue el 3B1OL, surge una pregunta sobre la vía de reacción en la producción de BD: ¿es el 3B1OL el único butenol formado?



**Esquema VII-1.** Producción de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol vía alcoholes insaturados.

El 2B1OL es el isómero termodinámicamente más estable en el rango de 100 °C-520 °C, seguido por 3B1OL cuya concentración de equilibrio aumenta con la temperatura y casi iguala la concentración de 2B1OL a 520 °C, mientras que la fracción molar de 3B2OL es prácticamente nula en este rango de temperatura [4]. Además, el mecanismo de deshidratación de un alcohol catalizado por ácido conduce preferentemente al producto de Saytzeff, que es el alqueno más sustituido, es decir, 2B1OL en este caso. Con base en la regla de Saytzeff [5] y la distribución termodinámica de productos, se esperaría que el 2B1OL fuese el alcohol insaturado mayoritariamente formado y por ello se ha sugerido que la ausencia de 2B1OL en los productos de reacción de 1,3BDOL, se puede deber a que es altamente reactivo y por lo tanto se convertiría rápidamente dando BD [1][2].

Con el objetivo de estudiar la reactividad de los alcoholes insaturados que pueden formarse por la deshidratación parcial de 1,3BDOL (3B1OL, 2B1OL y 3B2OL) y profundizar en el estudio de las diferentes rutas de reacción a partir del diol propuestas en el **Esquema VII-2**, se llevaron a cabo experimentos adicionales alimentando estos alcoholes insaturados sobre tres catalizadores seleccionados con diferente naturaleza, fuerza y densidad de sitios ácidos: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>.



Esquema VII-2. Esquema de reacción del 1,3-butanodiol sobre catalizadores ácidos.

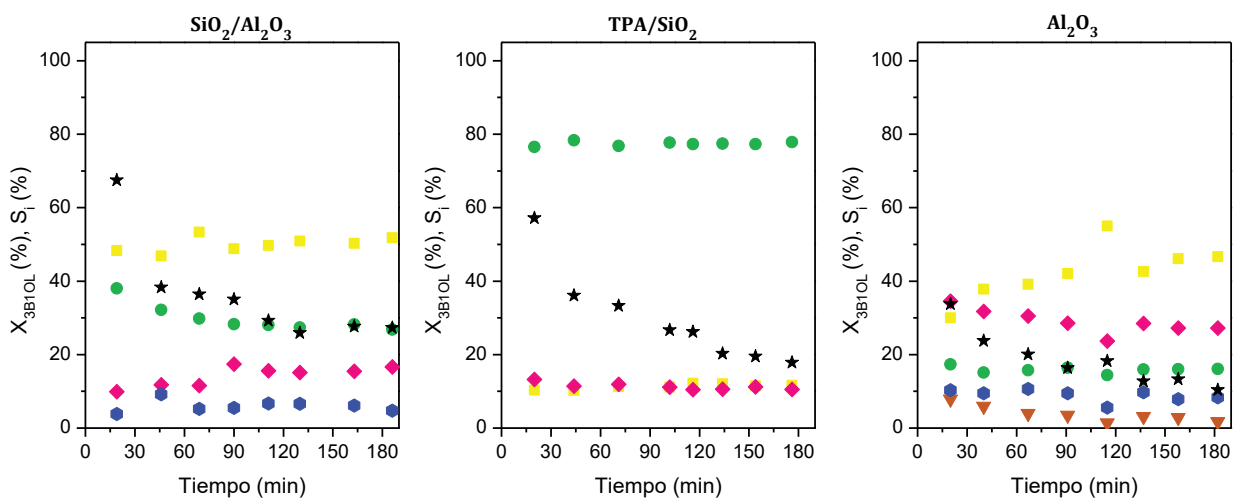
## VII.2. Resultados catalíticos sobre distintos catalizadores ácidos

Las reacciones de los alcoholes insaturados en fase gas se llevaron a cabo en un reactor continuo de lecho fijo, a 250 °C y presión atmosférica. Las muestras sólidas fueron pretratadas in situ, en aire a 450 °C durante 2 horas (excepto TPA/SiO<sub>2</sub> que se pretrató a 300 °C en N<sub>2</sub>). Se alimentó el alcohol insaturado puro que se vaporizó en una corriente de N<sub>2</sub> (P<sub>alcohol</sub> = 0,0182 atm) previo a su ingreso al reactor. Los productos obtenidos se analizaron en línea empleando un cromatógrafo de gases.

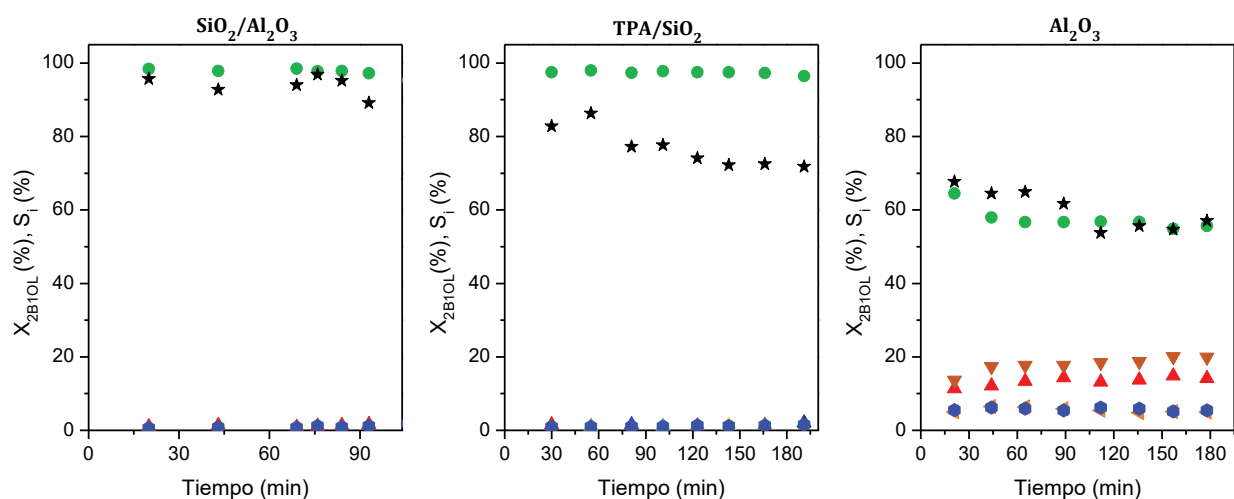
En las **Figuras VII-1, VII-2 y VII-3** se muestra la variación de la conversión (X) y selectividad hacia los distintos productos (S<sub>i</sub>) en función del tiempo de reacción, obtenida sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TPA/SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando un tiempo de contacto de 29,9 g h/mol referido al alcohol insaturado usado como reactivo. Cabe mencionar que los experimentos se realizaron utilizando un tiempo de contacto relativamente bajo para evitar enmascarar la desactivación.

El orden de reactividad de los alcoholes sobre los tres catalizadores bajo las mismas condiciones de reacción fue 3B20L ≈ 2B10L > 3B10L lo cual está en concordancia con lo informado por otros autores sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, HZSM5, HFER y HZSM22 [1][2]. Al emplear 3B10L y 2B10L la mayor conversión inicial se dio sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90% y 95% respectivamente) y empleando 3B20L se dio sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100%). En la **Figura VII-1** se observó una disminución notable en la conversión de 3B10L sobre los tres catalizadores, mientras que la

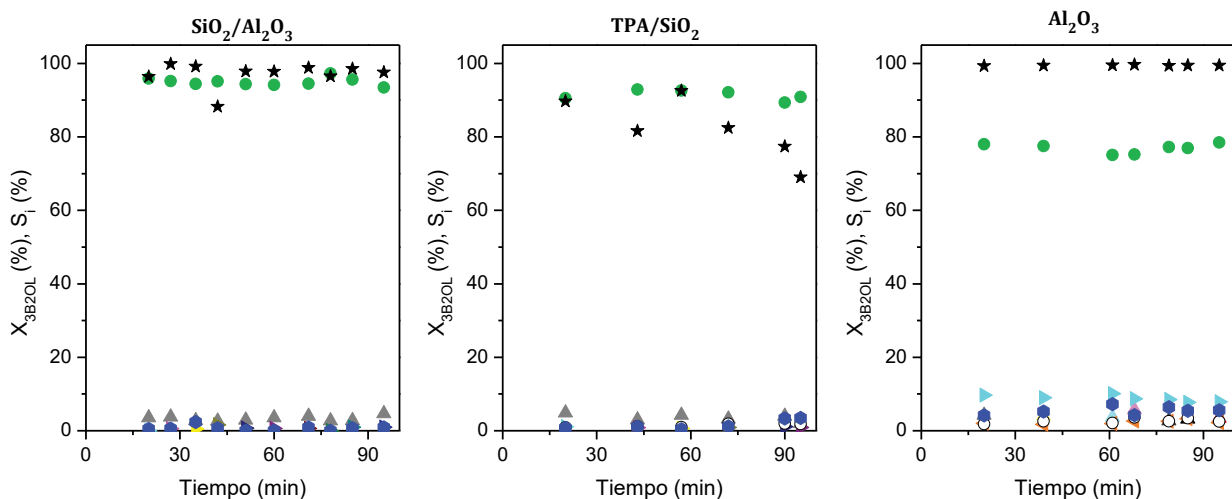
desactivación fue mucho menos marcada con los dos alcoholes insaturados restantes (**Figuras VII-2 y VII-3**), aunque también hay que considerar una probable contribución de la reacción homogénea de los alcoholes insaturados. Esto está de acuerdo con lo informado previamente por Lee y Hong [2], a pesar de que han realizado las reacciones a 300 °C empleando el reactivo diluido en agua y que se observó una caída más significativa en la conversión sobre las zeolitas ensayadas (HZSM5, HFER y HZSM22). La conversión se mantuvo aproximadamente constante sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  al emplear 2B10L y 3B20L y sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al emplear 3B20L como reactivo.



**Figura VII-1.** Conversión de 3B10L y selectividades a productos en función del tiempo de reacción. [T=250 °C,  $W/F_{3B10L}=29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{3B10L}=0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ ]. X (★), BD (●), P(■), C4AL + 2-butenal (◆), PC (▼), otros (●).



**Figura VII-2.** Conversión de 2B10L y selectividades a productos en función del tiempo de reacción. [T=250 °C,  $W/F_{2B10L}=29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{2B10L}=0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ ]. X (★), BD (●), 3B20L (▲), MVK (◄), PC (▼), otros (●).

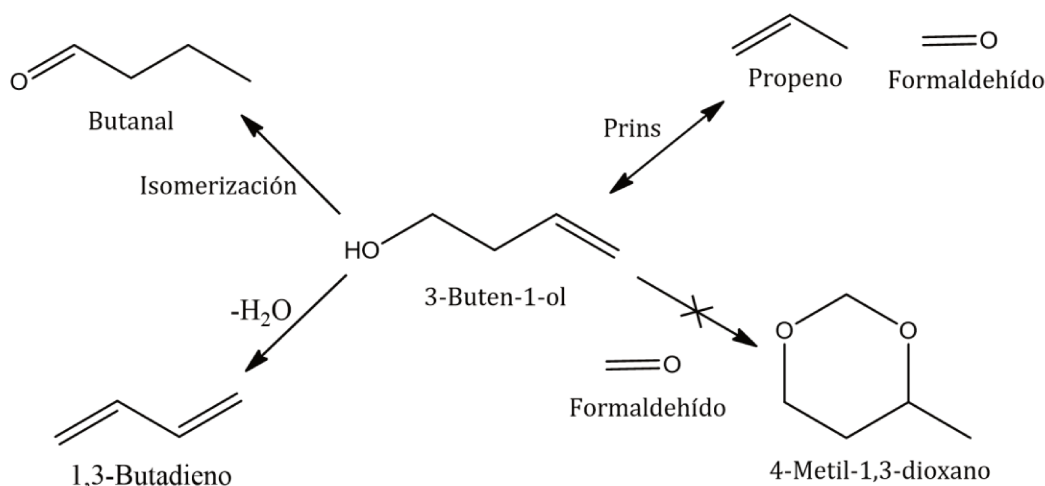


**Figura VII-3.** Conversión de 3B2OL y selectividades a productos en función del tiempo de reacción. [T=250 °C,  $W/F_{3B2OL}=29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{3B2OL}=0,0182$  atm, balance  $\text{N}_2$ ]. X (★), BD (●), butenos (▲), MEK (▶), MVK (◀), 2-butanol (○), otros (●).

Con respecto a los productos formados a partir de los diferentes alcoholes insaturados, 2B1OL y 3B2OL se deshidrataron predominantemente a 1,3-butadieno sobre los tres catalizadores. Sólo sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2B1OL dio lugar a otros productos en menor proporción como productos de condensación (PC), MVK y 3B2OL mientras que con 3B2OL se formó MEK, MVK, 2-butanol y butenos. Otros autores [6] obtuvieron una conversión de 2B1OL y selectividad a BD del 95 % o más sobre los catalizadores comerciales de sílice-alúmina durante la reacción de 2B1OL diluido en n-hexano (emplearon n-hexano para prevenir la deshidratación intermolecular de 2B1OL y 3B2OL que daría lugar a la formación de éteres) sobre sólidos ácidos (sílice alúmina, mordenita, HZSM5 y alúmina) a 250 °C; cabe aclarar que en nuestras experiencias no se han detectado éteres entre los productos. Segawa et al. [6] también han observado 3B2OL durante la reacción de deshidratación de 2B1OL a BD y consideraron que la formación de 3B2OL podía ser causada por la rehidratación de BD.

3B1OL, en cambio, produjo propeno además de BD sobre los tres catalizadores, aunque en diferentes proporciones. La mayor selectividad a BD se observó sobre  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado, la selectividad inicial a P fue mayor sobre los catalizadores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $S_P=25$  % y 45 %, respectivamente), que poseen acidez Lewis, que en  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  ( $S_P=10$  %) y se observó un aumento de  $S_P$  con el tiempo de reacción principalmente sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras que en  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  la distribución de productos permaneció prácticamente sin cambios a pesar de que la conversión del 3B1OL disminuyó significativamente con el tiempo. La formación de P a partir de 3B1OL ha sido previamente informada por otros autores sobre catalizadores ácidos [1][2][7], sin embargo solo Lee y Hong [2] han analizado la evolución temporal de las selectividades

informando una tendencia similar sobre HFER y HZSM22, un aumento en  $S_p$ , excepto sobre HZSM5. Es interesante notar que una cantidad considerable de propeno se produjo durante la transformación del 3-buten-1-ol sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ésto implica que la formación de propeno durante la deshidratación de 1,3BDOL catalizada por estos sólidos ácidos puede originarse principalmente a partir de la reacción inversa de Prins a partir de 3B1OL (**Esquema VII-3**).



**Esquema VII-3.** Vías de reacción probable de 3B1OL.

Finalmente, sólo sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observó la formación significativa de C4AL y 2-butenal al emplear 3B1OL como reactivo.

En las **Tablas VII-1, VII-2 y VII-3** se resumen los resultados de la conversión ( $X$ ) de los alcoholes insaturados y de las selectividades hacia los distintos productos ( $S_i$ ) a  $t=0$  y  $t=95$  minutos. También se realizaron reacciones en ausencia de catalizador (blanco) y se observó que el 2B1OL fue el único butenol que exhibió conversión homogénea apreciable ( $\approx 20\%$ ) indicativo de su elevada reactividad, dando lugar a la obtención de un único producto: BD. Esto podría explicar la ausencia de 2B1OL entre los productos de reacción de 1,3BDOL.

De los resultados obtenidos de la reacción de 1,3BDOL y de los alcoholes insaturados, podemos inferir que el principal intermediario en la deshidratación de 1,3BDOL es 3B1OL, cuya posterior reacción conduce a la formación de otros productos (principalmente propeno) además de BD tal y como se observó en la reacción de 1,3BDOL (**Figura VI-3 y Tabla VI-2**). Sin embargo, no podría descartarse la posibilidad de que el propeno se forme directamente a partir de 1,3BDOL. Sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que sólo tiene sitios ácidos de Lewis, se podría decir que la formación de los otros dos alcoholes insaturados es nula, ya que los mismos conducirían casi exclusivamente a



BD. Mientras que sobre los catalizadores SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>, que poseen sitios ácidos de Brønsted no se puede descartar la formación de 2B10L y 3B20L.

**Tabla VII-1.** Conversión y selectividades a productos para 3B10L<sup>a</sup>

REACTIVO 3B10L						
Catalizador	X (%)	Selectividades a t=0				
		BD	P	C4AL + 2-butenal	PC <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	48	45	5	-	2
TPA/SiO <sub>2</sub>	80	78	10	12	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	20	25	38	7	10
Blanco	1	-	-	-	-	-
Catalizador	X (t=95 min)	Selectividades a t=95 min				
		BD	P	C4AL+ 2-butenal	PC <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	28	49	17	-	6
TPA/SiO <sub>2</sub>	27	78	11	11	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	16	42	29	4	9
Blanco	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C, W/F<sub>3B10L</sub><sup>0</sup>=29,9 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>3B10L</sub>= 0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Productos de condensación.

<sup>c</sup> Representa productos no identificados.

**Tabla VII-2.** Conversión y selectividades a productos para 2B10L<sup>a</sup>

REACTIVO 2B10L						
Catalizador	X (t=0)	Selectividades a t=0				
		BD	3B20L	MVK	PC <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	100	-	-	-	-
TPA/SiO <sub>2</sub>	90	100	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	70	10	5	10	5
Blanco	25	80	-	-	-	20
Catalizador	X (t=95 min)	Selectividades a t=95 min				
		BD	3B20L	MVK	PC <sup>b</sup>	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	98	-	-	-	2
TPA/SiO <sub>2</sub>	77	97	-	-	-	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	57	14	5	18	6
Blanco	20	80	-	-	-	20

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C,  $W/F_{2B10L}^0 = 29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{2B10L}= 0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Productos de condensación.

<sup>c</sup> Representa los productos: propeno, butanal, 3B10L y 2-butenal.

**Tabla VII-3.** Conversión y selectividades a productos para 3B20L<sup>a</sup>

REACTIVO 3B20L							
Catalizador	X (t=0)	Selectividades a t=0					
		BD	Butenos <sup>b</sup>	MEK	MVK	2-Butanol	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	96	3	0,5	-	-	0,5
TPA/SiO <sub>2</sub>	95	90	5	1	-	1	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	78	4	10	2	2	4
Blanco	6	-	-	-	-	-	-
Catalizador	X (t=95 min)	Selectividades a t=95 min					
		BD	Butenos <sup>b</sup>	MEK	MVK	2-Butanol	Otros <sup>c</sup>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	93	4	1	-	-	2
TPA/SiO <sub>2</sub>	70	90	2	1	-	2	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	78	3	8	2	2,5	6,5
Blanco	4	-	-	-	-	-	-

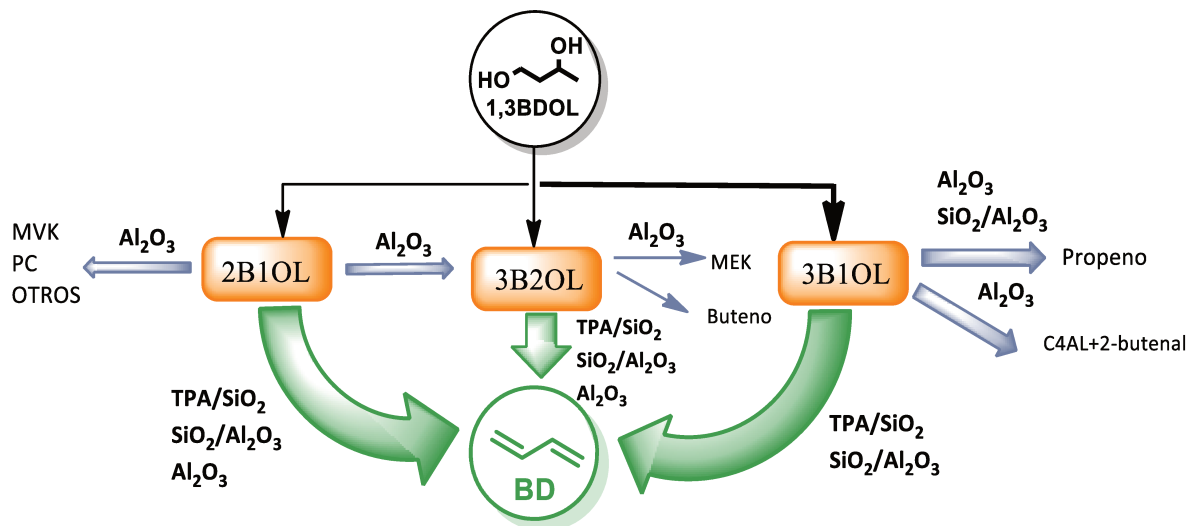
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C,  $W/F_{3B20L}^0 = 29,9$  g h/mol,  $P_T=1$  atm,  $P_{3B20L}= 0,0182$  atm, balance N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Butenos incluye 1-buteno y 2-buteno.

<sup>c</sup> Otros representa los productos: 2B10L, acetona, 2-butenal y 1-butanol.

Los catalizadores con un mayor número de sitios ácidos de Brønsted (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>) mostraron una mayor actividad catalítica y selectividad a BD empleando los alcoholes insaturados como reactivo que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tiene en su mayoría sitios ácidos de Lewis. Sun et al. [7] informaron que el catalizador de sílice-alúmina comercial fue más activo y selectivo durante la deshidratación de 2B10L y 3B20L a BD que la alúmina comercial. Así, nuevamente se observa que la presencia de sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores es probablemente más favorable para la obtención de BD que la de los sitios ácidos de Lewis.

Los resultados anteriores permiten concluir que los alcoholes insaturados 2B10L y 3B20L permiten obtener como producto mayoritario BD sobre los tres catalizadores. Sólo sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa la formación de otros productos, donde la suma de sus selectividades es mayor al 20%. En el caso del alcohol 3B10L, sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> el producto mayoritario fue BD, mientras que sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el producto mayoritario fue propeno, seguido de la formación de butanal y 2-butenal (**Esquema VII-4**).



Esquema VII-4. Resumen de productos obtenidos a partir de los alcoholes insaturados C4.

### VII.3. Desactivación y formación de coque

De acuerdo a los resultados presentados en las Figuras VII-1, VII-2 y VII-3 todos los catalizadores ensayados a 250 °C se desactivaron durante la reacción al emplear como reactivo el 3B1OL, mientras que al emplear 2B1OL se desactivaron TPA/SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y al emplear 3B2OL se desactivaron SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>. Esta pérdida de actividad de los sólidos puede ser atribuida a la formación de residuos carbonosos. Otros autores también han observado la desactivación del catalizador al estudiar la deshidratación catalítica de los alcoholes insaturados utilizando sólidos como SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ag-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7] y se ha atribuido a la formación de coque. Segawa et al. [6] también detectaron una desactivación repentina del catalizador sílice alúmina luego de 7 horas de reacción a 170 °C y 200 °C empleando 2B1OL como reactivo y encontraron que los catalizadores podían regenerarse secándolos a 150-200 °C. En este último caso los autores sugirieron que la causa principal de la desactivación del catalizador fue la adsorción de agua en la superficie de los catalizadores durante la reacción y no la formación de coque. Un análisis del catalizador desactivado realizado por estos autores les indicó que, dado que la formación de Al-OH por la hidrólisis del enlace Al-O-Al aumentó la hidrofilia de la superficie del catalizador, se promovió la adsorción de agua en la superficie del catalizador, mientras que la adsorción de 2B1OL fue probablemente inhibida.

Los depósitos carbonosos formados sobre los catalizadores ensayados en la reacción de deshidratación de los alcoholes insaturados a 250°C fueron posteriormente quemados en una corriente de oxígeno diluida a temperatura programada (TPO) para determinar su contenido de carbón. La Figura VII-4 muestra los perfiles de TPO obtenidos para todos los catalizadores ensayados al emplear cada alcohol insaturado como reactivo. En la Tabla VII-4 se muestra la

desactivación como variación en la conversión ( $\Delta X_{\text{alcohol}} / X^0_{\text{alcohol}} \%$ ) y los valores de %C (g de carbón por 100 g catalizador) obtenidos por integración de los perfiles de oxidación.

La mayor caída de actividad sobre los tres catalizadores se dio al emplear 3B10L como reactivo. La caída de la actividad fue significativa y similar sobre todos los catalizadores, sin embargo,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ , que poseen sitios ácidos de Brønsted formaron mayor porcentaje de coque que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que sólo posee sitios ácidos de Lewis. La formación de coque afectó la desactivación catalítica en los tres catalizadores cuando se empleó este reactivo.

Al emplear 2B10L,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  no presentó caída de la conversión en el tiempo de reacción estudiado, pero sí formación de coque (7,6%).  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tuvieron una caída de actividad muy similar. Sin embargo, debido a que no hay una diferencia significativa en la cantidad de coque generado entre los tres catalizadores, se puede pensar que los diferentes componentes del coque pueden afectar el comportamiento de desactivación.

La caída de la actividad sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue casi o totalmente nula cuando se empleó 3B20L como reactivo. La mayor disminución de la actividad se dio sobre  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ . Sin embargo, el porcentaje de coque formado fue similar entre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  (7,4 y 6,4 %).

Tabla VII-4. Desactivación y % C luego de reacción<sup>a</sup>.

Catalizador	Reactivo	$\frac{\Delta X_{\text{alcohol}}}{X^0_{\text{alcohol}}} \cdot 100$	%C
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3B10L	70 <sup>b</sup>	13,9
$\text{TPA}/\text{SiO}_2$	3B10L	78 <sup>b</sup>	10,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3B10L	80 <sup>b</sup>	6,6
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2B10L	0 <sup>c</sup>	7,6
$\text{TPA}/\text{SiO}_2$	2B10L	20 <sup>b</sup>	6,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2B10L	18 <sup>b</sup>	7,4
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3B20L	1 <sup>c</sup>	7,4
$\text{TPA}/\text{SiO}_2$	3B20L	26 <sup>c</sup>	6,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3B20L	0 <sup>c</sup>	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>alcohol</sub> =29,9 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>alcohol</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>.

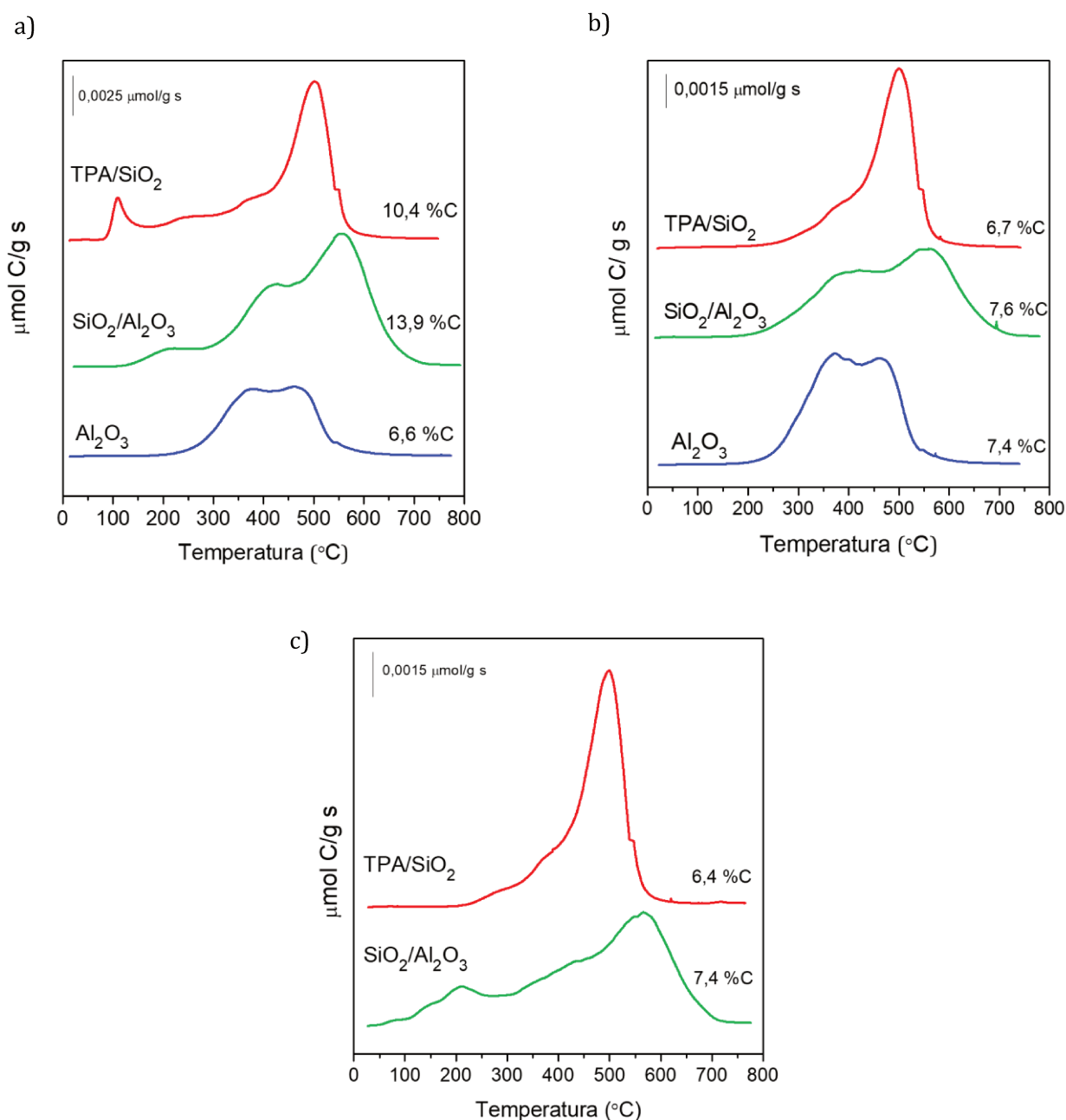
<sup>b</sup> Duración de la reacción: 180 minutos.

<sup>c</sup> Duración de la reacción: 95 minutos.

En la **Figura VII-4 a, b y c** el perfil de oxidación para la muestra  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  mostró un gran pico de oxidación a altas temperaturas (aproximadamente 500 °C) acompañado de un hombro con un máximo a 375 °C y una banda muy pequeña a 110 °C (debida a restos de reactivos/productos adsorbidos), este último pico sólo se observó en el perfil de  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  cuando se empleó 3B10L como reactivo. Los depósitos carbonosos de este material estarían constituidos principalmente por moléculas que requieren alta temperatura para su quemado. Las

curvas de TPO de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  muestran más de un pico, uno a aproximadamente 555 °C, otro a 400 °C y uno a 205 °C, este último pico se observó sólo en el perfil cuando se empleó 3B10L y 3B20L como reactivo. Finalmente,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó 2 picos uno a aproximadamente 462 °C y otro a 380 °C.

En todos los catalizadores se formaron cantidades apreciables de depósitos carbonosos, aún en aquellos en los cuales la caída de la conversión fue muy baja o nula.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó el mayor porcentaje de coque formado (13,9 %C) al emplear 3B10L como reactivo, seguido del catalizador  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  (10,4 %C).



**Figura VII-4.** Perfiles TPO para los catalizadores luego de reacción empleando a) 3B10L, b) 2B10L y c) 3B20L como reactivos. [ $W/F^{\circ}_{\text{alcohol}} = 29,9 \text{ g h/mol}$ ,  $P_T = 1 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{alcohol}} = 0,0182 \text{ atm}$ , balance  $\text{N}_2$ ].

#### VII.4. Conclusiones

Se investigó la deshidratación en fase vapor de alcoholes insaturados C4, como 3B1OL, 2B1OL y 3B2OL, a BD sobre tres catalizadores sólidos ácidos:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , TPA/ $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 2-buten-1-ol fue el único de los tres butenoles que exhibió conversión homogénea apreciable ( $\approx 20\%$ ) dando lugar a BD como único producto. Se encontró que los tres catalizadores son efectivos para la deshidratación de 2B1OL y 3B2OL a BD, y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró un rendimiento catalítico relativamente alto incluso luego de los 95 minutos de reacción (entre 93% y 95%). Sin embargo, en la deshidratación de 3B1OL, los catalizadores ácidos promovieron la escisión C-C de 3B1OL a propeno. Sobre TPA/ $\text{SiO}_2$  la formación de BD siguió siendo mayoritaria lo que sugiere que los sitios ácidos de Brønsted fuertes de este catalizador favorecieron la formación selectiva de BD tanto a partir de 2B1OL, 3B2OL como del 3B1OL. Mientras que  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que poseen sitios ácidos de Lewis, presentaron una selectividad a P similar o incluso mayor que la de BD al emplear el 3B1OL como reactivo. Estos estudios de la reactividad de los alcoholes insaturados permitieron verificar que la deshidratación parcial de 1,3BDOL conduce principalmente a 3B1OL y la generación de propeno se puede deber a la descomposición de este alcohol insaturado además de la posible formación directa a partir de 1,3BDOL.

En cuanto a la desactivación y formación de coque, las mayores caídas de actividad se dieron al emplear 3B1OL como reactivo y el mayor % de coque sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$ .

## VII.5. Referencias

- [1] N. Ichikawa, S. Sato, R. Takahashi, and T. Sodesawa, "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 256, no. 1-2, pp. 106-112, 2006.
- [2] J. H. Lee and S. B. Hong, "Dehydration of 1,3-butanediol to butadiene over medium-pore zeolites: Another example of reaction intermediate shape selectivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 280, p. 119446, 2021.
- [3] F. Jing, B. Katryniok, M. Araque, R. Wojcieszak, M. Capron, S. Paul, M. Daturi, J. M. Clacens, F. De Campo, A. Liebens, F. Dumeignil, M. Pera-Titus, "Direct dehydration of 1,3-butanediol into butadiene over aluminosilicate catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 15, pp. 5830-5840, 2016.
- [4] E. V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degrève, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 22, pp. 7917-7953, 2014.
- [5] L. G. Wade, *Química Orgánica*, 7<sup>th</sup> edition. Pearson Education, 2011.
- [6] A. Segawa, T. Ichijo, N. Kimura, K. Tsuruta, N. Yoshida, and M. Okamoto, "1,3-Butadiene Production By Crotyl Alcohol Dehydration Over Solid Acids and Catalyst Deactivation By Water Adsorption," *J. Japan Pet. Inst.*, vol. 63, no. 2, pp. 70-78, 2020.
- [7] D. Sun, S. Arai, H. Duan, Y. Yamada, and S. Sato, "Vapor-phase dehydration of C4 unsaturated alcohols to 1,3-butadiene," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 531, pp. 21-28, 2017.

---

# **CAPÍTULO VIII**

## **ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES**





**CONTENIDO**

VIII.1. Introducción .....VIII-2

VIII.2. Estudio de la desactivación de los catalizadores.....VIII-3

    VIII.2.1. Disminución de la actividad de los catalizadores seleccionados ..... VIII-5

VIII.3. Caracterización de catalizadores y del coque generado.....VIII-6

    VIII.3.1. Caracterización de catalizadores usados y luego de la extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
    (lavados)..... VIII-6

    VIII.3.2. Estudio de la naturaleza del coque .....VIII-13

        VIII.3.2.1. Estudio del coque mediante TGA.....VIII-13

        VIII.3.2.2. Estudio de la naturaleza del coque por espectroscopía IR.....VIII-15

        VIII.3.2.3. Caracterización del coque soluble superficial por espectroscopia MALDI-TOF.....  
        .....VIII-17

        VIII.3.2.4. Análisis del coque soluble total .....VIII-18

VIII.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la  
desactivación.....VIII-21

VIII.5. Conclusiones.....VIII-29

VIII.6. Bibliografía.....VIII-32

## VIII.1. Introducción

Se entiende por desactivación del catalizador, la pérdida de actividad y el deterioro de sus funciones con el transcurso del tiempo de reacción. Este problema alcanza diferente magnitud en los procesos catalíticos, pero es en general determinante de la selección del catalizador, de las condiciones de operación, del diseño del reactor y de la estrategia de operación, condicionando la viabilidad industrial de dichos procesos.

Las causas de la desactivación de los catalizadores sólidos pueden ser de naturaleza física o química y pueden agruparse en: (i) envenenamiento, por la quimisorción fuerte de reactantes, productos o de alguna impureza presente en la alimentación; (ii) ensuciamiento, por deposición de coque (material carbonoso formado por la degradación de reactantes y/o productos orgánicos); (iii) envejecimiento, o disminución de la superficie activa por sinterización, en condiciones de elevada temperatura y favorecida por atmósferas reactivas, y; (iv) pérdida de material activo, por cambio en la naturaleza de los componentes del catalizador, vaporización o arrastre de componentes activos [1]–[4].

Dado que la deposición de coque es la causa fundamental de la desactivación en los procesos sobre catalizadores ácidos y en particular en los de producción de olefinas, a continuación, se prestará atención a esta forma de desactivación. Los factores que condicionan la formación de coque son las propiedades del catalizador, naturaleza química de reactivos y productos y las condiciones de reacción. Las propiedades claves de la desactivación de los catalizadores ácidos son [5]: (i) la estructura porosa, determinante de la retención de moléculas voluminosas de hidrocarburos y del confinamiento de intermediarios precursores del coque, y; (ii) la acidez, por el papel de los centros ácidos en los mecanismos tanto de la reacción principal como de formación y evolución del coque, mediante la activación de reacciones secundarias de transformación de reactantes y/o productos (ciclación, condensación, transferencia de hidrógeno) [6].

Es conocido que los catalizadores sólidos ácidos ampliamente utilizados para promover la deshidratación de alcoholes se desactivan principalmente debido a la formación de coque. Se han estudiado los mecanismos de desactivación durante las reacciones de deshidratación de diferentes alcoholes sobre sólidos ácidos, pero no se ha estudiado en profundidad la desactivación específica de los catalizadores ácidos durante la formación de BD a partir de 1,3BDOL. Por ejemplo, Yan et al. [7] emplearon zeolita BEA modificada con Zn e Y como catalizadores modelo para investigar el mecanismo de desactivación durante la conversión de etanol en butadieno. También se estudió la desactivación de otros catalizadores ácidos como fosfatos soportados y muestras de SAPO durante la deshidratación de glicerol [8]. Bilbao et al. [9] han analizado los aspectos estructurales y cinéticos de la desactivación por deposición de coque sobre catalizadores de sílice-alúmina en reacciones de deshidratación de 1-butanol y 2-

etilhexanol, estudiando la posible estructura del coque y su evolución a través de los resultados obtenidos del análisis de las fracciones de coque extraídas con disolventes. Verdes et al. [10] han estudiado la desactivación y la formación de coque en la deshidratación de etanol utilizando  $H_3PW_{12}O_{40}$  puro y dopado con Pd ( $Pd_yH_3PW_{12}O_{40}$  con  $y = 0,15, 0,2$  y  $0,25$ ) soportado sobre el sólido mesoporoso SBA-15. Encontraron que el dopaje con paladio de  $H_3PW_{12}O_{40}/SBA-15$  reduce significativamente la formación de depósitos de coque y que la formación de residuos carbonosos durante la deshidratación del etanol no afecta la estructura de Keggin. Además, demostraron que tales catalizadores pueden regenerarse en aire a 275 y 300 °C, logrando recuperar su actividad catalítica, sin pérdida significativa de actividad después de la regeneración, aunque durante un tiempo menor ya que la eliminación del coque fue solo parcial. En este sentido, Phung et al. [11] han caracterizado el coque formado durante la deshidratación de etanol sobre zeolitas, alúmina y sílice alúmina utilizando técnicas UV-Vis, Raman y TGA-DTA. Pinard et al. [12] también han investigado la naturaleza de los depósitos carbonosos en la zeolita HBEA durante la transformación de etanol en hidrocarburos mediante análisis GC-MS y MALDI-TOF MS de fracciones extraídas con disolvente.

### VIII.2. Estudio de la desactivación de los catalizadores

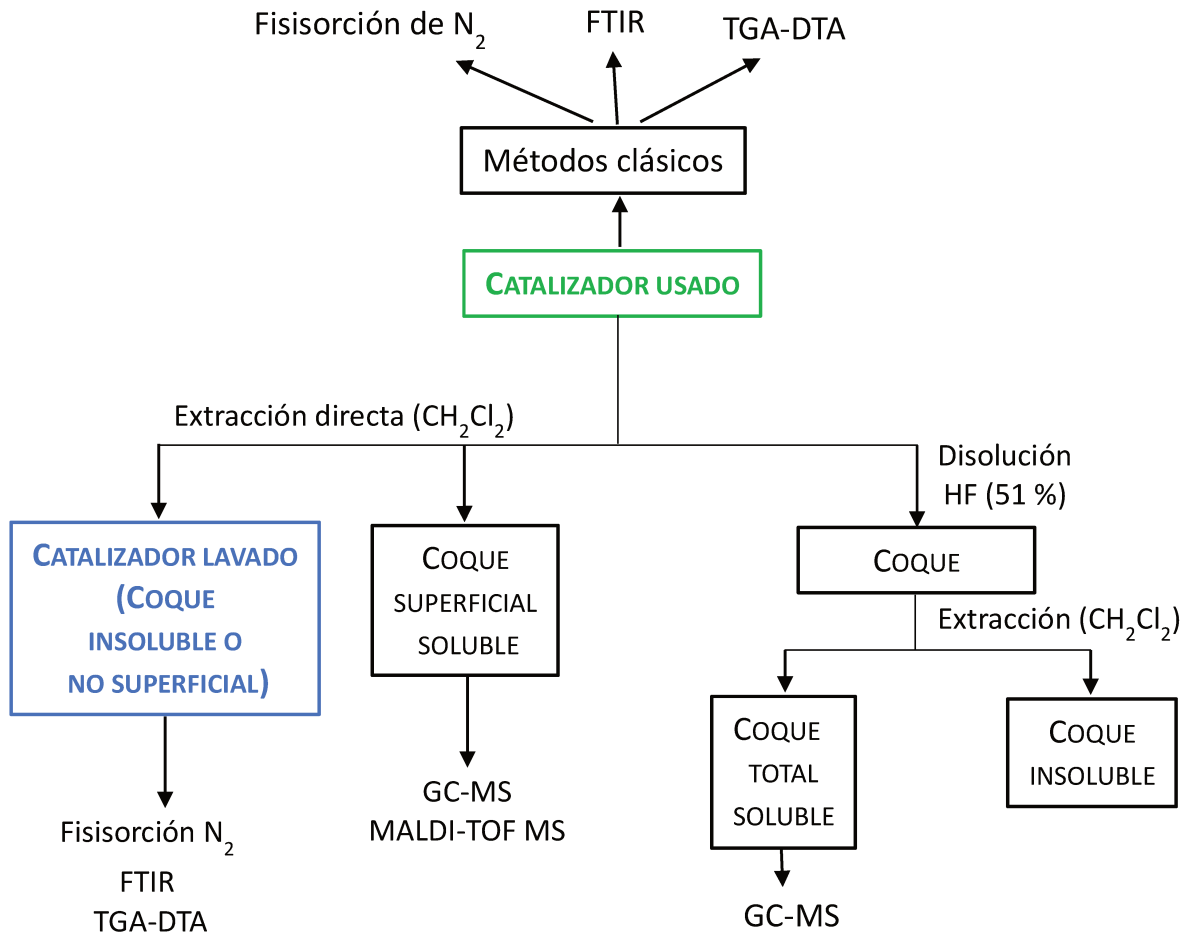
Con el objetivo de conocer el mecanismo de desactivación y estudiar la naturaleza del coque formado durante la síntesis de BD por deshidratación en fase gaseosa de 1,3BDOL, se seleccionaron cuidadosamente catalizadores sólidos ácidos con diferente estructura y propiedades ácidas:  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , HZSM5 y TPA/ $SiO_2$  para encontrar una relación entre el tipo de coque formado y la naturaleza de los sitios ácidos y la estructura porosa de los mismos. La comprensión del mecanismo de formación del coque es una herramienta útil para optimizar las propiedades de los catalizadores o las condiciones de reacción para minimizar tanto la deposición de coque como su efecto sobre la actividad.

En el presente capítulo estudiaremos la desactivación de los catalizadores seleccionados analizando la variación de la actividad en el tiempo, determinaremos la cantidad de residuos carbonosos formados durante la reacción, caracterizaremos los catalizadores después de reacción y también los residuos carbonosos. En el **Esquema VIII-1** se resumen las técnicas que se llevaron a cabo para la caracterización de:

- *Catalizadores usados*: se denominará de esta manera a los catalizadores recuperados luego de haber sido empleados en reacción. Se caracterizaron mediante TGA, las propiedades texturales utilizando fisisorción de  $N_2$  y la acidez mediante FTIR con el uso de piridina como molécula sonda. La naturaleza del coque depositado sobre los sólidos es también

caracterizada mediante FTIR de estos catalizadores usados en las regiones de 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$  y 2100-3100  $\text{cm}^{-1}$ .

- *Catalizadores lavados*: se denominará así a los catalizadores usados luego de que sean sometidos a una extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Esta extracción permite obtener 2 fracciones: 1) el catalizador lavado que contiene el coque insoluble o no superficial y 2) una fase de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  que contiene el coque soluble superficial. Estos sólidos se caracterizaron utilizando las mismas técnicas que las utilizadas con los catalizadores usados en reacción.
- *Coque superficial soluble*: Es el coque que queda en solución luego de la extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y fue analizado mediante GC-MS y MALDI-TOF.



**Esquema VIII-1.** Técnicas empleadas para caracterización de catalizadores usados, lavados y de coque generado.

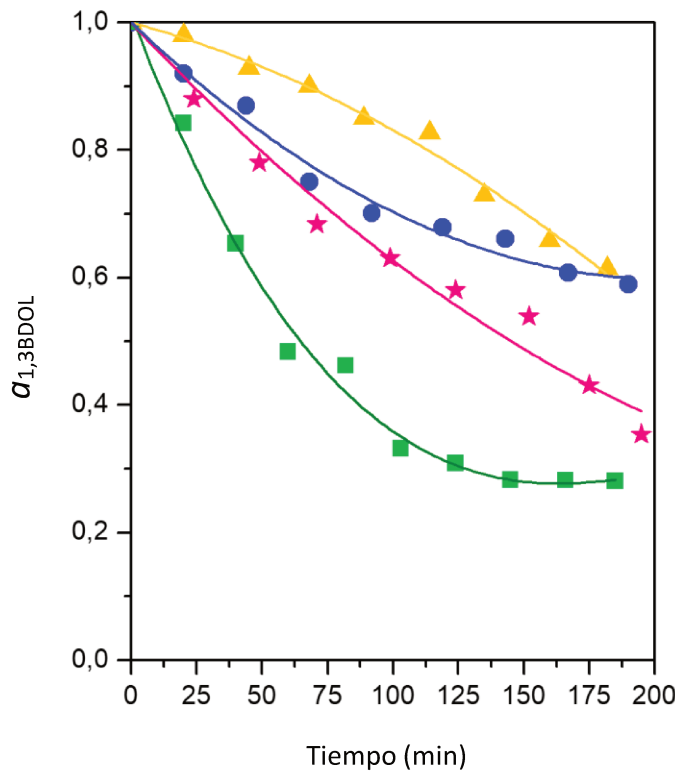
- *Coque total soluble*: Es aquel que queda en solución luego de que el catalizador usado se somete a una disolución completa en una solución de HF al 51% v/v para disolver la estructura y liberar cualquier producto atrapado seguido de extracción de coque con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El coque disuelto (coque total soluble) fue analizado mediante GC-MS. El coque que no queda en solución es llamado coque insoluble.

VIII.2.1. Disminución de la actividad de los catalizadores seleccionados

A fin de comparar la variación de la actividad en función del tiempo de reacción para los catalizadores seleccionados ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$ ) se realizaron experimentos adicionales a conversiones iniciales similares de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}^0 \approx 50\% - 60\%$ ). Los resultados se muestran en la **Figura VIII-1**. La actividad ( $a_{1,3BDOL}$ ) se definió como:

$$a_{1,3BDOL} = \frac{r_{1,3BDOL}|_t}{r_{1,3BDOL}^0|_{t=0}} \quad \text{Ecuación VIII – 1}$$

donde,  $r_{1,3BDOL}^0|_{t=0}$  y  $r_{1,3BDOL}|_t$  corresponden a la velocidad de conversión de 1,3BDOL a  $t=0$  y  $t=t$ , respectivamente.



**Figura VIII-1.** Actividad vs. tiempo. ▲  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ●  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ★ HZSM5, ■ TPA/ $\text{SiO}_2$ .  $X_{1,3BDOL}^0$  entre 50 % y 60 % [250 °C,  $P_T = 1$  atm,  $P_{1,3BDOL} = 0,0182$  atm].

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró una desactivación lenta durante la reacción, mientras que la disminución más pronunciada de la actividad se observó en TPA/ $\text{SiO}_2$ . De hecho, la actividad de este sólido con sitios ácidos de Brønsted principalmente fuertes, disminuyó aproximadamente un 50% durante la primera hora de reacción.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5 mostraron un comportamiento intermedio mostrando una desactivación progresiva, aunque se puede notar diferencias en las tendencias de cada una. La pérdida inicial de actividad durante las primeras 2 horas de reacción

fue similar, pero la actividad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  casi alcanzó una meseta en tiempos más prolongados mientras continuaba disminuyendo en HZSM5.

### VIII.3. Caracterización de catalizadores y del coque generado

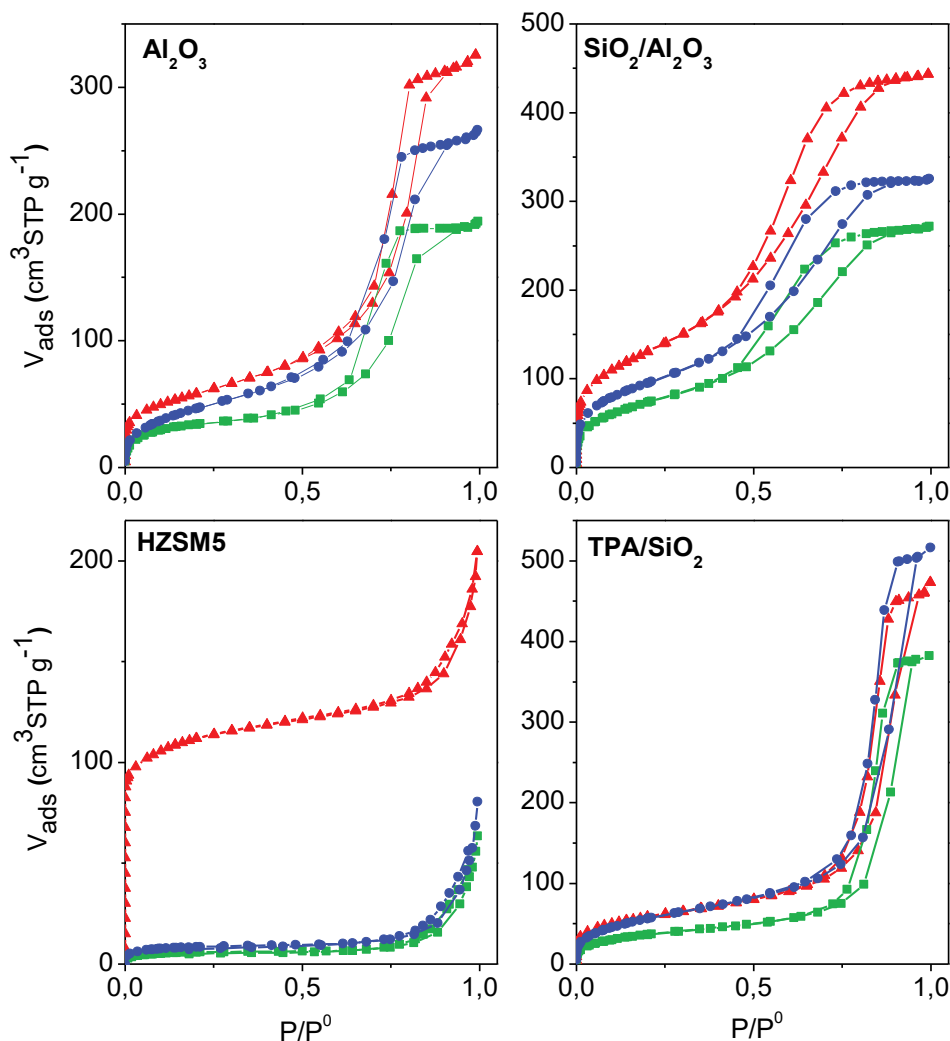
#### VIII.3.1. Caracterización de catalizadores usados y luego de la extracción con $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (lavados).

Los catalizadores recuperados luego de reacción (catalizadores usados) y también después de la extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (lavados) se caracterizaron por adsorción de  $\text{N}_2$  para determinar las propiedades texturales (**Tabla VIII-1** y **Figura VIII-2**), por espectroscopía FTIR en la región de estiramiento OH (**Figura VIII-3**) y FTIR de piridina (**Tabla VIII-2** y **Figura VIII-4**) para estudiar la naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos, y estos resultados fueron comparados con los obtenidos para los catalizadores frescos.

**Tabla VIII-1.** Propiedades texturales de catalizadores frescos, usados y lavados.

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )			Volumen de poro $\text{BJH}_{\text{ads}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )			Volumen de microporo ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )		
	Fresco	Usado	Lavado	Fresco	Usado	Lavado	Fresco	Usado	Lavado
$\text{Al}_2\text{O}_3$	204	124	158	0,49	0,29	0,40	-	-	-
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	457	250	324	0,68	0,42	0,50	-	-	-
HZSM5	402	22	31	0,29	0,08	0,08	0,153	0,008	0,01
TPA/ $\text{SiO}_2$	205	127	191	0,71	0,59	0,79	-	-	-

Las isotermas de  $\text{N}_2$  de los catalizadores frescos (**Figura VIII-2**) mostraron que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$  exhiben una isoterma de tipo IV con un bucle de histéresis de tipo H2 correspondiente a sólidos mesoporosos, mientras que HZSM5 presenta una isoterma de tipo I característica de materiales microporosos, según la clasificación IUPAC [13]. La superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y los volúmenes de poros se calcularon a partir de experimentos de fisisorción de  $\text{N}_2$  y los resultados se resumen en la **Tabla VIII-1**.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$  presentaron valores de superficie específica similares (204 y 205  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente) mientras que la  $S_{\text{BET}}$  para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5 fueron 457 y 402  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente.



**Figura VIII-2.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$ , HZSM5 y TPA/ $SiO_2$  frescos ( $\blacktriangle$ ), usados ( $\blacksquare$ ) y después de la extracción con  $CH_2Cl_2$  ( $\bullet$ ).

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los catalizadores recuperados de la reacción (usados) se muestran en la **Figura VIII-2** donde se observa que, aunque se conservó la forma de las isothermas, los volúmenes adsorbidos disminuyeron, lo que indica que la estructura porosa se ha bloqueado parcialmente. De hecho, el volumen de poro disminuyó aproximadamente un 17% en TPA/ $SiO_2$  y un 40% en  $Al_2O_3$  y  $SiO_2/Al_2O_3$  (**Tabla VIII-1**). El área superficial específica disminuyó aproximadamente un 40% después de la deposición de coque en todos los catalizadores excepto HZSM5. El efecto de la deposición de coque sobre la porosidad de esta zeolita fue más dramático, su área superficial se vio fuertemente afectada probablemente debido al bloqueo de su estructura microporosa, como se puede también observar en la **Figura VIII-2**. De hecho, la estructura microporosa para la muestra de HZSM5 usada fue casi totalmente bloqueada, el volumen de microporos disminuyó de  $0,153 \text{ cm}^3/\text{g}$  para la muestra fresca a  $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$  después de la reacción (**Tabla VIII-1**). Un resultado similar se informó en un trabajo

anterior [14]; en el que después de 8 horas de reacción de 1,3BDOL (10% en peso en agua) se observó una disminución significativa en el área superficial y el volumen de poros para HZSM5 en comparación con otros sólidos ácidos tales como SBA15. Las isotermas de las muestras después de la extracción directa de coque con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (catalizador lavado, en la **Figura VIII-2 y Tabla VIII-1**) mostraron una recuperación parcial del volumen de poro para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que para la zeolita HZSM5 prácticamente no se apreció ninguna modificación del volumen de poro y microporo con respecto a la muestra después de reacción. Se puede hacer una observación particular en el caso de TPA/ $\text{SiO}_2$  ya que la muestra lavada presentó mayor volumen de poro que el catalizador fresco, lo que se puede explicar por la disolución parcial del ácido tungstofosfórico (TPA) en el solvente utilizado para la extracción ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Para corroborar esta hipótesis se llevó a cabo el análisis químico por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (EDX) de TPA soportado en  $\text{SiO}_2$  y se observó que después de la extracción el catalizador mostró una disminución en el contenido de TPA del 40% (catalizador fresco) al 22% (catalizador lavado).

Los catalizadores frescos, usados y lavados también se caracterizaron empleando espectroscopía IR en la región de estiramiento OH ( $3800\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ) y los espectros se muestran en la **Figura VIII-3**. El espectro IR de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fresco muestra cinco bandas a  $3791\text{ cm}^{-1}$ ,  $3773\text{ cm}^{-1}$ ,  $3754\text{ cm}^{-1}$ ,  $3728\text{ cm}^{-1}$  y  $3671\text{ cm}^{-1}$  que han sido previamente informadas en otros trabajos para este sólido [15]–[18]. Según Tsyganenko y Filimonov [18], los grupos hidroxilo de superficie se pueden clasificar en terminales (tipo I), puente (tipo II) y triple puente (tipo III), cuya frecuencia de estiramiento disminuye de la siguiente manera: tipo I > tipo II > tipo III. Knözinger y Ratnasamy [15] han propuesto una distinción entre hidroxilos unidos a cationes de aluminio coordinados octaédricamente o tetraédricamente:  $\text{Al}_{\text{VI}}$  (tipo Ia) y  $\text{Al}_{\text{IV}}$  (tipo Ib). Busca [19] ha cambiado la asignación de las bandas terminales (Ia y Ib) asignando el pico  $3791\text{ cm}^{-1}$  a grupos hidroxilo terminales en iones Al tetraédricos, indicando también que estos hidroxilos no tienen propiedades de basicidad sino una acidez más débil. Por otro lado, el espectro infrarrojo de HZSM5 fresco exhibió cinco bandas en  $3611$ ,  $3666$ ,  $3724$ ,  $3743$  y  $3775\text{ cm}^{-1}$ . El pico a  $3611\text{ cm}^{-1}$  se asignó al grupo hidroxilo puente  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ , las bandas a  $3743$  y  $3724\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a silanoles externos e internos, mientras que los picos a  $3666$  y  $3775\text{ cm}^{-1}$  a especies de aluminio extra-red [20]. También se observa una banda ancha a aproximadamente  $3500\text{ cm}^{-1}$  asignada a los grupos silanoles adyacentes con enlaces de hidrógeno [21]. El espectro de IR de TPA/ $\text{SiO}_2$  fresco mostró una banda aguda a  $3743\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los grupos silanoles y una banda ancha entre  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  atribuida a grupos hidroxilos enlazados mediante puente hidrógeno, respectivamente [22]. Con respecto a TPA, la identificación de bandas de OH a  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a protones ácidos unidos al oxígeno periférico del polianión o la banda ancha debida a  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  informada por otros autores [23][24], no ha sido posible en el espectro de TPA/ $\text{SiO}_2$  ya que pueden superponerse con la banda ancha de silanoles de la  $\text{SiO}_2$ . El espectro de



SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco solo exhibió una banda pronunciada a 3741 cm<sup>-1</sup>, con una cola que se extendió hacia frecuencias más bajas, asignada a grupos silanoles terminales [25][26]. Mediante cálculos de DFT, Tsyganenko y Filimonov [18], han propuesto una asignación de varias bandas en este tipo de material: banda grande entre 2800 y 3700 cm<sup>-1</sup> contendría las contribuciones de todos los grupos OH donantes de enlaces de hidrógeno independientemente de su naturaleza química, los silanoles aislados en un entorno silícico serían los responsables de la banda a frecuencias superiores a 3700 cm<sup>-1</sup>, mientras que los grupos Si-OH aislados aceptores de enlace de hidrógeno y cercano a los átomos de Al vibrarían entre 3600 y 3700 cm<sup>-1</sup> y los silanoles pseudo-puente silícicos dan bandas alrededor de 3515 cm<sup>-1</sup>.

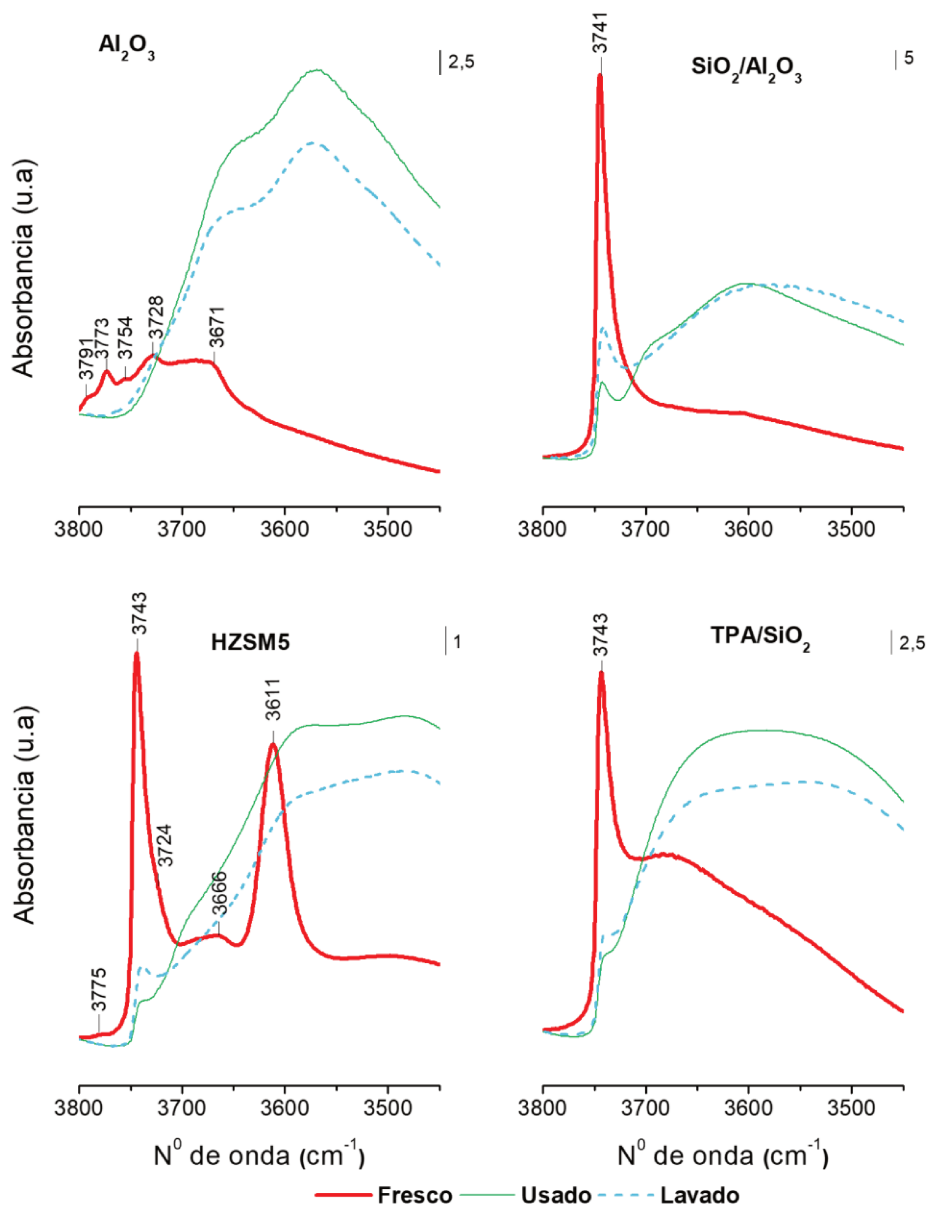


Figura VIII- 3. Espectros de IR en la región de estiramiento de hidroxilos de catalizadores frescos (línea roja), usados (línea verde) y lavados (línea de trazo corto azul).

Los espectros FTIR para todas las muestras usadas (**Figura VIII-3**) evidenciaron una disminución considerable de la intensidad de las bandas atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH debido a la formación de coque. Además, una banda ancha evolucionó a aproximadamente  $3700-3400\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere una superposición de muchas señales relacionadas con las vibraciones de los grupos OH del coque formado [27]. Esta banda ancha disminuyó parcialmente después de la extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (catalizadores lavados) mientras que la banda de silanoles se recuperó ligeramente, la recuperación fue mayor en el caso de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para caracterizar la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos en muestras frescas, luego de reacción (usadas) y luego de extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (lavadas), se realizó FTIR usando piridina como molécula sonda y los espectros en la región de  $1800-1300\text{ cm}^{-1}$  se muestran en la **Figura VIII-4** luego de la adsorción de piridina a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y evacuación a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos espectros se obtuvieron por diferencia entre la matriz (espectro obtenido antes de adsorber piridina) y el espectro obtenido luego de adsorber piridina y evacuar a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Las concentraciones de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis ( $C_B$  y  $C_L$ ,  $\mu\text{mol/g}$ ) se calcularon a partir de las bandas características en  $1540-1550\text{ cm}^{-1}$  y  $1440-1460\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, y los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla VIII-2**. Como ya se mencionó en el **Capítulo IV**, la cantidad total de sitios ácidos siguió el orden:  $\text{HZSM5} > \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TPA}/\text{SiO}_2$ . Los catalizadores frescos  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  y  $\text{HZSM5}$  presentaron la concentración más alta de sitios ácidos de Brønsted después de la evacuación a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  ( $170$  y  $196\ \mu\text{mol/g}$ , respectivamente) con una relación  $C_L/C_B$  de  $0,09$  y  $0,78$  respectivamente.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó una alta proporción de sitios ácidos de Lewis ( $C_L/C_B = 3,08$ ) mientras que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró exclusivamente sitios de Lewis como se esperaba. La concentración de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted disminuyó en todos los catalizadores después de 3 horas de reacción excepto en  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  (**Figura VIII-4** y **Tabla VIII-2**); de hecho, la concentración de sitios ácidos para los catalizadores usados  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{HZSM5}$  disminuyó más del 90% respecto a los catalizadores frescos.

$\text{TPA}/\text{SiO}_2$  mostró un comportamiento diferenciado; sorprendentemente, la deposición de coque no provocó una disminución en el número de sitios protónicos que pueden adsorber piridina en este catalizador. En la **Figura VIII-5** se muestra en forma aumentada la región entre  $1300$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$  de los espectros FTIR de  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  fresco, usado y lavado donde se pueden observar claramente bandas negativas a aproximadamente  $1590$  y  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Recordando que los espectros de FTIR mostrados en las figuras se obtienen como diferencia entre los espectros luego de la adsorción de piridina y el espectro de la muestra sola a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en este caso, la presencia de picos negativos sugiere que las moléculas de piridina desplazaron moléculas de coque débilmente básicas adsorbidas de forma reversible en los sitios ácidos, que se hallaban en el espectro tomado de referencia, como se ha informado previamente en otros trabajos [28]–[30].

Parecería que todo el coque depositado en los sitios de Brønsted ha sido desplazado por piridina, a diferencia de lo observado por Cerqueira et al. [30], quien informó que solo una parte del coque, entre el 25 y el 45%, puede eliminarse mediante esta molécula básica del catalizador USHY utilizado en la transformación de m-xileno. Por lo tanto, la aparente acidez residual de los catalizadores se debería al desplazamiento de las moléculas de coque quimisorbidas por la piridina, como se discutió previamente en la literatura [28].

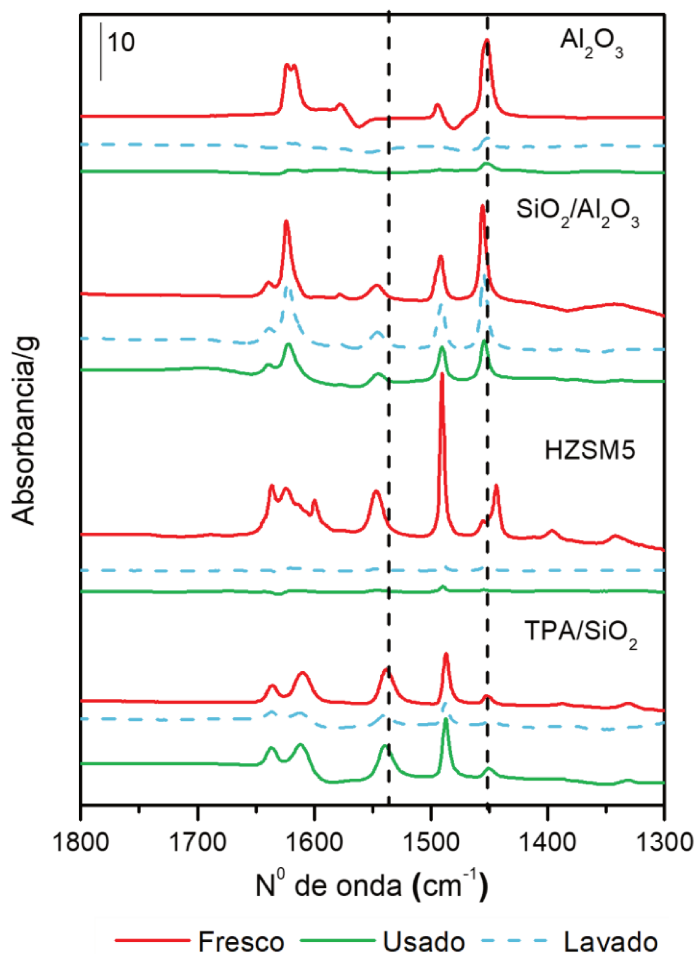
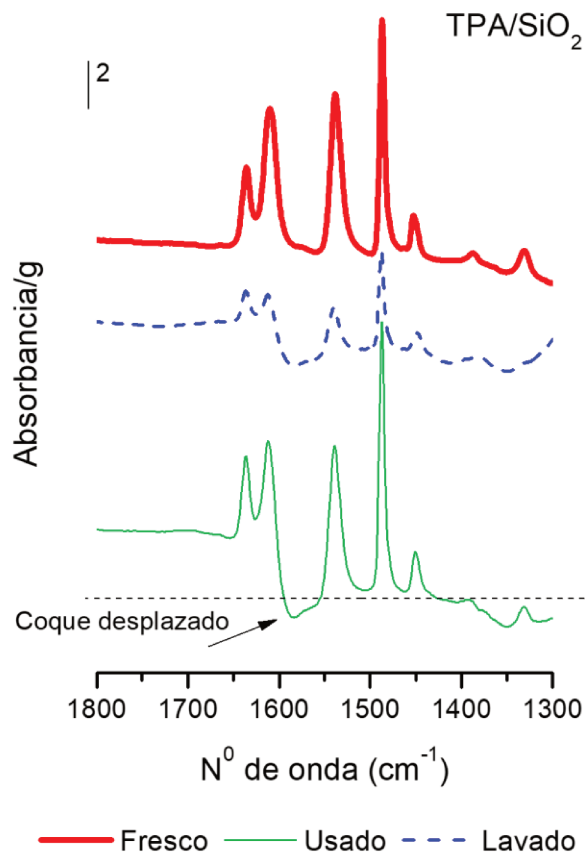


Figura VIII-4. Espectros FTIR de piridina adsorbida en catalizadores frescos, usados y lavados.

**Tabla VIII-2.** Propiedades ácidas de los catalizadores.

Catalizador	Concentración de sitios ácidos Lewis ( $C_L$ ) y Brønsted ( $C_B$ ) [ $\mu\text{mol/g}$ ] $T_{\text{evac}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$								
	Fresco			Usado			Lavado		
	$C_L$	$C_B$	$C_L/C_B$	$C_L$	$C_B$	$C_L/C_B$	$C_L$	$C_B$	$C_L/C_B$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	258	0	-	22	0	-	27	0	-
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	228	74	3,08	112	35	3,20	195	71	2,75
HZSM5	154	196	0,78	5	12	0,42	11	9	1,22
TPA/ $\text{SiO}_2$	15	170	0,09	29	185	0,16	11	56	0,20

Los espectros FTIR y la concentración de sitios ácidos para las muestras después de la extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (lavado) también se muestran en la **Figura VIII-4** y la **Tabla VIII-2**, respectivamente. La recuperación de los sitios ácidos fue casi completa para  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y casi nula en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5.



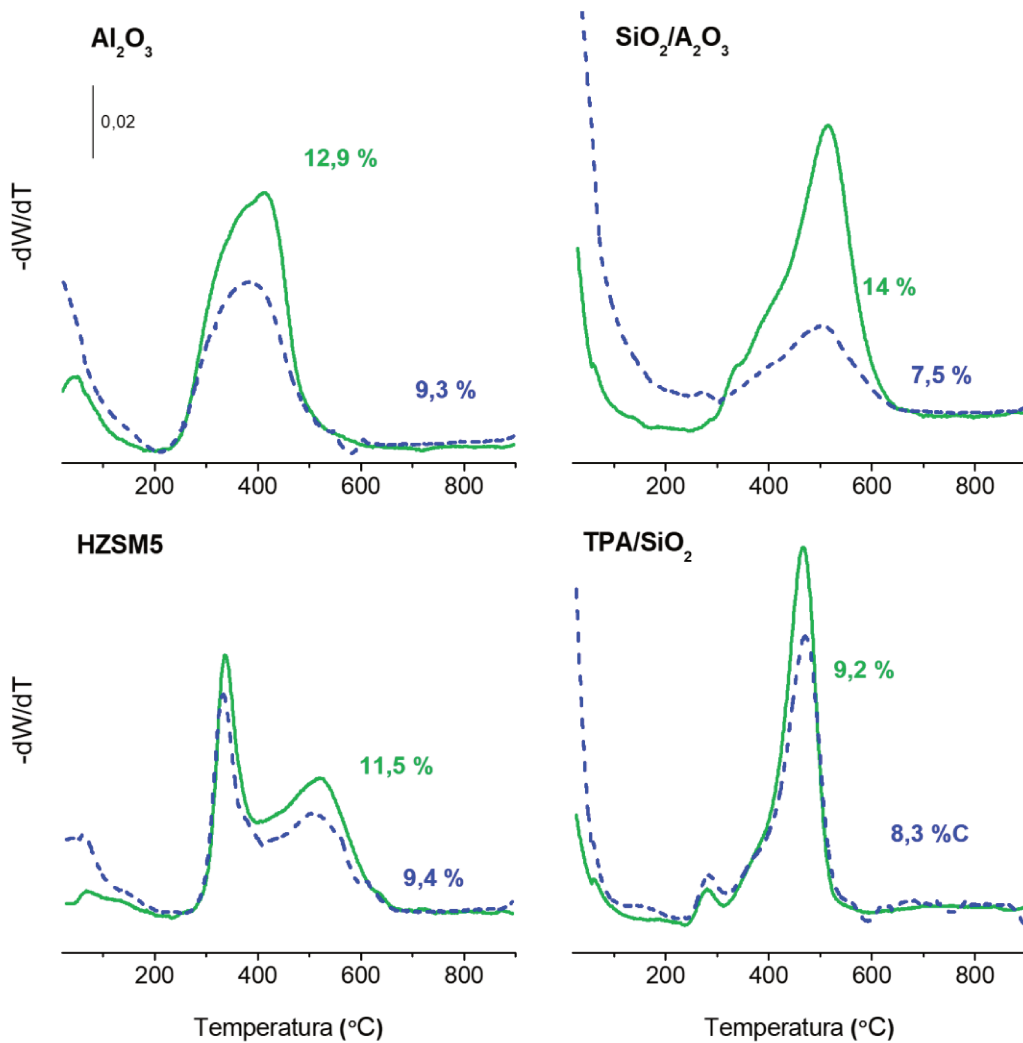
**Figura VIII-5.** Espectro FTIR de piridina de TPA/ $\text{SiO}_2$  fresco, usado y lavado.

Hubo una disminución significativa en el número de sitios ácidos en el caso del catalizador TPA/SiO<sub>2</sub> lavado y esto se puede explicar por la lixiviación de parte del TPA soportado sobre la sílice durante el proceso de extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, como se verificó anteriormente.

### VIII.3.2. Estudio de la naturaleza del coque

#### VIII.3.2.1. Estudio del coque mediante TGA

La desactivación de los catalizadores, como se concluyó en el **Capítulo VI**, se debe a la formación de depósitos carbonosos que provocan la disminución de los sitios ácidos superficiales y el bloqueo progresivo de los poros. Por lo tanto, se llevaron a cabo experimentos de TGA con el fin de estimar el contenido y las características del coque depositado en la superficie de los catalizadores después de la reacción.



**Figura VIII-6.** Perfiles TGA de catalizadores usados (línea verde continua) y catalizadores lavados (línea azul de trazo corto). Condiciones de reacción: 250 °C, P<sub>T</sub> = 1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub> = 0,0182 atm, W / F<sub>1,3BDOL</sub><sup>0</sup> = 59,8 g h / mol, t = 3 h.

La **Figura VIII-6** muestra los perfiles de TGA para los cuatro catalizadores usados en la reacción (curvas color verde). El perfil de HZSM5 presentó un pico de temperatura baja (327 °C) y un segundo pico a 527 °C, ambos con área similar, lo que sugiere la presencia de al menos dos tipos de coque asociados con diferente composición y ubicación en la zeolita [31]. Por lo tanto, el primer pico podría atribuirse al quemado del coque con una alta relación H/C depositado de forma menos selectiva en la estructura macroporosa y mesoporosa del catalizador que se quema antes, ya que tendría menos restricción de difusión, mientras que el segundo pico podría estar relacionado con un coque más grafitico y aromático con baja relación H/C en los microporos [14, 15]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron un pico de combustión amplio a 227-527 °C para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 327-627 °C para SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El perfil de TGA para TPA/SiO<sub>2</sub>, mostró un gran pico a altas temperaturas (~517 °C) y una pequeña banda a aproximadamente 277 °C, lo que indica que el material carbonoso en este sólido estaría formado principalmente por compuestos de alto peso molecular que requieren altas temperaturas para su combustión.

La cantidad de coque formado durante tres horas de reacción (250 °C y  $W/F_{1,3BDOL}^0 = 59,8$  g h/mol) se calculó a partir de la pérdida de peso a temperatura superior a 200 °C en los experimentos de TGA y osciló entre el 9% y el 14% (**Figura VIII-6**). A pesar de las diferentes condiciones de reacción, Jing et al. [14], quienes también han informado de la desactivación de catalizadores ácidos durante la deshidratación del 1,3BDOL, han encontrado un resultado similar: 10% de coque formado en HZSM5 (Si/Al = 32).

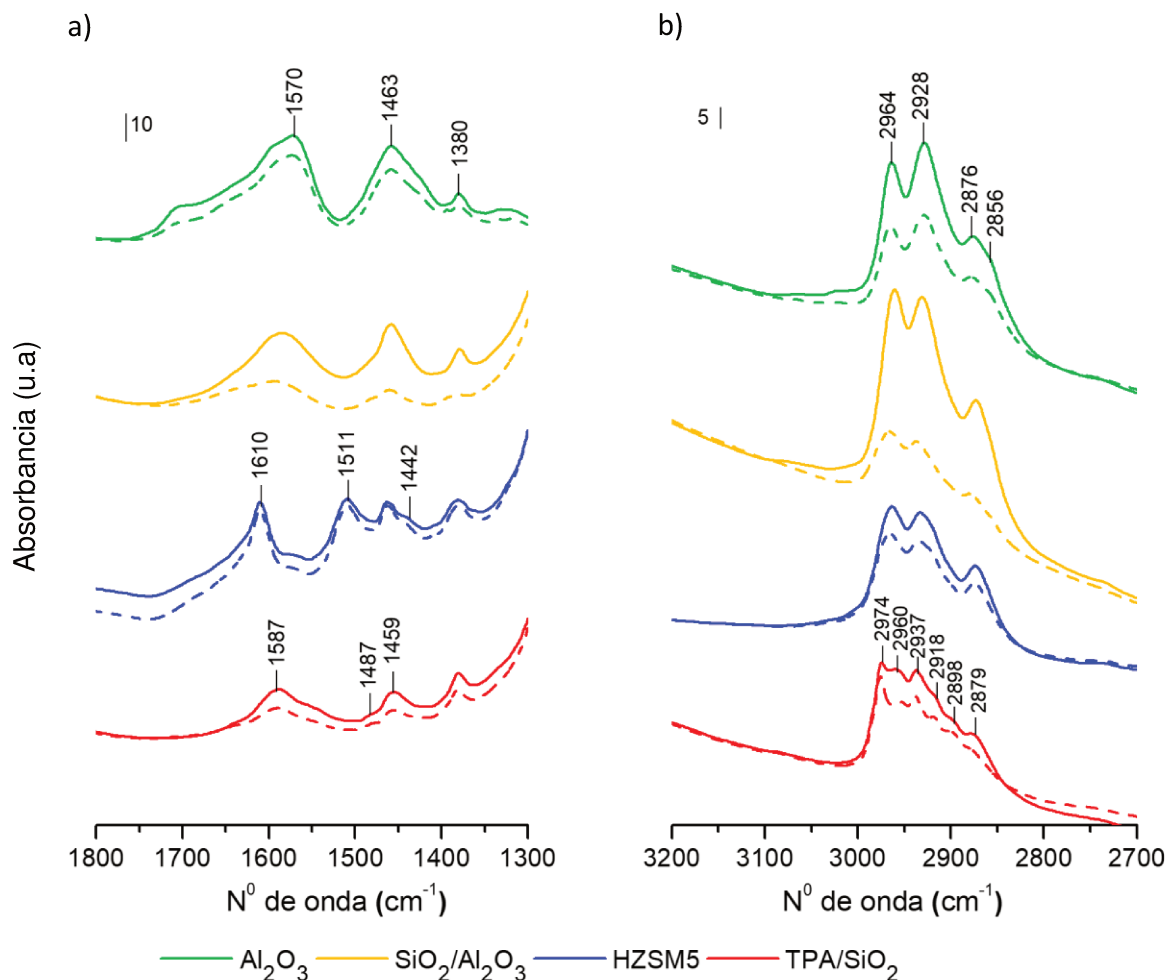
A los catalizadores usados se les realizó una extracción con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ver **Esquema VIII-1**) para analizar el coque soluble superficial. Después de la extracción, los catalizadores (muestras lavadas) también se caracterizaron mediante la técnica TGA y los perfiles se muestran en la **Figura VIII-6**. Aunque los perfiles de TGA mantuvieron la misma forma de que la de los catalizadores usados, el contenido de coque fue menor en las muestras después de la extracción; en particular, se observó una disminución notable en el contenido de coque para la muestra de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir sobre este catalizador la cantidad de coque superficial extraída fue mayor que en el resto de los catalizadores. Esto estaría en concordancia con lo observado en los espectros de IR en la región de estiramiento OH (3800-3400 cm<sup>-1</sup>) y los espectros de IR de piridina, en los que se observó que la recuperación de la banda de silanoles y de los sitios ácidos fue mayor en el caso de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La diferencia entre el contenido de coque determinado en las muestras usadas (catalizadores recuperados luego de la reacción) y después de la extracción con Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (muestras lavadas, **Figura VIII-6**) corresponde al coque soluble superficial. La cantidad de residuos carbonosos solubilizados con la extracción representa el 46 % para SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el 28 % para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el 14 % para HZSM5 y el 8 % en el caso de TPA/SiO<sub>2</sub>, del coque total.

### VIII.3.2.2. Estudio de la naturaleza del coque por espectroscopía IR

El coque depositado sobre los catalizadores se caracterizó por espectroscopía IR considerando dos regiones bien diferenciadas: i) región 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$  para estudiar las señales atribuidas a las vibraciones de estiramiento C-C de grupos insaturados (olefínico, aromático y poliaromático) y deformación C-H de grupos parafínicos y olefínicos (**Figura VIII-7a**) y ii) región de 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con los modos de estiramiento C-H de aromáticos y grupos parafínicos (**Figura VIII-7b**) [34].

Los espectros de IR para los cuatro catalizadores en la región 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura VIII-7a**) mostraron bandas en común como la que se observa a 1380  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la presencia de grupos metilo ligados a compuestos aromáticos [29][35] y la banda a 1459-1463  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la combinación de alifáticos y alquil aromáticos [35]. La banda a 1442  $\text{cm}^{-1}$  presente en el espectro de HZSM5, puede atribuirse a moléculas precursoras de coque limitadas a 2 o 3 anillos aromáticos [34]. Una banda de absorción muy amplia en la región de 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyó al estiramiento del doble enlace C-C de las olefinas [36] y la formación de polietenos y/o aromáticos, entre los que se encuentran los anillos de benceno sustituidos con grupos metilo [31]. La banda ancha a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , frecuentemente denominada “banda de coque”, evidenció la compleja estructura de los depósitos de carbono y su área está relacionada con el % de C depositado sobre el sólido; se ha informado anteriormente que esta banda puede desplazarse a un número de onda más bajo debido a la presencia de mayor cantidad de coque insaturado (aromático) [37]. La banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado a coque parafínico o en menor medida, olefínico formado a tiempo y temperatura bajos, y la banda por debajo de 1600  $\text{cm}^{-1}$  a polialquenos, alquilaromáticos o poliaromáticos o más gráfitico, por lo tanto, la banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$  se ha relacionado con alquilnaftalenos o poliolefinas. Ambas bandas pueden colapsar dando lugar a una banda a 1570  $\text{cm}^{-1}$  para largos tiempos de reacción a altas temperaturas [37].



**Figura VIII-7.** Caracterización FTIR del coque de catalizadores usados (línea continua) y catalizadores lavados (línea de trazo corto): (a) zona 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$  y (b) zona 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$ . De arriba hacia abajo:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$ .

Los espectros de IR para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron dos bandas a 1570  $\text{cm}^{-1}$  y 1463  $\text{cm}^{-1}$  que pueden atribuirse a la formación de especies de carboxilatos [38]; además no puede descartarse la presencia de una banda a 1630-1635  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento C=O. Por tanto, el espectro IR de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicaría la presencia de dos tipos de coque que contienen grupos carboxilo y aromáticos.

También se analizó la región de 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$ , y los espectros se muestran en la **Figura VIII-7b**. Las muestras usadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5 exhibieron bandas a 2964, 2928 y 2876  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas en 2955-2960 y 2925-2930  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones asimétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , respectivamente, y 2870-2875  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración simétrica del grupo  $\text{CH}_3$  [12]. Los espectros IR de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también presentaron una banda a 2856  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la vibración simétrica del grupo  $\text{CH}_2$  [35][39]. TPA/ $\text{SiO}_2$  presenta varias bandas en esta zona evidenciando la formación de un coque complejo sobre este sólido. No se observaron bandas en



la región 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a los modos de estiramiento del CH aromático, lo que significa que las moléculas de coque aromático están muy alquiladas [12].

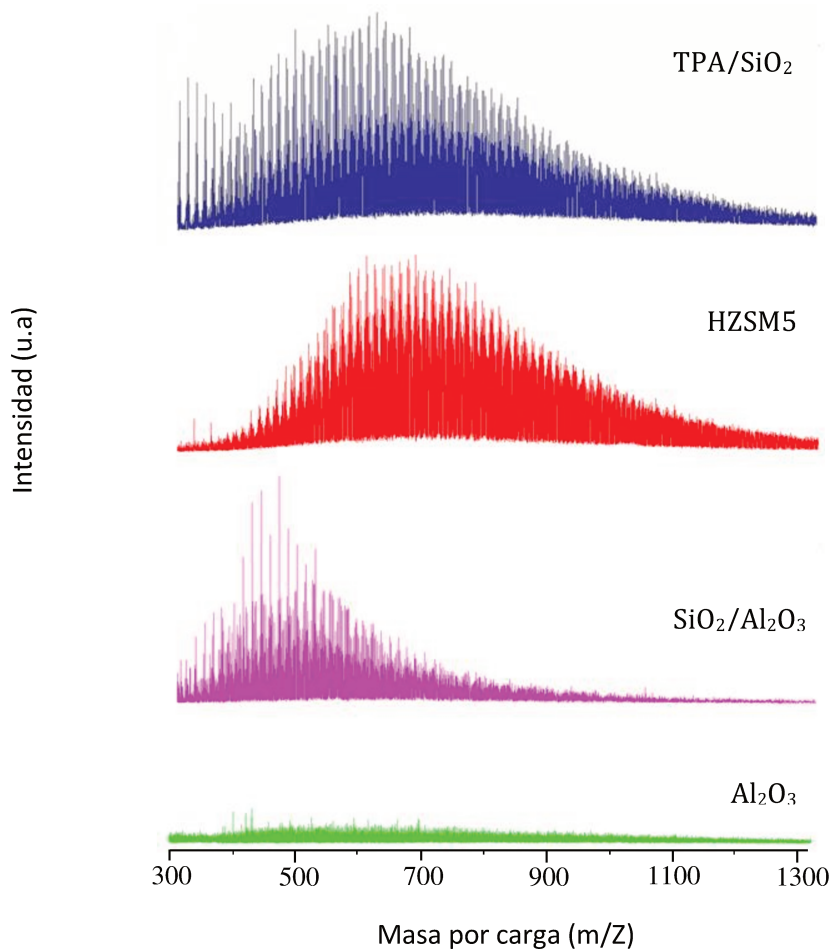
Los espectros de IR para los catalizadores lavados (líneas de trazo corto en la **Figura VIII-7a y b**) mostraron las mismas bandas identificadas en las muestras usadas pero sus intensidades disminuyeron, como se esperaba. La extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eliminó más depósitos carbonosos en  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que en los otros sólidos, como lo sugiere la disminución significativa de las bandas características del coque en las regiones de 1300-1800  $\text{cm}^{-1}$  y 2700-3200  $\text{cm}^{-1}$  de su espectro, lo cual está en concordancia con los resultados de FTIR de piridina y TGA (**Figura VIII-4, Figura VIII-6 y Tabla VIII-2**).

### VIII.3.2.3. Caracterización del coque soluble superficial por espectroscopia MALDI-TOF

Con el objetivo de estudiar en profundidad la composición del coque formado durante la reacción de 1,3BDOL, los catalizadores usados se trataron de acuerdo con metodologías reportadas previamente en la literatura [12][40]-[42], que implican: 1) extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 2) completa disolución de los catalizadores en una solución de HF al 51% v/v para disolver la estructura y liberar cualquier producto atrapado seguido de la extracción de coque con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El coque soluble obtenido de la extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se concentró primero y luego se analizó por GC-MS y MALDI-TOF MS. No se detectaron señales en los cromatogramas obtenidos por GC-MS probablemente debido al alto peso molecular de los compuestos carbonosos. Por lo tanto, se llevó a cabo el análisis por MALDI-TOF MS y los espectros se muestran en la **Figura VIII-8**. Los espectros de MALDI-TOF MS del coque soluble mostraron una distribución de masas en el rango de 300 a 1200 Da (1 Da = 1 g/mol) para muestras de HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$  y de 300 a 900 Da sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . El coque soluble obtenido a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró un espectro muy aplanado con solo pequeños picos en la región analizada incluso después de la concentración, lo que probablemente indica que sus sitios ácidos de Lewis fueron incapaces de oligomerizar moléculas grandes. Aunque el contenido de coque para los cuatro catalizadores usados fue similar (entre el 9% y el 14% según la **Figura VIII-6**), la naturaleza del coque formado en cada uno de ellos fue claramente diferente. De hecho, las características químicas del coque dependen tanto de la estructura como de la acidez del catalizador utilizado. Así, TPA/ $\text{SiO}_2$  y HZSM5, que tiene principalmente sitios ácidos de Brønsted, mostraron una distribución particular de los productos carbonosos hacia masas moleculares más altas, con máximos entre 600 y 700 Da, mientras que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con sitios principalmente ácidos de Lewis, mostraron sus picos máximos a aproximadamente 500 Da y una distribución hacia masas moleculares bajas. Estos resultados sugieren que los sitios ácidos de Brønsted promueven la formación de estructuras complejas de coque con altos pesos moleculares formando enlaces C-C

y por tanto aumentando los átomos de C en el coque mientras que la presencia exclusiva de sitios ácidos de Lewis, como en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , favorece la formación de diferentes precursores del coque, que forman especies de carboxilato como se aprecia en la **Figura VIII-7**.

Por otro lado, se deben considerar las diferencias en la distribución de productos durante la reacción descrita en el **Capítulo VI**. La formación selectiva de propeno, formaldehído y productos de condensación (principalmente 4-metil-1,3-dioxano) sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultó en una composición de coque particular que incluye compuestos oxigenados.

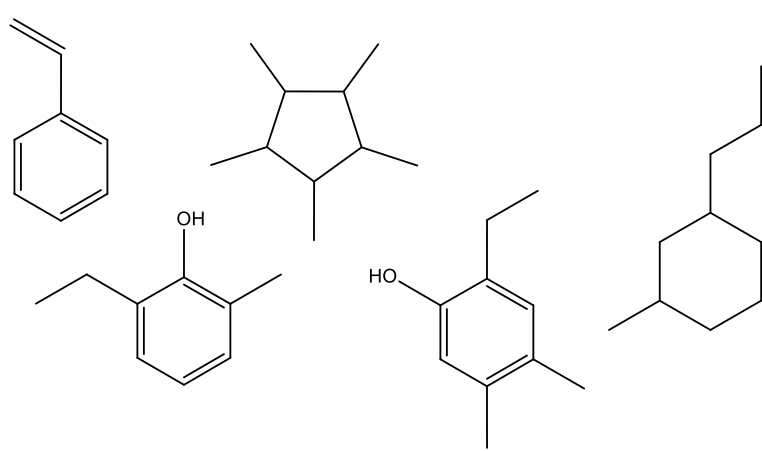
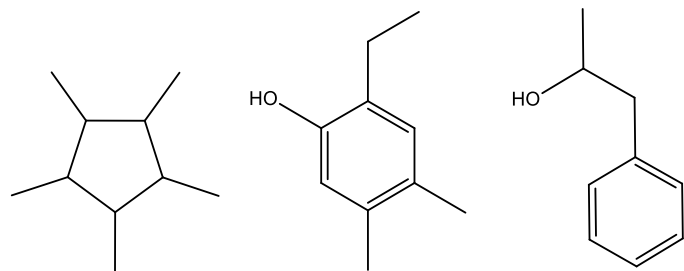
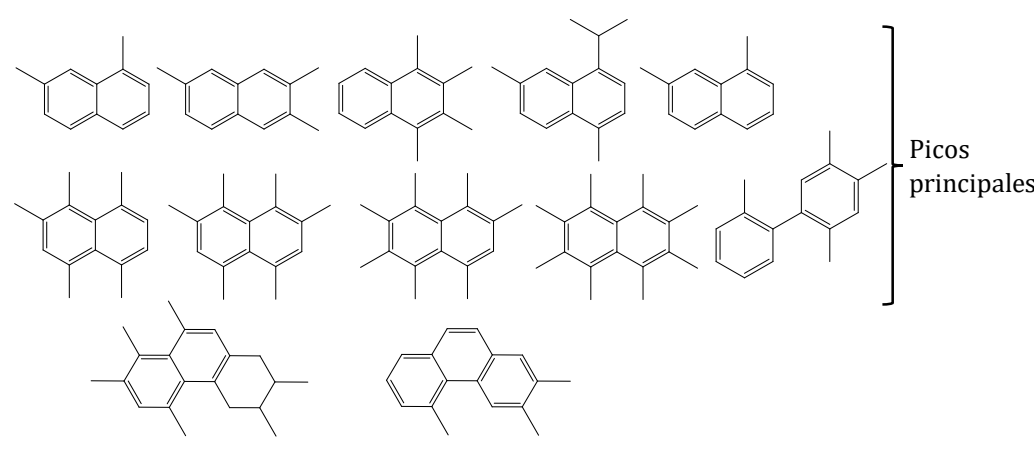


**Figura VIII-8.** Espectros de masa MALDI-TOF del coque soluble superficial.

### VIII.3.2.3. Análisis del coque soluble total

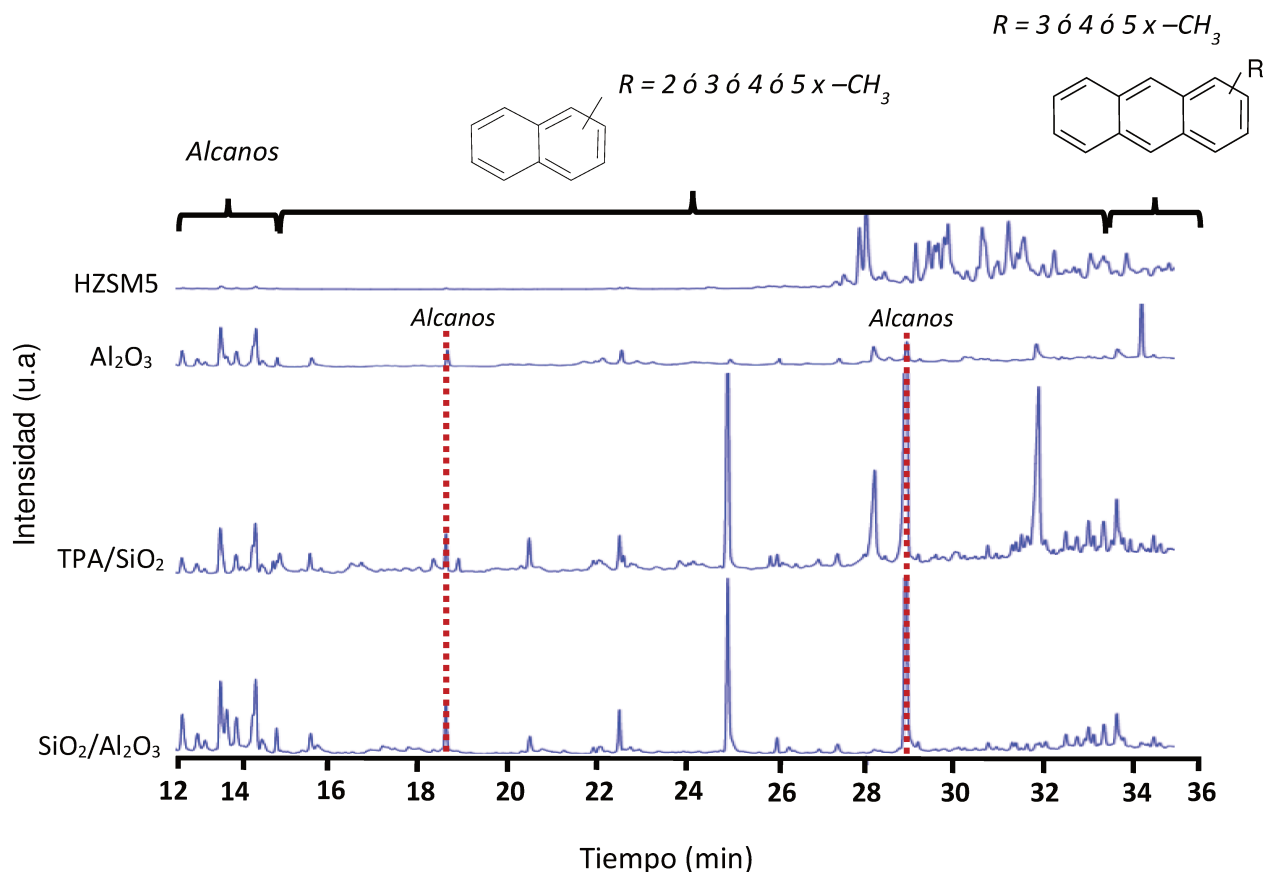
Luego de la disolución de los catalizadores en HF y la extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se pueden distinguir dos tipos de compuestos carbonosos: coque soluble (porción de coque soluble en el solvente orgánico) y coque insoluble. Todo el coque recuperado después del tratamiento con HF para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5 fue soluble mientras que TPA/SiO<sub>2</sub> contenía un 7% de coque insoluble y 93% de coque soluble, lo que indica que la presencia de coque insoluble se correlaciona con la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted.

**Tabla VIII-3.** Composición molecular del coque soluble determinado por GC-MS luego de la digestión con HF de los catalizadores usados.

CATALIZADOR	PRECURSORES DE COQUE
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	 <p>Alcanos, alcanos cíclicos y fenoles sustituidos.</p>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ó TPA/SiO <sub>2</sub>	 <p>Alcanos (picos principales) y alcoholes de bajo peso molecular.</p>
HZSM5	 <p>Picos principales</p>

El coque soluble se analizó mediante GC-MS y los principales productos identificados se muestran en la **Tabla VIII-3** y **Figura VIII-9**. Cabe señalar que la naturaleza del catalizador influyó fuertemente en la composición del coque. El coque depositado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estaba

formado principalmente por alcanos de bajo peso molecular (tiempo de retención <16 minutos), alcanos cíclicos y algunos fenoles sustituidos. Por el contrario, el cromatograma de coque en HZSM5 reveló la presencia de alquilnaftalenos y alquilantracenos como se muestra en la **Tabla VIII-3**; no se detectaron alcanos o alcoholes de bajo peso molecular. Finalmente, los espectros GS-MS para SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> fueron similares y el coque estaba compuesto por alcanos de bajo y alto peso molecular (tiempo de retención <16 minutos y > 28 minutos respectivamente), monoaromáticos altamente alquil-sustituidos y algunos compuestos oxigenados.



**Figura VIII-9.** Cromatogramas GC-MS del coque soluble obtenido de los catalizadores usados luego de la digestión con HF.

La naturaleza bien diferenciada del coque depositado en HZSM5 podría deberse a su formación a través de un proceso de selectividad de forma como se ha informado anteriormente [6][43]. Tanto los resultados obtenidos por espectroscopia IR (**Figura VIII-7**) como del análisis GC-MS indicaron la formación de poliaromáticos altamente sustituidos con grupos alquilo en la muestra de HZSM5; de hecho, la banda a 1442 cm<sup>-1</sup> (presentada sólo en HZSM5) se atribuyó a moléculas de precursores de coque con 2 o 3 anillos aromáticos en buena concordancia con los compuestos de la **Tabla VIII-3**. Finalmente, estos compuestos poliaromáticos fueron responsables del bloqueo de los poros y la desactivación de muchos sitios ácidos en los canales

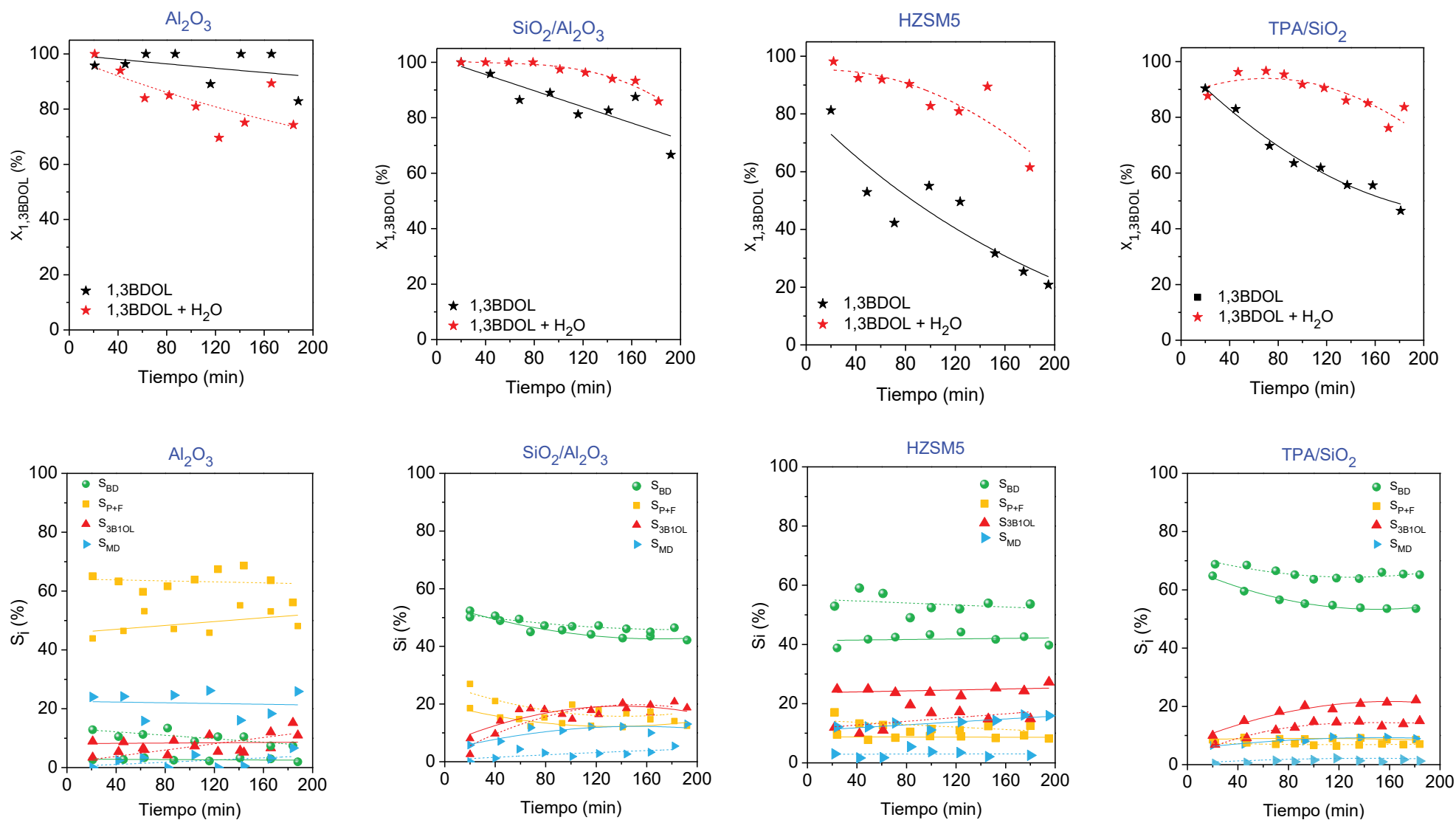
de esta zeolita resultando en una gran pérdida de superficie, como se muestra en la **Figura VIII-2**.

Por el contrario, el coque formado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estaba constituido principalmente por alcanos y algunos compuestos mono-oxigenados que probablemente provenían del propeno, formaldehído y metil dioxanos producidos durante la reacción del 1,3BDOL en esta muestra.

#### **VIII.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la desactivación**

Muchas de las reacciones catalizadas por sólidos ácidos para la valorización de productos intermedios de bioderivados se llevan a cabo en presencia de una gran cantidad de agua [44]. Siempre que haya agua o humedad involucrada en la reacción catalítica, el conocimiento de los efectos de la presencia de agua sobre las propiedades ácidas superficiales de los catalizadores sólidos es muy importante no solo para la comprensión fundamental del mecanismo de reacción, sino también para el diseño y desarrollo de mejores catalizadores. Además, la incorporación de agua en la alimentación afecta la desactivación. Por ello, en esta sección se analiza la dilución del reactivo 1,3BDOL como estrategia para disminuir la desactivación, analizando el efecto de la presencia de agua sobre el rendimiento catalítico, la formación de coque y su influencia en la desactivación de los catalizadores ensayados ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$ ).

En la **Figura VIII-10** se comparan los resultados de conversión ( $X_{1,3\text{BDOL}}$ ) y selectividades ( $S_i$ ) obtenidos con los distintos catalizadores en función del tiempo empleando 1,3BDOL ( $P_{1,3\text{BDOL}}=0,0182$  atm) y 1,3BDOL al 10 % en agua ( $P_{1,3\text{BDOL}}=0,0036$  atm) como reactivo para un mismo tiempo de contacto ( $W/F_{1,3\text{BDOL}}^0=29,9$  g h/mol).



**Figura VIII-10.** Conversión y selectividades en función del tiempo para  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2/Al_2O_3$ , HZSM5 y TPA/ $SiO_2$ , en línea de trazo continuo empleando 1,3BDOL como reactivo y en línea de trazo corto empleando 1,3BDOL al 10 % en agua. [ $T=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W/F_{1,3BDOL}^0=29,9\text{ g h/mol}$ ,  $P_T=1\text{ atm}$ , balance  $N_2$ ].

Como ya se mencionó en el **Capítulo VI** en las reacciones empleando 1,3BDOL puro, inicialmente la conversión fue total o prácticamente total sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ . Sobre HZSM5 a pesar de tener una elevada concentración de sitios ácidos, la conversión fue menor, esto se podría deber a una importante desactivación inicial. Se llevó a cabo una reacción adicional sobre HZSM5 de duración de 30 minutos, en idénticas condiciones de reacción, con el objetivo de cuantificar posteriormente el % de coque que se forma en ese intervalo de tiempo y para corroborar la posibilidad de una desactivación inicial pronunciada (desactivación a muy bajos tiempos de reacción) para este catalizador. El % de C determinado mediante TPO fue 8,4 % permitiendo verificar que más del 70% del coque (11,6 % de coque luego de 3 horas de reacción) que se deposita sobre la zeolita se forma en los primeros 30 minutos de reacción.

En las curvas de conversión en condiciones anhidras se observó una disminución de  $X_{1,3\text{BDOL}}$  en función del tiempo para todos los catalizadores siendo más marcada para el caso de la zeolita HZSM5. En cuanto a la distribución de productos se puede observar que sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  el camino principal de reacción fue el de deshidratación a BD.  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  que tiene principalmente sitios Brønsted fuertes, mostró una elevada selectividad hacia la deshidratación lográndose en estas condiciones un rendimiento inicial a BD de 70%. Sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  los productos principales de reacción fueron propeno, formaldehído y 4-metil-1,3-dioxano.

Con el uso del reactivo al 10% en agua se observó que las curvas de conversión para todos los catalizadores tuvieron una caída menos significativa, excepto en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se ha asumido que el agua presente en la alimentación de reacción o producida como producto de reacción podría causar in-situ la transformación de los sitios ácidos de Lewis de la superficie de un catalizador en sitios Brønsted [45]–[49]. Esta suposición está respaldada por estudios espectroscópicos (por ejemplo, espectroscopia infrarroja ) o de desorción a temperatura programada (TPD) de la consecuencia del agua pre-adsorbida o co-adsorbida en las señales de moléculas básicas adsorbidas o desorbidas (por ejemplo, piridina ,  $\text{NH}_3$ , CO e isopropilamina) [45]–[52]. Estudios de IR de piridina adsorbida mostraron que la presencia de agua redujo la señal de acidez de Lewis pero mejoró la señal de acidez de Brønsted en la superficie de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [45]. Además, se observó una conversión parcial de la acidez de Lewis a acidez de Brønsted en la adsorción de agua (hidratación superficial) y su proceso inverso en la deshidratación para HY ( $\text{Si}/\text{Al} = 2,8$ ) [46] y HBEA [53]. Sin embargo, en el caso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la presencia de agua resultó en una reducción significativa de la acidez de Lewis en la superficie [50][51][54][55] mientras que no se observó la generación de acidez de Brønsted en la superficie [50][55]. Por lo tanto, la disminución de la actividad observada sobre este catalizador durante la reacción empleando 1,3BDOL al 10 % en  $\text{H}_2\text{O}$  podría deberse al envenenamiento de los sitios ácidos de Lewis por moléculas de agua y consecuentemente la disminución de los sitios ácidos totales de este catalizador. En el caso de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  la presencia de agua mejoró

notablemente la actividad catalítica y esta mejora podría estar relacionada con una disminución de la desactivación. La presencia de agua produce un efecto más significativo en el caso de HZSM5, ya que exhibe una disminución de la desactivación bastante mayor a la que se produjo sobre el resto de los catalizadores.

En cuanto a la distribución de productos al emplear el reactivo diluido en agua se observa un aumento en la selectividad hacia BD sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$ , siendo mayor el incremento para HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$ , acompañado de una disminución de la selectividad hacia el producto intermediario 3B10L. Este aumento en la selectividad hacia BD estaría relacionado con el aumento de la acidez Brønsted, ya que se observó que este tipo de sitios favorece la vía de deshidratación del 1,3BDOL hacia BD. También se observó una disminución en la selectividad hacia los productos de condensación ( $S_{\text{MD}}$ ) y un aumento de la selectividad hacia propeno y formaldehído sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5. Lee et al. también realizaron comparaciones de reacciones empleando 1,3BDOL puro y diluido al 10 % en agua sobre distintas zeolitas y observaron que al utilizar el 1,3BDOL diluido aumentó la selectividad a BD y propeno, mientras que disminuyó la selectividad a 3B10L [56].  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostró un incremento significativo de selectividad hacia propeno y formaldehído y una disminución marcada de selectividad hacia los productos de condensación ( $S_{\text{MD}}$ ). Esta disminución de  $S_{\text{MD}}$  que se dió sobre los cuatro catalizadores se debe a que la presencia de agua desfavorecería las reacciones bimoleculares que dan lugar a los productos de condensación, ya que al estar diluido el reactivo, la probabilidad de que las moléculas de formaldehído interaccionen con 1,3BDOL para dar lugar a los productos de condensación tales como el 4-metil-1,3-dioxano disminuyen.

En la **Tabla VIII-4** se comparan los valores de porcentaje de carbono (%C) obtenidos de la integración de los perfiles de TPO de los catalizadores utilizados en las reacciones empleando 1,3BDOL puro y 1,3BDOL al 10 % en agua.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el catalizador que formó la mayor cantidad de residuos carbonosos (15,3 %), mientras que la zeolita HZSM5 fue la que retuvo la menor cantidad de carbón cuando se alimenta 1,3BDOL puro. Los resultados muestran que la cantidad de coque formado sobre los catalizadores después de tres horas de reacción es mayor cuando no hay agua presente en la alimentación, mientras que la formación de coque cuando se co-alimentó agua disminuyó entre un 29 % (para HZSM5) y un 66 % (para TPA/ $\text{SiO}_2$ ). Los valores obtenidos sugieren el efecto beneficioso del agua como diluyente de los reactivos para atenuar la formación de coque mitigando así la desactivación del catalizador [57][58]. La atenuación de la desactivación por coque causado por la presencia de agua se puede atribuir al hecho de que las moléculas de agua compiten con los compuestos precursores del coque en la adsorción sobre sitios ácidos fuertes (que son necesarios para la formación de oligómeros que constituyen el coque liviano, y también para la generación de estructuras poliaromáticas ) [59].



**Tabla VIII-4.** Porcentaje de carbón formado cuando se emplea reactivo puro y diluido en agua.

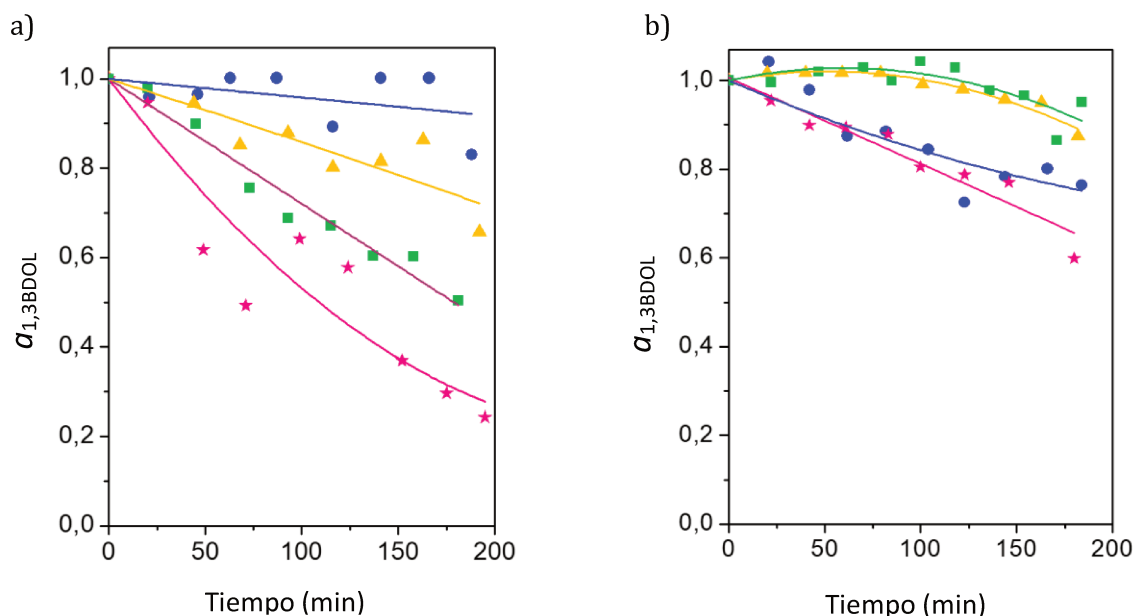
Catalizador	% C	
	Alimentación: 1,3BDOL	Alimentación: 1,3BDOL 10% H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6	6,8
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,3	5,6
HZSM5	12	8,5
TPA/SiO <sub>2</sub>	13	4,4

La disminución de la desactivación por formación de coque debida a la presencia de agua en la alimentación ya se ha observado para la zeolita HZSM5 en los procesos MTG (metanol a gasolina) [60] y MTO (metanol a olefinas) [61]. Este efecto también se observó en otros procesos sobre catalizadores ácidos, como en la transformación de productos de pirólisis obtenidos de madera y aceite de semillas en hidrocarburos sobre zeolitas HZSM5 [62] y sobre catalizadores híbridos de sílice/alúmina-HY y de sílice/alúmina-HZSM5 [63].

Gayubo et al. [64] han propuesto un modelo cinético para la desactivación por deposición de coque de un catalizador basado en una zeolita HZSM5 utilizado en la transformación de etanol acuoso en hidrocarburos. El modelo cinético propuesto cuantifica el efecto sobre la generación de coque de la concentración de los componentes orgánicos en el medio de reacción y tiene en cuenta el efecto atenuante del agua sobre la deposición de residuos carbonosos. Los autores encontraron que el efecto atenuante del agua sobre la desactivación aumenta con la temperatura, lo que puede explicarse por un aumento en la capacidad del agua para desplazar y desorber los precursores de coque que se desarrollan en los sitios activos, o por la activación de mecanismos de hidrocrqueo de precursores de coque a medida que aumenta la temperatura. Estos autores [65] también estudiaron el efecto de la concentración de agua en el medio de reacción para atenuar la formación de residuos carbonosos sobre el catalizador SAPO-34 en la transformación de metanol en olefinas. Demostraron, mediante análisis GC-MS después de la extracción supercrítica del coque con CO<sub>2</sub>, que cuando se alimenta metanol con agua, el coque evoluciona menos. Los efectos del agua observados en dicho trabajo fueron justificados por: a) la transformación de sitios Lewis en sitios de acidez Brønsted [66] y b) la inhibición de la oligomerización de las olefinas adsorbidas en los sitios ácidos, debido a la competencia del vapor en la adsorción [67].

En la **Figura VIII-11 b)** se muestra la variación de la actividad ( $\alpha_{1,3BDOL}$ ) en función del tiempo de reacción para los catalizadores (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM5 y TPA/SiO<sub>2</sub>) cuando se los emplea en la reacción con el reactivo diluido en agua y a conversiones iniciales similares de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}^0 = 100\%$ ). Durante las primeras dos horas de reacción no se observó pérdida de actividad en SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>, luego de las dos horas mostraron una desactivación lenta.

Como se mencionó anteriormente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sufrió una pérdida más pronunciada de actividad durante la reacción empleando reactivo con agua. HZSM5 si bien mostró pérdida de actividad al emplear el reactivo diluido, ésta fue menos pronunciada que al utilizar 1,3BDOL puro aunque se puede notar diferencias en las tendencias de cada una.



**Figura VIII-11.** Actividad vs. tiempo  $\blacktriangle$   $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\bullet$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\star$  HZSM5,  $\blacksquare$  TPA/ $\text{SiO}_2$ , a) reacciones empleando 1,3BDOL, b) reacciones con 1,3BDOL al 10% en  $\text{H}_2\text{O}$ . [ $X_{1,3BDOL}^0 = 100\%$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $P_T = 1\text{ atm}$ ,  $W/F_{1,3BDOL}^0 = 29,9 - 32\text{ g h/mol}$ , balance  $\text{N}_2$ ].

La desactivación inicial de los catalizadores se analizó calculando el parámetro  $d_0$  definido como la pendiente inicial de la curva de actividad ( $a = r_{(t)}/r_{(t=0)}^0$ ) en función del tiempo, donde  $r_{(t=0)}^0$  y  $r_{(t)}$  corresponden a la velocidad de conversión de 1,3BDOL a  $t=0$  y  $t=t$ , respectivamente. En la **Tabla VIII-5** se muestran los valores de este parámetro, de las productividades y los rendimientos iniciales para los distintos catalizadores y condiciones. La desactivación inicial empleando el reactivo sin agua fue más elevada sobre HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$  y disminuyó sobre todos los catalizadores al emplear el reactivo en solución acuosa, excepto sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sobre este catalizador el agregado de agua afecta negativamente la actividad probablemente por la adsorción fuerte de la misma en los sitios ácidos. Las productividades definidas como  $g_{BD}/g_{cat}\text{ h}$  y calculadas sobre el catalizador fresco no se vieron afectadas con el agregado de agua en la alimentación que fueron incluso algo mayores sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5. Esto sugiere que la dilución del reactivo con agua es una buena estrategia para disminuir la desactivación sin perjudicar la productividad. El rendimiento a BD aumentó sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y HZSM5 al emplear el reactivo con agua, mientras que

sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> el valor se mantuvo aproximadamente igual que el rendimiento al usar el reactivo sin diluir. Si bien sobre TPA/SiO<sub>2</sub> los valores de rendimiento y selectividad a BD a t=0 no se modifican al emplear el reactivo con agua, en la **Figura VIII-10** se observa que a lo largo del tiempo de reacción (t ≠ 0) tanto la selectividad como la productividad es mayor cuando se usa el reactivo diluído.

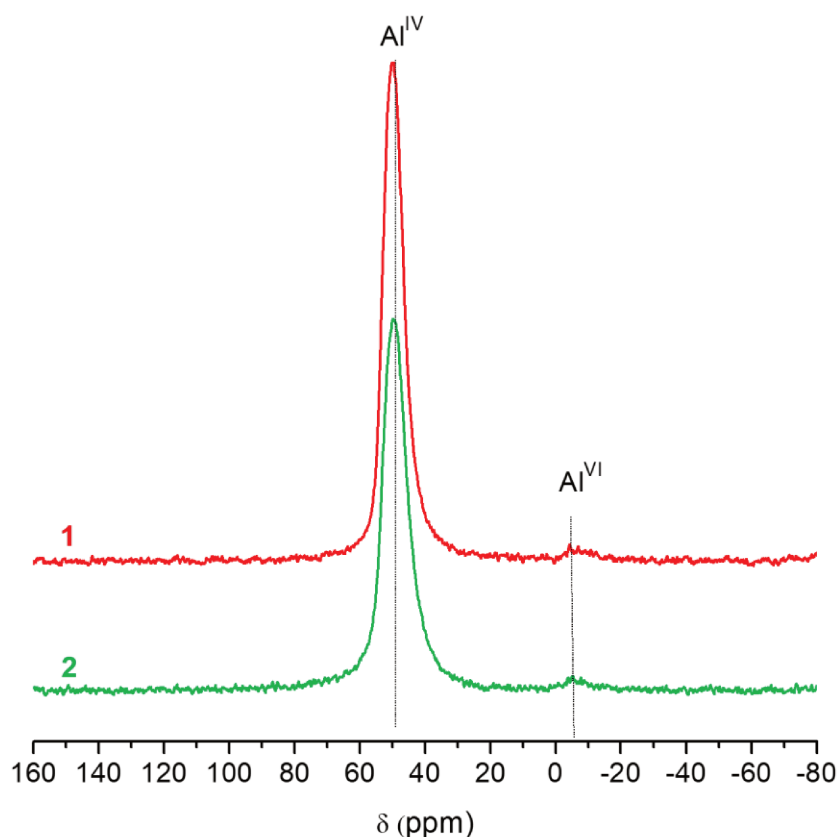
**Tabla VIII-5.** Desactivación, productividades y rendimientos a t=0.

Catalizador	d <sub>0</sub> .10 <sup>-3</sup> (min <sup>-1</sup> )		Productividad a t=0 (g <sub>BD</sub> /g <sub>cat</sub> h )		Rendimiento a t=0 (%)	
	1,3BDOL	1,3BDOL 10% en H <sub>2</sub> O	1,3BDOL	1,3BDOL 10 % en H <sub>2</sub> O	1,3BDOL	1,3BDOL 10 % en H <sub>2</sub> O
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,40	-1,30	0,04	0,23	2,50	13,40
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1,40	0	0,98	0,95	54	52
HZSM5	-5,20	-1,70	0,61	1,01	34	55
TPA/SiO <sub>2</sub>	-2,80	0	1,26	1,30	69,30	72

Dado que la presencia de agua puede alterar la estructura cristalina de las zeolitas [68] y del TPA, se analizaron por <sup>27</sup>Al MAS NMR muestras de HZSM5 y por <sup>31</sup>P MAS NMR muestras de TPA/SiO<sub>2</sub>, en ambos casos las determinaciones se realizaron sobre el catalizador fresco y usado luego de reacción con agua a 250 °C (W/F<sub>agua</sub> = 9 g h/mol).

La **Figura VIII-12** muestra los espectros de <sup>27</sup>Al MAS NMR de la zeolita HZSM5 fresca (espectro color rojo) y luego de ser empleada en reacción con agua a 250°C (espectro color verde). Se puede observar una señal dominante centrada en aproximadamente 50 ppm que se asigna comúnmente al aluminio tetraédrico estructural (Al<sup>IV</sup>). También existe una señal muy pequeña a aproximadamente 0 ppm que se asigna al aluminio octaédrico extra-red (Al<sup>VI</sup>) [69][70].

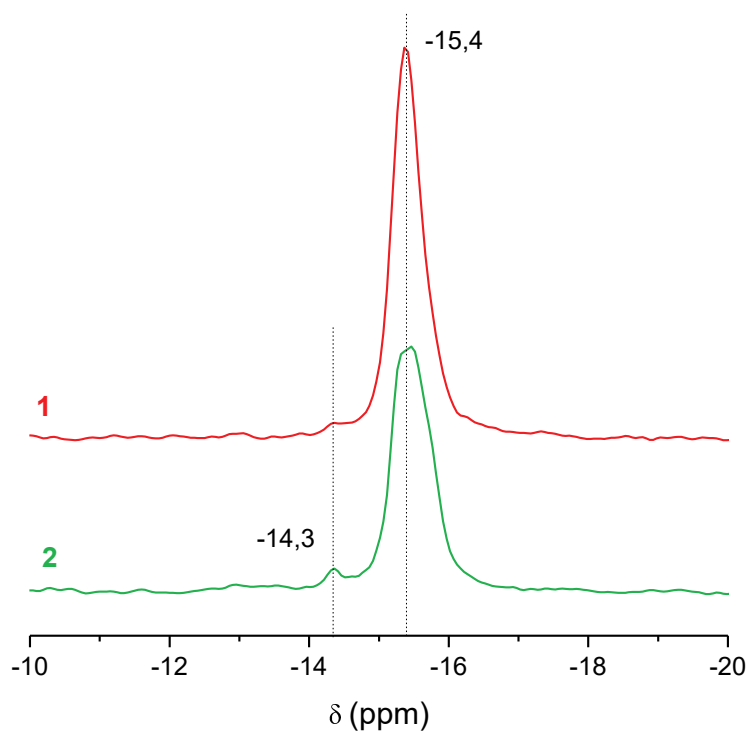
En ambas muestras predomina la especie de Al tetraédrico estructural. El porcentaje de aluminio estructural fue similar (aproximadamente 97 %) sobre ambas zeolitas tanto fresca como empleada en la reacción con agua.



**Figura VIII-12.** Espectro  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR para 1) HZSM5 fresca y 2) HZSM5 empleada en reacción con agua.

La **Figura VIII-13** muestra los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR para el catalizador de TPA/ $\text{SiO}_2$  fresco y luego de emplearse en una reacción a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  con agua. En ambos espectros se observan 2 bandas: una alrededor de  $-15,4\text{ ppm}$  de la especie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  con estructura Keggin intacta sin interacción con la superficie de sílice y que ha cristalizado cerca o sobre las partículas de  $\text{SiO}_2$  y la otra alrededor de  $-14,3\text{ ppm}$  que refleja la presencia de una especie con una estructura diferente  $(\equiv\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-)$  [71]. Lefebvre [72] realizó estudios de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de una serie de catalizadores de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ , con carga de TPA que oscilaba entre el 13 y el 87 % en peso, y detectó dos picos parcialmente resueltos, uno a  $-15,1\text{ ppm}$  que lo asignó a las moléculas del heteropoliácido volumétrico y el otro a  $-14,5\text{ ppm}$  que lo asignó a la forma interactuante con el soporte  $\text{SiO}_2$ :  $(\equiv\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-)$ .

El espectro de TPA/ $\text{SiO}_2$  luego de la reacción con agua mostró una banda a  $-14,3\text{ ppm}$  levemente mayor que la del catalizador fresco sugiriendo que el agua favorecería la interacción entre la especie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y el soporte. La proporción del pico  $-14,3$  fue mayor en la curva verde, con un valor del 14,6 %, mientras que para TPA/ $\text{SiO}_2$  fresca fue del 7,6 %. La banda a  $-15,4\text{ ppm}$  disminuyó de altura para el catalizador cuando reaccionó con agua. La proporción de la especie  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  con estructura Keggin fue mayor sobre el catalizador fresco (92,4 %).



**Figura VIII-13.** Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS NMR para 1) TPA/SiO<sub>2</sub> fresco, 2) TPA/SiO<sub>2</sub> empleado en reacción con agua.

### VIII.5. Conclusiones

Se seleccionaron cuatro catalizadores ácidos con diferentes propiedades texturales y ácidas (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM5 y TPA/SiO<sub>2</sub>) para estudiar la desactivación debido a la formación de coque. Las selectividades hacia los productos fueron influenciadas por las propiedades del catalizador; BD fue el producto principal formado en todos los catalizadores excepto en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que promovió la formación selectiva de propeno, formaldehído y 4-metil-1,3-dioxano. Los catalizadores con una alta concentración de sitios ácidos de Brønsted fuertes como HZSM5 y TPA/SiO<sub>2</sub> se desactivaron más rápidamente debido a la formación de coque, provocando una disminución marcada en la actividad catalítica, que los catalizadores con una alta concentración de sitios ácidos de Lewis como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con el objetivo de estudiar en profundidad la composición del coque formado durante la reacción de 1,3BDOL, los catalizadores usados se sometieron:

- 1) Extracción directa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: se obtiene una fracción llamada catalizador lavado y otra de coque superficial soluble en la fase de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,
- 2) Completa disolución de los catalizadores en una solución de HF al 51% v/v, para disolver la estructura y liberar cualquier producto atrapado, seguido de la extracción de coque con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Se obtiene una fase denominada como coque insoluble y una segunda fase llamada coque total soluble.

La comparación de las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores frescos, usados y lavados se llevó a cabo mediante adsorción de  $N_2$ , FTIR en la región de estiramiento OH y FTIR de piridina. En los catalizadores lavados  $Al_2O_3$  y  $SiO_2/Al_2O_3$  la recuperación del volumen de poro fue parcial mientras que el sólido HZSM5 lavado no presentó ninguna modificación del volumen de poro, microporo ni superficie específica con respecto al catalizador usado y la recuperación de los sitios ácidos fue prácticamente nula. La muestra de TPA/ $SiO_2$  lavada presentó un mayor volumen de poro que el catalizador fresco debido a la disolución parcial de TPA en el solvente  $CH_2Cl_2$ . La mayor cantidad de coque soluble superficial extraído (extracción directa con  $CH_2Cl_2$ ) se observó sobre  $SiO_2/Al_2O_3$ , dando lugar a una recuperación de los sitios ácidos casi completa y la mayor recuperación de la banda de silanoles observada en los espectros FTIR.

Se estudió la naturaleza del coque y se evidenció que su composición dependía tanto de la estructura como de la acidez del catalizador. El coque superficial soluble se analizó mediante MALDI-TOF y GC-MS. HZSM5 y TPA/ $SiO_2$  formaron estructuras de coque muy complejas con compuestos de alto peso molecular, mientras que el coque depositado sobre  $Al_2O_3$  y  $SiO_2/Al_2O_3$  estaba formado por compuestos de menor peso molecular según los resultados de MALDI-TOF y GC-MS. En particular, la  $Al_2O_3$ , que presentaba solo sitios ácidos de Lewis, favorecía la formación de productos oxigenados durante la reacción (como el formaldehído que luego reaccionaba con los alcoholes mediante reacciones de condensación para formar dioxanos) y, por lo tanto, reacciones consecutivas dieron como resultado precursores de coque oxigenados de bajo peso molecular porque los sitios ácidos de Lewis no pudieron oligomerizar moléculas grandes.

Luego de la disolución de los catalizadores con una solución de HF y posterior extracción con  $CH_2Cl_2$ , solo se detectó coque total insoluble en TPA/ $SiO_2$  y su formación se relacionó con la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes. El coque soluble total se caracterizó por GC-MS y se identificaron varias moléculas aromáticas y poliaromáticas. La naturaleza del coque en la muestra de HZSM5 fue diferente de los otros sólidos con alquilnaftalenos y alquilantracenos como compuestos principales, lo que sugiere la formación de coque por un mecanismo de selectividad de forma.

Se analizó la coalimentación de agua como estrategia para disminuir la desactivación. Análisis de  $^{27}Al$  MAS NMR permitió verificar que la presencia de agua en reacción no modifica la estructura de la zeolita HZSM5, en la que predomina la especie de Al tetraédrico estructural y análisis de  $^{31}P$  MAS NMR demostró que aún en presencia de agua sobre TPA/ $SiO_2$  predomina la estructura Keggin. La comparación de los resultados obtenidos empleando 1,3BDOL y 1,3BDOL al 10 % en agua demostraron el efecto beneficioso del agua como diluyente del reactivo aumentando la conversión de 1,3BDOL sobre  $SiO_2/Al_2O_3$ , HZSM5 y TPA/ $SiO_2$  y la selectividad hacia BD.

Mientras que sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la presencia de agua provocó una disminución de la actividad debida probablemente al envenenamiento de los sitios ácidos de Lewis por moléculas de agua y por lo tanto la disminución de los sitios ácidos totales. Además, el empleo del reactivo diluido permitió atenuar la formación de coque sobre todos los catalizadores mitigando la desactivación de los mismos. Este efecto puede ser causado por la disminución del crecimiento de coque en los sitios ácidos, lo que se debe a que el agua y los oligómeros (productos intermediarios precursores de coque) compiten por la adsorción sobre los sitios y/o debido a la capacidad del agua para desplazar y desorber a los precursores de coque.

### VIII.6. Bibliografía

- [1] R. Hughes, *Deactivation of Catalysts*. London: Academic Press, 1984.
- [2] J. B. Butt and E. E. Petersen, *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*. New York: Academic Press, 1988.
- [3] P. Forzatti and L. Lietti, "Catalyst deactivation," *Catal. Today*, vol. 52, no. 2-3, pp. 165-181, 1999.
- [4] C. H. Bartholomew, "Mechanisms of catalyst deactivation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1-2, pp. 17-60, 2001.
- [5] M. Guisnet and F. Ramôa Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolites Catalysts*. London: Imperial College Press, 2011.
- [6] M. Guisnet and P. Magnoux, "Organic chemistry of coke formation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 212, no. 1-2, pp. 83-96, 2001.
- [7] T. Yan, L. Yang, W. Dai, C. Wang, G. Wu, N. Guan, M. Hunger and L. Li, "On the deactivation mechanism of zeolite catalyst in ethanol to butadiene conversion," *J. Catal.*, vol. 367, pp. 7-15, 2018.
- [8] W. Suprun, M. Lutecki, T. Haber, and H. Papp, "Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: activity and deactivation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 309, no. 1-2, pp. 71-78, 2009.
- [9] J. Bilbao, A. T. Aguayo, and J. M. Arandes, "Coke Deposition on Silica-Alumina Catalysts in Dehydration Reactions," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 24, no. 4, pp. 531-539, 1985.
- [10] O. Verdes, V. Sasca, A. Popa, M. Suba, and S. Borcanescu, "Catalytic activity of heteropoly tungstate catalysts for ethanol dehydration reaction: Deactivation and regeneration," *Catal. Today*, pp. 0-1, 2019.
- [11] T. K. Phung, L. Proietti Hernández, A. Lagazzo, and G. Busca, "Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 493, pp. 77-89, 2015.
- [12] L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux and H. Vezin, "Growth mechanism of coke on HBEA zeolite during ethanol transformation," *J. Catal.*, vol. 299, pp. 284-297, 2013.
- [13] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.



- [14] F. Jing, B. Katryniok, M. Araque, R. Wojcieszak, M. Capron, S. Paul, M. Daturi, J. M. Clacens, F. De Campo, A. Liebens, F. Dumeignil and M. Pera-Titus, "Direct dehydration of 1,3-butanediol into butadiene over aluminosilicate catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 15, pp. 5830–5840, 2016.
- [15] H. Knözinger and P. Ratnasamy, "Catalytic Aluminas : Surface Models and Characterization of," *Catal. Rev.*, pp. 31–70, 1978.
- [16] G. Busca, V. Lorenzelli, V. S. Escribano, and R. Guidetti, "FT-113 study of the surface properties of the spinels  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  in relation to those of transitional aluminas," *J. Catal.*, vol. 131, no. 1, pp. 167–177, 1991.
- [17] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat, "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces," *J. Catal.*, vol. 226, no. 1, pp. 54–68, 2004.
- [18] A. A. Tsyganenko and V. N. Filimonov, "Infrared Spectra of Surface Hydroxyl Groups and Crystalline Structure of Oxides," *Spectrosc. Lett.*, pp. 477–487, 1972.
- [19] G. Busca, "The surface of transitional aluminas: A critical review," *Catal. Today*, vol. 226, pp. 2–13, 2014.
- [20] F. Ngoye, L. Lakiss, Z. Qin, S. Laforge, C. Canaff, M. Tarighi, V. Valtchev, K. Thomas, A. Vicente, J. P. Gilson, Y. Pouilloux, C. Fernandez, L. Pinard, "Mitigating coking during methylcyclohexane transformation on HZSM-5 zeolites with additional porosity," *J. Catal.*, vol. 320, no. 1, pp. 118–126, 2014.
- [21] Y. Oumi, R. Mizuno, K. Azuma, S. Nawata, T. Fukushima, T. Uozumi, T. Sano, "Reversibility of dealumination-realumination process of BEA zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 103–109, 2001.
- [22] N. Legagneux, J. M. Basset, A. Thomas, F. Lefebvre, A. Goguet, J. Sá, C. Hardacre, "Characterization of silica-supported dodecatungstic heteropolyacids as a function of their dehydroxylation temperature," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 12, pp. 2235–2240, 2009.
- [23] M. Misono, "Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state," *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 13, pp. 1141–1153, 2001.
- [24] C. Paze, S. Bordiga, and A. Zecchina, " $\text{H}_2\text{O}$  Interaction with Solid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : An IR Study," *Society*, no. 19, pp. 8139–8144, 2000.
- [25] T. K. Phung, A. Lagazzo, M. Á. Rivero Crespo, V. Sánchez Escribano, and G. Busca, "A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol," *J. Catal.*, vol. 311, pp. 102–113, 2014.

- [26] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A. A. Quoineaud, D. Costa, P. Raybaud, "Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer," *J. Catal.*, vol. 284, no. 2, pp. 215–229, 2011.
- [27] F. F. Madeira, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, and N. Cadran, "Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 367, no. 1–2, pp. 39–46, 2009.
- [28] A. Astafan, M. A. Benghalem, Y. Pouilloux, J. Patarin, N. Bats, C. Bouchy, T. J. Daou, L. Pinard, "Particular properties of the coke formed on nano-sponge \*BEA zeolite during ethanol-to-hydrocarbons transformation," *J. Catal.*, vol. 336, pp. 1–10, 2016.
- [29] I. Graça, J. D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, F. R. Ribeiro, "Effect of phenol addition on the performances of H-Y zeolite during methylcyclohexane transformation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 353, no. 1, pp. 123–129, 2009.
- [30] H. S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, and M. Guisnet, "Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 38, no. 2–3, pp. 197–205, 2000.
- [31] L. Palumbo, F. Bonino, P. Beato, M. Bjørgen, A. Zecchina, and S. Bordiga, "Conversion of methanol to hydrocarbons: Spectroscopic characterization of carbonaceous species formed over H-ZSM-5," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 26, pp. 9710–9716, 2008.
- [32] M. Ibáñez, M. Artetxe, G. Lopez, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar, P. Castaño, "Identification of the coke deposited on an HZSM-5 zeolite catalyst during the sequenced pyrolysis-cracking of HDPE," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148–149, pp. 436–445, 2014.
- [33] P. Castaño, G. Elordi, M. Ibáñez, M. Olazar, and J. Bilbao, "Pathways of coke formation on an MFI catalyst during the cracking of waste polyolefins," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 504–508, 2012.
- [34] N. Chaouati, A. Soualah, M. Chater, M. Tarighi, and L. Pinard, "Mechanisms of coke growth on mordenite zeolite," *J. Catal.*, vol. 344, pp. 354–364, 2016.
- [35] P. Castaño, G. Elordi, M. Olazar, A. T. Aguayo, B. Pawelec, and J. Bilbao, "Insights into the coke deposited on HZSM-5, H $\beta$  and HY zeolites during the cracking of polyethylene," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 91–100, 2011.
- [36] M. E. Sad, C. L. Padró, and C. R. Apesteguía, "Phenol methylation on acid catalysts: Study of the catalyst deactivation kinetics and mechanism," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 475, pp. 305–313, 2014.
- [37] H. G. Karge, W. Nießen, and H. Bludau, "In-situ FTIR measurements of diffusion in coking zeolite catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 146, no. 2, pp. 339–349, 1996.

- [38] Z. Sarbak, "Chapter 26 COKE FORMATION ON ALUMINA AND ALUMINA SUPPORTED PLATINUM," pp. 359–364, 2005.
- [39] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," vol. 37, pp. 129–281, 2002.
- [40] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouche, N. S. Gnep, and M. Guisnet, *New technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation*, vol. 34. Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [41] S. M. Holmes, A. Garforth, B. Maunders, and J. Dwyer, "A solvent extraction method to study the location and concentration of coke formed on zeolite catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 151, no. 2, pp. 355–372, 1997.
- [42] M. Guisnet, L. Costa, and F. R. Ribeiro, "Prevention of zeolite deactivation by coking," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 305, no. 1–2, pp. 69–83, 2009.
- [43] K. Ben Tayeb, S. Hamieh, C. Canaff, H. Nguyen, H. Vezin, and L. Pinard, "The radical internal coke structure as a fingerprint of the zeolite framework," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 289, p. 109617, 2019.
- [44] P. Gallezot, "Conversion of biomass to selected chemical products," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 4, pp. 1538–1558, 2012.
- [45] E. P. Parry, "An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity," *J. Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 371–379, 1963.
- [46] J. N. Kondo, R. Nishitani, E. Yoda, T. Yokoi, T. Tatsumi, and K. Domen, "A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica-alumina and  $\gamma$ -alumina references," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 37, pp. 11576–11586, 2010.
- [47] J. W. Ward, "The nature of active sites on zeolites. IV. The influence of water on the acidity of X and Y type zeolites," *J. Catal.*, vol. 11, no. 3, pp. 238–250, 1968.
- [48] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, "Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 133, pp. 4224–4227, 2011.
- [49] R. M. West, D. J. Braden, and J. A. Dumesic, "Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments," *J. Catal.*, vol. 262, no. 1, pp. 134–143, 2009.
- [50] S. S. Roy, G. Mpourmpakis, D. Hong, D. G. Vlachos, A. Bhan, R. J. Gorte, "Mechanistic Study of Alcohol Dehydration on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *ACS Catal.*, vol. 2, pp. 1846–1853, 2012.
- [51] G. Bagnasco, "Improving the selectivity of NH<sub>3</sub> TPD measurements," *J. Catal.*, vol. 159, no. 1, pp. 249–252, 1996.

- [52] A. P. Kulkarni and D. S. Muggli, "The effect of water on the acidity of TiO<sub>2</sub> and sulfated titania," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 302, no. 2, pp. 274–282, 2006.
- [53] W. Xu, S. J. Miller, P. K. Agrawal, and C. W. Jones, "Positive effect of water on zeolite BEA catalyzed alkylation of phenol with propylene," *Catal. Letters*, vol. 144, no. 3, pp. 434–438, 2014.
- [54] M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, and A. Bhattacharyya, "Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 149, no. 2, pp. 289–301, 1997.
- [55] A. G. Panov and J. J. Fripiat, "Poisoning of aldol condensation reaction with H<sub>2</sub>O on acid catalysts," *Catal. Letters*, vol. 57, no. 1–2, pp. 25–32, 1999.
- [56] J. H. Lee and S. B. Hong, "Dehydration of 1,3-butanediol to butadiene over medium-pore zeolites: Another example of reaction intermediate shape selectivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 280, p. 119446, 2021.
- [57] A. Corma, O. Marie, and F. J. Ortega, "Interaction of water with the surface of a zeolite catalyst during catalytic cracking: A spectroscopy and kinetic study," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 338–347, 2004.
- [58] P. Pérez-Uriarte, A. Ateka, A. G. Gayubo, T. Cordero-Lanzac, A. T. Aguayo, and J. Bilbao, "Deactivation kinetics for the conversion of dimethyl ether to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 311, pp. 367–377, 2017.
- [59] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. L. Morán, M. Olazar, and J. Bilbao, "Role of water in the kinetic modeling of catalyst deactivation in the MTG process," *AIChE J.*, vol. 48, no. 7, pp. 1561–1571, 2002.
- [60] C. D. Chang, *Hydrocarbons from Methanol*. New York: Heinemann, H., 1983.
- [61] S. W. Kaiser, "Production of light olefins," US 4499327, 1985.
- [62] J. D. Adjaye, R. K. Sharma, and N. N. Bakhshi, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. London: Blackie AP, 1992.
- [63] S. P. R. Katikaneni, J. D. Adjaye, and N. N. Bakhshi, "Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalysts and Steam," *Energy and Fuels*, vol. 9, no. 4, pp. 599–609, 1995.
- [64] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. M. Tarrío, M. Olazar, and J. Bilbao, "Kinetic modelling for deactivation by coke deposition of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 139, pp. 455–462, 2001.

- [65] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. E. S. del Campo, P. L. Benito, and J. Bilbao, "The Role of Water on Attenuation of Coke Deactivation of SAPO-34 Catalyst in the Transformation of methanol into Olefins," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 126, pp. 129–136, 1999.
- [66] J. P. Van den Berg, J. P. Wolthuizen, and J. H. C. Hooff, *Proc. 5<sup>th</sup> Conf. on Zeolites*. London: Heyden, 1980.
- [67] A. J. Marchi and G. F. Froment, "Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves," *Appl. Catal.*, vol. 71, no. 1, pp. 139–152, 1991.
- [68] D. E. Resasco, S. P. Crossley, B. Wang, and J. L. White, "Interaction of water with zeolites: a review," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 63, no. 2, pp. 302–362, 2021.
- [69] L. Meng, X. Zhu, W. Wannapakdee, R. Pestman, M. Goesten, L. Gao, A. J. F. Van Hoof, J. M. E. J. M. Hensen, "A dual-templating synthesis strategy to hierarchical ZSM-5 zeolites as efficient catalysts for the methanol-to-hydrocarbons reaction," *J. Catal.*, vol. 361, pp. 135–142, 2018.
- [70] W. Zhang, X. Bao, X. Guo, and X. Wang, "A high-resolution solid-state NMR study on nano-structured HZSM-5 zeolite," *Catal. Letters*, vol. 60, no. 1–2, pp. 89–94, 1999.
- [71] I. V. Kozhevnikov, K. R. Kloetstra, A. Sinnema, H. W. Zandbergen, and H. Van Bekkum, "Study of catalysts comprising heteropoly acid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 287–298, 1996.
- [72] F. Lefebvre, "<sup>31</sup>P MAS NMR Study of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> Supported on Silica: Formation of (≡SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>)(H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>-</sup>)," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 756–757, 1992.

---

# **CAPÍTULO IX**

## **EXPERIENCIAS ADICIONALES CON CATALIZADORES BASADOS EN TPA**



**CONTENIDO**

IX.1. Introducción..... IX-2

IX.1.1. Uso de heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes ..... IX-2

IX.2. Empleo de catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico para la obtención de BD..... IX-3

IX.2.1. Preparación de catalizadores..... IX-3

IX.2.1.1. Preparación de 10, 20 y 40% TPA/SiO<sub>2</sub> ..... IX-3

IX.2.1.2. Preparación de Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CsTPA) ..... IX-4

IX.2.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores ..... IX-5

IX.2.2.1. Caracterización textural y química de los catalizadores ..... IX-5

IX.2.2.2. Caracterización estructural de los catalizadores..... IX-9

IX.2.3. Caracterización de las propiedades ácidas ..... IX-11

IX.2.3.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina..... IX-11

IX.2.4. Resultados catalíticos..... IX-13

IX.3. Experiencia adicional con CsTPA..... IX-17

IX.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la desactivación..... IX-19

IX.5. Conclusiones ..... IX-22

IX.6. Referencias ..... IX-24

## IX.1. Introducción

Con el objetivo de obtener un mejor rendimiento de butadieno (BD), se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

- Reacciones de deshidratación de 1,3-butanodiol empleando una serie de catalizadores basados en ácido tungstofosfórico (TPA) soportados de distinta concentración y su sal de Cs (CsTPA). Se seleccionó este tipo de catalizador debido a que TPA/SiO<sub>2</sub> fue el catalizador con el que se obtuvo mayor rendimiento a BD como se mostró en el **Capítulo VI**. Se sintetizaron catalizadores variando la concentración de TPA y el método de preparación.
- Se llevaron a cabo reacciones complementarias con los catalizadores X% TPA/SiO<sub>2</sub> (X: 10, 20 y 40) empleando 1,3BDOL al 10% en agua como reactivo que, como se informó en el **Capítulo VIII**, permite disminuir la formación de coque y la desactivación, con el objetivo de determinar cuál es la influencia del agua en la obtención de BD y cómo afecta al catalizador.

### IX.1.1. Uso de heteropoliácidos en la deshidratación de alcoholes

La deshidratación de alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol) utilizando heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores ha sido ampliamente estudiada [1][2]. Así, se han reportado los resultados obtenidos en la deshidratación de etanol en fase gas sobre una amplia gama de catalizadores basados en HPA, entre los catalizadores estudiados se encontraron H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportados en SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ZrO<sub>2</sub> y también se estudiaron sales de Cs ácidas de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y Cs<sub>2,25</sub>H<sub>0,75</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) [3]–[10]. Por otro lado, Baba et al. [11] presentaron datos experimentales relacionados con la deshidratación de metanol en fase gas empleando ácido tungstofosfórico. En la mayoría de los casos, se observó que la actividad es mucho mayor que la de otros sólidos ácidos como HZSM5 y sílice-alúmina, ya que poseen una fuerte acidez de Brønsted superior a la de catalizadores como los óxidos ácidos y las zeolitas.

Baba y Ono [12] han estudiado la deshidratación del 1,4-butanodiol para producir tetrahidrofurano en fase líquida y encontraron actividades elevadas empleando diferentes heteropoliácidos. La actividad de los heteropoliácidos estudiados siguió el siguiente orden: H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> > H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Vázquez et al. [13] estudiaron el comportamiento catalítico de los ácidos MPA (molibdofosfórico) y TPA (tungstofosfórico) soportados sobre sílice en la deshidratación de 1,2-difeniletanol, 1-(3,4-di-metoxifenil)-2-feniletanol y colesterol en fase líquida. Encontraron que los catalizadores fueron muy activos y selectivos, permitiendo además una fácil separación del medio de reacción.



Entre varios heteropoliácidos, los de tungsteno con átomo central de P generalmente se eligen como catalizadores ácidos debido a su mayor acidez y mayor estabilidad térmica en comparación con los de molibdeno o el de tungsteno pero con átomo central Si ( $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) [14]–[17].

W. Alharbi et al. [18] investigaron la deshidratación de metanol a dimetil éter (DME) en una interfaz gas/sólido en una amplia gama de heteropoliácidos ( $H_3PW_{12}O_{40}$  y  $H_4SiW_{12}O_{40}$  másicos y soportados sobre óxidos) y compararon los resultados con los de la reacción sobre zeolitas HZSM5 (Si/Al= 10–120). Demostraron que los catalizadores HPA tienen actividades catalíticas mucho más altas que las zeolitas HZSM5 para dicha reacción [18]. Los catalizadores basados en heteropoliácidos fueron estables a temperaturas de operación de 120 °C. Sin embargo, a temperaturas de reacción superiores a 200 °C una notable desactivación fue observada probablemente por formación de coque [18].

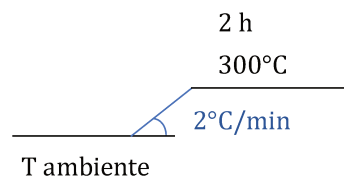
En cuanto a las aplicaciones industriales se utiliza un catalizador heteropoliácido patentado en la tecnología Hummingbird® para la deshidratación de bioetanol a eteno de grado polimérico, vía dietiléter [19].

## IX.2. Empleo de catalizadores sólidos basados en ácido tungstofosfórico para la obtención de BD

### IX.2.1. Preparación de catalizadores

#### IX.2.1.1. Preparación de 10, 20 y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>

Luego de una exhaustiva búsqueda en literatura sobre los diferentes métodos para soportar TPA sobre sílice, se seleccionó el siguiente método de impregnación: el ácido tungstofosfórico o TPA ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ , Merck PA) fue soportado sobre SiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, Grado 62, 99,7%; 247 m<sup>2</sup>/g) mediante el método de impregnación a humedad incipiente a temperatura ambiente utilizando una solución de etanol/agua (50 % v/v) siguiendo el procedimiento previamente informado por Pizzio et al. [20]. Luego de la impregnación, la muestra se secó en estufa a 80°C durante veinticuatro horas y se calentó en flujo de N<sub>2</sub> a 300°C durante dos horas empleando la siguiente rampa de temperatura:



A diferencia del método empleado para sintetizar la muestra de TPA/SiO<sub>2</sub> utilizada en las experiencias descritas en los **Capítulos VI, VII y VIII**, el presente método implica la impregnación con una solución etanol/agua de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> en lugar de una solución acuosa. Se seleccionó este método porque de acuerdo a la bibliografía pueden lograrse especies de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> puramente de tipo Keggin en la superficie silícea en un amplio rango de carga mediante impregnación de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> a partir de una solución orgánica. Esto posiblemente se deba a la mayor estabilidad de las unidades Keggin frente a la hidrólisis en disolventes orgánicos en comparación con las soluciones acuosas [21].

### IX.2.1.2. Preparación de Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (CsTPA)

La sustitución de H<sup>+</sup> por cationes alcalinos en H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> modifica tanto el área superficial como la estructura porosa de las sales comparada con la del ácido [22][23]. Las sales con iones monovalentes grandes como Cs<sup>+</sup> son insolubles y poseen áreas superficiales altas lo que las convierte en atractivas para su uso en catálisis heterogénea [22][23]. Se ha demostrado que la sustitución parcial de H<sup>+</sup> del heteropoliácido por Cs<sup>+</sup> produce cambios únicos en el área superficial y en la cantidad de sitios ácidos en la superficie, que si bien la cantidad de H<sup>+</sup> disminuye por el intercambio, por tener una mayor área por unidad de masa, puede haber una mayor cantidad de sitios ácidos expuestos [24]. La cantidad de sitios ácidos superficiales ha mostrado un máximo en x = 2,5 en Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [25]. Además, Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> resultó ser mucho más activo que la forma ácida original y que otros catalizadores sólidos ácidos conocidos para la descomposición directa de ésteres [26], alquilación de compuestos aromáticos [27], acilación [28], alquilación de isobutano [29][30], isomerización esquelética de n-butano [31][32], hidrólisis de ésteres en exceso de agua [33], hidratación de olefinas [34] y deshidratación de alcoholes [35][24][36].

CsTPA se ha informado que es un catalizador que tiene superacidez con un valor H<sub>0</sub> = -13,16, elevada superficie específica [31], es hidrofóbico y presenta mayor tolerancia al agua que el ácido TPA [37][25]. Generalmente, los sólidos ácidos son severamente envenenados por el agua y usualmente pierden su actividad catalítica en solución acuosa afectando tanto el desempeño del catalizador como el equilibrio de la reacción. El sólido CsTPA presenta la misma estructura de celda unitaria del sólido TPA hexahidratado (**Figura IX-1 a**) donde los puentes H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> son reemplazados por cationes Cs<sup>+</sup> [14] (**Figura IX-1 b**).

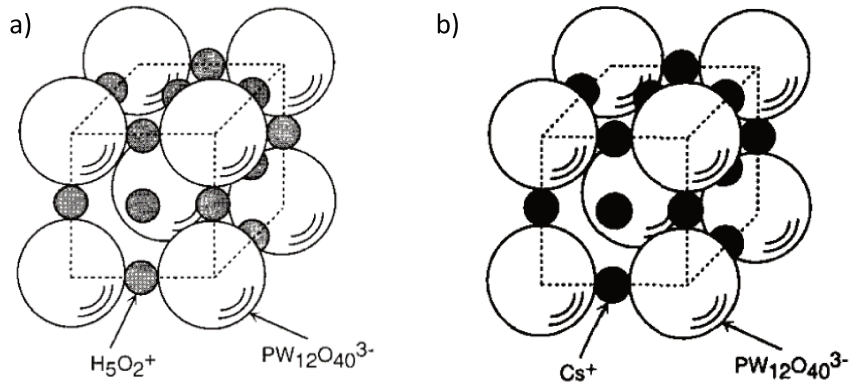
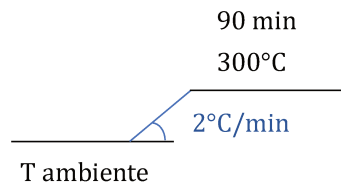


Figura IX-1. a) Celda unitaria para TPA, b) Celda unitaria para CsTPA.

Por lo anteriormente expuesto se sintetizó la sal  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  con  $X=2,5$  empleando la metodología descrita por Okuhara et al. [25]. 13 gramos de catalizador fueron preparados por adición lenta de 50 mL de una solución  $1 \times 10^{-1}$  M de  $Cs_2CO_3$  (99,9 % Sigma-Aldrich) desde una bureta sobre 50 mL de una solución  $8 \times 10^{-2}$  M de ácido tungstofosfórico hidratado ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot XH_2O$ , Merck). La síntesis fue realizada a temperatura ambiente y con agitación constante. La solución coloidal resultante fue envejecida toda la noche a temperatura ambiente y sin agitación. Posteriormente, la mezcla resultante fue secada en estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante veinticuatro horas. El sólido obtenido fue calentado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de nitrógeno empleando la siguiente rampa de calentamiento:



## IX.2.2. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores

### IX.2.2.1. Caracterización textural y química de los catalizadores

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de los catalizadores seleccionados empleando  $N_2$  a  $-196,2 \text{ }^\circ\text{C}$ . En la **Figura IX-2** se muestran las isotermas correspondientes a las muestras:  $SiO_2$ ,  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportado ( $TPA/SiO_2$ ) y  $CsTPA$  ( $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ ). Los sólidos  $SiO_2$  y  $TPA/SiO_2$  presentan una isoterma tipo IV características de sólidos mesoporosos en los que el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [38] este bucle corresponde a una histéresis tipo H1 asociada con materiales porosos que consisten de aglomerados o compactos de forma regular y distribución de tamaño de poro estrecha con poros en forma de cilindros. Las isotermas de los catalizadores

TPA/SiO<sub>2</sub> con diferente contenido de TPA fueron similares. Para el caso del catalizador másico, CsTPA, se observó igualmente una isoterma tipo IV aunque con un bucle de histéresis tipo H2, atribuida a aglomerados o agregados con poros no uniformes en tamaño y forma. La isoterma obtenida coincide con los resultados previamente informados en literatura [39] para este mismo catalizador. De las gráficas de las isotermas se puede observar que el volumen de poro disminuye con el contenido de TPA.

Las superficies específicas ( $S_{BET}$ ) y tamaños medio de poro calculados a partir de las isotermas obtenidas junto con la composición química de los catalizadores se resumen en la **Tabla IX-1**.

La superficie específica, varió entre 229 y 172 m<sup>2</sup>/g al incrementar de 10 a 40 % el contenido de TPA. La incorporación de 10 y 20 % de TPA sobre SiO<sub>2</sub> provocó una ligera disminución en la superficie específica del soporte, mientras que la adición de un mayor porcentaje (40 %) causó una disminución marcada en el valor de este parámetro. La sal de Cs no estequiométrica del ácido tungstofosfórico (CsTPA) presentó una superficie específica comparable con la informada en otros trabajos [39], [40]. Es importante remarcar que de acuerdo a lo informado en la literatura, la superficie específica del heteropoliácido (ácido sin sustituir) es baja (aproximadamente 5 m<sup>2</sup>/g) [10][25], por lo que en este aspecto, la incorporación de Cs en su estructura produce un incremento notorio en la superficie específica de este sólido (110 m<sup>2</sup>/g) cercana a la informada para dicha sal [25].

El contenido determinado de TPA para los catalizadores soportados coincide con el esperado para cada muestra, indicando una incorporación efectiva del heteropoliácido en el sólido. Para el sólido CsTPA el contenido de TPA y Cs determinado fue 92,4 % y 7,6 % respectivamente, logrando obtener un sólido con la fórmula Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

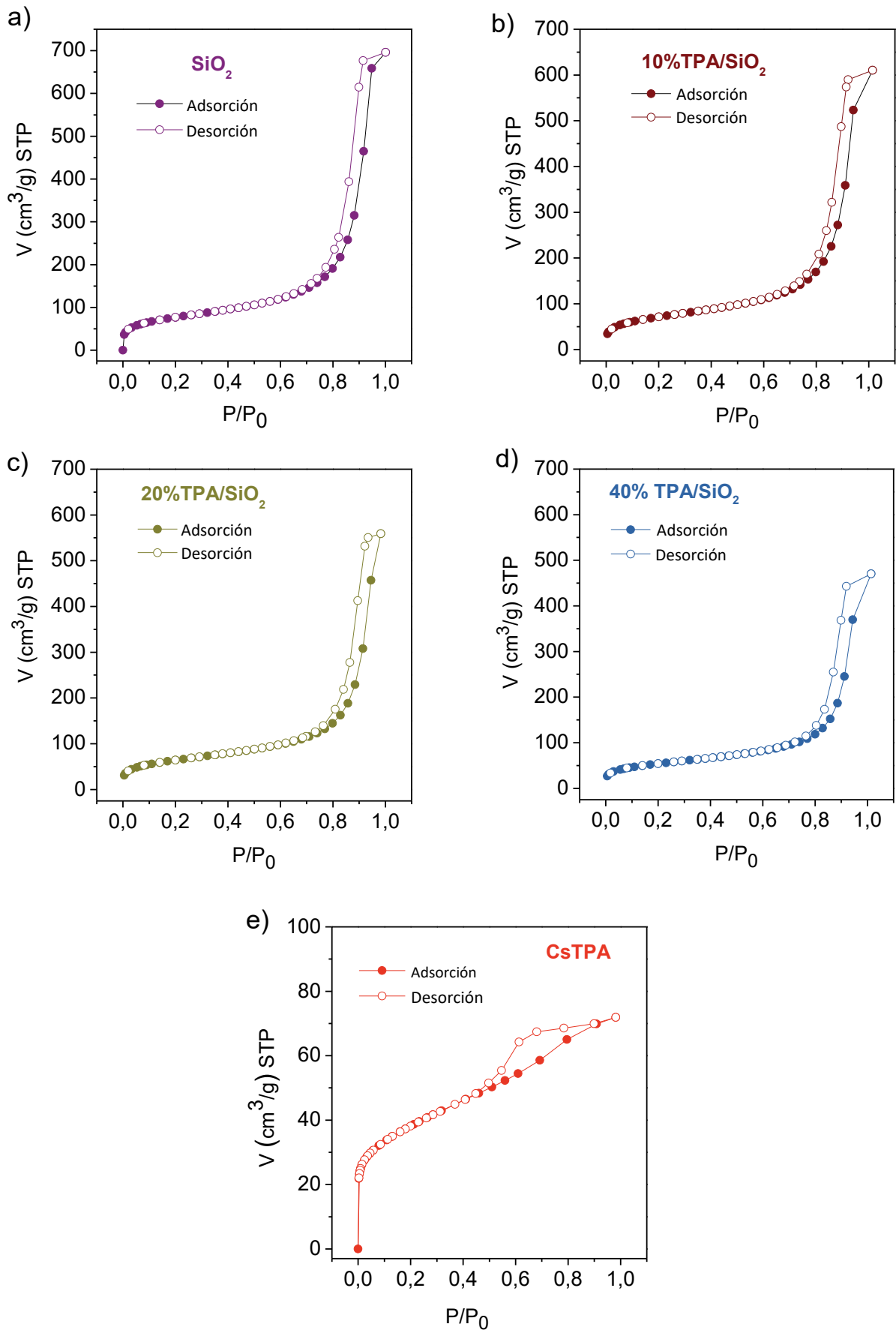


Figura IX-2. Isotherma de adsorción de nitrógeno para los catalizadores: a)  $\text{SiO}_2$ , b) 10% TPA/ $\text{SiO}_2$ , c) 20% TPA/ $\text{SiO}_2$ , d) 40% TPA/ $\text{SiO}_2$ , e) CsTPA.

Tabla IX-1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Radio de poro ( $\text{\AA}$ )	%TPA
10% TPA/SiO <sub>2</sub>	229	95	10,0
20%TPA/SiO <sub>2</sub>	205	105	19,9
40% TPA/SiO <sub>2</sub>	172	100	39,9
CsTPA	110	25	92,4
SiO <sub>2</sub>	247	90	-

En la **Figura IX-3** se muestra la distribución de tamaño de poro para SiO<sub>2</sub>, TPA/SiO<sub>2</sub> (10-40 % TPA) y CsTPA determinada a partir de la isoterma de adsorción empleando el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) basado en la ecuación de Kelvin [41].

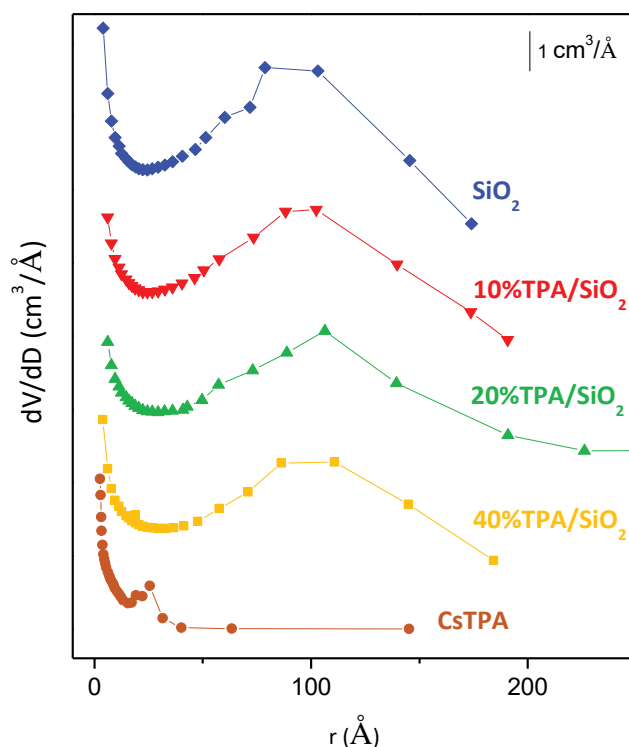
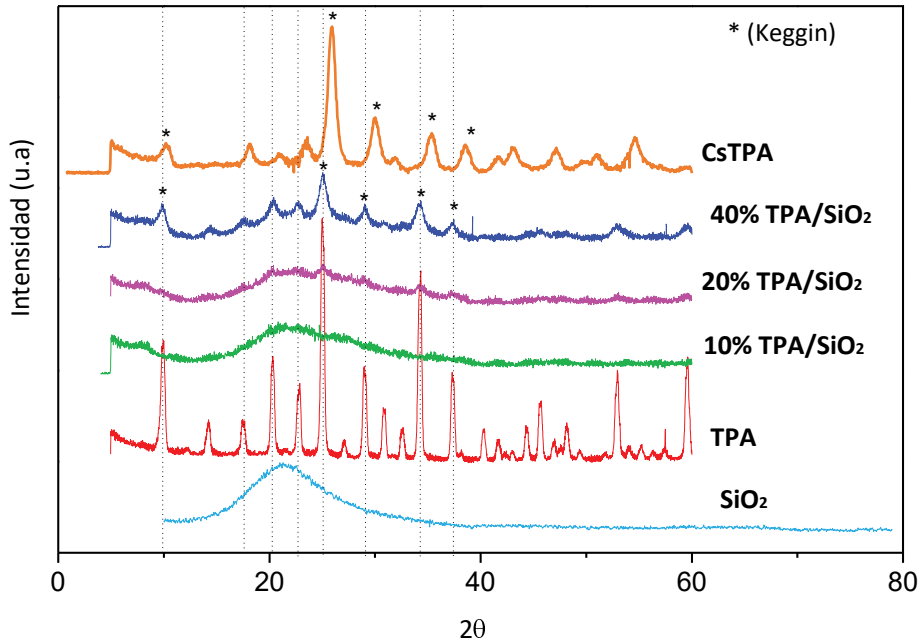


Figura IX-3. Distribución de tamaño de poro de TPA/SiO<sub>2</sub> (10-40 % de TPA), SiO<sub>2</sub> y CsTPA.

En el caso de los diferentes TPA/SiO<sub>2</sub> se observa una zona con una distribución de tamaño de poro entre 25 y 180 Å, con un tamaño de poro promedio similar (95-105 Å), evidenciando la presencia de mesoporos similar a lo informado por Ferreira et al. [42]. El tamaño de poro promedio para los X% TPA/SiO<sub>2</sub> fue mayor al obtenido para SiO<sub>2</sub> (90 Å). Para CsTPA se observa la presencia de micro y mesoporos. Para la región de los mesoporos se observa una distribución de tamaño de poro comprendida entre 15 y 40 Å, con un máximo centrado en 25 Å, similar al informado por Nakato et al [39].

IX.2.2.2. Caracterización estructural de los catalizadores

La estructura cristalina de las muestras empleadas se analizó por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de rayos X de los diferentes catalizadores se muestran en la **Figura IX-4**.



**Figura IX-4.** Patrón de difracción de rayos X.

El difractograma del sólido  $\text{TPA}\cdot\text{XH}_2\text{O}$  muestra los 4 rangos de señales de difracción en  $2\theta = 7\text{-}10^\circ$ ,  $16\text{-}22^\circ$ ,  $25\text{-}30^\circ$  y  $33\text{-}38^\circ$  característicos de los aniones que conforman la estructura Keggin dentro del heteropoliácido [43], [44]. Para los sólidos con un contenido de TPA entre 10 y 20 % se observa una única señal ancha que corresponde al soporte (halo amorfo de la  $\text{SiO}_2$ ), lo que evidencia una alta dispersión del ácido tungstofosfórico en la superficie de la sílice. Para el sólido con un contenido de TPA mayor a 20 %, se aprecian señales de difracción en  $2\theta = 9,5^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$  y  $33,9^\circ$  y  $37^\circ$  que confirman la presencia de las fases cristalinas de la estructura Keggin del TPA; una disminución apreciable en la intensidad de las señales sugiere la dispersión de estas fases en la superficie del soporte.

El difractograma del catalizador CsTPA muestra las señales asociadas a la estructura cristalográfica que adquieren los arreglos de los aniones Keggin y cationes  $\text{H}^+$  y  $\text{Cs}^+$ . En contraste con el difractograma del sólido TPA se observa un ligero corrimiento en las señales de difracción a valores de  $2\theta$  más altos debido a la contracción de la celda unitaria ocasionada por la sustitución parcial de los iones  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  del sólido por iones  $\text{Cs}^+$  [40]. Por otra parte, el difractograma obtenido

fue similar al obtenido por Abdullah et al. [45] confirmando la obtención de la estructura cristalina del catalizador CsTPA.

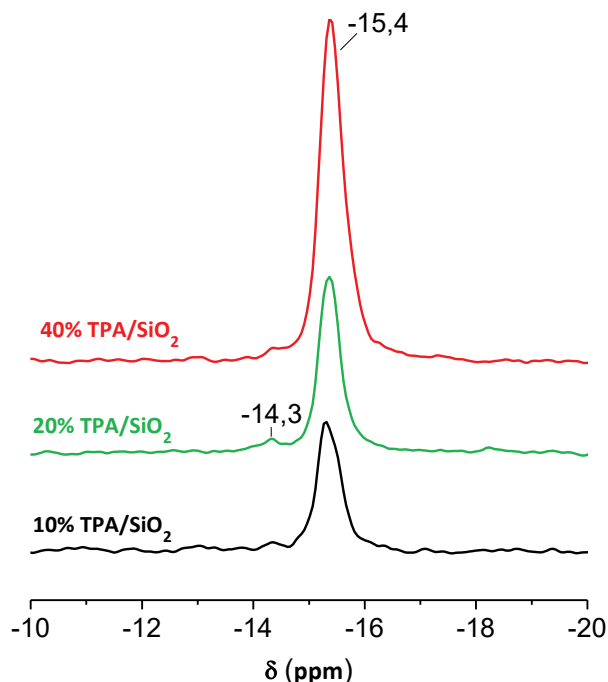


Figura IX-5. Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS NMR para X% TPA/SiO<sub>2</sub> (X: 10, 20 y 40).

En la **Figura IX-5** se muestran los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR para el catalizador 10% TPA/SiO<sub>2</sub>, 20% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. El desplazamiento químico de  $^{31}\text{P}$  MAS MNR depende en gran medida de n en H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>\*nH<sub>2</sub>O siendo los valores - 15,1 a - 15,6 ppm para n = 6 y - 11,1 a - 10,5 ppm para n = 0 [14]. En todos los espectros se observan 2 bandas: una alrededor de -15,4 ppm de la especie H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> con estructura Keggin intacta que ha cristalizado sobre las partículas de SiO<sub>2</sub> y la otra muy pequeña alrededor de -14,3 ppm que refleja la presencia de una especie con una estructura diferente [46]. Esto está en concordancia con lo observado por Lefebvre [47] quien realizó estudios de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de una serie de catalizadores de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>, con diferentes cargas de TPA (entre el 13 y el 87 % en peso) y detectó dos picos parcialmente resueltos, uno a -15,1 ppm que lo asignó a las moléculas del heteropoliácido volumétrico y el otro a -14,5 ppm que lo asignó a la forma interactuante con el soporte SiO<sub>2</sub>, ( $\equiv\text{SiOH}_2^+$ )(H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>-</sup>). Se puede observar que en los tres espectros de la **Figura IX-5** domina la presencia de la banda correspondiente a la especie H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> con estructura Keggin y la banda a -14,3 ppm es muy pequeña (representa un 5% del área total para 10 y 20% TPA/SiO<sub>2</sub> y un 2% para 40% TPA/SiO<sub>2</sub>), lo que indica que en los tres catalizadores, independientemente de la carga de TPA, se han obtenido especies puras de heteropoliácido (TPA) de tipo Keggin sobre la superficie silícea. Esto podría estar relacionado al método de impregnación de TPA ya que se ha

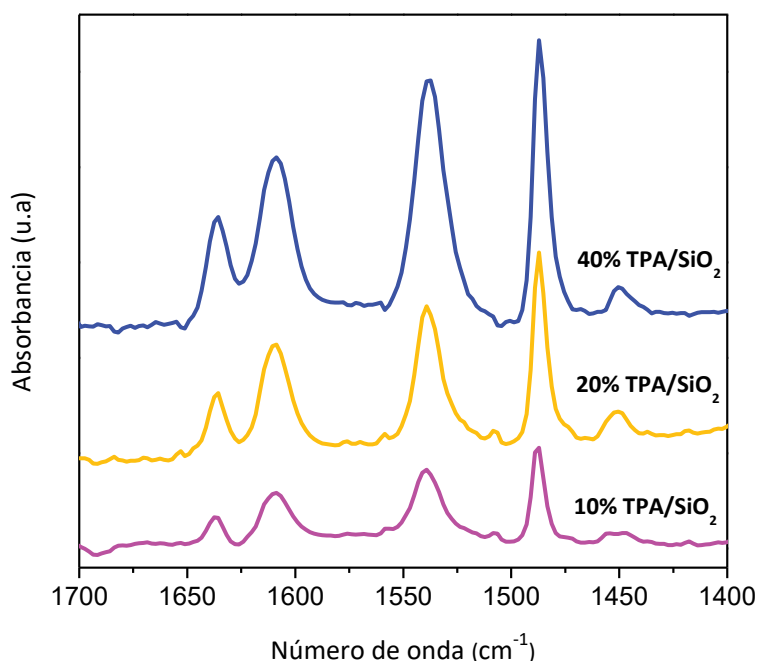


informado que especies de  $H_3PW_{12}O_{40}$  puramente de tipo Keggin en la superficie silícea, en un amplio rango de carga de  $H_3PW_{12}O_{40}$ , puede lograrse mediante impregnación de  $H_3PW_{12}O_{40}$  a partir de una solución orgánica como etanol o metanol [46]. Se cree que la principal razón por la que tiene éxito es la mayor estabilidad de las unidades Keggin frente a la hidrólisis en disolventes orgánicos en comparación con las soluciones acuosas [21].

### IX.2.3. Caracterización de las propiedades ácidas

#### IX.2.3.1. Caracterización ácida por FTIR de piridina

En la **Figura IX-6** se muestran los espectros FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y evacuada a  $150^\circ C$  para los diferentes catalizadores en la zona comprendida entre  $1700$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura IX-6.** Espectro infrarrojo de piridina adsorbida a  $25^\circ C$  y evacuada a  $150^\circ C$ .

La adsorción de la piridina en esta región permite identificar los sitios ácidos Lewis (L) y Brønsted (B). La banda de adsorción en el rango  $1440-1460\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a la adsorción de la piridina sobre sitios Lewis, mientras que una banda en  $1540\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la interacción de la piridina con sitios ácidos de naturaleza Brønsted como ya se mencionó en el **Capítulo IV**.

Los espectros FTIR de los heteropoliácidos soportados ( $X\%$  TPA/SiO<sub>2</sub>) muestran las bandas de adsorción típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted debido a los  $H^+$  incorporados junto con los aniones al impregnar la sílice, estos  $H^+$  pueden estar

interaccionando con los oxígenos del anión Keggin o con los grupos Si-OH, Si-O, u otros similares. Se observa también una banda muy débil asociada a la coordinación de piridina sobre sitios ácidos de Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) o piridina enlazada a puente de hidrogeno. La banda correspondiente a los sitios ácidos de Brønsted se incrementa, como es de esperarse, con el contenido de TPA en el catalizador.

En la **Tabla IX-2** se muestran las concentraciones de sitios ácidos de tipo Brønsted y Lewis calculadas a partir de la integración de las bandas características en  $1540\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  y  $1440\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$  respectivamente utilizando las ecuaciones obtenidas por Emeis [48] luego de evacuar a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En la tabla también se incluyen las relaciones entre ambos tipos de sitios ( $C_B/C_L$ ) a las temperaturas mencionadas.

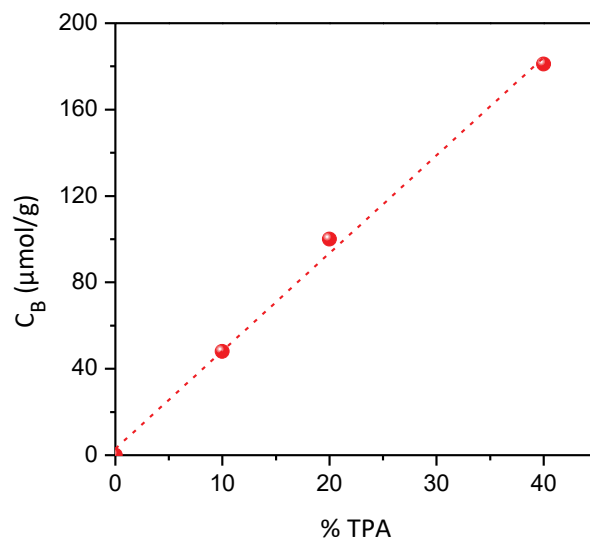
**Tabla IX-2.** Concentración de sitios ácidos de Brønsted ( $C_B$ ) y Lewis ( $C_L$ ) expresados en  $\mu\text{mol/g}$  para diferentes temperaturas de evacuación de piridina sobre diferentes catalizadores.

Catalizador	Concentración de sitios ácidos de Lewis ( $C_L$ ) y Brønsted ( $C_B$ ) ( $\mu\text{mol/g}$ )					
	150 °C			200 °C		
	$C_L$	$C_B$	$C_B/C_L$	$C_L$	$C_B$	$C_B/C_L$
<b>10% TPA/SiO<sub>2</sub></b>	4,1	48	11,6	3,6	45,1	12,6
<b>20% TPA/SiO<sub>2</sub></b>	9,6	100	10,4	7,2	97	13,5
<b>40% TPA/SiO<sub>2</sub></b>	8,2	181	22,1	4,8	173,2	36,4

La concentración de sitios Brønsted de los catalizadores TPA soportados se incrementa al aumentar la concentración del heteropoliácido y luego de la evacuación a  $200^{\circ}\text{C}$  la concentración de este tipo de sitios disminuye ligeramente y aumenta la relación  $C_B/C_L$  (valores entre 12,6 y 36,4), mostrando que estos sitios son fuertes.

Todos los heteropoliácidos mostraron una concentración baja de sitios ácidos de Lewis ( $C_L < 10\ \mu\text{mol/g}$ ).

En la **Figura IX-7** se muestra la concentración de sitios Brønsted luego de evacuar piridina a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  en función del porcentaje de TPA soportado sobre sílice. Se observa que existe una dependencia lineal entre ambos parámetros.



**Figura IX-7.** Concentración de sitios Brønsted a 150 °C en función del contenido de TPA soportado.

#### IX.2.4. Resultados catalíticos

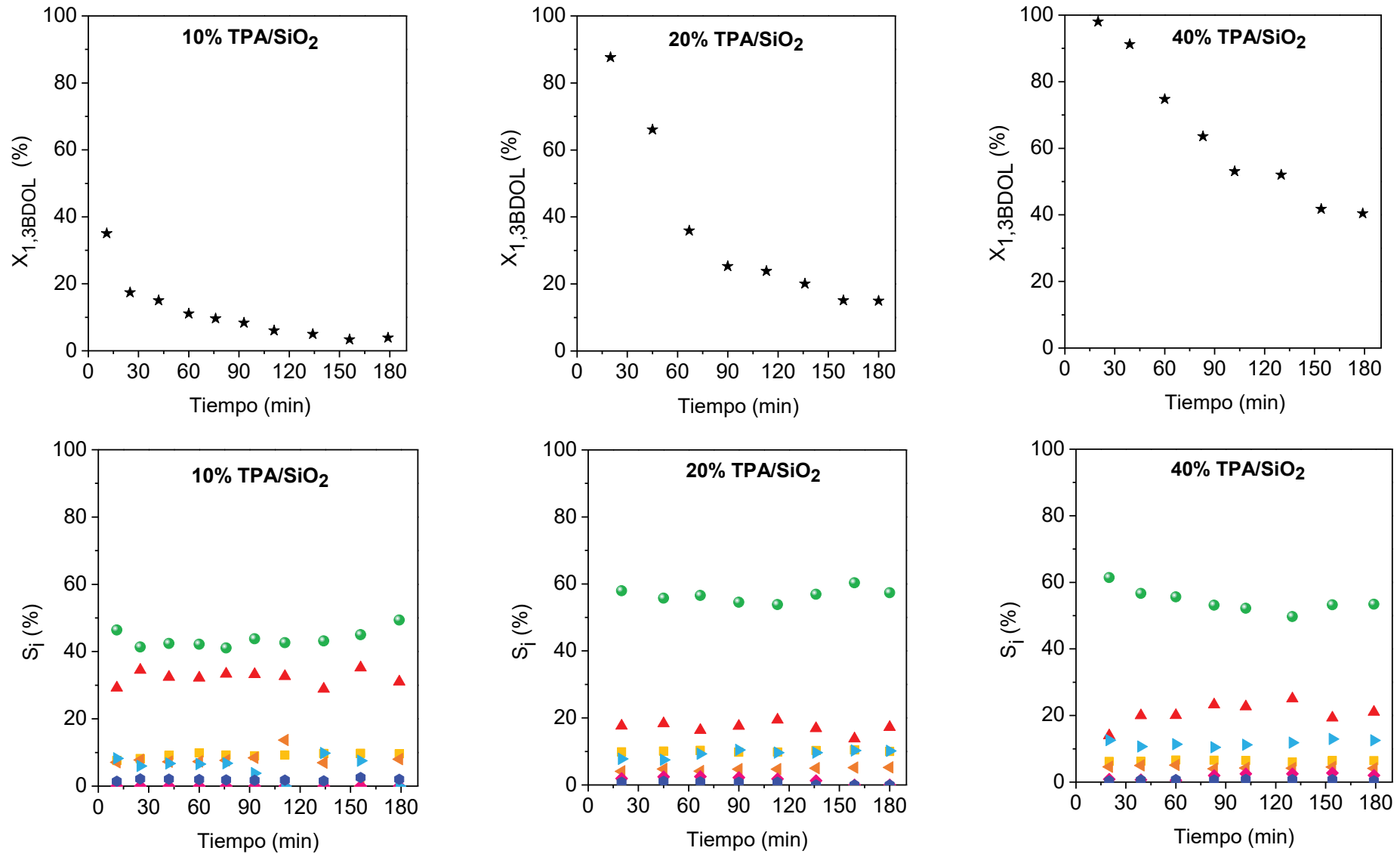
En la **Figura IX-8** y **Tabla IX-3** se muestra la variación de la conversión de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}$ ) y de la selectividad hacia los distintos productos ( $S_i$ ) en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores de ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice a un tiempo de contacto de 7,5 g h/mol.

Los catalizadores 20% y 40% TPA/SiO<sub>2</sub> mostraron una conversión a t=0 del 100 %, mientras que el de menor contenido, 10 % TPA/SiO<sub>2</sub>, presentó una conversión inicial de aproximadamente 42 %. Los tres sólidos se desactivan durante las tres horas de reacción.

La selectividad hacia BD a tiempo inicial fue de 65% sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub>, de 56% sobre 20% TPA/SiO<sub>2</sub> y 50% sobre 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y se mantuvo sin variaciones significativas durante todo el tiempo de reacción, excepto sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub> donde se observa una leve disminución de  $S_{BD}$  y un incremento de la selectividad del precursor 3B10L. Sobre 10% TPA/SiO<sub>2</sub>, que posee la menor concentración de sitios ácidos, la conversión de 3B10L a BD fue menor que sobre 20% y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. Las selectividades hacia propeno y formaldehído ( $S_{P+F}$ ) y productos de condensación ( $S_{MD}$ ) fue muy baja sobre los tres catalizadores con valores entre 6%-10% y 7%-12 % respectivamente.

Con el objetivo de comparar el comportamiento a conversiones menores que 100%, en la **Tabla IX-4** se muestra la variación de la conversión de 1,3BDOL ( $X_{1,3BDOL}$ ) y de la selectividad hacia los distintos productos ( $S_i$ ) a t=0 y t=180 minutos obtenida sobre los tres catalizadores X% TPA/SiO<sub>2</sub> a un tiempo de contacto de 3 g h/mol. La conversión varió entre 18% y 90%, un incremento en el contenido de TPA provoca un aumento en la conversión de 1,3BDOL debido a

una mayor cantidad de sitios activos presentes en el catalizador, mientras que los principales productos son también los provenientes de la deshidratación, con selectividades iniciales a BD entre 43 y 55% y al producto de la pérdida de la primera molécula de agua (3B10L) entre 23 y 30%. La selectividad a los restantes productos no supera en ningún caso el 15%.



**Figura IX-8.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades en función del tiempo de reacción sobre X%TPA/SiO<sub>2</sub> (X: 10 - 40 %). [T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub> = 7,5 g h/mol, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◄), 3B1OL (▲), MD (▶), C4OL+ C4AL (◆), OTROS (●).

**Tabla IX-3.** Conversión de 1,3BDOL y selectividad a productos para t=0 y t=180 min de reacción sobre diferentes catalizadores a igual tiempo de contacto ( $W/F_{1,3BDOL} = 7,5 \text{ g h/mol}$ ).

Catalizador	X (t=0)	Selectividades a t=0						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B10L	C4OL+C4AL	MD	OTROS
10% TPA/SiO <sub>2</sub>	42	50	6	7	29	-	7	1
20% TPA/SiO <sub>2</sub>	100	56	10	4	18	2	8	2
40% TPA/SiO <sub>2</sub>	100	65	6	5	10	1	12	1

Catalizador	X (t=180min)	Selectividades a t=180 min						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B10L	C4OL+C4AL	MD	OTROS
10% TPA/SiO <sub>2</sub>	3	45	9	6	32	-	7	1
20% TPA/SiO <sub>2</sub>	15	57	10	5	18	-	10	-
40% TPA/SiO <sub>2</sub>	44	54	6	4	21	2	12	1

**Tabla IX-4.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades a productos para t=0 y t=180 min de reacción sobre diferentes catalizadores a igual tiempo de contacto ( $W/F_{1,3BDOL} = 3 \text{ g h/mol}$ ).

Catalizador	X (t=0)	Selectividades a t=0						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B10L	C4OL+C4AL	MD	OTROS
10% TPA/SiO <sub>2</sub>	18	43	10	8	30	8	-	1
20% TPA/SiO <sub>2</sub>	40	50	10	9	25	3	2	1
40% TPA/SiO <sub>2</sub>	90	55	11	8	23	1	1	1

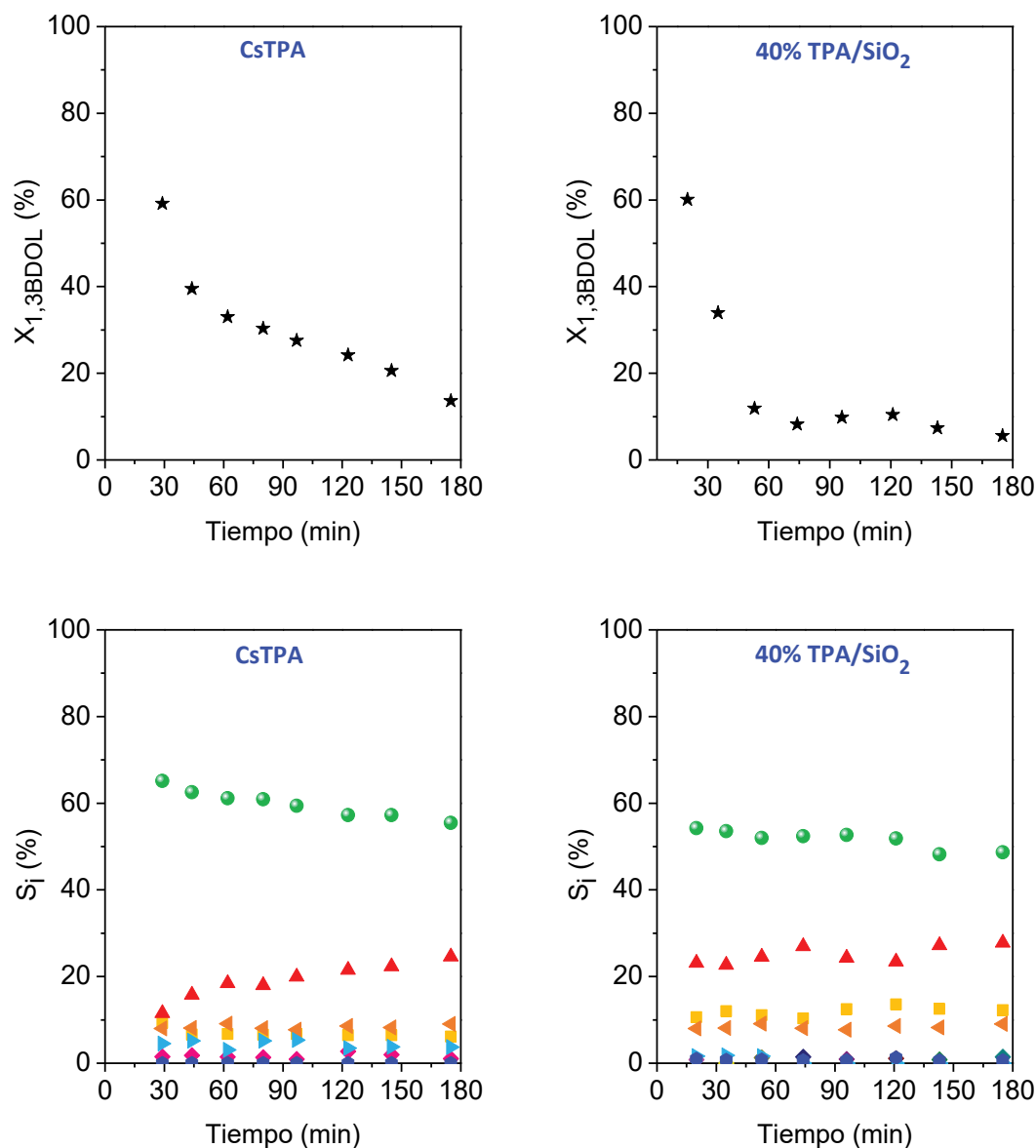
Catalizador	X (t=180min)	Selectividades a t=180 min						
		BD	P+F	MEK+MVK	3B1OL	C4OL+C4AL	MD	OTROS
10% TPA/SiO <sub>2</sub>	0,4	42	15	11	28	4	-	-
20% TPA/SiO <sub>2</sub>	4	45	10	11	31	3	-	-
40% TPA/SiO <sub>2</sub>	5	49	12	9	28	1	-	1

### IX.3. Experiencia adicional con CsTPA

La **Figura IX-9** muestra la conversión de 1,3BDOL y las selectividades a los distintos productos en función del tiempo de reacción empleando CsTPA ( $\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) y a modo de comparación una reacción sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. Se seleccionó el tiempo de contacto para llevar a cabo la reacción de manera de que permitiera comparar ambas muestras con cantidad similar de sitios ácidos de Brønsted dentro del reactor. Para ello se calculó la concentración de protones de cada catalizador expresada en N° protones/g de catalizador. Para la sal de Cs se calculó la cantidad total de protones a partir de la composición química ( $1,56 \cdot 10^{-4}$  protones/g). Para 40% TPA/SiO<sub>2</sub>, la cantidad de protones se calculó a partir de la composición asumiendo una fórmula promedio de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ( $1,55 \cdot 10^{-3}$  protones/g).

Si bien los primeros valores de conversión determinados fueron similares (~ 60%) dentro de los treinta minutos de reacción se observa que de la extrapolación a t=0 se obtiene conversión inicial de 1,3BDOL más alta sobre CsTPA que sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. Ambos sólidos fueron selectivos hacia la formación de BD, pero CsTPA promovió una mayor conversión de 3B1OL hacia BD y por eso la selectividad a BD fue mayor sobre este catalizador. Sin embargo, se observa que la selectividad a BD decrece y la selectividad a 3B1OL aumenta ligeramente con el tiempo de reacción debido a la desactivación observada. Luego de tres horas de reacción, la conversión sobre la sal de Cs disminuyó al 18 % mientras que sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub> al 5%, indicando una menor desactivación sobre CsTPA. Para analizar la cantidad de coque formado, se realizaron ensayos de oxidación a temperatura programada con estas dos muestras luego de reacción. En la **Figura IX-10** se observan los perfiles de TPO obtenidos, donde se observa que el perfil para TPA/SiO<sub>2</sub>, coincidentemente con lo informado en los **Capítulos VI, VII y VIII**, mostró un gran pico a altas temperaturas (~515 °C) y una zona de oxidación de menor magnitud a aproximadamente 370 °C, mientras que el perfil de TPO de CsTPA es similar pero el pico principal se halla corrido

a mayor temperatura, esto indica que el material carbonoso depositado sobre ambos sólidos estaría formado principalmente por compuestos de alto peso molecular que requieren altas temperaturas para su combustión. Además, CsTPA generó menor porcentaje de depósitos carbonosos que 40% TPA/SiO<sub>2</sub> (5,18 % y 8,37 % respectivamente), lo que explica una menor pérdida de actividad en la reacción.



**Figura IX-9.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades en función del tiempo de reacción sobre CsTPA y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. [T=250 °C, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub> = 45 g h/mol para CsTPA, W/F<sup>o</sup><sub>1,3BDOL</sub> = 3 g h/mol para 40% TPA/SiO<sub>2</sub>, P<sub>T</sub>=1 atm, P<sub>1,3BDOL</sub>=0,0182 atm, balance N<sub>2</sub>]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B10L (▲), MD (▶), C4OL+C4AL (◆), OTROS (◆).



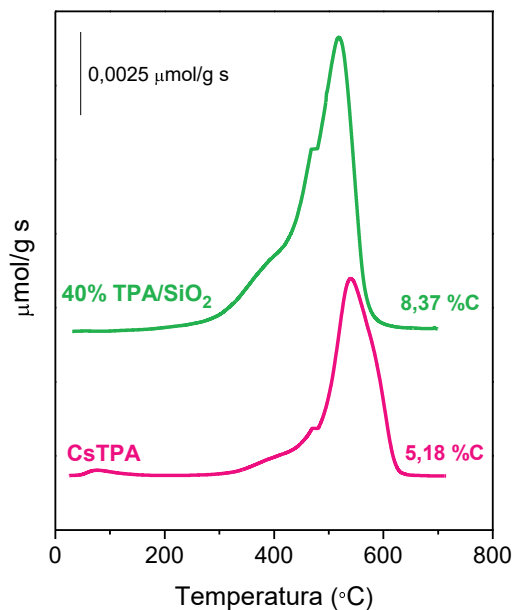


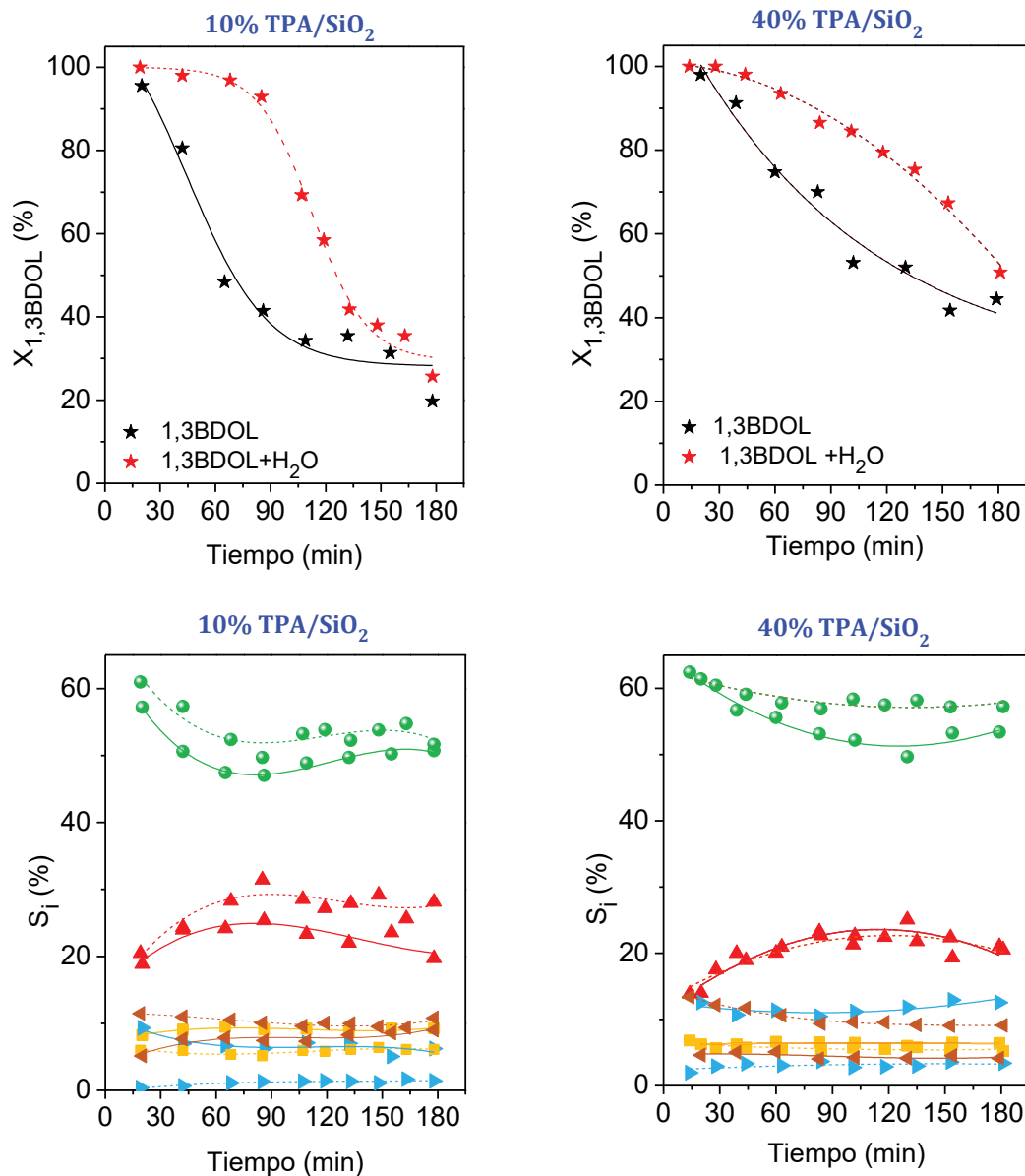
Figura IX- 10. Perfiles de TPO para 40% TPA/SiO<sub>2</sub> y CsTPA.

#### IX.4. Reacciones con 1,3BDOL diluido en agua como estrategia para disminuir la desactivación

Un problema serio que se encuentra con los catalizadores HPA sólidos es la desactivación provocada por los subproductos. Como la estabilidad térmica no es muy alta, los depósitos de coque difícilmente pueden eliminarse por combustión [15]. En esta sección se analiza el efecto del agua como diluyente del reactivo 1,3BDOL sobre el comportamiento catalítico, la formación de coque y su influencia en la desactivación de los catalizadores 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>.

En la **Figura IX-11** se comparan los resultados de conversión ( $X_{1,3\text{BDOL}}$ ) y selectividades ( $S_i$ ) obtenidos sobre ambos catalizadores en función del tiempo empleando 1,3BDOL ( $P_{1,3\text{BDOL}} = 0,0182 \text{ atm}$ ) y 1,3BDOL al 10 % en agua ( $P_{1,3\text{BDOL}} = 0,0036 \text{ atm}$ ) como reactivo.

En las curvas de conversión en condiciones anhidras se observó una marcada disminución de  $X_{1,3\text{BDOL}}$  en función del tiempo desde el comienzo de la reacción, mientras que empleando el reactivo al 10% en agua se observó que las curvas de conversión para ambos catalizadores presentaron un corrimiento hacia tiempos de reacción mayores, es decir, retrasando la desactivación y alargando el tiempo de vida útil del catalizador.



**Figura IX-11.** Conversión de 1,3BDOL y selectividades en función del tiempo de reacción sobre 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. [T=250 °C, W/F<sub>1,3BDOL</sub> = 15 g h/mol para 10% TPA/SiO<sub>2</sub>, W/F<sub>1,3BDOL</sub> = 7,5 g h/mol para 40% TPA/SiO<sub>2</sub>, P<sub>r</sub>=1 atm, balance N<sub>2</sub>]. X (★), BD (●), P+F (■), MVK+MEK (◀), 3B1OL (▲), MD (▶).

Al emplear el reactivo diluído en agua se observa un aumento en la selectividad hacia BD sobre los dos catalizadores. Sobre 10% TPA/SiO<sub>2</sub> se observa un aumento de la selectividad a 3B1OL, leve aumento de selectividad hacia MEK y MVK acompañado de una disminución de la selectividad hacia propeno y formaldehído y también hacia los productos de condensación (S<sub>MD</sub>). Esto sugiere que al emplear el reactivo al 10% en agua se estaría favoreciendo la deshidratación del reactivo hacia el producto intermediario (3B1OL) frente a la reacción inversa de Prins que daría lugar a propeno y formaldehído (**Esquema VI-3**). Sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub> se observa que no

hay variación significativa en las selectividades hacia 3B1OL, propeno y formaldehído, pero hay un leve aumento de la selectividad hacia BD, aumento significativo de la selectividad a MEK y MVK y una gran caída en la selectividad hacia los productos de condensación.

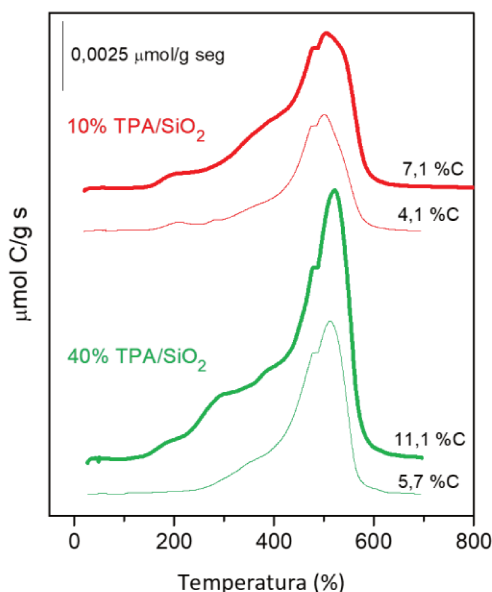
En la **Figura IX-12** se grafican los perfiles de oxidación a temperatura programada obtenidos con los catalizadores utilizados en las reacciones empleando 1,3BDOL puro y 1,3BDOL al 10% en agua.

De la integración de los perfiles de TPO se obtuvo el porcentaje de carbono depositado durante la reacción. Los resultados muestran que la cantidad de coque formado sobre los catalizadores después de tres horas de reacción es mayor cuando no hay agua presente en la alimentación. Estos resultados sugieren el efecto beneficioso del agua como diluyente de los reactivos para atenuar la formación de coque sobre ambos catalizadores mitigando así la desactivación del catalizador [49][50]. Esto se puede explicar ya que el agua inhibe la evolución de los precursores de coque, porque compite con ellos en la adsorción sobre los sitios ácidos [49], como se mostró en el **Capítulo VIII**.

La inhibición de coque en los catalizadores TPA se ha estudiado utilizando la oligomerización de propeno como reacción modelo [51][52]. La reacción se produce a través del mecanismo de iones carbenio que produce oligómeros de propeno y coque. Los oligómeros pueden considerarse como precursores de coque. Se ha encontrado que la adición de moléculas nucleófilas, como agua, metanol y ácido acético, afecta en gran medida la selectividad de la reacción al reaccionar con intermediarios de iones carbenio para producir compuestos oxigenados a expensas de los oligómeros y el coque. En realidad, dentro de estas moléculas nucleófilas, el agua es el inhibidor de coque más efectivo, produciendo una cantidad de coque que se redujo siete veces en comparación con la reacción sin adición de agua [52]. Además, se ha sugerido que los aditivos como agua y otros disolventes polares podrían facilitar la desorción de los precursores de coque del catalizador, disminuyendo el depósito de residuos carbonosos.

Un ejemplo de la adición de agua a la alimentación del reactor a escala industrial es en el proceso Avada de British Petroleum (BP) para la síntesis de acetato de etilo, en el que se ha demostrado que el agregado de agua es eficaz para prolongar la vida útil del catalizador [53]. En este proceso, el acetato de etilo se produce mediante la interacción del ácido acético con el eteno en fase gaseosa en presencia de ácido tungstosilícico soportado sobre sílice como catalizador. La adición de agua es esencial para el rendimiento estable del catalizador HPA. Sin agua, el catalizador se desactiva rápidamente debido a la gran formación de coque. El efecto del agua sobre el catalizador en este proceso es probablemente múltiple. Además de la inhibición del coque, el agua estabiliza el HPA al evitar que se deshidrate. Debe señalarse, sin embargo, que la adición de agua aunque es efectiva en el proceso de acetato de etilo, es poco probable que

funcione en otras reacciones que son incompatibles con el agua, como la acilación de Friedel-Crafts y la isomerización de alcanos [16].



**Figura IX- 12.** Perfiles de TPO para 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. Línea trazo grueso empleando 1,3BDOL puro y línea trazo fino empleando 1,3BDOL al 10 % en agua.

### IX.5. Conclusiones

En este capítulo se estudió el efecto de la carga de TPA y su fuerza ácida en la deshidratación de 1,3BDOL sobre catalizadores de TPA/SiO<sub>2</sub> con una amplia gama de cargas de TPA (10, 20 y 40%) preparadas por impregnación de ácido tungstofosfórico a partir de agua y etanol. Los catalizadores presentaron isoterma tipo IV características de sólidos mesoporosos. Los difractogramas de rayos X de 10% y 20% TPA/SiO<sub>2</sub> evidenciaron una alta dispersión del ácido tungstofosfórico en la superficie de la sílice, mientras que para 40% TPA/SiO<sub>2</sub> se confirmó la presencia de fases cristalinas de la estructura Keggin del TPA y para CsTPA se evidenciaron las señales asociadas a la estructura cristalográfica de los aniones Keggin y cationes H<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>. Los espectros <sup>31</sup>P MAS NMR mostraron que independientemente de la carga de TPA se obtuvieron especies puras de heteropoliácido de tipo Keggin sobre la superficie silíceas. Mediante FTIR de piridina se concluyó que los X% TPA/SiO<sub>2</sub> poseen predominantemente sitios ácidos de Brønsted fuertes y la concentración de este tipo de sitios se incrementa al aumentar la concentración de TPA.

Para un mismo tiempo de contacto el mejor desempeño catalítico a 250 °C fue obtenido sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub> debido a su mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted de elevada

fuerza ( $\eta^0_{BD} = 65\%$  para  $W/F_{1,3BDOL} = 7,5$  g h/mol). El rendimiento hacia BD aumentó con la carga de TPA.

De la comparación de 40%TPA/SiO<sub>2</sub> con CsTPA para una misma cantidad de sitios ácidos de Brønsted, CsTPA presentó una mayor selectividad hacia BD y una menor desactivación a lo largo del tiempo de reacción.

Adicionalmente, los catalizadores 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40% TPA/SiO<sub>2</sub> se ensayaron empleando 1,3BDOL al 10% en agua como reactivo y se comprobó nuevamente el efecto amortiguador del agua en la formación de coque. Ambos catalizadores experimentaron al emplear el reactivo diluido en agua un aumento de selectividad y rendimiento hacia el producto de interés BD, una marcada disminución de la desactivación y del porcentaje de coque generado, logrando así un incremento en el tiempo de vida útil del catalizador.

## IX.6. Referencias

- [1] T. Okuhara, A. Kasai, N. Hayakawa, Y. Yoneda, and M. Misono, "Catalysis by heteropoly compounds. VI. The role of the bulk acid sites in catalytic reactions over  $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ," *J. Catal.*, vol. 83, no. 1, pp. 121–130, 1983.
- [2] K. Takahashi, T. Okuhara, and M. Misono, "Phase Transition-like Phenomenon observed for 'Pseudo-liquid' of Heteropoly Acid Catalysts," *Chem. Lett.*, pp. 841–842, 1985.
- [3] M. Misono, T. Okuhara, T. Ichiki, T. Arai, and Y. Kanda, "'Pseudoliquid' Behavior of Heteropoly Compound Catalysts. Unusual Pressure Dependencies of the Rate and Selectivity for Ethanol Dehydration," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 18, pp. 5535–5536, 1987.
- [4] K. Y. Lee, Y. Kanda, N. Mizuno, T. Okuhara, M. Misono, S. Nakata, S. Asaoka, "NMR Evidence for Ethyl Cation and Protonated Ethanol in the Pseudoliquid Phase of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ," *Chem. Lett.*, pp. 1175–1178, 1988.
- [5] T. Okuhara Kwan Young Lee, Noritake Mizuno, "Catalystis by Heteropoly compound.XIII. An Infrared Study of Ethanol and Diethyl in Pseudoliquid Phase of 12-Tungstophosphoric Acid," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 62, pp. 1731–1739, 1989.
- [6] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, and J. Połtowicz, "Potassium and silver salts of tungstophosphoric acid as catalysts in dehydration of ethanol and hydration of ethylene," *J. Catal.*, vol. 207, no. 2, pp. 296–306, 2002.
- [7] D. Varisli, T. Dogu, and G. Dogu, "Silicotungstic acid impregnated MCM-41-like mesoporous solid acid catalysts for dehydration of ethanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 12, pp. 4071–4076, 2008.
- [8] V. V. Bokade and G. D. Yadav, "Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 263–271, 2011.
- [9] W. Alharbi, E. Brown, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase," *J. Catal.*, vol. 319, pp. 174–181, 2014.
- [10] R. Al-Faze, A. Finch, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Dehydration of methanol and ethanol over silica-supported heteropoly acids in the gas phase: Surface-type versus bulk-type catalysis mechanism," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 597, p. 117549, 2020.
- [11] T. Baba, J. Sakai, H. Watanabe, and Y. Ono, "The Conversion of Methanol into Hydrocarbons over Dodecatungstophosphoric Acid," *Bull Chem Soc Jpn*, vol. 55, no. 8. pp. 2555–2559, 1982.

- [12] T. Baba and Y. Ono, "Kinetic studies in liquid phase dehydration-cyclization of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran with heteropoly acids," *J. Mol. Catal.*, vol. 37, no. 2-3, pp. 317-326, 1986.
- [13] P. Vázquez, L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielstein, B. Lantaño, G. Moltrasio, J. Aguirre, "Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 161, no. 1-2, pp. 223-232, 2000.
- [14] T. Okuhara, N. Mizuno, and M. Misono, "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds," *Adv. Catal.*, vol. 41, pp. 113-252, 1996.
- [15] M. Misono, "A view on the future of mixed oxide catalysts: The case of heteropolyacids (polyoxometalates) and perovskites," *Catal. Today*, vol. 100, no. 1-2, pp. 95-100, 2005.
- [16] I. V. Kozhevnikov, "Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 305, no. 1-2, pp. 104-111, 2009.
- [17] M. N. Timofeeva, "Acid catalysis by heteropoly acids," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1-2, pp. 19-35, 2003.
- [18] W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova, and I. V. Kozhevnikov, "Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 12, pp. 7186-7193, 2015.
- [19] TechnipFMC, "Hummingbird E2E Technology | 1," *Ethanol to Ethylene Conversion, Hummingbird Technology*, 2018. [Online]. Available: <https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bioorg/docs/1500%20Langston.pdf>
- [20] L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, and M. N. Blanco, "Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 256, no. 1-2, pp. 125-139, 2003.
- [21] I. V. E. Kozhevnikov, "Advances in catalysis by heteropolyacids," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 56, p. 811, 1987.
- [22] J. B. Moffat, "Implicit and explicit microporosity in heteropoly oxometalates," *J. Mol. Catal.*, vol. 52, no. 1, pp. 169-191, 1989.
- [23] H. Niiyama, Y. Saito, and E. Echigoya, "Acid-type catalysis by metal cation substituted heteropoly compounds," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 7, pp. 1416-1417, 1981.
- [24] S. Tatematsu, T. Hibi, T. Okuhara, and M. M. Synthetic, "Preparation process and catalytic activity of  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ," *Chem. Lett.*, vol. 13, no. 6, pp. 865-868, 1984.
- [25] T. Okuhara, T. Nishimura, and M. Misono, "Novel Microporous Solid 'Superacids':  $Cs_xH_3$

- $x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $2 < x < 3$ ),” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101, pp. 581–590, 1996.
- [26] T. Okuhara, T. Nishimura, K. Ohashi, and M. Misono, “A Pronounced Catalytic Activity of an Acidic Cesium Salt of 12-Tungstophosphoric Acid for Ester Decomposition in Solid-liquid System,” *Chem. Lett.*, vol. 19, no. 7, pp. 1201–1202, 1990.
- [27] T. Nishimura, T. Okuhara, and M. Misono, “High catalytic activity of an insoluble acidic caesium salt of dodecatungstophosphoric acid for liquid phase alkylation,” *Appl. Catal.*, vol. 73, no. 1, pp. 7–11, 1991.
- [28] Y. Izumi, M. Ogawa, W. Nohara, and K. Urabe, *Chem. Lett.*, p. 1987, 1992.
- [29] O. Toshio, Y. Masayuki, N. Kyutae, and M. Makot, “Alkylation of Isobutane with Butenes Catalyzed by a Cesium Hydrogen Salt of 12-Tungstophosphoric Acid,” *Chem. Lett.*, vol. 23, no. 8, pp. 1451–1454, 1994.
- [30] A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, “Acidic  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{K}^+$  salts of 12-tungstophosphoric acid as solid catalysts for isobutane/2-butene alkylation,” *J. Catal.*, vol. 164, no. 2, pp. 422–432, 1996.
- [31] K. Na, T. Okuhara, and M. Misono, “Skeletal isomerization of n-butane over caesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 2, pp. 367–373, 1995.
- [32] K. Na, T. Iizaki, T. Okuhara, and M. Misono, “Molecular design of solid acid catalysts. Isomerization of n-butane catalyzed by acid cesium salts of 12-tungstophosphoric acid combined with platinum,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 115, no. 3, pp. 449–455, 1997.
- [33] M. Kimura, T. Nakato, and T. Okuhara, “Water-tolerant solid acid catalysis of  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  for hydrolysis of esters in the presence of excess water,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 165, no. 1–2, pp. 227–240, 1997.
- [34] T. Okuhara, M. Kimura, and T. Nakato, “Hidrations of Olefins in Excess Water catalyzed by an Insoluble Cesium Hydrogen Salt of dodecatungstophosphoric Acid,” pp. 839–840, 1997.
- [35] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe, K. Na, and M. Misono, “Novel Catalysis of Cesium Salt of Heteropoly Acid and its Characterization by Solid-state NMR,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 90, no. C, pp. 419–428, 1994.
- [36] T. Hibi, K. Takahashi, T. Okuhara, M. Misono, and Y. Yoneda, *Appl. Catal.*, vol. 24, p. 69, 1986.
- [37] T. Okuhara, N. Mizuno, and M. Misono, “Catalysis by heteropoly compounds - recent developments,” *Appl. Catal. A*, vol. 222, pp. 63–77, 2001.



- [38] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [39] T. Nakato, Y. Toyoshi, M. Kimura, and T. Okuhara, "Unique catalysis of an acidic salt of heteropoly acid,  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , consisting of microcrystallites," vol. 52, pp. 23-28, 1999.
- [40] S. Soled, S. Miseo, G. McVicker, W. E. Gates, A. Gutierrez, and J. Paes, "Preparation and catalytic properties of supported heteropolyacid salts," *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 64, no. 2, pp. 247-254, 1996.
- [41] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1-3, pp. 207-219, 1998.
- [42] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, "Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, no. 1-2, pp. 94-99, 2010.
- [43] X. Sang and Q. Wu, "Synthesis and conductivity of decatungstodivanadogermanic heteropoly acid," *Mater. Res. Bull.*, vol. 39, no. 14-15, pp. 2329-2335, 2004.
- [44] G. Romanelli, J. C. Autino, P. Vázquez, L. Pizzio, M. Blanco, and C. Cáceres, "A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2-phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 352, no. 1-2, pp. 208-213, 2009.
- [45] F. Z. Abdullah, A. Ma'amor, N. A. Daud, and S. B. A. Hamid, "Selective synthesis of peg-monoester using cesium heteropoly acid as heterogeneous catalyst," *Quim. Nova*, vol. 40, no. 5, pp. 506-512, 2017.
- [46] I. V. Kozhevnikov, K. R. Kloetstra, A. Sinnema, H. W. Zandbergen, and H. Van Bekkum, "Study of catalysts comprising heteropoly acid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  supported on MCM-41 molecular sieve and amorphous silica," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 114, no. 1, pp. 287-298, 1996.
- [47] F. Lefebvre, " $^{31}\text{P}$  MAS NMR Study of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  Supported on Silica: Formation of  $(\equiv\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ ," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 756-757, 1992.
- [48] C. A. Emeis, "Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 141, no. 2, pp. 347-354, 1993.

- [49] A. Corma, O. Marie, and F. J. Ortega, "Interaction of water with the surface of a zeolite catalyst during catalytic cracking: A spectroscopy and kinetic study," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 338-347, 2004.
- [50] P. Pérez-Uriarte, A. Ateka, A. G. Gayubo, T. Cordero-Lanzac, A. T. Aguayo, and J. Bilbao, "Deactivation kinetics for the conversion of dimethyl ether to olefins over a HZSM-5 zeolite catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 311, pp. 367-377, 2017.
- [51] M. R. H. Siddiqui, S. Holmes, H. He, W. Smith, E. N. Coker, M. P. Atkins, I. V. Kozhevnikov,, "Coking and regeneration of palladium-doped H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Catal. Lett.*, vol. 66, pp. 53-57, 2000.
- [52] I. V. Kozhevnikov, S. Holmes, and M. R. H. Siddiqui, "Coking and regeneration of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 214, no. 1, pp. 47-58, 2001.
- [53] I. D. Dobson, "Leaps of innovation," *Green Chem.*, vol. 5, no. 5, 2003.



# **CAPÍTULO X**

## **CONCLUSIONES Y TAREAS FUTURAS**



**CONTENIDO**

X.1. Conclusiones.....X-2

X.2. Tareas futuras.....X-7

## X.1. Conclusiones

El 1,3-butadieno (BD) es un producto químico que no se produce en nuestro país, toda la producción de BD en América Latina está limitada a un único país: Brasil. Actualmente la mayor parte de 1,3-butadieno se obtiene como subproducto de la producción de etileno y propileno a partir de petróleo. Sin embargo, en los últimos años, debido al aumento en la explotación de gas no convencional y la disminución en la explotación de petróleo, la producción de etileno por craqueo de nafta ha disminuido y, en consecuencia, también el BD obtenido a partir de recursos no renovables. El objetivo de este Trabajo de Tesis fue la obtención de 1,3-butadieno a partir de materias primas renovables disponibles en el país, particularmente derivados de residuos agrícolas. Se planteó así el cambio de matriz de producción de este intermediario clave de la industria química, que actualmente se importa en su totalidad y que es generado por la industria petroquímica a partir de fuentes no renovables. El reactivo empleado fue 1,3-butanodiol que puede ser obtenido a partir de la biomasa lignocelulósica (la cual se hidroliza fácilmente a azúcares como glucosa y sorbitol) por fermentación o procesos catalíticos.

En la presente Tesis se estudió la reacción de 1,3-butanodiol en fase gas en un reactor de lecho fijo continuo para la obtención de BD. Se ensayaron varios catalizadores (zeolitas: HZSM5, NaZSM5, ZnZSM5, NaY, HBEA, HMCM22 y materiales no zeolíticos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$ ) con diferencias marcadas en sus propiedades ácidas y estructurales. Los sólidos fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, características estructurales y naturaleza, densidad y fuerza de los sitios ácidos empleando diferentes técnicas: fisisorción de  $\text{N}_2$  a  $-196,2\text{ }^\circ\text{C}$ , difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica, espectroscopía de fluorescencia de rayos X,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,  $^{31}\text{P}$  MAS NMR y espectroscopía infrarroja (FTIR) empleando piridina como molécula sonda. La caracterización textural de los catalizadores evidenció para las zeolitas HBEA, HZSM5, NaZSM5, ZnZSM5, HMCM22 y NaY, isothermas tipo I característica de sólidos microporosos mientras que los sólidos no zeolíticos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$ , mostraron isothermas características de sólidos mesoporosos. La caracterización estructural por difracción de rayos X, mostró las señales características de la estructura cristalina de los distintos catalizadores. Las señales asociadas a la estructura cristalográfica que adquieren los arreglos de los aniones Keggin y cationes  $\text{H}^+$  confirmaron la obtención de la estructura cristalina del heteropoliácido en la muestra soportada TPA/ $\text{SiO}_2$ . El espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la zeolita HZSM5 mostró que la especie de Al tetraédrico estructural fue la predominante y el espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR para el catalizador de TPA/ $\text{SiO}_2$  confirmó la estructura tipo Keggin de este catalizador. La caracterización de la naturaleza y densidad de los sitios ácidos por FTIR empleando piridina como molécula sonda permitió agrupar los catalizadores en 3 grandes grupos: 1) Catalizadores que contienen mayoritariamente sitios ácidos de naturaleza Brønsted (HMCM22 y TPA/ $\text{SiO}_2$ ), 2) Catalizadores con concentraciones similares de sitios Brønsted y Lewis

(HZSM5 y HBEA) y 3) Catalizadores con mayor concentración de sitios ácidos Lewis que Brønsted ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NaZSM5, ZnZSM5, NaY). Respecto a la fuerza de los sitios ácidos, los catalizadores ZnZSM5 y NaY presentaron los sitios ácidos de Lewis más fuertes. En contraste, los catalizadores HBEA, HMCM22 y TPA/ $\text{SiO}_2$  mostraron los sitios ácidos de Brønsted más fuertes.

En la reacción de 1,3-butanodiol los principales productos observados fueron: BD (producto de la doble deshidratación de 1,3-butanodiol), alcoholes insaturados provenientes de la deshidratación parcial de 1,3-butanodiol (principalmente 3-buten-1-ol), metil vinil cetona, metil etil cetona y 2-butanol (por reacciones consecutivas de hidrogenación y deshidrogenación de los alcoholes insaturados), propeno, formaldehído y productos de condensación como el 4-metil-1,3-dioxano (por vía reacción inversa de Prins seguida de reacciones de condensación), 1-butanol, 2-butenal y butanal (por reacciones consecutivas de hidrogenación y deshidrogenación de los alcoholes insaturados). Los resultados catalíticos obtenidos permitieron concluir que la selectividad hacia BD está directamente relacionada con la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted, ya que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (únicamente sitios ácidos de Lewis) promovió principalmente reacciones de deshidrogenación y ruptura de enlaces C-C conducentes a propeno, formaldehído y productos de condensación. Los catalizadores que contienen ambos tipos de sitios ácidos, formaron tanto productos de la deshidratación como de la escisión C-C. Dentro de la serie de catalizadores estudiados, TPA/ $\text{SiO}_2$  que posee principalmente sitios ácidos de naturaleza Brønsted fuertes favoreció selectivamente las reacciones de deshidratación para formar BD. Experiencias a un mismo nivel de conversión entre los sólidos (HZSM5, NaZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$ ) permitió deducir que mientras que los sitios ácidos de Brønsted serían necesarios para la deshidratación y la producción de BD (se produjo una cantidad insignificante de BD sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los sitios ácidos de Lewis estarían relacionados con el mecanismo que conduce a la formación de propeno. Estudios variando el tiempo de contacto permitieron verificar que: i) el principal intermediario en la formación de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol es el alcohol insaturado 3B10L y ii) que sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la ruta principal de conversión de 1,3BDOL conduce a propeno. Sobre este catalizador el 3B10L no se formó en cantidades apreciables, lo que sugiere una ruta directa de formación de propeno y formaldehído, indicando que la inversa de la reacción de Prins fue el camino de reacción preferencial sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sobre las zeolitas HZSM5 y NaZSM5 a pesar de que la concentración de los sitios ácidos fue similar o incluso mayor que la del resto de los catalizadores ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y TPA/ $\text{SiO}_2$ ) fue necesario emplear el doble de tiempo de contacto para lograr una conversión del 100%. Empleando TPA/ $\text{SiO}_2$  (que contiene mayoritariamente sitios ácidos Brønsted fuertes) se logró obtener, un máximo rendimiento hacia BD de 75% para una conversión total del 1,3BDOL a 250 °C a  $W/F^\circ_{1,3BDOL} = 44,8 \text{ g h/mol}$ .

Todos los catalizadores se desactivaron durante la reacción de 1,3-butanodiol a 250 °C debido a la formación de residuos carbonosos.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que fue el catalizador que menos se

desactivó, también fue uno de los que formó la menor cantidad de coque, mientras que la zeolita ZnZSM5 retuvo la mayor cantidad de carbón y fue uno de los catalizadores con mayor pérdida de conversión confirmando la relación entre desactivación y formación de coque.

Experiencias catalíticas variando la temperatura de reacción (200 °C, 225 °C y 250 °C) sobre los catalizadores HZSM5, NaZSM5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> mostraron que un incremento en la temperatura de reacción favorece un aumento en la conversión de 1,3BDOL para todos los catalizadores ensayados y un aumento en la selectividad hacia BD, excepto para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que experimentó un aumento significativo en la selectividad a propeno y formaldehído. A la menor temperatura ensayada, 200 °C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser inactiva y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una conversión menor al 5%, mientras que sobre TPA/SiO<sub>2</sub> se obtuvo una conversión de 56 % y selectividad a BD de 62%. Los perfiles de TPO de los catalizadores ensayados a distintas temperaturas de reacción mostraron que el porcentaje de coque generado aumentó con la temperatura de reacción (de 200 °C a 250 °C).

Para profundizar en el estudio de las distintas rutas de reacción propuestas y evaluar la reactividad de los alcoholes insaturados (productos de la primera deshidratación del 1,3BDOL), se llevaron a cabo reacciones empleando como reactivos: 3-buten-1-ol (3B1OL), 2-buten-1-ol (2B1OL) y 3-buten-2-ol (3B2OL) sobre los catalizadores: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>. 2-buten-1-ol fue el único de los tres butenoles que exhibió conversión homogénea apreciable (≈ 20%) dando lugar a BD como único producto. Los tres catalizadores mostraron ser efectivos en la deshidratación de 2-buten-1-ol y 3-buten-2-ol a butadieno. A su vez, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub>, que poseen un mayor número de sitios ácidos de Brønsted mostraron mayor actividad y selectividad a BD que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Durante la deshidratación de 3-buten-1-ol se promovió la escisión del enlace C-C dando lugar a la formación de propeno. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que poseen sitios ácidos de Lewis, presentaron una selectividad a propeno similar o incluso mayor que la de BD al emplear el 3B1OL como reactivo, mientras que sobre TPA/SiO<sub>2</sub> la formación de 1,3-butadieno fue mayoritaria. Estos estudios de la reactividad de los alcoholes insaturados permitieron verificar que la deshidratación parcial de 1,3BDOL conduce principalmente a 3B1OL y la generación de propeno se puede deber a la descomposición de este alcohol insaturado además de la posible formación directa a partir de 1,3BDOL. En cuanto a la desactivación y formación de coque, las mayores caídas de actividad se dieron al emplear 3B1OL como reactivo y el mayor porcentaje de coque se obtuvo sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TPA/SiO<sub>2</sub> (13,9 % y 10,4 %, respectivamente).

Se seleccionaron cuatro catalizadores ácidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM5 y TPA/SiO<sub>2</sub>) para estudiar la desactivación debido a la formación de coque. Los catalizadores con una alta concentración de sitios ácidos de Brønsted fuertes como HZSM5 y TPA/SiO<sub>2</sub> se desactivaron más rápidamente, provocando una disminución marcada en la actividad catalítica, que los catalizadores con una alta concentración de sitios ácidos de Lewis como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La comparación de las propiedades texturales y ácidas de los catalizadores frescos, usados (aquellos recuperados luego de haber sido empleados en reacción) y lavados (catalizadores usados que han sido sometidos a una extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se llevó a cabo mediante adsorción de  $\text{N}_2$ , FTIR en la región de estiramiento OH y FTIR de piridina. En los catalizadores lavados  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  la recuperación del volumen de poro fue parcial mientras que el sólido HZSM5 lavado no presentó ninguna modificación del volumen de poro, microporo ni superficie específica con respecto al catalizador usado y la recuperación de los sitios ácidos fue prácticamente nula. La muestra de TPA/ $\text{SiO}_2$  lavada presentó un mayor volumen de poro que el catalizador fresco debido a la disolución parcial de TPA en el solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mayor cantidad de coque soluble superficial extraído (extracción directa con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) se observó sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dando lugar a una recuperación de los sitios ácidos casi completa y la mayor recuperación de la banda de silanoles observada en los espectros FTIR.

La naturaleza del coque se estudió en profundidad mediante las técnicas FTIR, MALDITOF y GC-MS, y se evidenció que su composición dependía tanto de la estructura como de la acidez del catalizador. HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$  formaron estructuras de coque muy complejas con compuestos de alto peso molecular, mientras que el coque depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  estaba formado por compuestos de menor peso molecular según los resultados de MALDITOF y GCMS. En particular, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que presentaba sólo sitios ácidos de Lewis, favoreció la formación de productos oxigenados durante la reacción (como el formaldehído que luego reacciona con los alcoholes mediante reacciones de condensación para formar dioxanos) y, por lo tanto, reacciones consecutivas dieron como resultado precursores de coque oxigenados de bajo peso molecular indicando que los sitios ácidos de Lewis no catalizarían la oligomerización de moléculas grandes.

El coque soluble e insoluble total se analizó después de la disolución del catalizador con una solución de HF y posterior extracción con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Sólo se detectó coque insoluble en TPA/ $\text{SiO}_2$  y su formación se relacionó con la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes. El coque soluble total se caracterizó por GC-MS y se identificaron varias moléculas aromáticas y poliaromáticas. La naturaleza del coque en la muestra de HZSM5 fue diferente de los otros sólidos con alquilnaftalenos y alquilantracenos como compuestos principales, lo que sugiere la formación de coque por un mecanismo de selectividad de forma.

Debido a la importante desactivación observada, se estudió la alimentación del 1,3-butanodiol diluido en agua como estrategia para disminuir la formación de coque y en consecuencia la pérdida de actividad. Se llevaron a cabo reacciones empleando 1,3BDOL al 10 % en agua y los resultados se compararon con los obtenidos empleando 1,3BDOL sin diluir a fin de evaluar el efecto de la presencia de agua en el rendimiento catalítico y en la formación de coque. Los resultados demostraron el efecto beneficioso del agua como diluyente del reactivo aumentando la conversión de 1,3-butanodiol sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , HZSM5 y TPA/ $\text{SiO}_2$  y la



selectividad hacia BD, como resultado del probable aumento de sitios ácidos de Brønsted. Además, el empleo del reactivo diluido permitió atenuar la formación de coque sobre todos los catalizadores mitigando la desactivación de los mismos lo que puede deberse a que el agua y los oligómeros (productos intermediarios precursores de coque) compiten por la adsorción sobre los sitios y/o a la capacidad del agua para desplazar y desorber a los precursores de coque.

Finalmente, debido a que los mayores valores de rendimiento y productividad a BD se obtuvieron con el catalizador TPA/SiO<sub>2</sub>, se sintetizaron nuevos materiales basados en ácido tungstofosfórico: tres catalizadores de TPA/SiO<sub>2</sub> con diferentes contenidos de TPA (10, 20 y 40%) preparados por impregnación de ácido tungstofosfórico disuelto en agua y etanol y la sal césica del ácido: CsTPA. Estos catalizadores fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, características estructurales y naturaleza y acidez de los sitios ácidos empleando diferentes técnicas: fisisorción de N<sub>2</sub> a -196,2 °C, difracción de rayos X, espectroscopía de fluorescencia de rayos X, <sup>31</sup>P MAS NMR y espectroscopía infrarroja (FTIR) empleando piridina como molécula sonda. Los catalizadores presentaron isoterms tipo IV características de sólidos mesoporosos. Los difractogramas de rayos X de 10% y 20% TPA/SiO<sub>2</sub> evidenciaron una alta dispersión del ácido tungstofosfórico en la superficie de la sílice, mientras que para 40% TPA/SiO<sub>2</sub> se confirmó la presencia de fases cristalinas de la estructura Keggin del TPA y para CsTPA se evidenciaron las señales asociadas a la estructura cristalográfica de los aniones Keggin y cationes H<sup>+</sup> y Cs<sup>+</sup>. Los espectros <sup>31</sup>P MAS NMR mostraron que independientemente de la carga de TPA se obtuvieron especies puras de heteropoliácido de tipo Keggin sobre la superficie silíceas. Mediante FTIR de piridina se concluyó que los X%TPA/SiO<sub>2</sub> poseen predominantemente sitios ácidos de Brønsted fuertes y la concentración de este tipo de sitios se incrementa al aumentar la concentración de TPA.

Los catalizadores basados en TPA resultaron altamente selectivos hacia BD. Para un mismo tiempo de contacto el mejor desempeño catalítico a 250 °C fue obtenido sobre 40% TPA/SiO<sub>2</sub> debido a su mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted de elevada fuerza ( $\eta^0_{BD} = 65\%$  para  $W/F_{1,3BDOL} = 7,5 \text{ g h/mol}$ ). El rendimiento hacia BD aumentó con la carga de TPA. CsTPA se comparó en reacción con 40%TPA/SiO<sub>2</sub> para una misma cantidad de sitios ácidos de Brønsted. CsTPA promovió una mayor conversión del intermediario 3-buten-1-ol hacia 1,3-butadieno y presentó una mayor selectividad hacia BD. Ambos catalizadores se desactivaron, pero sobre CsTPA la desactivación fue menor acompañada de una menor formación de coque en comparación con 40% TPA/SiO<sub>2</sub>. Adicionalmente, los catalizadores 10% TPA/SiO<sub>2</sub> y 40 % TPA/SiO<sub>2</sub> se ensayaron empleando 1,3BDOL al 10% en agua como reactivo y se comprobó nuevamente el efecto amortiguador del agua en la formación de coque. Ambos catalizadores experimentaron al emplear el reactivo diluido en agua un aumento de selectividad hacia el

producto de interés BD, una marcada disminución de la desactivación y del porcentaje de coque generado, logrando así un incremento en el tiempo de vida útil del catalizador.

De esta forma, en esta Tesis se ha demostrado que el uso de catalizadores sólidos ácidos con sitios ácidos de Brønsted permiten la obtención selectiva de 1,3-butadieno a partir de la deshidratación de 1,3-butanodiol en fase gas, siendo los catalizadores basados en ácido tungstosfórico los más prometedores. En este trabajo se logró un rendimiento inicial de 75% a BD (para una conversión de 1,3BDOL del 100%) sobre TPA/SiO<sub>2</sub>, siendo este valor uno de los más altos informados hasta la fecha en la literatura a una temperatura de 250 °C. Si bien hubo desactivación, se demostró que el empleo del reactivo diluído en agua permitió reducir la disminución de la actividad y la generación de residuos carbonosos.

## X.2. Tareas futuras

De las investigaciones y conclusiones de la presente Tesis se pueden derivar una serie de actividades para realizar a futuro, tales como:

- Estudiar y analizar la regeneración y posible reutilización de los catalizadores sólidos ácidos tales como la zeolita HZSM5 y los catalizadores basados en ácido tungstosfórico (TPA/SiO<sub>2</sub> y CsTPA) sin destruir la estructura Keggin esperando así poder mantener su actividad catalítica.
- Estudiar el efecto del dopaje con metales tales como paladio y platino, sobre TPA/SiO<sub>2</sub> en la formación y combustión del coque. Dopar el catalizador con un metal podría reducir la temperatura de combustión del coque, permitiendo la regeneración del catalizador sin destruir la estructura Keggin y sin pérdida de su actividad catalítica. Además, el dopaje podría influir en la naturaleza de los residuos carbonosos (disminuyendo la formación de coque de alto peso molecular) y reduciendo el porcentaje total de coque formado.
- Realizar un estudio cinético para profundizar el entendimiento del mecanismo de reacción involucrado en la formación del producto deseado.