



Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería Química

Tesis

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de

Doctora en Ingeniería Química

En el campo de:
Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

**“DESARROLLO DE CATALIZADORES METÁLICOS
ECO-COMPATIBLES PARA LA HIDROGENACIÓN
SELECTIVA DE FURFURAL OBTENIDO DE BIOMASA”**

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

Autora:

María Magdalena Villaverde

Director de Tesis: Alberto Julio Marchi

Co-Directora de Tesis: Teresita Francisca Garetto

Jurado:

Dr. Fernando Javier Mariño

Dra. Viviana Guadalupe Milt

Dra. Nora Nancy Nichio

Año de presentación:

2015

ÍNDICE GENERAL

<i>Dedicatoria</i> -----	<i>i</i>
<i>Agradecimientos</i> -----	<i>ii</i>
<i>Resumen</i> -----	<i>iii</i>

CAPÍTULO I - Introducción, Antecedentes y Objetivos

I.1. Introducción -----	I-1
I.1.1. Biomasa como materia prima para compuestos químicos -----	I-1
I.1.2. Industria de la química fina-----	I-5
I.1.3. Química de los compuestos furánicos -----	I-9
I.1.4. Esquema de reacción del furfural -----	I-11
I.1.5. Obtención de furfural-----	I-12
I.1.6. Obtención de alcohol furfurílico-----	I-15
I.1.6.1. Obtención de alcohol furfurílico en fase líquida -----	I-15
I.1.6.2. Obtención de alcohol furfurílico en fase gas -----	I-17
I.1.6.3. Otras formas de obtener alcohol furfurílico-----	I-18
I.1.7. Usos de los derivados de furfural-----	I-19
I.1.8. Mercado de los compuestos furánicos -----	I-21
I.1.8.1. Mercado del furfural -----	I-21
I.1.8.2. Mercado del alcohol furfurílico -----	I-22
I.1.8.3. Precio del furfural y sus derivados -----	I-23
I.2. Antecedentes-----	I-24
I.2.1. Hidrogenación de FAL con H ₂ (g) como agente hidrogenante-----	I-24
I.2.1.1. Hidrogenación selectiva de FAL a FOL -----	I-25
I.2.1.2. Hidrogenación e hidrogenólisis de FAL a 2-MFAN -----	I-50
I.2.1.3. Obtención de 2-MTHF-----	I-54
I.2.1.4. Hidrogenación selectiva de FAL y FOL a THFOL -----	I-55
I.2.1.5. Decarbonilación de FAL a FAN -----	I-58
I.2.1.6. Obtención de THFAN-----	I-60
I.2.1.7. Obtención de ciclopentanol -----	I-60
I.2.2. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno -----	I-62
I.2.2.1. Hidrogenación de FAL por TH en fase gas -----	I-62

I.2.2.2. Hidrogenación de FAL por TH en fase líquida-----	I-66
I.2.2.3. Hidrogenación de algunos aldehídos y cetonas por TH-----	I-68
I.3. Objetivos -----	I-71
I.3.1. Objetivos generales -----	I-71
I.3.2. Objetivos específicos -----	I-71
Bibliografía-----	I-73

CAPÍTULO II - Experimental

II.1. Reactivos y Drogas Utilizadas-----	II-1
II.1.1. Gases -----	II-1
II.1.2. Solventes -----	II-1
II.1.3. Reactivos -----	II-1
II.1.4. Reactivos para la preparación de catalizadores -----	II-1
II.1.5. Soportes y catalizadores comerciales-----	II-2
II.1.6. Estándares cromatográficos-----	II-2
II.2. Obtención de los catalizadores-----	II-3
II.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores -----	II-3
II.2.1.1. Impregnación a humedad incipiente -----	II-3
II.2.1.2. Precipitación-deposición -----	II-8
II.2.1.3. Coprecipitación -----	II-11
II.2.2. Tratamiento térmico de los catalizadores -----	II-16
II.2.2.1. Conceptos e importancia-----	II-16
II.2.2.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores -----	II-17
II.2.2.3. Descripción experimental del tratamiento térmico de las muestras --	II-19
II.2.3. Activación de catalizadores-----	II-21
II.2.3.1. Descripción experimental de la activación de muestras -----	II-22
II.3. Caracterización de los catalizadores-----	II-24
II.3.1. Composición química-----	II-24
II.3.2. Reducción a temperatura programada (RTP)-----	II-25
II.3.2.1. Fundamentos de la técnica -----	II-25
II.3.2.2. Descripción experimental del método-----	II-25
II.3.3. Difracción de rayos X (DRX)-----	II-27
II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de Rayos X -----	II-27
II.3.3.2. Condiciones experimentales del método-----	II-28

II.3.3.3. Identificación de especies cristalinas - Método de Fink-----	II-29
II.3.3.4. Cálculo del tamaño aparente promedio de los cristalitos-----	II-30
II.3.4. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N ₂ -----	II-32
II.3.4.1. Fundamentos del método BET-----	II-32
II.3.4.2. Detalles experimentales del método-----	II-34
II.3.5. Quimisorción de hidrógeno -----	II-35
II.3.5.1. Generalidades del método -----	II-35
II.3.5.2. Descripción experimental de la quimisorción de H ₂ estática -----	II-37
II.3.6. Titulación con N ₂ O-----	II-40
II.3.6.1. Generalidades de la técnica -----	II-41
II.3.6.2. Descripción experimental de la titulación mediante pulsos de N ₂ O ---	II-42
II.3.6.3. Cálculo de la dispersión de la fase de Cu metálico-----	II-47
II.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) -----	II-48
II.3.7.1. Fundamentos de la técnica -----	II-48
II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales -----	II-50
II.3.8. Desorción a temperatura programada de NH ₃ -----	II-50
II.3.8.1. Fundamentos de la técnica -----	II-50
II.3.8.2. Descripción experimental de la técnica-----	II-52
II.3.9. Desorción a temperatura programada de solvente-----	II-55
II.3.9.1. Descripción experimental de los ensayos de DTP de solvente -----	II-56
II.4. Ensayos de actividad catalítica-----	II-60
II.4.1. Utilización de reactores tanque agitados en Química Fina -----	II-60
II.4.2. Descripción del sistema de reacción utilizado -----	II-62
II.4.3. Procedimiento de carga y operación del reactor -----	II-65
II.4.3. Procedimiento para la toma de muestra -----	II-66
II.4.4. Procedimiento para pruebas de estudio de desactivación <i>in-situ</i> -----	II-69
II.4.5. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción-----	II-70
II.4.5.1. Características del equipo y condiciones del análisis-----	II-70
II.4.5.2. Método de cuantificación -----	II-71
II.4.6. Cálculo de la conversión, rendimiento y selectividad -----	II-73
II.4.7. Balance de masa en el reactor -----	II-74
Bibliografía-----	II-75

CAPÍTULO III - Caracterización Fisicoquímica

III.1. Caracterización de las muestras de cobre -----	III-1
III.1.1. Composición química y propiedades texturales-----	III-1
III.1.2. Identificación de las fases cristalinas -----	III-3
III.1.3. Reducibilidad de los precursores óxidos-----	III-4
III.1.4. Determinación de la Dispersión Metálica -----	III-8
III.1.5. Determinación de la capacidad de quimisorción de H ₂ -----	III-9
III.1.6. Influencia de la carga de cobre-----	III-10
III.1.7. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Cu -----	III-16
III.2. Caracterización de las muestras de níquel-----	III-17
III.2.1. Composición química y propiedades texturales-----	III-17
III.2.2. Identificación de las fases cristalinas -----	III-19
III.2.3. Reducibilidad de los precursores óxidos-----	III-20
III.2.4. Capacidad de quimisorción de H ₂ y dispersión metálica-----	III-23
III.2.5. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Ni -----	III-26
III.3. Caracterización de las muestras de cobalto -----	III-27
III.3.1. Composición química y propiedades texturales-----	III-28
III.3.2. Identificación de las fases cristalinas -----	III-29
III.3.3. Reducibilidad de los precursores óxidos-----	III-30
III.3.4. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Co-----	III-33
III.4. Comparación de las muestras preparadas por distintos métodos-----	III-34
Bibliografía-----	III-35

CAPÍTULO IV - Selección de Catalizadores

IV. Introducción-----	IV-1
IV.1. Hidrogenación de furfural-----	IV-2
IV.2. Catalizadores de Cu -----	IV-6
IV.2.1. Actividad Catalítica -----	IV-6
IV.2.2. Correlación entre propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica -----	IV-8
IV.2.3. Influencia de la interacción furfural-superficie activa -----	IV-10
IV.2.4. Selectividad de los catalizadores de Cu -----	IV-12
IV.2.5. Discusión-----	IV-13

VI.2.6. Posibles caminos de reacción-----	IV-16
IV.2.7. Resumen de los catalizadores de Cu -----	IV-17
IV.3. Catalizadores de Ni -----	IV-19
IV.3.1. Actividad Catalítica -----	IV-19
IV.3.2. Correlación entre propiedades físicoquímicas y actividad catalítica -----	IV-23
IV.3.3. Selectividad de los catalizadores de Ni-----	IV-24
IV.3.4. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Ni-----	IV-26
IV.3.5. Influencia de la temperatura -----	IV-28
VI.3.6. Posibles caminos de reacción-----	IV-29
IV.3.7. Resumen de los catalizadores de Ni-----	IV-30
IV.4. Catalizadores de Co -----	IV-32
IV.4.1. Actividad Catalítica -----	IV-32
IV.4.2. Selectividad de los catalizadores de Co -----	IV-33
IV.4.3. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Co -----	IV-35
IV.4.4. Influencia de la temperatura y de la presión de H ₂ -----	IV-36
VI.4.5. Posibles caminos de reacción-----	IV-37
IV.4.6. Resumen de los catalizadores de Co -----	IV-37
IV.5. Análisis de la distribución de productos -----	IV-38
IV.6. Comparación-----	IV-39
IV.6.1. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente -----	IV-39
IV.6.2. Catalizadores preparados por precipitación-deposición -----	IV-41
IV.6.3. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Zn-Al -----	IV-43
IV.6.4. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Mg-Al-----	IV-45
IV.6.5. Selección de los catalizadores-----	IV-46
IV.7. Estudio de estabilidad con catalizadores de Cu-----	IV-48
IV.7.1. Pruebas de estabilidad con ciclos consecutivos el catalizador Cu-Cr-----	IV-48
IV.7.2. Pruebas de estabilidad con el catalizador Cu-Mg-Al-----	IV-50
IV.7.3. Posibles causas de desactivación -----	IV-51
IV.8. Resumen de la Selección de Catalizadores -----	IV-53
Bibliografía-----	IV-54

CAPÍTULO V - Hidrogenación de Furfural con Catalizadores de Cu-Mg-Al

V. Introducción-----	V-1
V.1. Catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al-----	V-2
V.1.1. Influencia de la concentración inicial de furfural -----	V-2
V.1.2. Influencia de la temperatura-----	V-3
V.1.3. Influencia del solvente -----	V-5
V.1.4. Resumen de resultados obtenidos con el catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al -----	V-8
V.2. Catalizadores Cu-Mg-Al con diferentes cargas de Cu -----	V-9
V.2.1. Influencia de la carga de Cu a diferentes temperaturas -----	V-9
V.2.1.1. Pruebas de actividad catalítica a 90 °C -----	V-9
V.2.1.2. Pruebas de actividad catalítica a 130 °C -----	V-12
V.2.1.3. Resumen de la Influencia de la Temperatura y de la Carga de Cu -----	V-15
V.2.2. Estimación de la Energía de Activación -----	V-18
V.2.2.1. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al -----	V-19
V.2.2.2. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₃₀ -Mg-Al -----	V-20
V.2.2.3. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₄₀ -Mg-Al -----	V-21
V.2.2.4. Análisis de los parámetros cinéticos obtenidos -----	V-22
V.3. Resumen de la Hidrogenación de FAL sobre Cu-Mg-Al-----	V-26
Bibliografía-----	V-28

CAPÍTULO VI - Hidrogenación de Furfural por Transferencia de Hidrógeno sobre Catalizadores de Cu

VI. Introducción-----	VI-1
VI.1. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno-----	VI-2
VI.1.1. Efecto de la interacción metal-soporte-----	VI-2
VI.1.2. Efecto de la fase activa-----	VI-6
VI.1.3. Efecto del dador de hidrógeno -----	VI-8
VI.1.4. Efecto de la carga de Cu-----	VI-9
VI.1.4.1. Pruebas de actividad catalítica a 110 °C-----	VI-9
VI.1.4.2. Pruebas de actividad catalítica a 130 °C-----	VI-12
VI.1.4.3. Pruebas de actividad catalítica a 150 °C-----	VI-14
VI.1.4.4. Correlación de las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica-----	16

VI.1.5. Efecto de la temperatura-----	VI-18
VI.1.6. Efecto de la concentración inicial de furfural-----	VI-23
VI.2. Estudio de Adsorción de isopropanol sobre Cu40-Mg-Al-----	VI-25
VI.2.1. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu40-Mg-Al-	VI-25
VI.2.2. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu40MgAlOx	VI-28
VI.3. Posible camino de reacción para la Transferencia de Hidrógeno-----	VI-31
VI.4. Estudio de estabilidad-----	VI-35
VI.5. Otros dadores de hidrógeno -----	VI-38
VI.6. Resumen y Conclusiones-----	VI-42
Bibliografía-----	VI-45

CAPÍTULO VII - Conclusiones y Actividades Futuras

VII.1. Conclusiones -----	VII-1
VII.2. Actividades futuras -----	VII-5

ANEXO - Limitaciones Difusionales

A.1. Introducción -----	A-1
A.2. Etapas controlantes de las reacciones de hidrogenación -----	A-1
A.2.1. Características de las reacciones en catálisis heterogénea -----	A-1
A.2.2. Influencia de la temperatura-----	A-3
A.3. Limitaciones difusionales -----	A-4
A.3.1. Criterios experimentales-----	A-4
A.3.2. Criterios analíticos -----	A-4
A.4. Resultados obtenidos -----	A-10
A.4.1. Criterios experimentales-----	A-10
A.4.2. Criterios analíticos -----	A-11
A.5. Resumen-----	A-14
Bibliografía-----	A-15

A mis padres, Graciela y Jorge

A mis hermanas, Pum y Maru

A mi hermano, Cocó

A mi sobrinito, Gonzi

Al amor de mi vida

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en primer lugar a las instituciones que financiaron esta tesis doctoral, a la Universidad Nacional del Litoral, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Muchas personas contribuyeron durante la realización de este trabajo de tesis. Quisiera agradecer a mis directores, Alberto y Tere por haberme guiado y ayudado a finalizar esta etapa tan importante para mí. Un agradecimiento especial a Nico y a Darío, por haberme brindado una gran ayuda en la parte experimental.

En estos cinco años tuve la suerte de conocer a personas maravillosas con las cuales pude compartir muy buenos momentos y quiero agradecerles todo lo que me brindaron. A mi querida amiga, Sol. A los chicos de la metátesis, Juancito y Pablo. A mis compañeros de doctorado, Leo, Pablo y Mauro. A mis compañeros del fondo, Mati, Edu, Hernán y Cristián. A mis compañeros de oficina, Camilo y Charito. A mis queridos compañeros colombianos, Pacho y Nico. Al entrañable Edu Rincón. A los demás integrantes del GICIC, Silvina, Andrés, Euge, Cristina, Vero, Isabel y Carlos.

Haber llegado hasta aquí no hubiera sido posible sin el apoyo de mi familia. Agradezco de todo corazón a mis padres, Graciela y Jorge, por ayudarme siempre en todo lo que emprendo; son ejemplos de vida y padres excepcionales. A mis hermanos que tanto amo: a mi Pumpita preciosa que es una esas lucecitas que alumbran mi camino, a mi hermano Cocó y a mi hermana Maru que siempre está presente. A mi sobrinito Gonzi, que nos llena de felicidad día a día.

A mi compañero de camino, Omar. Gracias por estos años que pudimos sobrellevar a pesar de la distancia. Gracias por su apoyo incondicional y por ser un hombre maravilloso que está a mi lado. Te amo con el alma!



Resumen

En esta tesis doctoral se estudió el desempeño de catalizadores a base de metales no nobles en la hidrogenación selectiva de furfural en fase líquida: los metales seleccionados fueron Cu, Ni y Co. Se prepararon catalizadores por diferentes métodos con estos tres metales y se utilizó un catalizador comercial de cromita de cobre (Cu-Cr) con el fin de comparar su comportamiento con el de los catalizadores preparados en esta tesis. Los resultados de caracterización indican que la fase metálica de las muestras preparadas por coprecipitación (Me-Mg-Al y Me-Zn-Al; Me: Cu, Ni o Co) y precipitación-deposición (Me/SiO₂-PD) está constituida por partículas altamente dispersas, con alta capacidad de quimisorción de H₂ y fuerte interacción metal-soporte. En cambio, la fase metálica de las muestras preparadas por impregnación (Me/SiO₂-I) está formada por partículas grandes, con baja capacidad de quimisorción de H₂ y débil interacción con el soporte.

Para un mismo metal, comparando según los métodos de preparación, se observó que el orden de actividad catalítica en la hidrogenación de furfural en fase líquida, cuando se trabajó con H₂(g) a 10 bar de presión y 110°C, fue: Me-Mg-Al > Me/SiO₂-PD > Me-Zn-Al > Me/SiO₂-I. Es decir, los catalizadores más activos y estables para la hidrogenación de furfural en fase líquida fueron aquellos compuestos por pequeñas partículas metálicas con alta interacción con el soporte.

En general, para tiempos prolongados de reacción, se obtuvieron mayores conversiones con los catalizadores basados en Cu que con los de Ni o Co. Los catalizadores de Cu fueron totalmente selectivos al producto deseado, alcohol furfurílico, mientras que con los catalizadores de Ni y Co se obtuvieron otros compuestos, siendo los principales subproductos detectados 2-metilfurano y alcohol tetrahidrofurfurílico. Además, los catalizadores basados en Cu resultaron más estables que los de Ni y Co. A su vez, el más activo entre los catalizadores de Cu fue el constituido por nanopartículas metálicas interaccionando con una estructura tipo espinela de Mg-Al. Este catalizador resultó incluso



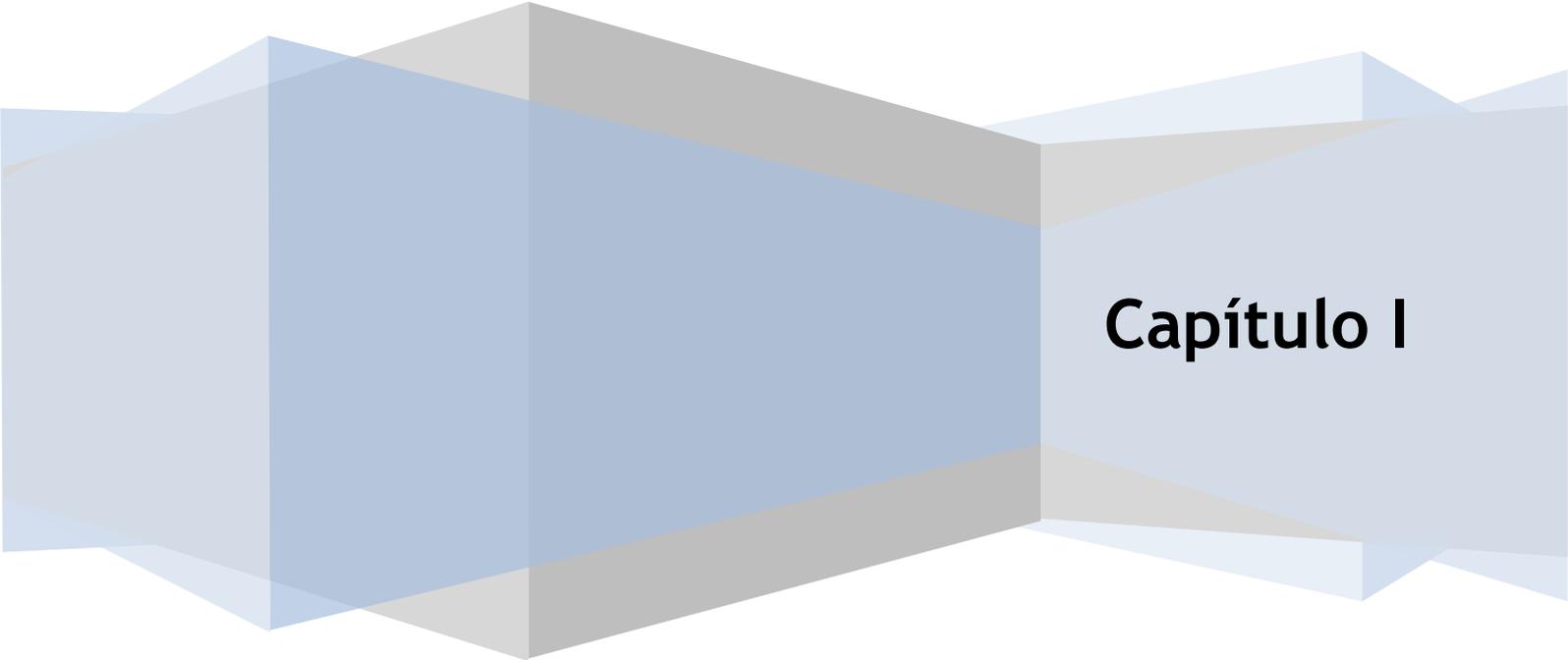
más activo que el catalizador comercial Cu-Cr. En base a estos resultados, se seleccionó Cu-Mg-Al, preparado por coprecipitación, para llevar a cabo los estudios posteriores en la hidrogenación de furfural en fase líquida.

Se analizó del efecto de la concentración inicial de furfural, la temperatura y la carga de Cu sobre catalizadores Cu-Mg-Al. Se observó que la actividad inicial disminuye con el aumento de la concentración inicial del reactivo y que la energía de activación aparente para la hidrogenación de furfural en fase líquida estuvo entre 50 y 55 kJ/mol. Estos resultados confirmaron que el furfural se adsorbe fuertemente sobre la superficie de Cu metálico bajo las condiciones utilizadas. Se estudió además el efecto del aumento de la carga de Cu hasta valores cercanos al contenido metálico que tiene el catalizador comercial de cromita de cobre a temperaturas entre 90 y 150°C. La conversión de furfural y las velocidades iniciales por gramo de Cu expuesto siguieron el orden: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al. Esto indica que la superficie activa obtenida en cada catalizador es diferente y depende de la carga de Cu.

Se verificó además que los catalizadores Cu-Mg-Al fueron activos para la hidrogenación de furfural a alcohol furfurílico por transferencia de hidrógeno desde isopropanol y butanodiol, de lo cual no existen antecedentes en bibliografía sobre el tema. Por otro lado, los catalizadores Cu/SiO₂ y Cu-Cr, con similar contenido metálico, resultaron poco activos en la misma reacción bajo idénticas condiciones. Lo anterior indica que un catalizador en el que nanopartículas metálicas de Cu se encuentran en íntima interacción con una matriz tipo espinela de Mg-Al es activo para transferir hidrógeno desde un alcohol secundario o un diol al furfural. Por el contrario, las partículas grandes con baja interacción con el soporte no son capaces de activar el grupo OH de estos alcoholes. Se evaluaron catalizadores Cu-Mg-Al con diferentes cargas de Cu usando isopropanol como dador de hidrógeno en el rango de temperatura de 110 a 150°C y se observó que la actividad aumentó con el aumento del contenido metálico. En todos los casos, los catalizadores fueron totalmente selectivos al producto deseado.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Introducción, Antecedentes y Objetivos



Capítulo I

ÍNDICE - CAPÍTULO I

I.1. Introducción	I-1
I.1.1. Biomasa como materia prima para compuestos químicos	I-1
I.1.2. Industria de la química fina	I-5
I.1.3. Química de los compuestos furánicos	I-9
I.1.4. Esquema de reacción del furfural	I-11
I.1.5. Obtención de furfural	I-12
I.1.6. Obtención de alcohol furfurílico	I-15
I.1.6.1. Obtención de alcohol furfurílico en fase líquida	I-15
I.1.6.2. Obtención de alcohol furfurílico en fase gas	I-17
I.1.6.3. Otras formas de obtener alcohol furfurílico	I-18
I.1.7. Usos de los derivados de furfural	I-19
I.1.8. Mercado de los compuestos furánicos	I-21
I.1.8.1. Mercado del furfural	I-21
I.1.8.2. Mercado del alcohol furfurílico	I-22
I.1.8.3. Precio del furfural y sus derivados	I-23
I.2. Antecedentes	I-24
I.2.1. Hidrogenación de FAL con H ₂ (g) como agente hidrogenante	I-24
I.2.1.1. Hidrogenación selectiva de FAL a FOL	I-25
I.2.1.2. Hidrogenación e hidrogenólisis de FAL a 2-MFAN	I-50
I.2.1.3. Obtención de 2-MTHF	I-54
I.2.1.4. Hidrogenación selectiva de FAL y FOL a THFOL	I-55
I.2.1.5. Decarbonilación de FAL a FAN	I-58
I.2.1.6. Obtención de THFAN	I-60
I.2.1.7. Obtención de ciclopentanol	I-60
I.2.2. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno	I-62
I.2.2.1. Hidrogenación de FAL por TH en fase gas	I-62
I.2.2.2. Hidrogenación de FAL por TH en fase líquida	I-66
I.2.2.3. Hidrogenación de algunos aldehídos y cetonas por TH	I-68
I.3. Objetivos	I-71
I.3.1. Objetivos generales	I-71
I.3.2. Objetivos específicos	I-71
Bibliografía	I-73

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO I

Figuras

Figura I-1. Esquema de las operaciones de una biorefinería-----	I-2
Figura I-2. Productos obtenidos por deshidratación de monosacáridos-----	I-4
Figura I-3. Distribución de productos de química fina-----	I-5
Figura I-4. Anillo heteroaromático-----	I-9
Figura I-5. Estructuras de resonancia del anillo furánico-----	I-9
Figura I-6. Comparación de los diferentes anillos heteroaromáticos-----	I-9
Figura I-7. Estructura del anillo heteroaromático-----	I-10
Figura I-8. Molécula de furfural-----	I-10
Figura I-9. Esquema de reacciones de FAL en presencia de H ₂ y catalizadores metálicos-----	I-12
Figura I-10. Etapas para la obtención de FAL a partir de biomasa -----	I-14
Figura I-11. Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase líquida-----	I-16
Figura I-12. Consumo mundial de FAL-----	I-21
Figura I-13. Consumo mundial de FOL-----	I-22

Tablas

Tabla I-1. Contenido de pentosanos de algunas materias primas vegetales-----	I-13
--	------



I.1. Introducción

I.1.1. Biomasa como materia prima para compuestos químicos

El uso creciente de la biomasa para la generación de energía, compuestos químicos y materiales es uno de los puntos clave del desarrollo sustentable debido a que las fuentes son renovables y neutras en el balance de CO₂, a diferencia de los combustibles fósiles. Las moléculas obtenidas a partir de la biomasa contienen grupos funcionales y por este motivo la síntesis de compuestos químicos requiere menor número de etapas que si los mismos fueran producidos a partir de alcanos. Además, los bioproductos pueden tener propiedades especiales como por ejemplo la biodegradabilidad y la biocompatibilidad.

Existen diferentes aplicaciones para la biomasa, entre las que se encuentran:

- Usos tradicionales en madera, papel, fibras, gomas y extracción de compuestos de química fina;
- Generación de energía térmica por combustión directa o gasificación;
- Producción de biocombustibles para transporte;
- Producción de compuestos químicos por conversión catalítica de carbohidratos, triglicéridos, terpenos y material lignocelulósico.

La biomasa puede ser convertida en compuestos químicos de mayor valor agregado por tres caminos diferentes:

1. Obtención de productos a través de moléculas degradadas;
2. Obtención de productos a través de moléculas plataforma: el concepto de la biorefinería;
3. Vía directa: de biomasa a productos mediante reacciones *one-pot*.

Según el Departamento de Energía de EE.UU., una parte de la biomasa es convertida a combustibles vía pirolisis y gasificación y otra parte es convertida por fermentación o reacciones catalíticas a moléculas plataforma que pueden ser empleados como bloques de partida para la síntesis de compuestos químicos. Un esquema de esto se puede ver en la Figura I-1 [1].

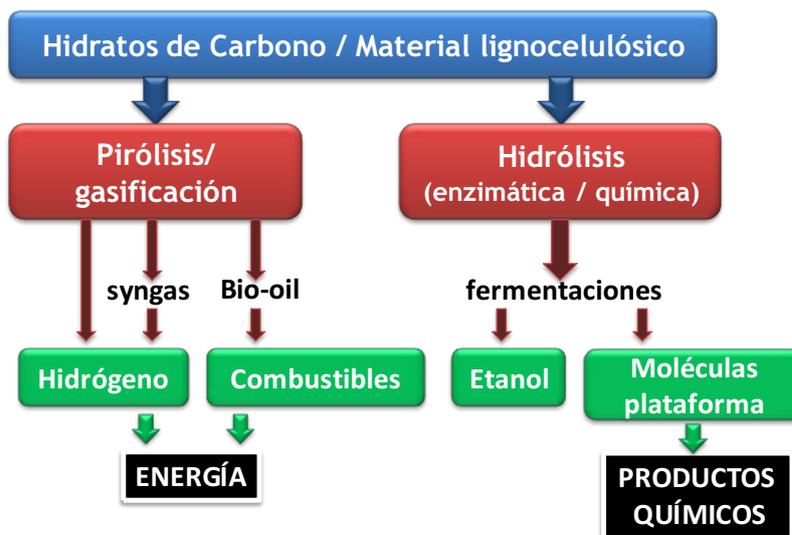


Figura I-1. Esquema de las operaciones de una biorefinería [1].

Un aspecto muy importante de la biomasa es que es un recurso natural renovable. Por definición, un recurso natural califica como renovable si se puede reponer por un proceso natural a una velocidad comparable o más rápidamente que la velocidad a la que es consumido. Recursos naturales que califican como tales incluyen el oxígeno, el agua potable y la biomasa. Se define la biomasa como la masa total de materia viva producida, en un área determinada de la superficie terrestre, por un organismo, población o ecosistema y tiende a mantenerse más o menos constante. La biomasa vegetal (plantas) es generada a partir de CO_2 y H_2O por fotosíntesis, usando la radiación solar como fuente de energía y produciendo O_2 como subproducto. Los principales productos formados son azúcares C_6 y C_5 que forman la celulosa y la hemicelulosa. Un tercer componente es la lignina que, junto con la celulosa y la hemicelulosa, da resistencia a las plantas. La celulosa, un polímero natural de la glucosa, es el biopolímero más abundante en la naturaleza, con una disponibilidad estimada de $3,24 \times 10^{11} \text{ m}^3$ y una producción anual de 100×10^9 toneladas. Debido a sus uniones intermoleculares intensas, la celulosa es 100 veces más difícil de hidrolizar que el almidón. La hemicelulosa comprende una variedad de polímeros complejos de carbohidratos (glucosa y xilosa), los cuales no son extraíbles con agua caliente o agentes quelantes, pero son extraíbles en soluciones alcalinas. La misma



constituye las paredes celulares de las plantas que son celulosa o pectinas. La lignina es un complejo polímero tridimensional, altamente entrecruzado, formado a partir de ácidos y fenoles sustituidos, que tiene un contenido de carbono de 50% (mayor a la celulosa). Además, las plantas son capaces de elaborar productos de reserva de energía como lípidos, azúcares y almidones, así como otros productos ricos en H y C, por ejemplo terpenos. La principal ventaja de esta vía es que las materias provenientes de la biomasa, bien manejadas, son inagotables [2]. Actualmente la biomasa lignocelulósica es considerada la fuente más interesante para el desarrollo de la producción a gran escala de biocombustibles. Constituye también una fuente para sintetizar productos con mayor valor agregado, tales como intermediarios y compuestos de química fina. Por otra parte, los grupos funcionales existentes en los componentes de la biomasa pueden ser utilizados para generar productos con nuevas y mejores propiedades. Si se pone atención a los componentes de la biomasa, se puede ver su potencial para generar intermediarios que pueden ser transformados en familias de compuestos de utilidad o compuestos de uso potencial.

La naturaleza produce una vasta cantidad de biomasa por año (170 billones de toneladas) mediante fotosíntesis, 75% de la cual corresponde a carbohidratos. Sorprendentemente, sólo el 3-4% de estos compuestos son utilizados por los seres humanos para propósito alimenticio y no alimenticio. Los carbohidratos provenientes de la biomasa son la fuente renovable más abundante y son vistos actualmente como la materia prima para la química verde del futuro. La clave de explotar el valor químico de la biomasa lignocelulósica es depolimerizar la matriz de manera tal de obtener pequeñas moléculas de uso final o que pueden ser convertidas en químicos plataformas o biocombustibles. Las tecnologías para llevarlo a cabo son llamadas de segunda generación, en las cuales los biocombustibles son el producto final. Un beneficio del uso de materia prima lignocelulósica, y asociado con el bajo costo energético, es la significativamente baja emisión de gases de efecto invernadero [3].

Existen dos maneras de transformar los azúcares en bioproductos: por fermentación y por transformación química. La transformación química más importante es la deshidratación de los azúcares. La deshidratación térmica de pentosas y hexosas en medio ácido da lugar a la formación de tres compuestos básicos no derivados del petróleo: furfural (FAL) derivado de pentosas, 5-hidrometilfurfural (5-HMF) derivado de hexosas y ácido levulínico (LA) derivado de la deshidratación de 5-hidroximetilfurfural [2]. La Fig. I-2 muestra un esquema de lo anterior.

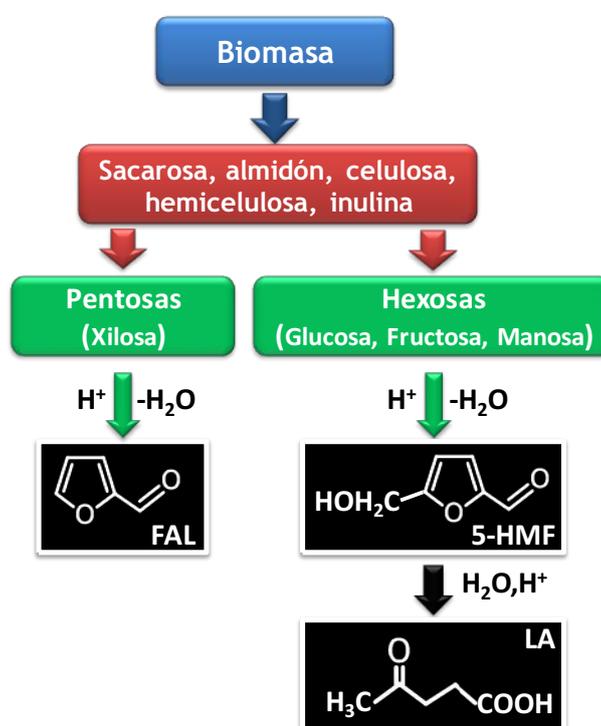


Figura I-2. Productos obtenidos por deshidratación de monosacáridos [2].

De estos compuestos, se seleccionó al furfural como reactivo de partida en esta tesis para el estudio de la obtención de compuestos de interés en la industria química y en especial para la química fina por catálisis heterogénea.

I.1.2. Industria de la química fina

La química fina está compuesta por productos de alta pureza, los cuales son obtenidos en cantidades relativamente bajas y vendidos a precios relativamente altos. A grandes rasgos, las producciones anuales son de aproximadamente 10 Kton a precios de 10 U\$S/Kg [4]. Los productos de química fina pueden ser divididos en dos grupos principales; aquellos que son usados como intermediarios de otros productos y aquellos que por sí mismos tienen una actividad específica y son conocidos por su comportamiento característico. Estos últimos son utilizados como ingredientes activos o aditivos en formulaciones.

Los compuestos de química fina forman un grupo muy variado: su número excede los 10.000. El tamaño del mercado mundial para 1993 estaba estimado en U\$S 42.000 millones. El crecimiento anual en el período 1989-2000 fue de un 4,5%. La Fig. I-3 muestra la división de la producción de productos de química fina.

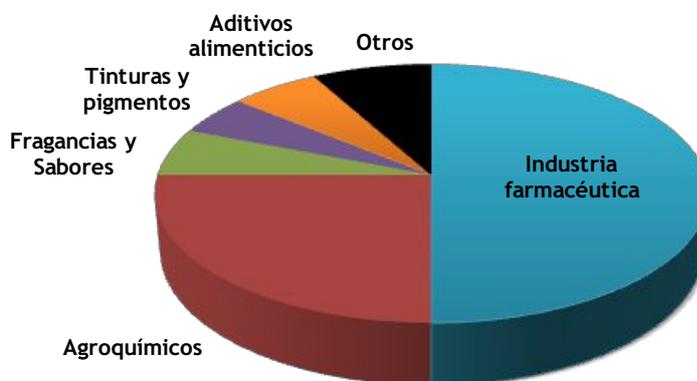


Figura I-3. Distribución de productos de química fina [4].

Los productos de química fina tienen alto valor agregado. En general, se procesan materias primas caras para obtener químicos finos y por lo tanto su grado de utilización es muy importante. Debido a los complejos caminos de reacción, la selectividad es el problema clave para hacer que estos procesos sean rentables. La selectividad es también importante debido a las dificultades de separación y purificación del producto deseado de



los diferentes subproductos, especialmente de aquellos con propiedades físicoquímicas similares (punto de ebullición, isomería óptica, etc.). Además, bajas selectividades pueden significar una gran cantidad de contaminantes que deben ser tratados para su disposición final.

En la producción de químicos finos se utilizan químicos peligrosos tales como solventes inflamables, cianuros, fosgeno, halógenos, aminas volátiles, isocianatos y compuestos de fósforo. El uso de compuestos peligrosos y tóxicos produce severos problemas asociados con la seguridad y la disposición de efluentes. Además, las reacciones de química fina son llevadas a cabo principalmente en reactores discontinuos tipo tanque agitado caracterizados por: i) una gran reserva de compuestos peligrosos y ii) la posibilidad limitada de transferencia del calor generado al medio. Por este motivo, el riesgo de disparos de temperatura, explosiones y emisiones de contaminantes al medio es mayor que en la producción de compuestos a granel, que son generalmente procesos continuos. Debido a lo anterior, debe prestarse mucha atención a la seguridad, a los riesgos para la salud y a la disposición de residuos durante el desarrollo, escalado y operación del proceso.

Los compuestos de química fina son producidos en multi-etapas, lo cual requiere un alto consumo de materias primas y en consecuencia de subproductos y desperdicios. En promedio, el consumo de materia prima de los productos a granel es de 1 Kg/Kg de producto final. Este valor en química fina es mucho mayor y puede llegar hasta 100 Kg/Kg de producto final para la industria farmacéutica por ejemplo. La alta relación materia prima/producto en química fina justifica la búsqueda de catalizadores selectivos a los productos deseados. El uso de catalizadores altamente selectivos puede disminuir el consumo de reactivos y desperdicios, junto con una simultánea disminución del número de pasos de síntesis. La selectividad puede ser controlada por factores químicos como el camino de reacción, el solvente, el catalizador y las condiciones de operación, pero es



fuertemente dependiente de las soluciones ingenieriles. La catálisis es la clave para lograr un aumento de la selectividad [4].

Los alcoholes insaturados son ampliamente usados en la formulación de fragancias y productos farmacéuticos y por lo tanto son de interés industrial. Estos compuestos pueden ser obtenidos por catálisis homogénea, pero los procesos que involucran catálisis heterogénea son más amigables con el medio ambiente y es más fácil de separar el catalizador y de reutilizarlo. El diseño razonable del catalizador metálico soportado para que sea activo, selectivo y estable no es sin embargo una tarea fácil. Existen varios factores que pueden afectar la actividad y selectividad de un catalizador, como la elección del metal y el soporte, el precursor, el método de preparación y de activación del catalizador, las condiciones de reacción (T, P, carga de catalizador) y el modo de operación (fase gas o fase líquida). Es importante además entender la estructura del catalizador y correlacionar el comportamiento catalítico con la estructura. Esta tarea es un poco demandante debido a que la hidrogenación por catálisis heterogénea ocurre por medio de varios pasos que involucran reacciones superficiales, como adsorción, reacción y desorción. Para obtener altos rendimientos catalíticos, es importante conocer todos los aspectos involucrados.

Existen varios factores que pueden influir sobre la selectividad con diversos sustratos, como efectos electrónicos o inductivos, el modo de adsorción de los reactivos y las restricciones geométricas de la superficie activa. La superficie metálica puede presentar limitaciones geométricas para la adsorción de reactivos, así como el tamaño y la forma de los cristallitos metálicos, la cantidad de bordes, steps y esquinas, aumentando la selectividad del catalizador.

Los catalizadores comúnmente utilizados en reacciones de hidrogenación son metales soportados. El metal es capaz de adsorber el hidrógeno, lo que posibilita la reacción. El soporte tiene la propiedad de dispersar el metal en pequeñas partículas comparados al metal *bulk*, aumentando el área superficial metálica. Además, las partículas



pequeñas presentan mayores densidades electrónicas, lo que genera mayores velocidades de hidrogenación a comparación del catalizador másico. Además, los efectos geométricos pueden influir sobre la actividad y selectividad si el tamaño de la molécula es similar al tamaño de los cristallitos metálicos. Las propiedades metálicas pueden ser modificadas por los promotores, los cuales pueden consistir en soportes no inertes, un segundo metal o un aditivo óxido. Los mismos pueden modificar las propiedades geométricas o electrónicas de la superficie metálica. La composición de la fase metálica y la cantidad de bordes y esquinas varían con el tamaño de las partículas metálicas. La actividad y selectividad dependen no sólo del tipo de metal y la dispersión sino también del soporte. Los soportes pueden ser inertes, básicos o ácidos [5,6].

I.1.3. Química de los compuestos furánicos

El furano (X:O) es uno de los representantes de la serie de compuestos heteroaromáticos de cinco miembros, que incluyen al pirrol (X:NH) y al tiofeno (X:S), como se muestra esquemáticamente en la Figura I-4.

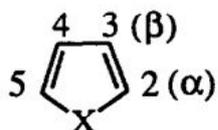


Figura I-4. Anillo heteroaromático.

De acuerdo a la teoría de resonancia y los cálculos de orbitales moleculares, el anillo furánico posee cuatro estructuras resonantes (Fig. I-5). Las sustituciones del anillo furánico pueden ocurrir en las posiciones 2 y 5 (Fig. I-4), lo que sugiere que 1a es la estructura resonante dominante (Fig. I-5).

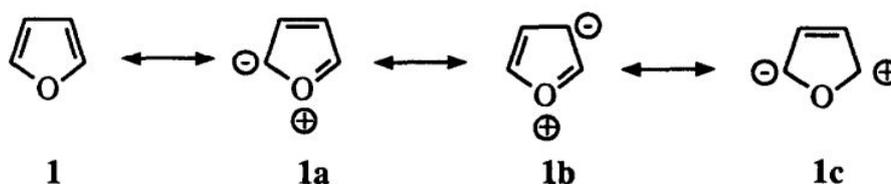


Figura I-5. Estructuras de resonancia del anillo furánico [7].

-Aromaticidad del anillo furánico

Comparando los diferentes anillos heterocíclicos, el furánico presenta el menor grado de aromaticidad y el mayor carácter diénico (Fig. I-6).

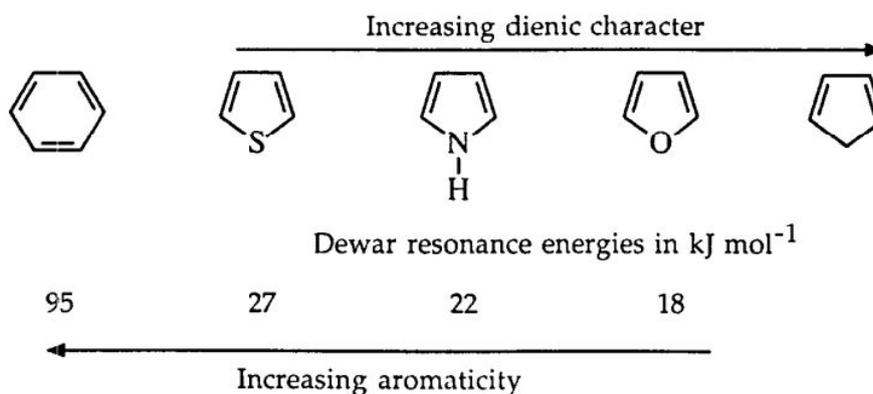


Figura I-6. Comparación de los diferentes anillos heteroaromáticos [7].

El furano es una molécula plana, lo que fue determinado por difracción de electrones [7] (Fig.I-7).

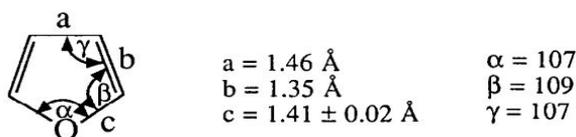


Figura I-7. Estructura del anillo heteroaromático.

El comportamiento químico de los compuestos furánicos presenta una variedad de aspectos asociados tanto a la estructura y a las propiedades del heterociclo como a la naturaleza específica de los sustituyentes. Así por ejemplo, la baja aromaticidad limita la estabilidad de ciertos derivados furánicos, los cuales tienden a perder su estructura original a través de la apertura del anillo o dando lugar a los compuestos dihidro- o tetrahidrofuránicos. Uno de los derivados furánicos de mayor importancia es el furfural (Fig.I-8), el cual se obtiene a partir de materiales vegetales ricos en pentosanos, como se explicó previamente en las secciones anteriores [7]. Debido a la alta reactividad del anillo furánico, resulta un desafío interesante la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo (C=O) de FAL sin que se produzca la hidrogenación o hidrogenólisis de los enlaces C=C.

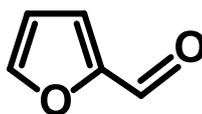


Figura I-8. Molécula de furfural.



I.1.4. Esquema de reacción del furfural

FAL es un aldehído α,β -insaturado, que puede ser hidrogenado selectivamente a varios productos de interés. Dependiendo de las condiciones de trabajo y de los catalizadores empleados, varias reacciones en serie y en paralelo son factibles, lo que lo convierte en un sistema de reacción muy complejo, como se muestra en la Figura I-9. Inicialmente, tres reacciones diferentes son posibles: 1) la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo ($C=O$) para formar el correspondiente alcohol saturado, alcohol furfurílico (FOL, Etapa 1, Fig. I-9); 2) la hidrogenación selectiva de los enlaces $C=C$ del anillo heteroaromático para producir el aldehído saturado tetrahydrofurfural (THFAL, Etapa 2, Fig. I-9); 3) la decarbonilación de FAL, para dar furano (FAN, Etapa 3, Fig. I-9). Estos tres productos primarios pueden ser convertidos en otros compuestos mediante diferentes reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Así, por hidrogenación consecutiva de FOL y THFAL se puede obtener alcohol tetrahydrofurfurílico (THFOL, Etapas 4 y 5, Fig. I-9). FOL también puede sufrir la hidrogenólisis de la unión $C-OH$, para dar 2-metilfurano (2-MFAN, Etapa 6, Fig. I-9), el cual puede luego hidrogenarse para dar 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF, Etapa 7, Fig. I-9). Por otro lado, FAN puede hidrogenarse a tetrahydrofurano (THF, Etapa 8, Fig. I-9). Asimismo pueden producirse reacciones de apertura del anillo furánico por hidrogenólisis, como por ejemplo la obtención de 2-pentanona (PONA) a partir de 2-MFAN (Etapa 9, Fig. I-9). PONA puede hidrogenarse consecutivamente para dar lugar a 2-pentanol (PNOL, Etapa 10, Fig. I-9). También por apertura del anillo furánico puede obtenerse 1,5-pentanodiol (PDOL) a partir de THFOL (Etapa 11, Fig. I-9) y n-butanol (BNOL) a partir de THF (Etapa 12, Fig. I-9). Teniendo en cuenta este complejo esquema de reacción, se puede observar que existen numerosas alternativas para la obtención de compuestos químicos partiendo de furfural como molécula plataforma, los cuales son en general de interés en la industria.

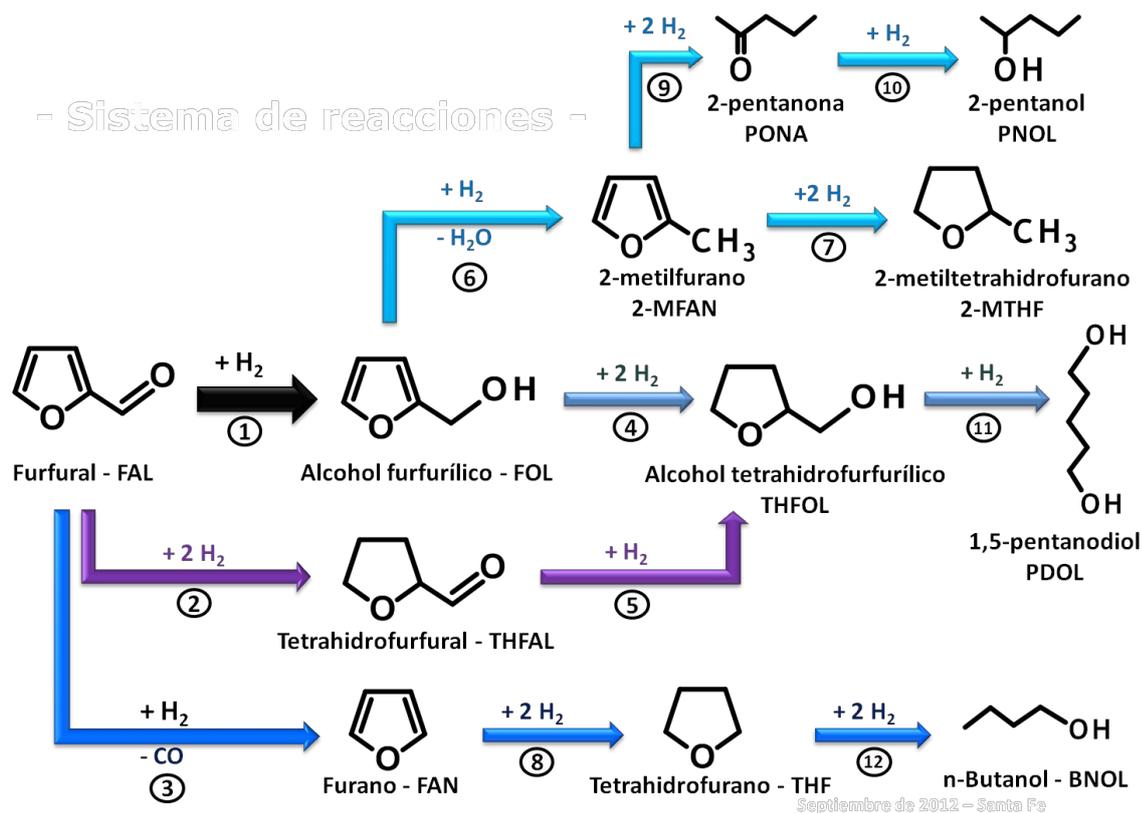


Figura I-9. Esquema de reacciones de FAL en presencia de H_2 y catalizadores metálicos.

I.1.5. Obtención de furfural

El FAL puede ser obtenido a partir de diferentes materias primas vegetales ricas en pentosanos, tales como las que pueden verse en la Tabla I-1 [8]. En general, se alcanzan rendimientos en FAL superiores al 15% con respecto a la materia prima seca en procesos que involucran un medio acuoso ácido y altas temperaturas. La secuencia de reacción consiste en primer lugar en una hidrólisis de los pentosanos a las pentosas correspondientes, las cuales son deshidratadas progresivamente y luego cicladas para dar FAL [7]. Una característica clave del FAL disponible actualmente es que se deriva casi en su totalidad a partir de residuos, es decir, el bagazo de la caña de azúcar, de mazorcas de maíz luego del procesamiento y de restos de madera. Esto significa que no hay costos directos caros en la adquisición de materias primas [9]. El bagazo y el marlo de maíz son los dos materiales más comunes utilizados en plantas de procesamiento de furfural, y

juntos representan más del 98% de todo el furfural producido en China, el mayor productor mundial. Los rendimientos potenciales de pentosanos dependen de la tecnología de extracción utilizada. En Argentina, la totalidad del furfural obtenido proviene de los restos de madera proveniente de la extracción de tanino del quebracho, en la provincia del Chaco [10].

Tabla I-1. Contenido de pentosanos de algunas materias primas vegetales [1,8].

Materia prima	Contenido de pentosanos [%]
Marlo de maíz	30-32
Vaina de avena	29-32
Carozo de almendra	30
Fibra de semillas de algodón	27-30
Bagazo de caña	25-27
Madera de quebracho	19
Cáscara de girasol	25
Cascarilla de arroz	16-18
Carozo de aceitunas	21-33

En la Figura I-10 se muestra un esquema de los pasos que se llevan a cabo para la obtención de FAL a partir de biomasa lignocelulósica, partiendo de una etapa de hidrólisis química.

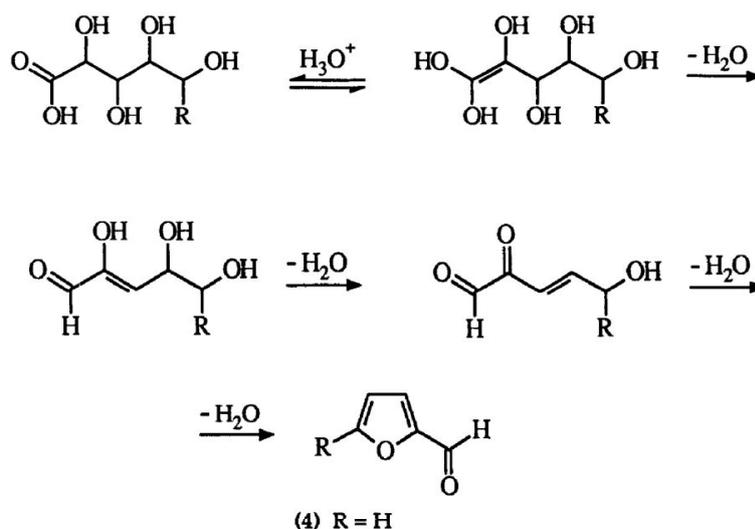


Figura I-10. Etapas para la obtención de FAL a partir de biomasa [7].

También se puede obtener FAL por pirolisis rápida de biomasa lignocelulósica, en la cual se obtiene un líquido marrón viscoso, el *bio-oil*. El mismo contiene diversos compuestos oxigenados que le confieren alta viscosidad, corrosividad y baja estabilidad química y térmica para su almacenamiento y procesamiento, convirtiéndolo en un combustible poco apto. Dentro de la mezcla compleja de compuestos oxigenados se encuentran: ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, furanos, otros compuestos aromáticos oxigenados, alquenos y azúcares. La separación del *bio-oil* de estos compuestos, de alta reactividad, requiere el empleo de procesos catalíticos [11,12].

Además de ser un compuesto clave para la obtención de sustancias químicas, actualmente ha crecido el interés por el uso de FAL para la obtención de biocombustibles y aditivos para gasolina [13,14], lo cual lo convierte en un recurso renovable de gran importancia en la industria. En esta tesis se dará mayor importancia a la transformación de FAL por hidrogenación catalítica a alcohol furfurílico principalmente.



I.1.6. Obtención de alcohol furfurílico

El FOL se obtiene por hidrogenación catalítica de FAL, la cual se puede realizar tanto en fase líquida como en fase gaseosa [2]. Por lo general, en fase líquida se requieren altas presiones ($P > 10$ bar) y temperaturas moderadas ($80-140^{\circ}\text{C}$), lo que puede favorecer la formación de subproductos por apertura del anillo. En cambio, en fase gas, se trabajan con bajas presiones ($P \approx 1$ bar) y temperaturas elevadas ($130-270^{\circ}\text{C}$), por lo que puede ocurrir la hidrogenación total de FAL a THFOL, y la hidrogenólisis del grupo C-OH para dar 2-MFAN.

A nivel industrial, se produce FOL por hidrogenación de FAL con catalizadores de cromita de cobre en fase líquida, empleando reactores discontinuos a altas presiones y moderadas temperaturas. También puede obtenerse FOL en fase gas con catalizadores de cromita de cobre, alcanzándose rendimientos del 92%, siendo el principal subproducto el 2-MFAN [8]. Diferentes catalizadores de cromita de cobre modificados son empleados, desde hace más de seis décadas [2,8]. Estos catalizadores presentan una alta actividad y selectividad a FOL, pero el principal problema de los mismos es su alta toxicidad debido a la presencia de cromo. Como consecuencia, su uso ocasiona un elevado grado de contaminación ambiental. En esta tesis se propone desarrollar un sistema catalítico libre de cromo que presente propiedades catalíticas comparables a las del catalizador comercial de cromita de cobre para la hidrogenación selectiva de FAL a FOL.

I.1.6.1. Obtención de alcohol furfurílico en fase líquida

Para el proceso en fase líquida se utilizan reactores discontinuos que operan a 60 bar y 120°C . FAL y un catalizador de cromita de cobre son mezclados en un tanque mediante una bomba de circulación. La suspensión que se obtiene es alimentada continuamente a un precalentador y luego al reactor. El hidrógeno es obtenido por electrólisis e inyectado al sistema de reacción mediante un compresor. La mezcla que abandona el reactor pasa por un enfriador y luego por un ciclón, donde el exceso de

hidrógeno es separado y reinyectado a la corriente de alimentación del reactor. La corriente es despresurizada en un tanque, venteando la pequeña cantidad de hidrógeno liberada. La suspensión es luego centrifugada con el fin de separar las partículas de catalizador de la fase líquida. El líquido es luego circulado por una columna de rectificación. La corriente de cabeza de la misma son condensados y parte de la misma es recirculada a la columna [8].

En la Figura I-11 se muestra un esquema de operación de la planta de obtención de FOL por hidrogenación de FAL en fase líquida que opera actualmente en la provincia del Chaco (Indunor S.A.).

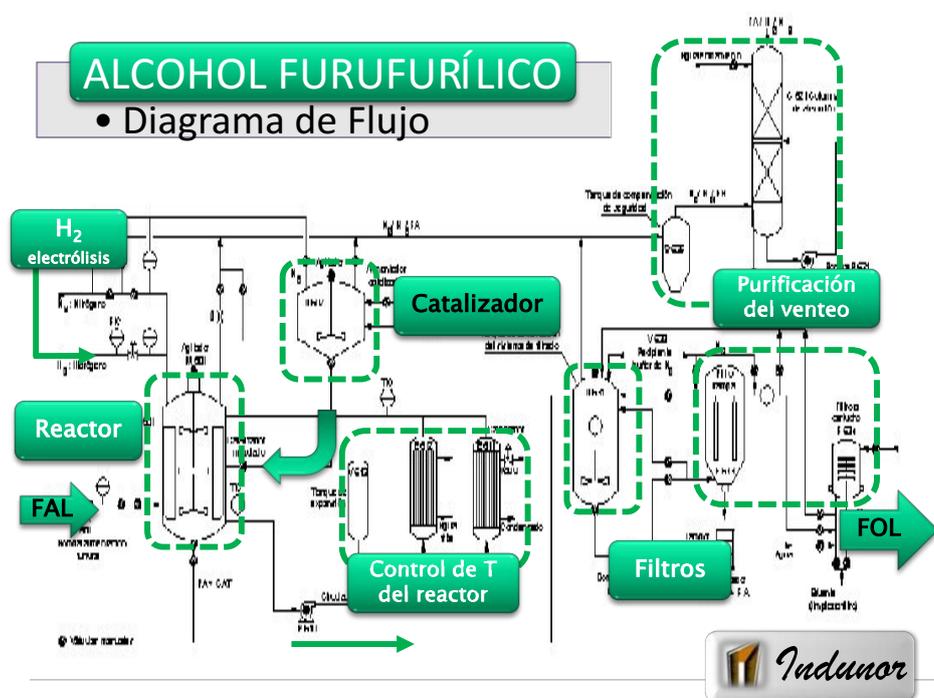


Figura I-11. Esquema de una planta de hidrogenación de FAL en fase líquida.

El proceso se basa en la obtención de alcohol furfurílico a partir de la hidrogenación catalítica del furfural obtenido en el mismo establecimiento fabril (Fig.I-11). En primer lugar se carga el furfural al reactor, el cual se calienta hasta 60°C mediante la entrada de vapor al serpentín del reactor. Una vez alcanzada la temperatura se adiciona el catalizador y se eleva la misma hasta 160°C. Luego se procede a la hidrogenación; la presión del



reactor en esta reacción es de 40 bar. Durante la operación se refrigera el reactor para mantener constante la temperatura de reacción ya que la misma es exotérmica. Una vez finalizada la hidrogenación se enfría el alcohol furfurílico formado hasta 65°C aproximadamente y se disminuye la presión a 9,5 bar. Se lleva el FOL a un tanque, en el cual se coloca el medio filtrante y se procede a la filtración utilizando dos tipos de filtros, uno de trampas y el otro de cartucho. Una vez filtrado se almacena en un tanque para el control de calidad.

I.1.6.2. Obtención de alcohol furfurílico en fase gas

Para el proceso de obtención de FOL en fase gas, una corriente líquida de FAL es alimentada a un sistema de evaporación que consta de una columna empacada, una bomba de circulación y un calentador, alimentado con vapor, para mantener el FAL a 120°C. Por debajo del relleno de la columna empacada, se introduce una corriente de H₂(g). La mezcla entre H₂ y FAL pasa por un desnebulizador y un sobrecalentador antes de ingresar al reactor catalítico. La temperatura del reactor se encuentra a 135°C, con un aceite como fluido calefactor. El catalizador se encuentra en el reactor en forma de pellets. La reacción de hidrogenación de FAL es exotérmica (14,5 Kcal/mol), por lo que el aceite debe remover dicha cantidad de energía. Luego de atravesar el reactor, la mezcla resultante ingresa a un sistema de condensación, que consiste en una columna empacada, una bomba y un enfriador. La porción condensada es alimentada a un reboiler y luego a una columna de destilación empacada. La corriente de cabeza de la misma es licuada en un condensador que trabaja bajo vacío. La mayoría del condensado es recirculado a la columna como reflujo, mientras que el resto representa una pequeña corriente que contiene 2-MFAN, FAL no reaccionado y agua de reacción producto de la formación de 2-MFAN y de reacciones de polimerización.

En la práctica, la temperatura del reactor es gradualmente aumentada desde 122 a 152°C para compensar la pérdida de la actividad catalítica debido a la formación de



depósitos carbonosos. Una velocidad típica de calentamiento del reactor es de 3°C/día. Luego de 10 días de operación, cuando se alcanzan 152°C, la alimentación es interrumpida y el reactor es calentado a 220°C para remover los depósitos carbonosos por oxidación. Luego, el catalizador es reactivado con una corriente de H₂ a 160°C antes de comenzar un nuevo ciclo de producción a 122°C. Se obtienen rendimientos del 92% con catalizadores de cromita de cobre, siendo el principal subproducto el 2-MFAN. La concentración de 2-MFAN aumenta gradualmente con el aumento de la temperatura [8].

I.1.6.3. Otras formas de obtener alcohol furfúrico

Por otra parte, una alternativa interesante para la producción selectiva de FOL a partir de FAL, es por hidrogenación por transferencia de hidrógeno desde un alcohol empleando catalizadores metálicos. Es posible hidrogenar un grupo carbonilo al correspondiente grupo alcohol por transferencia de hidrógeno empleando alcoholes secundarios o dioles, en fase líquida [15-18]. Además existe evidencia de que FAL puede ser hidrogenado en fase gas por transferencia de hidrógeno desde alcoholes como ciclohexanol y 1,4-butanodiol empleando catalizadores de Cu [19-23]. De la misma manera, se puede hidrogenar el grupo carbonilo de FAL selectivamente por transferencia de hidrógeno desde un alcohol en fase líquida [18].

La reducción de compuestos carbonílicos al correspondiente alcohol es una transformación de grupo funcional que ha cobrado interés en la síntesis orgánica. Entre las metodologías utilizadas para esta reacción, se pueden citar cuatro procesos diferentes que involucran: a) hidruros metálicos, b) metales disueltos, c) hidrogenación catalítica y d) hidrogenación por transferencia. Existen otros métodos que tienen aplicaciones menos generales, como los electroquímicos o los enzimáticos. Las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen algunas ventajas con respecto a los otros métodos de reducción, que son: a) el dador de hidrógeno es fácil de manejar (no requiere la manipulación de gases a altas presiones), barato y amigable con el medio ambiente; b) los posibles riesgos se minimizan;



c) las condiciones de reacción moderadas que se emplean pueden aumentar la selectividad al producto deseado; d) se puede aplicar en la presencia de ligando quirales [15].

I.1.7. Usos de los derivados de furfural

Entre los productos que se pueden obtener a partir de FAL, uno de los de mayor interés para la industria química es FOL, el cual tiene una amplia utilización. Algunos empleos de este alcohol se enumeran a continuación:

- Producción de THFOL;
- Producción de resinas con propiedades mecánicas, químicas y fluidodinámicas importantes, obtenidas a partir de la condensación de FOL con formaldehído, fenol, acetona o urea;
- Obtención de muelas o piedras abrasivas y de adhesivos en base a resina urea/formaldehído debido a su capacidad impregnante/dispersante;
- Solvente para resinas o pigmentos de baja solubilidad;
- Obtención de diversas fibras sintéticas;
- Producción de dispersantes;
- Intermediario para la obtención de productos farmacéuticos como lisina o vitamina C;
- Químico de partida para la obtención de fragancias;
- Producción de fungicidas y plaguicidas [8].

Un compuesto de interés actual, desde el punto de vista de los biocombustibles, es 2-MFAN. El mismo puede ser utilizado en mezclas con gasolina (10% vol.) presentando buenas propiedades combustibles, en especial con respecto al octanaje [13]. Además, 2-MFAN es un intermediario importante en la industria de la química fina, siendo principalmente usado:

- En la producción de 2-MTHF, pentadieno, pentadienol, acetyl propano;



- En la síntesis de algunos pesticidas;
- Como intermediario en la elaboración de perfumes;
- Como intermediario en la síntesis de productos farmacéuticos [7].

Otro producto de utilidad es THFOL, el cual tiene numerosas aplicaciones a nivel industrial, debido a su baja toxicidad e impacto ambiental. Entre sus usos se encuentran:

- Como solvente orgánico específico, para reemplazar solventes clorados;
- Como solvente para herbicidas biocompatibles usados en el sector agrícola;
- En formulaciones de productos de limpieza;
- Como solvente para intermediarios de síntesis;
- Como solvente para la industria farmacéutica;
- En la producción de decapantes de pintura [8].

Otro compuesto importante es FAN, que es utilizado:

- Para la obtención de THFAN;
- Para producir otros compuestos heterocíclicos aromáticos de uso industrial, que incluyen el tiofeno, el pirrol y pirroles sustituidos [24].

THFAN también tiene aplicaciones importantes en la industria química y algunas de estas son:

- Como materia prima para la obtención de expandex o elastano;
- Como monómero para la industria de los polímeros;
- Como solvente para resinas naturales y sintéticas [7].

I.1.8. Mercado de los compuestos furánicos

I.1.8.1. Mercado del furfural

China es el país de mayor importancia en el mercado del FAL, pues posee el 80% de la capacidad global y el 72% del consumo mundial. Se espera un fuerte crecimiento anual debido a que el consumo de FAL en China continúa creciendo como resultado de la demanda de FOL que es usado para resinas. Otras regiones que pueden crecer en menor medida incluyen África, Europa y Oceanía. Por otra parte, se prevé un crecimiento moderado en América Central y del Sur. En la Figura I-12 se muestra un esquema del consumo mundial de FAL durante el año 2010:

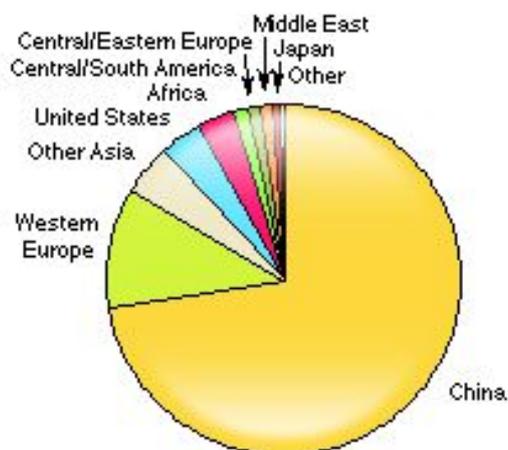


Figura I-12. Consumo mundial de FAL [25].

El principal uso final de FAL es en la producción de FOL. En la mayoría de las regiones es alrededor de un 88% del total, seguido por el uso como solvente en las extracciones de lubricantes y butadieno (5%), el resto corresponde a otras aplicaciones (7%) como la obtención de químicos, productos farmacéuticos e intermediarios de sabores y fragancias. La mayoría de la producción de FOL es usada para la obtención de resinas empleadas para carpetas de arena de fundición en la industria de la fundición de metales.

El consumo de FAL es gobernado por el uso de FOL, particularmente en China, donde el consumo de este alcohol continúa creciendo para la producción de resinas y la

exportación. En los Estados Unidos y en Europa Occidental se espera un crecimiento en el consumo de FAL. Otras aplicaciones de FAL como la obtención de químicos o intermediarios agroquímicos así como su uso en la industria farmacéutica, de las fragancias y de alimentos experimentarán un crecimiento leve en varias regiones.

I.1.8.2. Mercado del alcohol furfurílico

La mayoría del FOL es usado en la producción de resinas para la fundición de metales. Las resinas furánicas están compuestas generalmente por FOL y úrea o fenol-formaldehído o una mezcla de ambos. Actualmente, FOL se utiliza principalmente en las carpetas para el sistema tradicional sin cocción *furan no-bake* y en cantidades pequeñas en los sistemas *furan hot-box*, *warm-box* y *gas-hardened*. En su principal uso, el negocio de la fundición, FOL compite principalmente con fenol, la materia prima para las resinas fenólicas. En la Figura I-13 esquema se muestra el consumo mundial de FOL durante el año 2010:

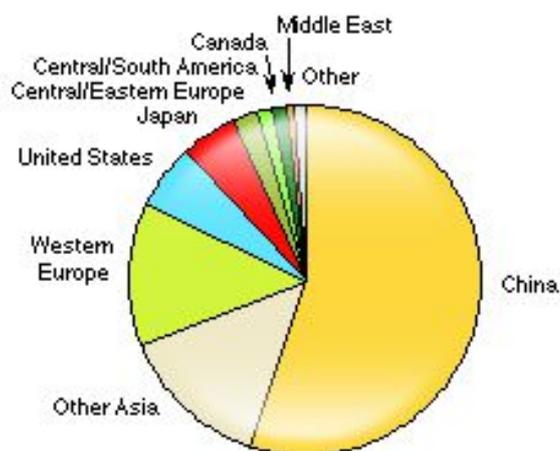


Figura I-13. Consumo mundial de FOL [25].

China sigue siendo el mayor país productor y consumidor de FOL, contando con un 80% de la capacidad mundial y un 55% de la demanda mundial en 2010. China es además el principal impulsor del mercado del FOL, con un fuerte crecimiento anual de 6-7%. En la



primera mitad de la década del 2000, una serie de plantas de la industria de la fundición se trasladaron a China y se produjo un aumento de la demanda interna de resinas furánicas. La alta demanda de FOL para resinas furánicas, especialmente para la industria automovilística, y un continuo crecimiento de las exportaciones del alcohol llevarán a un fuerte crecimiento. Otros países asiáticos, como India y Tailandia, representan un 14% de la demanda global, teniendo solo un 6% de la capacidad mundial. Alrededor de un 93% del consumo de otros países asiáticos corresponde a Corea y Taiwán. Se espera que este mercado crezca a un ritmo del 3% anual, principalmente para su uso en resinas furánicas para la industria de la construcción naval automóviles, de maquinarias y electrónica.

Se estima que alrededor del 85-90% de la demanda mundial de FOL para 2010 fue para la producción de resinas furánicas. Los usos restantes corresponden a la obtención de THFOL, a la obtención de sabores y fragancias, en la producción de pesticidas y productos farmacéuticos. El THFOL es usado principalmente como solvente o químico intermediario químico, siendo su mercado final los agroquímicos, los recubrimientos y las soluciones de limpieza [25].

I.1.8.3. Precio del furfural y sus derivados

Después de importantes aumentos de los precios entre 1965 y 1990, los precios mundiales de FAL y FOL muestran una baja, aunque volátil, tendencia. Dado que el petróleo (y sus derivados) se utiliza en el procesamiento de FAL y es el material clave en sustitutos sintéticos y sus derivados, el precio de FAL está fuertemente relacionada con los precios del petróleo [25].



I.2. Antecedentes

Se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica con el objetivo de conocer el estado del arte del tema de tesis. Para ello se consultaron diferentes revistas científicas, patentes, enciclopedias y libros, entre otras fuentes de información. La revisión de la bibliografía existente tuvo como finalidad buscar información sobre los catalizadores empleados hasta el momento para la conversión de FAL, las condiciones de reacción utilizadas y los resultados obtenidos.

Diversos trabajos han abordado el estudio de reacciones que involucran la conversión de FAL por catálisis heterogénea. Según lo presentado en la Sección I.1.4, el sistema de reacción puede llegar a ser muy complejo y, en consecuencia, se pueden obtener un gran número de productos (Fig.I-9). Dependiendo de la vía de reacción deseada se han propuesto diversos sistemas catalíticos mono- y bimetálicos. En cuanto al aporte del agente hidrogenante en la reacción, puede darse el caso de la hidrogenación directa de FAL con $H_2(g)$ molecular o de la hidrogenación indirecta mediante H provisto por un alcohol secundario o un diol. El análisis de la información recopilada se hizo teniendo en cuenta: a) agente hidrogenante; b) cada etapa del esquema de reacción planteado (Fig.I-9); c) fase en la fue llevada a cabo la reacción: fase líquida o fase gas. A continuación se detallan los resultados publicados para cada caso.

I.2.1. Hidrogenación de FAL con $H_2(g)$ como agente hidrogenante

Se han reportado resultados acerca de la hidrogenación directa de FAL utilizando $H_2(g)$ molecular como medio hidrogenante tanto en fase líquida como en fase gas. Si bien en la presente tesis doctoral se estudiará la hidrogenación de FAL en fase líquida, se analizaron los diferentes sistemas catalíticos empleados para ambas fases de reacción con el propósito de diferenciar para cada caso la variedad de productos obtenidos y los rendimientos al producto deseado, así como también las condiciones de trabajo utilizadas.



I.2.1.1. Hidrogenación selectiva de FAL a FOL

Para la obtención de FOL a partir de FAL (Etapa 1, Fig.I-9) se requiere la presencia de sitios metálicos sobre los cuales se hidrogena selectivamente el enlace C=O de FAL para dar lugar al respectivo alcohol insaturado. Los resultados recopilados se dividen según la fase en la que fue llevada a cabo la reacción. En este aspecto, se abordará por un lado la hidrogenación de FAL a FOL en fase líquida y por otro lado la reacción en fase gas.

I.2.1.1.a. Fase líquida

La hidrogenación de FAL en fase líquida ha sido estudiada en catálisis heterogénea empleando catalizadores soportados y másicos, siendo el sitio activo para esta reacción el sitio metálico. Entre los metales estudiados se encuentran tanto metales nobles [26-29] como no-nobles [30-39], empleando en la mayoría de las investigaciones metales no-nobles. Los catalizadores reportados fueron sintetizados por diferentes métodos, como impregnación a humedad incipiente, reducción química, intercambio iónico y coprecipitación. Dentro de las técnicas de caracterización que usaron se encuentran: fisisorción de N₂ para determinar la superficie específica, difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes, ensayos de reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de gases (H₂, N₂O) para determinar la dispersión de la fase metálica, espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) para determinar el estado químico de las especies superficiales presentes, microscopía de emisión de electrones (SEM) para determinar la morfología de la superficie de los catalizadores y microscopía de transmisión de electrones (TEM) para determinar la distribución de tamaños de partículas. Con respecto a las condiciones de trabajo utilizadas, en todos los casos llevaron a cabo la reacción en reactores de acero inoxidable provistos de agitación mecánica y que operan en modo discontinuo. Dentro los solventes que usaron se encuentran: 2-propanol, etanol, metanol, tolueno, n-heptano y agua. El rango de temperaturas de reacción que utilizaron fue de 20-200°C y el de presiones de 5-50 bar. Las relaciones reactivo/catalizador se



encontraron en 5-30 ml_{FAL}/g_{cat.}. Entre los subproductos observados se encontraron THFOL, THFAL, 2-MFAN o productos de acetilación o eterificación de FAL o FOL. Los resultados que se presentan a continuación fueron divididos según la naturaleza del metal activo para la reacción.

✓ Metales nobles

La hidrogenación de FAL en fase líquida con catalizadores basados en metales nobles fue estudiada por algunos grupos de trabajo sobre Ir [26,27], Pt, Pd y Ru [28-34]. En general, las selectividades a FOL que obtuvieron fueron altas (96-100%) pero emplearon cargas metálicas elevadas (2-5%) en algunos casos, lo cual puede incidir en un costo elevado del proceso. Además, cuando utilizaron metales nobles y solventes alcohólicos observaron la formación de éteres como 2-isopropoximetilfurano [27] y de compuestos de acetilación como 2-furaldehído dietil acetal [28,29]. Los autores propusieron que estas reacciones son favorecidas por sitios ácidos tipo Lewis en catalizadores como PtSn/SiO₂ y por sitios tipo Bronsted en Ir/Nb₂O₅.

Reyes *et al.* [26] emplearon catalizadores de Ir(2%)/TiO₂ preparados por impregnación. Llevaron a cabo la reacción a 6 bar y 70°C con una relación V_{FAL}/W_{cat} de 1,33 ml/g y usaron una mezcla n-heptano/etanol de 1/1 como solvente. Observaron la formación de un hemiacetal, producto de la reacción entre FAL y etanol, que ocurre sobre los sitios ácidos del catalizador. Analizaron el efecto de la temperatura de activación sobre el cubrimiento superficial y la actividad catalítica y además compararon el comportamiento de los catalizadores activados a diferentes temperaturas para un mismo valor de conversión (X_{FAL}=30%). Pudieron ver que a bajas temperaturas de reducción (200-300°C) la actividad inicial fue alta, mientras que las selectividades a FOL fueron bajas (S_{FOL}=20-55%) debido a que la mayor concentración de sitios ácidos favorece la formación del hemiacetal. A mayores temperaturas de activación (400-500°C) pudieron observar una disminución tanto de la concentración de sitios metálicos superficiales como de sitios



ácidos, lo que produjo un aumento de la selectividad a FOL ($S_{FOL}=100\%$) pero una menor actividad inicial de reacción.

Rojas *et al.* [27] emplearon catalizadores de Ir/Nb₂O₅ preparados por impregnación. Analizaron el efecto de la concentración de FAL (0,025-0,1 M), de la presión de H₂ (5-10 bar), la carga de catalizador (0,1-0,4 g) y la temperatura (80-120°C) sobre el comportamiento de la reacción. Asimismo, estudiaron la influencia de solventes de diferentes polaridades (n-heptano, etanol y n-heptano/etanol:1/1) y determinaron que a mayor polaridad se obtiene mayor actividad catalítica. Cuando usaron la mezcla de solventes, obtuvieron una selectividad a FOL mayor al 99%. Pudieron ver que en presencia de solventes alcohólicos se generaron subproductos provenientes de la reacción del alcohol adsorbido sobre la superficie como alcóxido y del reactivo. Observaron por ejemplo para FAL, productos de acetilación como dietoximetilfurano. Propusieron varios modelos cinéticos según el mecanismo Langmuir-Hinshelwood, de los cuales el que mejor ajuste presentó fue el que describe la adición de un primer átomo de H sobre la molécula de FAL como etapa limitante. Los autores explicaron que este tipo de catalizadores presenta fuerte interacción metal-soporte (SMSI); por tratarse de un óxido parcialmente reducible, se generan especies Nb₂O_x por transferencia de carga del metal hacia el soporte. Esto hace que el metal quede ligeramente cargado como Ir^{δ+} favoreciendo así la polarización del grupo carbonilo cuando un aldehído α,β-insaturado se quimisorbe.

Vaidya y Mahajani [28] estudiaron la hidrogenación de FAL sobre catalizadores de Pt(5%)/C. Llevaron a cabo las pruebas de actividad catalítica en el rango de temperatura de 130-175°C y de presión de 10-20 bar, usando una mezcla de 2-propanol (88%) y agua con el fin de simular las condiciones en las cuales se obtiene FAL industrialmente en sus primeras etapas, sin utilizar las complejas etapas de destilación para purificarlo. A 150°C y 20 bar, para un tiempo de 1,5 horas, obtuvieron una conversión de 58% y una selectividad a FOL de 96%. En estas condiciones, detectaron la formación de un subproducto que podría ser el acetal formado entre FAL y el solvente alcohólico. Empleando un modelo tipo



Langmuir-Hinshelwood, ajustaron los resultados experimentales, considerando sitios duales para la adsorción de FAL, FOL y de H₂, con adsorción no disociativa de H₂ y la reacción superficial como la etapa controlante de la velocidad de reacción. Por otra parte, estudiaron el re-uso del catalizador, usando tres veces el mismo sólido después de ser separado del medio de reacción. Durante los experimentos sucesivos, observaron que la actividad catalítica permaneció invariable, lo que mostró la alta reusabilidad del catalizador.

Merlo *et al.* [29] trabajaron con catalizadores monometálicos Pt(1%)/SiO₂ y bimetálicos Pt(1%)-Sn(0,3-1%)/SiO₂. Prepararon el catalizador monometálico por intercambio iónico, mientras que realizaron el agregado de Sn por reacciones superficiales controladas entre el catalizador monometálico previamente reducido y tetrabutil estaño (SnBu₄) en un solvente parafínico como n-heptano o n-decano. Los autores explican que esta reacción es llevada a cabo en dos etapas. En la primera etapa (90-150°C) ocurre el anclaje del SnBu₄ a la superficie, mientras que en la segunda etapa (150-500°C) se produce la formación de la fase bimetálica y la eliminación de los fragmentos orgánicos de la superficie. Efectuaron los experimentos de actividad catalítica a 100°C y 10 bar usando una relación V_{FAL}/W_{cat} de 8 ml/g y 2-propanol como solvente. Utilizaron además otros solventes y compararon el comportamiento catalítico de solventes polares (2-propanol y etanol) y no polares (tolueno y n-heptano). Observaron mejores resultados con 2-propanol y etanol. Dentro de los productos de reacción, además de FOL, observaron THFAL, THFOL y también la formación de un éter entre el alcohol y FOL (2-isopropoximetilfurano para 2-propanol). Cuando trabajaron con solventes no polares no detectaron la presencia del éter. Obtuvieron conversiones cercanas al 100% y selectividades a FOL del 96%. El sistema más activo fue Pt(1%)Sn(0,3%)/SiO₂. Comprobaron que el agregado de Sn al Pt favorece la adsorción de FAL para dar FOL. Los resultados de caracterización mostraron que en el sistema bimetálico existen efectos geométricos (dilución de sitios Pt) y electrónicos (transferencia de carga desde el Pt a la unión PtSn). Además, observaron especies Sn



iónicas que actúan como sitios ácidos de Lewis, promoviendo el ataque del H_2 al grupo carbonilo. Al analizar la actividad catalítica para diferentes relaciones Sn/Pt comprobaron que existe un valor de compromiso entre el efecto de dilución de los sitios Pt y el efecto promotor del Sn. Por otra parte, realizaron pruebas consecutivas lavando el catalizador con solvente y utilizándolo nuevamente durante tres experimentos. Pudieron observar que para los catalizadores bimetalicos PtSn, se produjo una pérdida de actividad del 25% luego de tres pruebas ($X_{FAL} \approx 75\%$), mientras que la selectividad se mantuvo elevada ($S_{FOL} \approx 96\%$). Tanto para el catalizador mono- como bimetalico observaron una desactivación que podría estar dada por la adsorción fuerte del reactivo y/o los productos de reacción sobre la superficie del catalizador.

Fulajtárova *et al.* [30] estudiaron la hidrogenación de FAL en fase acuosa sobre catalizadores de Pd, Cu y bimetalicos Pd-Cu. Realizaron los ensayos a 110-130°C y 6-8 bar de $H_2(g)$ y usaron una relación V_{FAL}/W_{cat} de 1 ml/g. Reportaron que la muestra que mayor actividad presentó fue Pd(5%)-Cu(5%)/MgO, alcanzando conversión total de FAL y 98% de selectividad a FOL a los 80 minutos. Determinaron que sobre la superficie de dicho catalizador existen tanto sitios monometalicos Pd^0 , como bimetalicos en los que el Pd interactúa con sitios Cu_2O . Los autores proponen que los sitios Cu^+ participan en la activación del enlace C=O de FAL. También sugieren que la interacción entre las especies metálicas activas y el soporte tiene un efecto positivo sobre el comportamiento catalítico. Por otro lado, obtuvieron altas conversiones y selectividades a FOL luego de cinco ciclos consecutivos de reacción sin reactivación del catalizador.

Lesiak *et al.* [31] utilizaron catalizadores monometalicos Pd/ Al_2O_3 y bimetalicos Pd(5%)-Cu(1,5-6%)/ Al_2O_3 . Realizaron los experimentos a 90°C y 20 bar de H_2 , con una relación V_{FAL}/W_{cat} de 0,5 ml/g y agua como solvente. Observaron que los catalizadores monometalicos fueron selectivos a THFOL ($S_{THFOL} = 72\%$), mientras que el agregado de Cu produjo una disminución de S_{THFOL} , favoreciendo la formación de FOL. Los resultados de



caracterización por DRX, TPR y FTIR les mostraron que se formó una aleación Pd-Cu en las muestras bimetálicas.

Bhogeswararao y D. Srinivas [32] trabajaron con catalizadores de Pt (2-10%) y Pd (2-10%) soportados sobre γ -Al₂O₃. Ensayaron la reacción en las siguientes condiciones: 20-60 bar de H₂(g), 25-120°C con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 17 ml/g e isopropanol como solvente. Los autores informaron que los catalizadores de Pt fueron selectivos para la hidrogenación de FAL a FOL ($X_{\text{FOL}}=95-99,8\%$), mientras que los catalizadores de Pd fueron selectivos a THFOL ($X_{\text{THFOL}}=55-100\%$). Cuando aumentaron la temperatura por encima de 180°C, observaron la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN sobre Pt y la decarbonilación de FAL sobre los catalizadores de Pd con rendimientos a FAN del 82%. Atribuyeron las diferentes selectividades observadas con Pt y Pd a la diferente configuración en la banda 3d de ambos metales y a la distinta repulsión entre el anillo furánico y los electrones de los metales, así como también al tamaño de partícula y a los modos de adsorción de FAL sobre la superficie de Pt y Pd.

Mironenko *et al.* [33] usaron catalizadores de Pd (1,5%) y Ru (1,5%) soportados sobre nanotubos de carbono (CNT) y sobre negro de carbón (CB). Realizaron las pruebas de actividad catalítica a 50-90°C, 5-20 bar de H₂(g), una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 10 ml/g y agua como solvente. Reportaron que a 50°C el catalizador de Pd/CB fue altamente selectivo a FOL ($S_{\text{FOL}}=99\%$), mientras que la muestra Pd/CNT no fue activa. Cuando aumentaron la temperatura a 90°C, observaron que Pd/CNT fue activo y que se produjo la hidrogenación del anillo furánico, alcanzando una selectividad a THFOL de 52%. Informaron además que los catalizadores de Ru fueron poco activos en la hidrogenación de FAL en fase acuosa. Atribuyeron esto a la adsorción irreversible del agua sobre los sitios activos.

Yuan *et al.* [34] emplearon catalizadores de Ru soportados sobre estructuras basadas en Zr como UiO-66, UiO-67, Zr6-NDC, MIL-140A, MIL-140B, and MIL-140C. Realizaron los ensayos a 20°C, 5 bar de H₂, con una relación una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 1 ml/g y agua como solvente. Observaron que todos los catalizadores fueron altamente



selectivos a FOL ($S_{\text{FOL}} \approx 100\%$). Informaron que la muestra más activa fue Ru/UiO-66, alcanzando un rendimiento a FOL de 94,9%. Por otra parte, utilizaron el mismo catalizador durante cinco ciclos consecutivos sin observar una pérdida apreciable de la actividad catalítica. Relacionaron la alta actividad de Ru/UiO-66 con las especies de Ru formadas luego de la activación con $\text{H}_2(\text{g})$.

✓ Metales no-nobles

En lo que respecta a catalizadores basados en metales no-nobles, la serie de metales empleados en trabajos previos comprende a Cu [35-37], Ni [38-43] y Co [44] sobre diferentes soportes y modificados con diversos promotores. En los casos en los que utilizaron catalizadores de Cu que contienen Cr, obtuvieron altos rendimientos a FOL. Sin embargo, estos catalizadores tienen la desventaja de ser nocivos para el medio ambiente. En algunos trabajos se desarrollaron catalizadores eco-compatibles que puedan reemplazar el uso del cromo. También se obtuvieron resultados favorables con catalizadores de Ni y Co, los cuales no obstante fueron preparados por métodos que utilizan sustancias explosivas o tóxicas para su preparación.

• Catalizadores de Cu con Cr

Como ya se mencionó anteriormente, la producción industrial de FOL por hidrogenación de FAL en fase líquida es efectuada con catalizadores de cromita de cobre empleando reactores discontinuos a altas presiones (200 bar) y moderadas temperaturas (120°C) [8]. Se reportaron algunos trabajos de investigación [35,36] en los que se estudió el comportamiento de catalizadores de Cu-Cr y la posibilidad de mejorar su rendimiento catalítico en la hidrogenación de FAL en fase líquida.

Frainier y Fineberg [35] trabajaron con catalizadores de cromita de cobre preparados por coprecipitación. Realizaron la hidrogenación de FAL a 180°C y 25-30 bar, con relaciones $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 143 ml/g sin el uso de solventes. Agregaron CaO como promotor

(1-3 $g_{\text{cat}}/g_{\text{CaO}}$) con el fin de prevenir la formación de éteres a partir de FOL y así mejorar la selectividad a FOL. Compararon los resultados de actividad catalítica con los de un catalizador de cromita de cobre comercial. En ambos casos obtuvieron altas conversiones ($X_{\text{FAL}} > 98,5\%$) y selectividades ($S_{\text{FOL}} > 98\%$) luego de cinco horas de reacción. Sin embargo, el doble de la carga de catalizador fue necesario para alcanzar dichos resultados cuando emplearon el catalizador comercial para iguales condiciones de trabajo.

Sharma *et al.* [36] trabajaron con catalizadores de Cu_3Cr_1 y $\text{Cu}_3\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{Zr}_{1-4}$ preparados por coprecipitación. Analizaron la influencia del agregado de Zn y Zr sobre la actividad y selectividad de los catalizadores. Llevaron a cabo los ensayos de actividad catalítica a 170°C y 20 bar con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 8,3 ml/g y utilizando 2-propanol como solvente. Obtuvieron una conversión de FAL de 75% y una selectividad a FOL de 60% con Cu_3Cr_1 luego de 3,5 horas de reacción. Verificaron además que el agregado de Zn y Zr favoreció el comportamiento catalítico, obteniendo los mejores resultados con $\text{Cu}_3\text{Zn}_2\text{Cr}_1\text{Zr}_3$ ($X_{\text{FAL}}=100\%$, $S_{\text{FOL}}=96\%$). Por otra parte, determinaron que el agregado de Zn produce un aumento de la dispersión metálica, influyendo positivamente sobre la actividad, mientras que el Zr produce un aumento de acidez, lo cual influye sobre la selectividad a FOL. Realizaron también un modelado cinético planteando un mecanismo tipo LHHW con dos tipos de sitios activos diferentes y obtuvieron un pseudo primer orden para FAL. Propusieron un mecanismo de reacción que involucra en primer lugar la adsorción de FAL mediante el par de electrones del O de C=O y la adsorción disociativa del H_2 . El segundo paso planteado consiste en la adición de un átomo de H al grupo carbonilo con la formación de un intermediario hidroxialquilo, el cual luego de la adición de otro átomo de H da lugar a FOL. Realizaron por otro lado pruebas de reutilización del catalizador en las cuales, al término de cada experiencia, extrajeron el catalizador del medio de reacción, lo lavaron con metanol, lo secaron en estufa y lo calcinaron para remover las moléculas adsorbidas sobre los sitios activos. Luego de cinco ciclos, observaron una pérdida de actividad de sólo 3-5%, mientras que la selectividad se mantuvo invariable.

- **Catalizadores de Cu libres de Cr**

Xu *at al.* [37] estudiaron catalizadores de CuMgAl, NiMgAl y CuNiMgAl (11% Cu, 5% Ni) preparados por coprecipitación. Ensayaron la reacción a 200°C y 10 bar usando una relación V_{FAL}/W_{cat} de 30 ml/g y etanol como solvente. En este trabajo, los autores analizaron el efecto de la temperatura de activación de los catalizadores sobre la actividad catalítica, observando una temperatura de reducción óptima de 300°C para CuNiMgAl. Al comparar los sistemas MgAl, CuMgAl, NiMgAl y CuNiMgAl pudieron ver que MgAl no es activo para la hidrogenación de FAL. Pudieron ver también que para un tiempo de reacción de 2 horas, que los sistemas monometálicos fueron poco activos ($X_{FAL}=52-55\%$) y que el sistema bimetálico fue altamente activo ($X_{FAL}=90\%$), mientras que la selectividad varió en el rango de 50-85%. Además de FOL, observaron productos de hidrogenólisis (2-MFAN) y de acetilación de FAL (2-dietoximetilfurano). Los autores proponen que el producto de acetilación de FAL se forma sobre los sitios Ni^{2+} que actúan como sitios ácidos tipo Lewis. De acuerdo a los resultados de caracterización, determinaron que los sitios activos de este catalizador bimetálico son los sitios Cu^0 . Verificaron que a temperaturas de activación del catalizador mayores que 300°C, disminuye la actividad catalítica, lo cual atribuyeron a la sinterización de las partículas de Cu^0 . Determinaron además que las partículas grandes de Cu^0 favorecen la reacción de hidrogenólisis de FAL, mientras que las partículas pequeñas favorecen la hidrogenación de FAL a FOL. Por otra parte, utilizaron el mismo catalizador durante seis ciclos consecutivos y observaron que la actividad catalítica presentó una disminución de sólo el 10%, lo que demostró una alta estabilidad del catalizador.

- **Catalizadores de Ni**

De Thomas y Hort [38] emplearon catalizadores Ni-Raney promovidos con Mo (3-4%). La preparación del catalizador consistió en la mezcla de una suspensión de Ni-Raney con un compuesto de Mo (molibdato de amonio), el cual es adsorbido por las partículas sólidas. Los autores compararon los resultados obtenidos con un catalizador Ni-Raney no



modificado con los de catalizadores modificados con 3 y 4% de Mo. Realizaron las experiencias de actividad catalítica a 60°C y 20 bar con una relación V_{FAL}/W_{cat} de 15 ml/g. Entre los productos de reacción que observaron se encontraron: FOL, THFOL y THFAL. Luego de 6 horas de reacción, con el catalizador modificado con 4% de Mo, alcanzaron una conversión de FAL del 99% y una selectividad a FOL de 98%, mientras que con el catalizador Ni-Raney no modificado obtuvieron $X_{FAL}=91,4\%$ y $S_{FOL}=69\%$.

Liu *et al.* [39] ensayaron catalizadores de Ni-Raney modificados por impregnación con sales de ácidos heteropolicíclicos (HPAs) con estructura tipo Keggin. Las condiciones de reacción que utilizaron fueron: 80°C, 20 bar, una relación V_{FAL}/W_{cat} de 20 ml/g y etanol como solvente. Los productos de reacción que detectaron fueron FOL y THFOL. Evaluaron la influencia de sales de diferentes heteropolianiones (PMo_{12} , $SiMo_{12}$, PW_{12} y SiW_{12}) y cationes (Cu, Zn, Fe, Ca y Na) sobre la actividad y selectividad. Entre los cationes probados, obtuvieron la mayor selectividad a FOL con Cu ($Cu_{1,5}PMo_{12}$). Compararon asimismo la actividad catalítica entre el Ni-Raney y los catalizadores modificados con HPAs y pudieron mostrar que el efecto promotor de HPAs aumenta la reactividad del grupo carbonilo y facilita su hidrogenación. De las sales estudiadas, $Cu_{1,5}PMo_{12}$ presentó mejores resultados, obteniendo conversiones del 98,1% y selectividades a FOL de 98,5%.

Catalizadores de NiB promovidos con Ce fueron ensayados por Li *et al.* [40]. El método de preparación de los mismos fue el de reducción química, obteniendo un sólido $Ni_{74}Ce_{25}B_1$ amorfo. Llevaron a cabo la hidrogenación de FAL a 80°C y 10 bar empleando etanol como solvente. Para un tiempo de reacción de 3 horas, obtuvieron una conversión de 96,8 % y una selectividad a FOL cercana al 100%. Los resultados de caracterización les permitieron ver que el Ce proporciona estabilidad térmica a la estructura amorfa de la aleación y produce un efecto dispersante, lo que genera partículas pequeñas y homogéneamente distribuidas. Por XPS comprobaron que el Ni se encuentra en estado metálico, mientras que el Ce se encuentra como Ce_2O_3 . Observaron además que existe un fenómeno de transferencia de carga desde el B al Ni, quedando el Ni con una alta densidad



electrónica. Determinaron que los sitios activos para la reacción están conformados por Ni^0 . Por otra parte, proponen que las especies Ce^{3+} en la superficie del Ni podrían actuar como sitios de adsorción tipo Lewis, los cuales tienen gran afinidad por el O del grupo carbonilo y causan la polarización del mismo, favoreciendo el ataque nucleofílico del C del grupo C=O por parte del H_2 quimisorbido disociativamente en la superficie metálica.

Li *et al.* [41] estudiaron el efecto promotor del Fe sobre el mismo sistema amorfo NiB ($\text{Ni}_{34}\text{Fe}_{36}\text{B}_{30}$). Ensayaron la hidrogenación de FAL a 100°C y 10 bar empleando una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 10 ml/g y etanol como solvente. Para un tiempo de reacción de 4 horas, obtuvieron una conversión de 100% y una selectividad a FOL cercana al 100%. Comprobaron que la aleación Fe-B fue inactiva para la hidrogenación de FAL, por lo que pudieron concluir que el Ni^0 es la especie activa para la reacción, mientras que el Fe actúa como promotor. Propusieron que el Fe produce un efecto estabilizante de la estructura al inhibir la migración y aglomeración de las partículas, promoviendo la distribución homogénea de sitios activos Ni. Los resultados por XPS les permitieron determinar que el Ni se encuentra en estado metálico, mientras que el Fe y B se encuentran tanto en estado metálico como oxidado. Observaron además que existe un fenómeno de transferencia de carga desde el Fe y el B hacia el Ni, por lo que el B y el Fe se encuentran electrodeficientes, mientras que el Ni posee una alta densidad electrónica. En función de lo anterior, plantearon que el Fe puede atraer el O del grupo C=O, que a su vez se encuentra unido al Ni a través de un enlace tipo π , lo que debilita el doble enlace C-O y promueve la hidrogenación del grupo C=O a C-OH. Los autores proponen que existe un valor óptimo para el contenido de Fe con respecto a la actividad y selectividad. Bajos contenidos de Fe disminuirían la selectividad a FOL debido a que favorecen tanto la hidrogenación de C=O como de C=C, mientras que altos contenidos de Fe disminuirían la actividad debido a que los sitios activos de Ni son cubiertos por especies inactivas Fe y Fe_2O_3 . Entre los productos de reacción que detectaron se encontraron FOL y THFAL a bajas cargas de Fe. Atribuyeron el aumento de la selectividad a FOL a la activación del enlace C=O, como consecuencia de:



1) la interacción del O con el Fe^{3+} , 2) la retrodonación de electrones desde el Ni al orbital $2\pi^*$ de anti-enlace del grupo C=O.

Lee y Chen [42] analizaron el efecto promotor del P sobre el mismo sistema NiB, trabajando con catalizadores de NiP, NiB y $\text{Ni}_{75}\text{P}_{12}\text{B}_{13}$ amorfos preparados por reducción química. Llevaron a cabo los experimentos de actividad catalítica a 80°C y 17 bar utilizando una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 7 ml/g y etanol como solvente. Realizaron un estudio exhaustivo para evaluar la existencia de posibles limitaciones difusionales, para lo cual utilizaron criterios teóricos y experimentales. Analizaron el comportamiento catalítico para los catalizadores NiB, NiP, NiBP y Ni-Raney. Cuando compararon NiP con NiB observaron que la actividad fue un orden de magnitud superior y que la selectividad a FOL fue mayor para NiP, lo que atribuyeron a las diferentes interacciones electrónicas, que favorecen la adsorción de FAL para hidrogenar selectivamente C=O. De los catalizadores que estudiaron, NiBP presentó la mayor actividad y selectividad a FOL, siguiendo la tendencia NiBP > NiP > NiB > Ni-Raney. Por XPS pudieron ver que en las muestras NiPB el B unido dona electrones al Ni, mientras que el P acepta electrones del Ni. Vieron además que en el sistema NiP, el P acepta electrones del Ni; y en el sistema NiB el B dona electrones al Ni. Propusieron que el fenómeno de transferencia de carga en el catalizador NiBP desde el B al Ni y desde el Ni al P, genera una densidad electrónica tal sobre el Ni que permite una interacción de mayor afinidad con el enlace C=O de FAL y facilita su hidrogenación. Los autores explican que existe un valor óptimo de composición que favorece la actividad y selectividad a FOL. Para el sistema NiBP los productos que observaron fueron FOL y THFOL. Para conversiones cercanas al 50% obtuvieron una selectividad a FOL de 82%.

Wei *et al.* [43] estudiaron el mismo sistema amorfo NiB, promovido con Ce, Cu, Fe, Co y Mo y soportado, preparado por reducción química. Ensayaron la hidrogenación de FAL a 80°C y 50 bar empleando una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 4,3 ml/g y metanol como solvente. Trabajaron con diferentes cargas de catalizador y observaron que, para el mismo tiempo

de reacción, cuando mayor fue la carga se obtuvieron mayores conversiones pero selectividades decrecientes, formándose el alcohol saturado (THFOL) producto de la hidrogenación total. También estudiaron el efecto de la presión sobre la actividad catalítica y la selectividad a FOL, observando mayores conversiones a mayores presiones pero una disminución de la selectividad a FOL debido a la formación de THFOL, para el mismo tiempo de reacción. Luego del análisis de la evolución de las especies a lo largo del tiempo concluyeron que THFOL es producto de la reacción consecutiva de la hidrogenación de FAL a través de FOL y no de THFAL, debido a que no detectaron a este último entre los productos de reacción, así como tampoco detectaron 2-MFAN. Probaron diferentes promotores, entre los que se encontraron Ce, Cu, Fe, Co y Mo. El sistema dopado con Cu fue más selectivo, mientras que el sistema NiMoB/ γ -Al₂O₃ presentó mayor rendimiento. Para un tiempo de reacción de 3 horas, con Ni₆₁Mo₉B₃₀/ γ -Al₂O₃ obtuvieron una conversión del 99% y un 91% de rendimiento. Compararon además la actividad catalítica de NiMoB másico y de NiMoB/ γ -Al₂O₃, observando una mayor actividad en el catalizador soportado, la que atribuyeron al efecto dispersante del soporte. Además, a diferencia de los sólidos amorfos CeNiB, FeNiB y MoCoB, el catalizador soportado presentó estabilidad luego del tratamiento térmico a altas temperaturas. Por DRX pudieron ver la alta estabilidad de la estructura NiMoB/ γ -Al₂O₃ aún luego de ser tratada a 800°C ya que observaron sólo las señales correspondientes al soporte y no detectaron la estructura cristalina de la aleación NiMoB. Por XPS observaron el fenómeno de transferencia de carga desde el B y el Mo al Ni, dejando al Ni enriquecido en electrones (Ni^{δ-}) y al B y al Mo deficiente de ellos. Propusieron que lo anterior favorece la adsorción lineal de FAL a través de la interacción de C=O con B y Mo.

- **Catalizadores de Co**

Chen *et al.* [44] trabajaron con catalizadores de Co-B dopados con Mo (Co₆₁Mo₆B₃₃) preparados por reducción química. Llevaron a cabo los ensayos de actividad catalítica a



100°C y 10 bar utilizando una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 5 ml/g y etanol como solvente. Compararon el comportamiento catalítico del catalizador amorfo MoCoB con respecto al sólido cristalino, observando una mayor actividad para el sólido amorfo. Obtuvieron altas conversiones ($\approx 99\%$) y selectividades ($\approx 99\%$) al cabo 3 horas de reacción. Atribuyeron este comportamiento tanto a un efecto estructural como electrónico que tienen los sólidos amorfos. Observaron que el MoO_3 produce un efecto dispersante sobre el catalizador evitando la formación de grandes partículas de la aleación Co-B y un aumento en la superficie específica de los sólidos. En cuanto al efecto electrónico, observaron que los electrones se transfieren parcialmente en la aleación del B al Co metálico, quedando el Co enriquecido de electrones y el B deficiente. Propusieron que los sitios $\text{B}^{\delta+}$ adsorben el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ a través del átomo de O, debilitando este enlace y favoreciendo la hidrogenación del mismo, de manera similar a como se discutió anteriormente en otros trabajos. Los autores comentan que lo anterior no ocurre en el caso del catalizador no dopado.

I.2.1.1.b. Fase gas

La hidrogenación de FAL también fue llevada a cabo en fase gas sobre catalizadores basados en metales nobles y no-nobles, obtenidos por diversos métodos de preparación. En general, la reacción fue llevada a cabo en reactores de flujo a presión atmosférica y temperaturas entre 130 y 290°C. Entre los productos detectados se encontró una mayor variedad de subproductos que cuando la reacción se llevó a cabo en fase líquida, entre los que se encuentran: 2-MFAN, THFOL, THFAL, 2-MTHF, FAN, THFAN, 1-BNOL, 2-PONA y 2-PNOL.

✓ Metales nobles

Los metales nobles más utilizados para la hidrogenación de FAL en fase gas fueron Pt [45], Pd [11] y Au [46] sobre diferentes soportes. En algunos casos se utilizaron sistemas



bimetálicos en los que uno de estos metales es el principal componente activo. En general, las selectividades a FOL fueron bajas, debido a la formación de subproductos de hidrogenólisis o decarbonilación.

Kijenski *et al.* [45] trabajaron con catalizadores de Pt (2%) soportados. Trabajaron con distintos tipos de soportes, como: a) soportes óxidos: SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO y TiO_2 ; b) soportes óxidos cubiertos con una monocapa simple de óxido de metal de transición: TiO_2 , V_2O_5 o ZrO_2 ; c) soportes óxidos cubiertos con una monocapa doble óxidos de metales de transición: TiO_2 , V_2O_5 o ZrO_2 . Llevaron a cabo la hidrogenación de FAL a presión atmosférica a las temperaturas de 150, 200 y 250°C, con una relación molar H_2/FAL de 2. Verificaron que los soportes óxidos no presentaron actividad para la hidrogenación de FAL. Para los sistemas Pt/soporte óxido los productos que observaron fueron FOL, THFOL, FAN, 2-MFAN, 2-PNOL y 2-PONA, alcanzando los mejores resultados de la serie con el catalizador Pt/ SiO_2 ($X_{\text{FAL}}=68\%$, $S_{\text{FOL}}=42\%$). Con los catalizadores Pt/monocapa de óxido de metal de transición/soporte óxido los productos que detectaron fueron FOL, 2-MFAN, THFOL, 1-BNOL, 2-PNA, 2-PNOL y compuestos pesados. Con esos catalizadores, obtuvieron las mayores selectividades a FOL a 150°C. Los menores rendimientos a FOL los obtuvieron con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que observaron productos de alto peso molecular provenientes de reacciones de condensación. Los mismos estarían relacionados con la adsorción fuerte de FAL sobre la superficie. Determinaron que los catalizadores más activos fueron los soportados sobre SiO_2 y TiO_2 , siendo los mejores resultados sobre Pt/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ($X_{\text{FAL}}=68,3\%$, $S_{\text{FOL}}=93,9\%$) y Pt/ $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ ($X_{\text{FAL}}=61,5\%$, $S_{\text{FOL}}=96,3\%$). También ensayaron catalizadores Pt/doble monocapa de metales de transición/soporte óxido. Pudieron ver que los sistemas Pt/ $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ /soporte óxido fueron más activos que los correspondientes a los que poseen una sola monocapa. Observaron que cuando el Pt se encuentra directamente unido a TiO_2 , como en Pt/ $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, el catalizador fue el más activo ($X_{\text{FAL}}=87,3\%$, $S_{\text{FOL}}=91,1\%$). Atribuyeron las diferentes actividades y selectividades observadas al diferente tipo de interacción de FAL con la superficie de los catalizadores.



Sitthisa *et al.* [11] utilizaron catalizadores Pd(5%)/SiO₂ y Pd(5%)-Cu(0,25-2,5%)/SiO₂ preparados por impregnación y co-impregnación a humedad incipiente. Realizaron la reacción con una relación molar H₂/FAL de 25. En la hidrogenación de FAL con Pd/SiO₂ el producto principal que observaron fue FAN, observando también FOL, THFOL y THFAN. Por otra parte, realizaron un modelado por DFT y propusieron dos rutas para la conversión de FAL: a) la decarbonilación de FAL y subsiguiente hidrogenación, b) la hidrogenación de FAL y su posterior hidrogenación total. Verificaron además que la energía de activación para la decarbonilación de FAL es alta. Para el caso de Pd-Cu/SiO₂ pudieron ver una disminución de los productos de decarbonilación y un aumento de los productos de hidrogenación para el catalizador bimetalico. Observaron que la adición de Cu genera la formación de una aleación bimetalica Pd-Cu. Propusieron que el grupo C=O de FAL interacciona más débilmente con la superficie, dando lugar a una menor conversión y a una modificación en la distribución de productos. Los resultados por DFT para los catalizadores de Pd les mostraron que la adsorción de FAL sobre la superficie es plana, con el anillo furánico paralelo a la superficie. En el caso de Cu observaron una adsorción “*on-top*” con el átomo de O del grupo C=O interactuando con la superficie y una gran repulsión del anillo con la superficie. Por lo tanto, determinaron que la interacción de FAL con la superficie del Pd sería la formación de un complejo $\pi_{C=O}$, la cual debilita la unión C-O estabilizando el complejo di-sigma ($di-\sigma_{C-O}$) o $\eta^2-(C,O)$. Este complejo es el precursor de la hidrogenación de aldehídos. Plantearon que para la hidrogenación de FAL, $\eta^2-(C,O)$ es hidrogenado dando lugar al alcóxido (especie hidroxialquilo) y luego a FOL. En el caso de la decarbonilación propusieron que, luego de la formación del complejo $\eta^2-(C,O)$, éste se descompone a temperaturas superiores a 60°C dando lugar al intermediario acilo $\eta^1-(C)$, a partir de cual se produce la decarbonilación de FAL.

Li *et al.* [46] trabajaron con catalizadores Au/Al₂O₃ a 110-250°C, con relaciones $W_{cat}/F = 100-300$ g/h. Cuando la temperatura estuvo entre 110 y 160°C vieron que la velocidad de hidrogenación de FAL aumentó progresivamente, mientras que la selectividad



a FOL fue del 100%. Observaron sin embargo que por encima de 200°C se favoreció la hidrogenólisis de FOL, obteniendo altas selectividades a 2-MFAN ($S_{2-MFAN} \approx 99$). Atribuyeron la alta actividad del catalizador a la presencia tanto de sitios ácidos de Lewis como de sitios $Au^{\delta-}$, los cuales contribuyen a la activación del enlace C=O de FAL y a la quimisorción y activación de H_2 .

✓ Metales no-nobles

Entre los metales no-nobles empleados en la literatura se encuentra mayoritariamente el Cu sobre diferentes soportes [12,47-56]. En algunos casos, este metal fue modificado con varios promotores [52,54,55] y en otros se encuentra formando parte de sistemas bimetálicos CuNi, CuCo y NiCo [37,57]. Los mejores resultados reportados fueron obtenidos sobre catalizadores de Cu, el cual es altamente activo y selectivo a FOL, y además estable durante largos períodos de trabajo.

• Catalizadores de Cu con Cr

A nivel industrial, en la hidrogenación de FAL a FOL en fase gas se obtienen rendimientos a FOL del 92% con catalizadores de cromita de cobre, siendo el principal subproducto el 2-MFAN. La concentración de 2-MFAN aumenta con el aumento de la temperatura [8]. Diversos trabajos reportaron el uso de catalizadores Cu-Cr en la hidrogenación de FAL en fase gas.

Rama Rao *et al.* [47] utilizaron Cu-1800P, un catalizador comercial, que es básicamente cromita de cobre. Llevaron a cabo la reacción en el rango de temperaturas de 150-200°C y los productos que observaron en reacción fueron FOL y 2-MFAN. Analizaron la influencia de la temperatura de pretratamiento del catalizador en H_2 , obteniendo la mayor actividad a 150°C pero la menor selectividad a FOL ($S_{FOL}=70\%$). Mediante DRIFT pudieron observar la presencia de Cu^{+1} , el cual podría intervenir como sitio activo para la hidrogenación de FAL, además de Cu^0 . Del análisis de la dependencia de la conversión de



FAL con las presiones parciales de H_2 y FAL, obtuvieron relaciones lineales con un orden de 0,9 para ambos reactivos. Realizaron además un modelado tipo Langmuir-Hinshelwood considerando la reacción bimolecular como la determinante de la velocidad de reacción, quimisorción disociativa de H_2 sobre Cu y adsorción competitiva entre FAL e H_2 sobre el sitio activo. Por otra parte, observaron desactivación del catalizador. Los autores plantean que las posibles causas de desactivación podrían ser: a) la formación de coque, b) el envenenamiento del catalizador por adsorción de FAL o de algún producto de reacción, c) el cambio en el estado de oxidación del Cu durante la reacción.

Liu *et al.* [48] estudiaron el mecanismo de desactivación del mismo catalizador de cromita de cobre (Cu-1800P) que utilizaron Rama Rao *et al.* [47]. Realizaron las pruebas de actividad catalítica en el rango de temperatura de 150-300 °C, con 10-20 mg de catalizador diluido con SiC como inerte (1/9) y una relación molar H_2 /FAL de 25. Determinaron por experimentos de XAFS (X-ray absorption fine structure) que el sitio activo para la reacción es el Cu^0 . Estudiaron varias causas de desactivación como: a) el cambio de estado de oxidación, b) el sinterizado de la fase metálica durante la reacción, c) la formación de coque o adsorción fuerte del reactivo y/o productos. No observaron cambio en el estado de oxidación del Cu ni aumento en el tamaño de partículas metálicas. Determinaron que la causa mayoritaria de desactivación para una temperatura de activación de 200 °C fue el envenenamiento por adsorción fuerte del reactivo o los productos de reacción. Para demostrar lo anterior realizaron el análisis por XPS de los catalizadores usados en reacción, en los cuales observaron un aumento de las contribuciones de la señal del C1s correspondientes a enlaces del tipo alcohol o grupos éter (C-OH o C-O-C) o del grupo carbonilo (C=O) con respecto a lo observado en el catalizador fresco. Para mayores temperaturas de activación (300 °C) observaron además un cubrimiento parcial de especies Cr sobre los sitios Cu, lo cual produce una disminución en la actividad catalítica.

Huang *et al.* [49] utilizaron catalizadores Cu-Cr preparados por coprecipitación y por ultrasonido y catalizadores Cu(11%)-Cr(9%)/TiO₂ preparados por ultrasonido. En el

método con ultrasonido se pone en contacto una solución de $K_2Cr_2O_7$ y $CuAc_2 \cdot H_2O$ con $NH_3 \cdot H_2O$. La mezcla se somete a ultrasonido por 3 horas. La misma es luego centrifugada, lavada dos veces con agua y una vez con acetona y luego secada a temperatura ambiente bajo vacío. Para el catalizador soportado se agrega $(Me_2CHO)_4Ti$ a la mezcla tan pronto como comienza a aplicarse ultrasonido. Para los catalizadores preparados por ambos métodos, observaron que se obtienen cristalitas de menor tamaño con el uso de ultrasonido. Realizaron experimentos a diferentes temperaturas (140, 170 y 200 °C), siendo mejores los resultados a 140 °C para los catalizadores preparados por ultrasonido. Observaron que la fase metálica obtenida por ultrasonido es más dispersa y está formada por partículas más pequeñas pero es más sensible a la temperatura ya que por encima de 140 °C se produce la aglomeración de los cristalitas metálicos. Comparando las actividades catalíticas para diferentes cargas metálicas y métodos de preparación, observaron que se obtiene mayor actividad con los catalizadores preparados con ultrasonido. Comparando el comportamiento catalítico de los catalizadores Cu-Cr y Cu-Cr/TiO₂, pudieron ver que los catalizadores soportados presentaron mayor actividad ($X_{FAL}=93.67\%$, $S_{FOL}=78,29\%$), siendo el Cu-Cr no soportado poco activo para la hidrogenación de FAL. Propusieron que el efecto de TiO₂ sobre el aumento de la actividad catalítica se debe a: a) el soporte TiO₂ aumenta el área superficial y el número de sitios Cu⁰ en el catalizador; b) los sitios con defectos en la interface metal-TiO₂ (sitios ácidos tipo Lewis o vacancias de O) favorecen la coordinación del O de C=O mediante un par de electrones y por ende activa la hidrogenación del enlace.

- **Catalizadores de Cu libres de Cr**

Nagaraja *et al.* [50] trabajaron con catalizadores Cu(32%)/MgO preparados por tres métodos de preparación diferentes: coprecipitación (CM), impregnación (IM) y sólido-sólido (SM) con una relación molar Cu/MgO de 1/5. Compararon el área superficial, la dispersión y tamaño de cristalito de muestras de Cu/MgO preparadas por los tres métodos. Para el catalizador preparado por coprecipitación observaron mayor dispersión y menor tamaño de



cristalito. Por XPS detectaron Cu^0 en los tres casos y también la presencia de Cu^{+2} en los sólidos IM y SM. Propusieron que los defectos en la interface entre el metal y el soporte son de ayuda para coordinar el O del grupo $\text{C}=\text{O}$ mediante uno de sus pares de electrones disponibles y por lo tanto activar la hidrogenación del enlace. Llevaron a cabo la hidrogenación de FAL a 180°C con una relación molar H_2/FAL de 2,5. Observaron que el catalizador CM presentó los mejores resultados en la hidrogenación de FAL ($X_{\text{FAL}}=98\%$, $S_{\text{FOL}}=98\%$) comparado con IM ($X_{\text{FAL}}=70\%$, $S_{\text{FOL}}\approx 100\%$), SM ($X_{\text{FAL}}=3\%$) y un catalizador comercial de cromita de cobre, Cu-1800P, ($X_{\text{FAL}}=65\%$, $S_{\text{FOL}}=99\%$). El catalizador CM no sufrió desactivación luego de 5 horas de reacción, mientras que el catalizador IM presentó alta desactivación, con una caída de la conversión de FAL de $\approx 70\%$ a un $\approx 14\%$, manteniéndose la selectividad a FOL constante $\approx 100\%$. En este trabajo los autores asumen que las partículas grandes de Cu previenen la hidrogenación selectiva del anillo furánico debido a la repulsión del mismo sobre la superficie. Además, explican las altas selectividades a FOL debido a la basicidad del soporte MgO, lo cual favorecería la interacción de FAL con la superficie para hidrogenarlo selectivamente a FOL.

Nagaraja *et al.* [51] utilizaron catalizadores de Cu(5-80%)-MgO preparados por coprecipitación. También prepararon un catalizador de Cu másico obtenido de un precursor óxido de CuO por coprecipitación con el fin de comparar su comportamiento con el de los catalizadores Cu-MgO. Mediante el análisis por DRX y XPS de las muestras activadas y usadas en reacción pudieron identificar diferentes especies superficiales de Cu, que fueron: Cu^0 , Cu^+ y Cu^{+2} . Observaron un aumento de Cu^{2+} con el incremento de la carga de Cu. En las muestras con bajas cargas metálicas ($\leq 16\%$) detectaron solamente Cu^0 . Por otro lado, observaron que la superficie específica de los catalizadores aumentó con el contenido de Cu, con un máximo para 16% y luego se produjo una disminución, lo cual atribuyeron a la formación de partículas de CuO de mayor tamaño. Efectuaron los ensayos de actividad catalítica a temperaturas de 180 a 250°C , con una relación molar H_2/FAL de 2,5. Luego de analizaron el efecto de la temperatura sobre el comportamiento catalítico



de Cu/MgO pudieron ver que la conversión aumenta levemente con la temperatura, mientras que la selectividad a FOL disminuye desde $\approx 100\%$ hasta $\approx 85\%$, por la formación de otros productos (2-MFAN, THFOL, THFAL). Los autores proponen que la caída de la selectividad se debe principalmente a que a mayores temperaturas se ve favorecida la hidrogenación de los enlaces C=C del anillo furánico. Compararon el desempeño catalítico del Cu másico con los catalizadores soportados Cu/MgO de diferentes cargas. Pudieron ver que en todos los casos la actividad fue mayor para los catalizadores soportados. La conversión y selectividad a FOL aumentó con el contenido de Cu hasta un máximo para un 16% de Cu. Observaron que un mayor aumento de la carga metálica produjo una disminución de la actividad y selectividad a FOL. Explicaron este comportamiento por el hecho de que cuando aumenta la carga de Cu por encima de 16% se produce una disminución de la superficie específica así como también un aumento de especies superficiales Cu^{2+} y una disminución de especies Cu^+ y Cu^0 , las cuales serían sitios activos para la hidrogenación de FAL.

Sitthisa *et al.* [12] trabajaron con un catalizador de Cu(10%)/SiO₂ preparado por impregnación a humedad incipiente. Realizaron las pruebas de actividad catalítica a temperaturas de 230-290°C con una relación molar H₂/FAL de 1. Entre los productos de reacción que observaron se encuentra mayoritariamente FOL y pequeñas cantidades de 2-MFAN, mientras que no observaron productos de decarbonilación. Propusieron que la adsorción de FAL sobre la superficie metálica puede ser: a) paralela a la superficie por parte del anillo furánico, b) perpendicular a la superficie a través del par de electrones del O del grupo C=O, c) adsorción del grupo carbonilo, en la cual el enlace C=O interacciona con la superficie. Los autores comentan que, según estudios previos, este último tipo de adsorción es común en metales como el Pd y el Pt pero no se observa para Cu. Los cálculos por DFT y los experimentos de DRIFT les permitieron estudiar la naturaleza de las especies superficiales. Los resultados de DRIFT mostraron que FAL interacciona tanto con la SiO₂ como con el Cu. Sobre Cu observaron que FAL interacciona mayoritariamente con la



superficie metálica a través del O del grupo C=O. Los resultados de DFT mostraron una repulsión del anillo furánico por parte de la superficie del Cu, que se debería a la superposición de la banda 3d del Cu y el orbital de anti-enlace del anillo furánico. Por otro lado, plantean que el mecanismo de hidrogenación de FAL sobre Cu comienza con la formación de la especie $\eta^1(\text{O})$ de FAL adsorbido perpendicular a la superficie del Cu mediante el O. Plantean que luego existen dos opciones para el ataque del H al grupo carbonilo. Una opción es el ataque del H al C de C=O, en la que se forma un intermediario alcóxido. Otra opción es el ataque del H al O de C=O, en la que se forma un intermediario hidroxialquilo. Este último genera un electrón no apareado en el átomo de C, el cual puede ser deslocalizado por el anillo furánico favoreciendo la formación del intermediario hidroxialquilo. Determinaron además que este tipo de ataque tiene una menor barrera de activación. También realizaron un modelado cinético empleando modelos heterogéneos tipo Langmuir-Hinshelwood. El calor de adsorción de FAL calculado (12,3 kcal/mol) fue significativamente mayor al correspondiente a FOL (6,9 kcal/mol) y 2-MFAN (3,7 kcal/mol). La energía de activación que determinaron para la hidrogenación de FAL fue de 12 kcal/mol. Por otra parte, no observaron desactivación en ninguna de las pruebas de actividad catalítica luego de 4 horas de reacción.

Wu *et al.* [52] utilizaron catalizadores Cu(20%)-Ca/SiO₂ preparados por los métodos de sol-gel (SG) y de impregnación (IM) y Cu-Cr/ γ -Al₂O₃ preparado por impregnación. Los autores observaron cristalitas de menor tamaño con el método de sol-gel y propusieron que se produce una deposición simultánea de iones Cu y Ca, lo que genera una fase metálica más dispersa y además promueve una mayor interacción entre el Cu⁰ y el soporte o el promotor. Por XPS pudieron ver que el cobre se encuentra como Cu⁰ para las muestras reducidas. Para el caso SG observaron la señal de Cu 2p^{3/2} ligeramente superior, lo cual atribuyeron a la presencia especies Cu con interacción con el soporte o promotor. Además, observaron que las especies Ca se encuentran como CaO para IM y como CaCO₃ para SG. La hidrogenación de FAL fue ensayada por los autores a 130°C usando una relación molar



H₂/FAL de 5. El producto mayoritario de reacción que observaron fue FOL, junto a pequeñas cantidades de 2-MFAN. Compararon la actividad catalítica de los catalizadores SG, IM y Cu-Cr. Vieron que el catalizador SG presentó alta conversión (100%) y selectividad (98,7%) sin pérdida de actividad luego de 80 horas de reacción. Los resultados de Cu-Cr fueron similares ($X_{\text{FAL}}=99,5\%$, $S_{\text{FOL}}=99\%$). Por el contrario, IM presentó una pérdida de actividad desde un 93,5% a un 66% luego de 25 horas de reacción, manteniendo una alta selectividad (100%). Atribuyeron las diferencias que observaron en la actividad de los catalizadores preparados por los métodos SG e IM a la mayor dispersión, así como también a la mayor interacción metal-soporte o promotor, de la muestra SG lo que favorece la adsorción de FAL. Determinaron que el Ca actuó como estabilizante de la estructura del catalizador, mejorando la dispersión del Cu y evitando la aglomeración de cristales de Cu. Además, pudieron ver un cambio en la selectividad a FOL, debido a que el Ca previene la formación de compuestos de alto peso molecular y el coque. Esto lo pudieron demostrar comparando el comportamiento catalítico de los catalizadores con y sin Ca.

Rama Rao *et al.* [53] utilizaron catalizadores de Cu(5%) soportados sobre carbón activado (AC), fibras de grafito (GF) y diamante en polvo (DM), preparados por impregnación húmeda. Determinaron tanto la presencia de Cu⁰ como Cu⁺¹ sobre la superficie del catalizador, los que participan como sitios activos para la hidrogenación de FAL. Realizaron la activación de los catalizadores a 300 y 400°C, obteniendo mayor actividad con los activados a 300°C. Llevaron a cabo la reacción a 100-200°C con una relación molar H₂/FAL de 140 y los productos de reacción que detectaron fueron FOL y 2-MFAN. Para altas conversiones de FAL ($\approx 95\%$) obtuvieron selectividades cercanas al 100% con los tres catalizadores, mientras que para menores conversiones ($\approx 80\%$) la selectividad fue menor con Cu/AC (85%) que con Cu/DM (89%) y Cu/GF (92%). Los valores de TOF basados en los sitios de Cu superficiales totales (Cu⁰+Cu⁺) fueron similares para los tres casos, lo que les permitió inferir que la actividad es independiente del soporte. Los órdenes de reacción que determinaron para H₂ fueron de 0,8 en los casos GF y AC y de 0,6



para DM, mientras que para FAL fueron de 0,1 para DM y AC y cero para GF. Obtuvieron una energía de activación aparente de 16 Kcal/mol para los tres casos, por lo cual los autores proponen que el mecanismo de hidrogenación de FAL sería similar sobre estos catalizadores. Observaron por otra parte que las muestras Cu/DM y Cu/GF sufrieron una pérdida de la actividad con el tiempo de 60-70% luego de 6 horas de reacción, mientras que el catalizador Cu/AC no sufrió desactivación luego de 10 horas de reacción.

Kozinski *et al.* [54] emplearon un catalizador de Cu(8-25%)-Na(silicato de sodio) soportado sobre un inerte que consiste en un compuesto inorgánico neutro o alcalino con una superficie específica no inferior a 60 m²/g, como por ejemplo pumita (piedra pómez), sílica gel, cuarzo o alúmina. Efectuaron la reacción a 160-180°C, obteniendo una conversión cercana al 100% y una selectividad a FOL de 98%. Entre los subproductos que observaron se encontraron THFOL y metilfurilcetona.

Bankmann *et al.* [55] trabajaron con catalizadores de Cu(10-70%)/SiO₂ promovidos con silicato de sodio (0-15%). Llevaron a cabo los ensayos de actividad catalítica en un equipo de flujo a 170°C y 3 bar de presión con una relación molar H₂/FAL de 5. Para un catalizador Cu(25%)-Na(2,2%)/SiO₂ obtuvieron una conversión de 78,9% y una selectividad a FOL de 99,2% ($\eta_{FOL}=78,3\%$). Observaron que cuando la carga metálica aumentó al doble, existió un aumento considerable de la actividad manteniéndose alta la selectividad a FOL ($X_{FAL}=99,6\%$, $S_{FOL}=96,8\%$, $\eta_{FOL}=96,5\%$). Los ensayos de estabilidad les mostraron que los catalizadores con cargas metálicas de 25% se desactivan luego de 4 horas de reacción. Sin embargo, la muestra de mayor carga (50%) no presentó desactivación luego de 50 horas de reacción.

Vargas-Hernández *et al.* [56] estudiaron catalizadores basados en Cu soportados sobre SBA-15 con cargas metálicas de 8-20% en peso preparados por impregnación. Trabajaron a una temperatura de 170°C, usaron una masa de catalizador de 150 mg y un flujo de H₂ de 10 ml/min. Compararon además el comportamiento catalítico de las muestras preparadas con un catalizador de Cu-Cr. Observaron que la muestra Cu(15%)/SBA



fue más activa que Cu-Cr, alcanzando una conversión de FAL de 54% y una selectividad a FOL de 95%. Cuando evaluaron el efecto de la temperatura de 170 a 270°C, de la carga de catalizador y de la concentración de FAL vieron que la conversión fue mayor a bajas temperaturas, a altas cargas de catalizador y a bajas concentraciones del reactivo. Por otra parte vieron desactivación de los catalizadores durante los experimentos. Por ensayos de TPO detectaron la formación de depósitos carbonosos.

Xu *et al.* [37] utilizaron catalizadores CuMgAl, NiMgAl y CuNiMgAl (11% Cu, 5% Ni) preparados por coprecipitación a partir de precursores tipo hidrotalcita. Los resultados de XPS de los catalizadores activados a diferentes temperaturas les mostraron que para valores creciente de temperatura (220-300°C) se produce un aumento de la señal correspondiente a Cu⁰ y una disminución de la señal de Cu²⁺. Relacionaron el tamaño de partícula con la temperatura de activación y pudieron ver que para mayores valores de temperatura el tamaño de partícula aumenta debido a un efecto de aglomeración. Las condiciones de reacción que utilizaron fueron 220°C y una relación molar H₂/FAL de 10. Entre los subproductos que observaron se encuentran THFOL y 2-MTHF, los cuales se obtienen por hidrogenación consecutiva de FOL y 2-MFAN respectivamente. Analizaron el efecto de la temperatura de activación sobre el comportamiento catalítico de CuNiMgAl y observaron la misma tendencia que para la hidrogenación en fase líquida, es decir que la actividad disminuye con el aumento de la temperatura de activación debido al aumento de tamaño de las partículas metálicas por aglomeración de las mismas. Para una temperatura de activación de 260°C obtuvieron una conversión de 90% pero una selectividad de 50%, mientras que a una temperatura de activación de 400°C, la conversión cayó a 80% pero la selectividad aumentó a 80%. Los autores pudieron ver que las tendencias en las selectividades son inversas a lo encontrado en fase líquida, lo cual atribuyeron a un menor tiempo de contacto de FAL y FOL con los sitios activos. Por otra parte, observaron una alta estabilidad del catalizador luego de 36 horas de reacción, debido a que la actividad se mantuvo prácticamente invariable.

Reddy *et al.* [57] utilizaron catalizadores bimetalicos $M(10\%)-M^1(10\%)/SiO_2$ ($M=Co, Ni$ y Cu ; $M^1=Ni, Cu$ y Co) preparados por precipitación-deposición. Para los sistemas $Ni-Co/SiO_2$ y $Cu-Co/SiO_2$ detectaron la formación de soluciones sólidas de composiciones $Co_{1,29}Ni_{1,71}O_4$ y $Cu_{0,76}Co_{2,24}O_4$ respectivamente, mientras que para $Ni-Cu/SiO_2$ observaron la presencia de CuO y de NiO . Los autores pudieron ver que entre las tres muestras preparadas, el catalizador $Cu-Co/SiO_2$ calcinado a $450^\circ C$ exhibió la mayor superficie específica ($S_{BET}=185 m^2/g$), además de una mayor estructura porosa que observaron por SEM. Realizaron las pruebas de actividad catalítica a temperaturas entre 150 y $250^\circ C$ y vieron que los catalizadores bimetalicos resultaron altamente selectivos a FOL y el patrón de actividades a $200^\circ C$ fue: $Cu-Co/SiO_2 > Ni-Cu/SiO_2 > Co-Ni/SiO_2$. Los autores proponen que la mayor actividad de $Cu-Co/SiO_2$ podría deberse a su mayor área superficial y estructura porosa. Analizaron la influencia de la temperatura sobre la conversión y selectividad a FOL y observaron un aumento de la conversión con poca variación de la selectividad para $Ni-Cu/SiO_2$ y $Co-Ni/SiO_2$, mientras que para $Cu-Co/SiO_2$ la selectividad disminuyó a un $\approx 75\%$ por encima de $150^\circ C$ debido a la formación de subproductos. Cuando estudiaron el efecto de la velocidad espacial $WHSV [mol/h.g_{cat}]$, informaron una disminución de la conversión y poca variación de la selectividad con el aumento de $WHSV$. Explicaron este comportamiento por el hecho de que el tiempo de contacto de FAL con el catalizador disminuye para altas velocidades espaciales y por lo tanto disminuye la conversión. Observaron además que los catalizadores presentaron alta estabilidad, manteniéndose la conversión y la selectividad prácticamente constantes luego de 12 horas de reacción.

I.2.1.2. Hidrogenación e hidrogenólisis de FAL a 2-MFAN

Para la obtención de 2-MFAN a partir de FAL (Etapas 1 y 6, Fig.I-9) se requiere la presencia de sitios metálicos sobre los cuales se hidrogena en primer lugar el enlace $C=O$ de FAL y luego el enlace $C-OH$ sufre una reacción de hidrogenólisis dando lugar a 2-MFAN. La producción de 2-MFAN fue estudiada por algunos grupos de investigación en fase gas



empleando catalizadores basados en metales no-nobles, como Cu [58-60] y Ni [61]. Los catalizadores de Cu fueron más activos y selectivos a 2-MFAN que los de Ni. Sin embargo, el problema es que dichos catalizadores de Cu contienen Cr. Por otra parte, esta reacción también fue ensayada en fase líquida sobre un catalizador de Cu-Fe libre de Cr [62].

En la producción industrial de 2-MFAN a partir de FAL se utiliza un catalizador de cromita de cobre mezclado con carbón activado. Trabajando a 250°C en fase gas y con una relación molar FAL/H₂ de 6,6 se obtienen rendimientos del 92,5%, siendo FOL el principal subproducto [8].

Zheng *et al.* [58] emplearon un catalizador de Cu₄₃Cr₄₅Ni₈Zn₃Fe₁ (C₁) preparado por coprecipitación y un catalizador comercial Cu₅₉Zn₃₃Al₆Ca₁Na₁ (C₂). Las condiciones de trabajo que utilizaron fueron 200-300°C y una relación molar H₂/FAL de 25. Alcanzaron los mejores resultados a 250°C. El catalizador C₁ fue más selectivo a 2-MFAN (S_{2-MFAN}=87,3%, η_{2-MFAN}=87%). Con el catalizador C₂ obtuvieron tanto 2-MFAN (S_{2-MFAN}=36,2%) como FAN (S_{FAN}=24,9%). También estudiaron la conversión de FOL en presencia de H₂ con ambos catalizadores. Al igual que en el caso anterior, observaron que C₁ fue más selectivo a 2-MFAN (S_{2-MFAN}=94,5%, η_{2-MFAN}=92,7%).

Manly y Dunlop [59] trabajaron con catalizadores de cromita de cobre con diferentes cargas metálicas en la conversión de FAL a 2-MFAN en fase gas. Efectuaron las pruebas de actividad catalítica en un rango de temperaturas de 150-200°C con una relación molar H₂/FAL de 10-30. Obtuvieron la mayor selectividad a 2-MFAN con un catalizador compuesto por CuO(46%)-CaO(4%)-Cr₂O₃ (η_{2-MFAN}=93,1%), a 200°C. En general, observaron un aumento de la conversión de 2-MFAN con la temperatura de reacción. Entre los productos de reacción que detectaron se encontraron además 2-MTHF, 2-PNOL, THFOL y 1,2-pentanodiol. Por otra parte, determinaron la energía de activación aparente para la formación de 2-MFAN de 24,1 Kcal/mol.



Burnette *et al.* [60] trabajaron con catalizadores de Cu sobre diferentes soportes. Efectuaron la reacción en el rango de temperaturas de 140-230°C, con relaciones molares H₂/FAL de 10-15 y con relaciones catalizador/inerte de 1:1-3 en peso. Entre los catalizadores basados en Cu que estudiaron se encuentran: cromita de cobre sobre carbón vegetal, alúmina activada y sílica gel; acetato de cobre sobre carbón activado y alúmina; cobre precipitado de nitrato de cobre soportado sobre rejilla de cobre; cobre precipitado de acetato de cobre sobre carbón y óxidos de cobre y cerio, cromo o manganeso sobre carbón. Reportaron que el catalizador que mejores resultados presentó fue cromita de cobre sobre carbón vegetal ($\eta_{2\text{-MFAN}} = 90\text{-}95\%$). Con el mismo analizaron el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica y observaron un máximo de conversión en el rango de temperaturas de 200-230°C. Pudieron ver que la conversión alcanza un valor máximo a 200°C y se mantiene hasta 230°C, mientras que por encima de esta temperatura comienza a disminuir hasta llegar a un valor mínimo a 320°C, temperatura a la cual la hidrogenación se detiene. Además, informaron que el catalizador fue estable en reacción por un período de 2 meses de trabajo, disminuyendo el rendimiento a 2-MFAN aproximadamente un 9-10%. Por otro lado, compararon el comportamiento en reacción entre un sistema de laboratorio y un reactor de mayor escala (5 a 10 veces mayor). Obtuvieron menores rendimientos a 2-MFAN ($\eta_{2\text{-MFAN}} = 80,2\%$) y mayor desactivación con el reactor de mayor escala, ya que observaron desactivación total del catalizador luego de 7,5 días de operación continua. Los autores opinan que estos resultados podrían deberse al mayor diámetro del lecho de catalizador, lo cual produce un gradiente de temperatura con una diferencia observada de 20-30°C entre el centro del lecho y las paredes.

Sitthisa *et al.* [61] trabajaron con catalizadores de Ni(5%)/SiO₂ y Ni(5%)-Fe(2%)/SiO₂ preparados por impregnación y co-impregnación a humedad incipiente. Las condiciones de reacción que utilizaron fueron 210-250°C y una relación molar H₂/FAL de 25. Para el catalizador Ni/SiO₂ los principales productos que obtuvieron fueron FAN ($\eta_{\text{FAN}} = 32\%$) y FOL ($\eta_{\text{FOL}} = 31\%$), observando menores cantidades de compuestos C₄ derivados de FAN (butanal,

butanol y butano), 2-MFAN ($\eta_{2\text{-MFAN}} < 2\%$) y THFOL. Para Ni-Fe/SiO₂ obtuvieron un mayor rendimiento para los productos de hidrogenólisis 2-MFAN ($\eta_{2\text{-MFAN}} = 39\%$) y compuestos C₅ (pentanol, $\eta_{\text{C}_5} = 9\%$), mientras que la selectividad a FAN disminuyó, ya que el agregado de Fe disminuye la capacidad de decarbonilación del catalizador. Los estudios de DFT les mostraron que sobre el catalizador bimetálico se favorece la estabilidad de las especies superficiales $\eta^2(\text{C},\text{O})$, las cuales pueden ser hidrogenadas a FOL y subsecuentemente hidrogenolizadas a 2-MFAN, debido a la fuerte interacción entre el O del grupo carbonilo y los sitios Fe oxifílicos. Pudieron ver sin embargo que sobre el catalizador monometálico, las especies $\eta^2(\text{C},\text{O})$ pueden ser convertidas en especies acilo, las cuales se descomponen luego para dar FAN y CO.

Yan y Chen [62] estudiaron la hidrogenación e hidrogenólisis de FAL sobre catalizadores de Cu-Fe preparados por coprecipitación. Ensayaron la reacción a 90 bar de H₂ y en el rango de temperatura de 140 a 220 °C con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 20 ml/g y usando octano como solvente. Analizaron el efecto de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre la actividad y selectividad y vieron que cuando mayor es dicha relación ($\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 2$), mayor es la conversión de FAL y la selectividad a 2-MFAN a las 4 horas de reacción. También estudiaron el efecto de la temperatura de reacción y vieron que se obtuvieron altas conversiones y selectividades ($X_{\text{FAL}} = 99\%$; $S_{2\text{-MFAN}} = 51,1\%$) con mayores temperaturas (220 °C) luego de 14 horas de reacción. Propusieron que el mecanismo para la formación de 2-MFAN a partir de FAL comienza con la quimisorción molecular de hidrógeno y del furfural. Plantearon que luego ocurriría la adición del primer átomo de hidrógeno al grupo carbonilo con la formación de la unión C-H dando lugar a un intermediario alcóxido, que estaría estabilizado por su interacción con el Cu y el Fe, ambos deficientes de electrones. Luego sucedería la adición del segundo átomo de hidrógeno al intermediario alcóxido para formar FOL. Posteriormente se formaría un intermediario hidroximetilo de FOL. Por último la adición de un átomo de hidrógeno a dicho intermediario daría lugar a 2-MFAN.

I.2.1.3. Obtención de 2-MTHF

La obtención de 2-MTHF fue estudiada mediante un proceso en dos etapas en serie, que involucra en primer lugar la obtención de 2-MFAN (Etapas 1 y 6, Fig.I-9) con catalizadores de Cu [63,64], seguida de una reacción de hidrogenación (Etapa 7, Fig.I-8) con catalizadores de Ni [63] o Pd [64] en la que se obtiene 2-MTHF.

Ahmed [63] propuso una primera etapa de hidrogenación e hidrogenólisis de FAL a 2-MFAN con un catalizador de Cu promovido con Ba/Mn, compuesto por CuO(47%), Cr₂O₃(46%), MnO (4%) y BaCrO₄ (3%). Las condiciones que usó de la primera etapa fueron: 175°C, 1 bar y una relación molar H₂/FAL de 2. La segunda etapa consistió en la hidrogenación de 2-MFAN a 2-MTHF con un catalizador de Ni soportado, compuesto por Ni(20-30%), NiO(20-30%), Al₂O₃(5-15%) y SiO₂(25-37%). Las condiciones de la segunda etapa fueron: 130°C, 1 bar y una relación molar H₂/2-MFAN de 2. La corriente de salida de la segunda etapa estuvo formada por 2-MTHF (87%), 2-MFAN (9%) y 2-PNOL (4%).

Stevens *et al.* [64] plantearon un proceso en dos etapas en CO₂ supercrítico (scCO₂), que utiliza una combinación de catalizadores de cromita de cobre para la primera etapa y Pd(5%)/C para la segunda etapa. Los autores comentan que el scCO₂ es un medio efectivo para las reacciones con suministro continuo de gases como H₂ porque es totalmente miscible en el mismo. También informan que las limitaciones de transferencia de masa se reducen con el uso de scCO₂ y que la viscosidad es relativamente baja lo cual favorece las reacciones de hidrogenación. El sistema de reacción que utilizaron en este trabajo consistió en un par de reactores de flujo (R1 y R2) en serie que trabajan a una presión de 150 bar. El reactor R1 contiene el catalizador comercial de cromita de cobre y el reactor R2 contiene Pd/C. La relación de flujos que utilizaron fue: 1 ml/min_{CO2}/0,05 ml/min_{H2}. Estudiaron en primer lugar la primera etapa de reacción con un catalizador comercial de cromita de cobre con el cual obtuvieron una conversión de 99% y una selectividad del 96% a 2-MFAN a 240°C. Cuando trabajaron a menor temperatura (120°C) obtuvieron alta

selectividad a FOL ($S_{\text{FOL}}=99\%$). Luego estudiaron la hidrogenación de 2-MFAN a 2-MTHFAN con Pd/C en un amplio rango de temperatura (88-250°C) y obtuvieron una conversión del 99% y una selectividad del 99%. Por otra parte analizaron ambas reacciones en serie trabajando en la primera etapa a 240°C y en la segunda a 300°C, obtuvieron una selectividad a 2-MFAN de 82%, observando además THFOL ($S_{\text{THFOL}}=6\%$), FAN ($S_{\text{THFOL}}<1\%$) y otros productos no identificados ($S_{\text{otros}}=10\%$). Los autores explican que la temperatura del reactor R2 tuvo que ser aumentada a 300°C para minimizar los efectos de envenenamiento por CO. No observaron disminución en la actividad catalítica durante 14 horas de reacción.

I.2.1.4. Hidrogenación selectiva de FAL y FOL a THFOL

Para la obtención de THFOL a partir de FAL se requiere la presencia de sitios metálicos sobre los cuales se hidrogene en primer lugar el enlace C=O de FAL (Etapa 1, Fig.I-9) y luego los enlaces C=C del anillo furánico (Etapa 4, Fig.I-9), o bien se hidrogene en primer lugar el anillo furánico (Etapa 2, Fig.I-9) y luego el grupo carbonilo (Etapa 5, Fig.I-9). La obtención de THFOL fue estudiada en fase líquida en reactores discontinuos, tanto por hidrogenación total de FAL (Etapas 1 y 4, Fig.I-9) con catalizadores de Ni-Pd [65,66] y Pd/SiO₂-MFI [67] o por hidrogenación de FOL (Etapa 4, Fig.I-9) con catalizadores de Ni y Ru soportados [68,69].

Industrialmente, se obtiene THFOL por hidrogenación a altas presiones (70 a 100 bar) y temperaturas (170-180°C) en reactores discontinuos en fase líquida usando una mezcla de cromita de cobre y Raney-Ni. Los rendimientos son próximos al 70-80%, siendo el principal subproducto 1,5-PDOL. Trabajando en el rango de presión: 70-100 bar y temperatura: 170-180°C la hidrogenación total de FAL se completa en 45 a 90 minutos dependiendo de las condiciones utilizadas; cuanto mayor es la presión de trabajo, menor es el tiempo total de reacción. Mayores rendimientos pueden obtenerse a menores temperaturas (100-125°C) pero requiere tiempos de reacción considerables [1].



Nakagawa y Tomishige [65] utilizaron catalizadores bimetálicos Ni-Pd/SiO₂ (Ni/Pd=3-9) preparados por co-impregnación para la hidrogenación total de FAL. Cuando compararon los patrones de DRX de los catalizadores monometálicos Ni/SiO₂ y Pd/SiO₂ con el catalizador bimetálico pudieron ver la formación de una aleación Ni-Pd. Llevaron a cabo la hidrogenación total de FAL en fase líquida a 40 °C y 8 bar utilizando una solución acuosa de FAL en presencia de ácido acético con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 100 ml/g. Informaron que Ni-Pd/SiO₂ (Ni/Pd=7) presentó los mejores resultados, para un tiempo de reacción de 2 horas la conversión de FAL fue de 99% y el rendimiento a THFOL de 96%.

Chen *et al.* [66] utilizaron catalizadores bimetálicos Ni-Pd (7-1:1) soportados sobre óxidos binarios de TiO₂-ZrO₂. Las condiciones que usaron para los ensayos catalíticos fueron: 130 °C, 50 bar, una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 6 ml/g y etanol como solvente. Obtuvieron los mejores resultados con la muestra con una relación Ni:Pd de 5:1, alcanzando un rendimiento a THFOL de 93,4%. Interpretaron el efecto sinérgico entre Ni y Pd que incrementa la concentración superficial de sitios activos para la hidrogenación de FAL.

Biradar *et al.* [67] ensayaron la hidrogenación total de FAL a THFOL empleando catalizadores de Pd(1-5%), Ru(3%), Pd(3%)-Ru(3%) y Pd(3%)-Cu(20%) soportados en SiO₂-MFI y un catalizador de Pd(3%) soportado en SiO₂ comercial, preparados por impregnación de la fase metálica sobre el soporte. Realizaron las pruebas de actividad catalítica a 220 °C, 30-40 bar y una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 10 ml/g, utilizando alcohol isopropílico como solvente. Cuando compararon el comportamiento catalítico en la hidrogenación total de FAL de los diferentes sistemas mono- y bimetálicos soportados en SiO₂-MFI, observaron que el catalizador que mejores resultados presentó fue Pd(3%)/SiO₂-MFI, con una conversión de 93% y una selectividad a THFOL de 67% al cabo de 5 horas de reacción. Los subproductos que observaron fueron FOL ($S_{\text{FOL}}=31\%$) y THFAN ($S_{\text{THFAN}}=2\%$). Con Ru y Pd-Cu/SiO₂-MFI obtuvieron un 100% de conversión de FAL, pero una baja selectividad a THFOL ($S_{\text{THFOL}}=13$ y 0%), siendo FOL el producto mayoritario ($S_{\text{FOL}}=79$ y 91%). Compararon además los catalizadores de Pd sobre ambos soportes basados en SiO₂ y vieron que con Pd/SiO₂ la



conversión ($X_{FAL}=76\%$) y la selectividad a THFOL ($S_{THFOL}=31\%$) fueron menores, siendo FOL el producto mayoritario ($S_{FOL}=50\%$). Los autores proponen que el mejor comportamiento de Pd(3%)/SiO₂-MFI se debe tanto a las propiedades texturales de la SiO₂-MFI, como a la fuerte interacción del Pd con los electrones π de la molécula de FAL, resultantes de la re-hibridación del C de sp^2 a sp^3 sobre la superficie del Pd. Por otro lado, analizaron la influencia de la carga metálica con el catalizador Pd/SiO₂-MFI sobre la actividad catalítica, en el rango de 1 a 5 % de Pd y observaron un mayor rendimiento a THFOL para un contenido de Pd de 3%. Realizaron también pruebas de re-uso del catalizador Pd(3%)/SiO₂-MFI. Luego de 5 pruebas consecutivas observaron una disminución de la conversión de FAL de 93% a un 81% y de la selectividad a THFOL de 67% a 55%.

Chen *et al.* [68] trabajaron con un catalizador de Ni comercial QD3 para la hidrogenación de FOL a THFOL. Las condiciones que utilizaron para la reacción fueron: temperatura en el rango de 160-180°C, presiones de 30-40 bar, velocidad de agitación de 1000-1200 rpm y una carga de catalizador de 20 g/L, en ausencia de solvente. Obtuvieron una conversión de FOL de 99,5% y una selectividad a THFOL de 98,2% luego de 3 horas de reacción.

Tike y Mahajani [69] estudiaron la hidrogenación de FOL a THFOL sobre catalizadores de Ru(5%) soportados sobre TiO₂, Al₂O₃ y C. Las condiciones de reacción que utilizaron fueron: temperaturas de 40-90°C, presiones de 6-40 bar y alcohol isopropílico como solvente. Realizaron un estudio del efecto del soporte, del solvente y de la temperatura sobre la actividad y selectividad. Los productos de reacción que observaron fueron THFOL y 1,2-PDOL. Cuando compararon el comportamiento de diferentes soportes a 90°C y 20 bar, obtuvieron una mayor actividad con TiO₂ ($X_{FOL}\geq 90\%$), debido a su fuerte interacción con la fase metálica, mientras que no apreciaron una gran diferencia en las selectividades ($S_{THFOL}\geq 92\%$). Observaron que la selectividad aumenta a menores temperaturas 40-60°C ($S_{THFOL}\geq 97\%$), lo cual atribuyeron al hecho de que las reacciones de hidrogenólisis se ven favorecidas a mayores temperaturas. Para el estudio del efecto de la

polaridad del solvente usaron solventes polares como: metanol, alcohol isopropílico, agua y THFOL. Con alcohol isopropílico y metanol obtuvieron mayores conversiones, siendo 1,2-PDOL el principal subproducto que observaron. Con agua obtuvieron menor conversión y observaron 1-PNOL además de 1,2-PDOL. Los autores relacionaron las bajas conversiones con la menor solubilidad del H_2 en agua. Con THFOL no observaron conversión de FOL. Proponen que esto podría deberse a la fuerte adsorción de THFOL sobre la superficie del catalizador, lo cual bloquea los sitios activos. Realizaron además pruebas de reutilización del catalizador a $60^\circ C$ y observaron una disminución de la conversión en el tercer ciclo de uso, acompañada de una caída de la selectividad a THFOL por formación de 1,2-PDOL.

I.2.1.5. Decarbonilación de FAL a FAN

Para la obtención de FAN a partir de FAL se requiere la presencia de sitios metálicos sobre los cuales se produzca la pérdida del grupo carbonilo de FAL (Etapa 3, Fig.I-8). La decarbonilación de FAL a FAN fue estudiada por algunos investigadores en fase gas con catalizadores basados en metales nobles, como Pd [64,70] y Pt [71,72].

La producción industrial de FAN se lleva a cabo a presión atmosférica a $160^\circ C$ en fase líquida con un catalizador Pd(5%)/C-microporoso promovido con K_2CO_3 . Para una relación catalizador/promotor de 1 pueden obtenerse 36000 g de FAN/g Pd después de 240 horas de reacción [8].

Stevens *et al.* [64] estudiaron la decarbonilación de FAL sobre un catalizador de Pd(5%)/C en CO_2 supercrítico ($scCO_2$). El sistema de reacción que utilizaron en este trabajo consistió en un reactores de flujo que trabajan a una presión de 150 bar. La relación de flujos que utilizaron fue: $1 \text{ ml}/\text{min}_{CO_2}/0,05 \text{ ml}/\text{min}_{H_2}$. Trabajando a una temperatura de $250^\circ C$, obtuvieron una conversión de FAL del 99% y una selectividad a FAN del 98%.

Zhang *et al.* [70] estudiaron la decarbonilación de FAL con catalizadores de Pd(1%)/ Al_2O_3 dopados con K preparados por impregnación a humedad incipiente.



Efectuaron los experimentos catalíticos en un reactor de flujo a presión atmosférica, en un rango de temperatura de 180-260°C con una relación molar H₂/FAL de 20. Analizaron el efecto de diferentes promotores de K y de la carga del mismo sobre el comportamiento catalítico. Informaron que el promotor que presentó mayor actividad fue K₂CO₃(8%K) ($\eta_{\text{FAN}}=99,5\%$) a 260°C. Vieron además que el agregado de K al Pd produjo un aumento de la decarbonilación de FAL y una disminución de la hidrogenación e hidrogenólisis. Como consecuencia, observaron un aumento de la selectividad a FAN en detrimento de la selectividad a 2-MFAN. Los autores proponen que esto se debe a que el K modifica el modo de adsorción de FAL sobre la superficie del catalizador. Pudieron ver también que para un contenido de K superior al 4% se suprime la formación de 2-MFAN. Por XPS verificaron que existe un fenómeno de transferencia de carga del K al Pd, lo que aumenta la densidad electrónica del Pd y favorece la desorción de FAN, disminuyendo la formación de subproductos de hidrogenación. Determinaron por otra parte que el modo de adsorción de FAL sobre la superficie de Pd-K/Al₂O₃ es del tipo $\eta_1(\text{C})$.

An *et al.* [71] estudiaron la conversión de FAL sobre catalizadores de Pt soportados sobre diferentes óxidos mesoporosos: SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ y Ta₂O₅. Llevaron a cabo la reacción en fase gas, en el rango de temperaturas de 170-240°C, con una relación molar H₂/FAL de 100. Estudiaron el efecto del tamaño de partícula y del soporte sobre la selectividad de la reacción. Cuando compararon los resultados para diferentes tamaños de nanopartículas de Pt soportadas en MCF-17, observaron que para tamaños pequeños (1,5 nm) la reacción fue altamente selectiva a FAN ($S_{\text{FAN}}=95\%$), mientras que para mayores tamaños (7,1 nm) la reacción fue selectiva a FOL ($S_{\text{FOL}}=65\%$). Entre los productos de reacción que observaron se encontraron: 2-MFAN, 2-MTHF, THFOL, dihidrofurano, THF e hidrocarburos C₁₋₃. Para comparar el efecto del soporte utilizaron nanopartículas de Pt de 1,9 nm sobre los diferentes óxidos mesoporosos y vieron que la influencia sobre la selectividad fue menos marcada, observando mayores selectividades a FAN para SiO₂ ($S_{\text{FAN}}=92\%$) y a FOL para TiO₂ ($S_{\text{FOL}}=13\%$).



Wambach *et al.* [72] estudiaron la decarbonilación de FAL con catalizadores de Pt y Rh/Al₂O₃ promovidos con sales alcalinas (Na, K y Cs). Llevaron a cabo la reacción en fase gas en un rango de temperatura de 250-400°C a presiones de 0,1-10 bar y con relaciones molares H₂/FAL de 0,5-2. Obtuvieron los mejores resultados con Pt(0,75%)-Cs(2%)/Al₂O₃ a temperaturas de 300-330°C: la conversión inicial fue de 99% pero cayó a un 70% luego de 1.430 horas de operación.

I.2.1.6. Obtención de THFAN

Por hidrogenación de FAN se puede obtener THFAN (Etapa 8, Fig.I-9) usando Pd(5%)/C-microporoso. No se obtiene directamente de FAL debido a que el CO formado por decarbonilación de FAL es adsorbido sobre la superficie bloqueando los sitios para la adsorción de H₂. La hidrogenación de FAN a THFAN es una reacción favorecida termodinámicamente, con una entalpía de reacción de -153,8 Kcal/mol para fase líquida, la cual es más de dos veces superior al valor de hidrogenación de FAL a FOL. El proceso industrial es llevado a cabo a 100°C y 20 bar de presión empleando un catalizador Pd(5%)/C. Se obtienen aproximadamente 15 l/h de THFAN/Kg de Pd. Este catalizador es altamente selectivo a THFAN pero comienza a perder actividad luego de 10 horas de operación, lo cual requiere regeneración frecuente. La posible causa de desactivación sería el aumento gradual de los cristalitas de Pd [8].

I.2.1.7. Obtención de ciclopentanol

Zhou *et al.* [73] trabajaron con catalizadores de Cu-Mg-Al preparados por coprecipitación. Llevaron a cabo la reacción en fase líquida en el rango de temperatura de 120 a 160°C y de presión de 20 a 60 bar de H₂ utilizando agua como solvente. Cuando analizaron el efecto de la temperatura de reacción vieron que la conversión aumentó con el aumento de la misma y que además la distribución de productos fue diferente para cada caso. A temperaturas inferiores a los 120°C, obtuvieron ciclopentanol (CPOL),



ciclopentanona (CPON) y FOL como productos, mientras que el rendimiento a CPOL fue de 93% a 140°C y de 94% a 160°C. Debido a que por encima de 160°C observaron productos no identificados y a que por encima de 140°C aumentó el consumo de energía, seleccionaron como temperatura óptima de trabajo 140°C. Estudiaron además el efecto de la carga de Cu y observaron que el rendimiento a CPOL mejoró con el aumento del contenido metálico. El mismo efecto tuvo el aumento de la presión de H₂, ya que el exceso de H₂ produjo una modificación del equilibrio de reacción. No observaron mayor rendimiento a presiones superiores a los 40 bar, por lo que tomaron esta presión como valor óptimo de trabajo. Por otra parte, realizaron el reuso del catalizador y propusieron que las posibles causas de desactivación podrían ser la polimerización de FAL y la formación de coque sobre la superficie del catalizador. Asimismo, plantearon un posible mecanismo para la reacción que implica la apertura y reordenamiento del anillo furánico. La reacción comenzaría con la adsorción de FAL sobre la superficie de Cu-Mg-Al-HT. Luego se debilitaría la unión C-O y se produciría la apertura del anillo y se formaría un intermediario estabilizado por el agua sobre la superficie. Finalmente, se produciría la hidrogenación para dar lugar a CPOL.

I.2.2. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno

Además de la hidrogenación con hidrógeno molecular $H_2(g)$, FAL puede ser convertido selectivamente a FOL por transferencia de hidrógeno (TH) desde una molécula orgánica que actúa como dador de hidrógeno en la presencia de un catalizador sólido. Este proceso involucra simultáneamente la hidrogenación de FAL y la deshidrogenación del dador de hidrógeno [19-23,74-77]. Como se explicó previamente, las reacciones de transferencia de hidrógeno tienen algunas ventajas con respecto a los otros métodos de reducción, que son: a) el dador de hidrógeno es fácil de manejar (no requiere la manipulación de $H_2(g)$ a altas presiones), barato y amigable con el medio ambiente; b) los posibles riesgos se minimizan; c) las condiciones de reacción moderadas que se emplean pueden aumentar la selectividad al producto deseado [15]; d) en comparación con la hidrogenación convencional, se reducen los costos de operación por el mejor balance térmico debido a que estas reacciones acopladas involucran una reacción endotérmica (deshidrogenación) y una reacción exotérmica (hidrogenación) [78].

La hidrogenación por transferencia de hidrógeno de varios aldehídos y cetonas, como acetofenona y ciclohexanona, en fase líquida y en fase vapor ha sido investigada por varios grupos de trabajo usando diferentes alcoholes como fuente de hidrógeno y sobre catalizadores basados en Cu [78], Ni [15-17], $MgAlO_x$ [79] y MgO [80]. En general, los alcoholes secundarios como 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2 heptanol o 2-octanol dieron mayores rendimientos en las reacciones de transferencia de hidrógeno que los alcoholes primarios como etanol, 1-propanol o 1-butanol. En particular, el 2-propanol fue un dador de hidrógeno adecuado para un gran número de moléculas orgánicas [16-18,67].

I.2.2.1. Hidrogenación de FAL por TH en fase gas

La hidrogenación selectiva de FAL a FOL por transferencia de hidrógeno desde un alcohol secundario o un diol puede ser llevada a cabo empleando catalizadores metálicos. Se han reportado diversos trabajos de hidrogenación por transferencia de H entre un



alcohol y FAL empleando catalizadores de Cu [19-23], en fase gas. Los mismos involucran dos reacciones paralelas en las que mientras un alcohol se deshidrogena para dar lugar a la cetona correspondiente, FAL se hidrogena a FOL y éste último puede también hidrogenizarse a 2-MFAN. El átomo de hidrógeno quimisorbido sobre la superficie proveniente de la primera reacción actúa como fuente para hidrogenar FAL. Entre los alcoholes empleados se encuentran en la mayoría de los casos ciclohexanol [19-22] y también 1,4-butanodiol [23]. Las ventajas planteadas para esta modalidad de reacciones son: a) no es necesario suministrar externamente H_2 , b) es posible generar H_2 , c) se obtiene un mejor control de la temperatura durante el proceso evitando la generación de puntos calientes en el reactor, ya que mientras que la hidrogenación de FAL es exotérmica, la deshidrogenación de los alcoholes es endotérmica. En los trabajos reportados, los ensayos de actividad catalítica fueron llevados a cabo en fase gas en todos los casos. En general, obtuvieron altas conversiones ($\approx 85\%$) y selectividades ($\approx 100\%$) para la reacción de FAL a FOL con catalizadores que contienen Cr y para la reacción de FAL a 2-MFAN en ausencia de fuente externa de H_2 [21]. También fueron publicados algunos trabajos [22,23], en los que las reacciones acopladas fueron efectuadas en presencia de una fuente externa de H_2 con el fin de optimizar las condiciones operativas para luego poder efectuar las reacciones exclusivamente por transferencia de hidrógeno.

Nagaraja *et al.* [19] estudiaron las reacciones acopladas de hidrogenación de FAL a FOL y de deshidrogenación de ciclohexanol a ciclohexanona empleando catalizadores Cu(22%)-MgO (CM) preparados por coprecipitación. Estudiaron el efecto de diferentes promotores: Co, Zn, Fe, Cr, Pd y Ni por impregnación húmeda. Observaron que el agregado de promotores, en especial Cr, produce catalizadores con menor reducibilidad, mayor dispersión de la fase metálica, mayor cantidad de especies activas superficiales, los cuales son responsables del mayor sinergismo entre Cu y MgO en presencia de Cr probablemente debidos a un efecto estabilizador de las especies activas de cobre (Cu^0 y Cu^{+1}) identificadas por XPS y DRX de las muestras reducidas. Los autores proponen que las especies de Cu



activas para la hidrogenación de FAL serían Cu^0 y Cu^{+1} , mientras que para la deshidrogenación de ciclohexanol sería sólo Cu^0 . Las condiciones que emplearon para los ensayos de actividad catalítica fueron: temperatura de reacción de 180°C , una relación molar ciclohexanol/FAL de 5. El mecanismo de reacción que los autores plantearon consiste en una adsorción disociativa de ciclohexanol sobre el cobre metálico, dando lugar a un alcoholóxido e hidrógeno quimisorbidos sobre la superficie, seguido de la pérdida del α -H. FAL ya sea en fase gas o adsorbido sobre otro sitio activo interactúa con el H quimisorbido proveniente de la adsorción disociativa de ciclohexanol y se forma FOL en dos etapas. Los autores vieron que la incorporación de Cr a Cu-MgO aumenta el rendimiento a FOL ($X_{\text{FAL}}=65\%$) y ciclohexanona ($X_{\text{CHNOL}}=25\%$), siendo la tendencia para la deshidrogenación de ciclohexanol: $\text{CM-Cr} > \text{CM-Pd} > \text{CM-Fe} > \text{CM-Ni} > \text{CM-Co} > \text{CM-Zn}$ y para la hidrogenación de FAL: $\text{CM-Cr} > \text{CM-Zn} > \text{CM-Fe} > \text{CM-Pd} > \text{CM-Ni} > \text{CM-Co}$. Las selectividades que obtuvieron en todos los casos fueron del 100%.

Nagaraja *et al.* [20] estudiaron también la reacción acoplada de hidrogenación de FAL y deshidrogenación de ciclohexanol con catalizadores Cu preparados por coprecipitación Cu(24%)-MgO (CM) y Cu(22%)-Cr₂O₃(4%)-MgO (CMCr) y con un catalizador comercial de cromita de cobre (Cu-1800P). Los resultados de DRX y XPS de las muestra reducidas les indicaron la presencia de especies Cu^0 y Cu^+ . En este trabajo los autores compararon la actividad catalítica de los catalizadores preparados CM y CMCr con la del catalizador Cu-1800P. Obtuvieron mayores rendimientos con CMCr, lo cual atribuyeron al efecto promotor del Cr, a la presencia de cristalitas más pequeños y a la mayor concentración superficial de especies Cu. Realizaron los ensayos de actividad catalítica a presión atmosférica en un rango de temperaturas de 180 - 250°C , con una relación molar ciclohexanol/FAL de 5. El patrón de actividades que observaron para los tres catalizadores a 180°C fue $\text{CMCr} > \text{CM} > \text{Cu-1800P}$. Los resultados para CMCr fueron: $X_{\text{FAL}}=88\%$ y $X_{\text{CHNOL}}=35\%$, siendo ambas reacciones totalmente selectivas a cada producto deseado. Trabajando con CMCr a 180 - 250°C pudieron ver una caída de la conversión de 99,5% a 61%



cuando la temperatura aumenta de 180 a 250°C, mientras que la conversión de ciclohexanol aumentó de 22% a 43%. Los autores comentan que este aumento podría deberse por un lado a que la deshidrogenación de ciclohexanol es una reacción endotérmica. Por otro lado, a pesar de que la misma aumenta la formación de H₂, la hidrogenación de FAL no se vio favorecida por el hecho de que la mayoría de los sitios activos estarían participando en la deshidrogenación de ciclohexanol. Observaron además que las selectividades se mantuvieron constantes en todo el rango de temperaturas. El rendimiento óptimo para FOL fue de 88% a 180°C.

Rama Rao *et al.* [21] estudiaron la reacción acoplada de deshidrogenación de ciclohexanol y de hidrogenación de FAL con catalizadores de Cu(5-50%)-Cr₂O₃(0-15%)-MgO preparados por impregnación y coprecipitación. Llevaron a cabo la reacción en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica a 200°C. Para una relación molar ciclohexanol/FAL de 3,5-5, obtuvieron las conversiones: $X_{FAL} \approx 83\%$, $X_{CHNOL} \approx 42\%$ y selectividades: $S_{FOL} = 100\%$, $S_{CHONA} = 100\%$ luego de 3 horas de reacción.

Zheng *et al.* [22] estudiaron catalizadores de CuSi, CuMn y CuMnSi preparados por coprecipitación en la obtención de ciclohexanona y 2-MFAN a través de la reacción acoplada de deshidrogenación de ciclohexanol y de hidrogenación e hidrogenólisis de FAL. Realizaron los experimentos catalíticos en fase gas en un reactor tubular de lecho fijo a 280°C con una relación molar ciclohexanol/FAL de 3,7 y en presencia de H₂. Los productos de reacción que observaron para la conversión de FAL fueron 2-MFAN y FOL y para la deshidrogenación de ciclohexanol fueron ciclohexanona, ciclohexeno y fenol. El patrón de actividades para la reacción acoplada fue CuMnSi > CuSi > CuMn. Con CuMn obtuvieron mayoritariamente FOL ($S_{FOL} = 60,5\%$), mientras que con CuSi obtuvieron mayoritariamente 2-MFAN ($S_{2-MFAN} = 80\%$). Observaron que el agregado de Mn a CuSi favoreció la deshidrogenación de ciclohexanol y la conversión de FAL, aumentando la selectividad a 2-MFAN. Con el catalizador CuMn_{1,12}Si_{1,13} obtuvieron altas conversiones ($X_{FAL} = 99,8\%$, $X_{CHNOL} = 66,8\%$) y selectividades ($S_{2-MFAN} = 93,7\%$, $S_{CHONA} = 88,9\%$). Estudiaron además la estabilidad de los



catalizadores CuMnSi luego de 50 horas de reacción y observaron que las conversiones y selectividades se mantuvieron prácticamente invariables.

Yang *et al.* [23] trabajaron con catalizadores de CuZnAl preparados por coprecipitación en la reacción acoplada de deshidrogenación de 1,4-butanodiol y de hidrogenación de FAL. Analizaron la influencia de la temperatura de calcinación del catalizador sobre la performance catalítica. Llevaron a cabo la reacción en un reactor de flujo a 225°C con una relación molar butanodiol/FAL de 1 y en presencia de H₂. Los productos que observaron fueron 2-MFAN, FOL y 2-PNOL para la conversión de FAL y γ -butirolactona (GBL) y THF para la conversión de butanodiol. Observaron que el aumento de la temperatura de calcinación no produjo una disminución de la actividad debida a la disminución del área superficial de los catalizadores. Obtuvieron un óptimo de actividades ($X_{\text{FAL}}=99,9\%$, $X_{\text{BDOL}}=99,9\%$) y selectividades ($S_{2\text{-MFAN}}=93\%$, $S_{\text{GBL}}=86\%$) para los catalizadores calcinados a 350°C.

I.2.2.2. Hidrogenación de FAL por TH en fase líquida

La hidrogenación en fase líquida sólo fue estudiada por algunos autores sobre catalizadores metálicos soportados basados en metales nobles [74,75] y en metales no nobles [18,76] en algunos casos y sobre óxidos en otros casos [71].

Panagiotopoulou *et al.* [74] usaron un catalizador Ru/RuO₂/C y diferentes alcoholes como fuentes de hidrógeno y temperaturas en el rango 110-200°C. El objetivo de los autores fue obtener selectivamente 2-MFAN como producto principal. Trabajaron con alcoholes primarios, secundarios y terciarios como dadores de hidrógeno. Observaron que los alcoholes terciarios no son activos para la hidrogenación de FAL, mientras que los alcoholes secundarios fueron los más activos. Obtuvieron los mejores resultados con 2-butanol y 2-pentanol, alcanzando prácticamente conversión total de FAL a 180°C luego de 10 horas y altos rendimientos a 2-MFAN ($\eta_{2\text{-MFAN}}\approx 76\%$).



He *et al.* [75] usaron catalizadores basados en Au soportados sobre CeO_2 y una solución acuosa de HCOOK , que actúa como fuente de hidrógeno *in-situ* para llevar a cabo la hidrogenación por transferencia de varios aldehídos, incluyendo a FAL. Los autores proponen que el mecanismo mediante el cual se produce la transferencia es cíclico. En primer lugar el HCOOK reacciona con el agua para dar HCO_3^- y H . Este H se quimisorbe sobre la CeO_2 y luego migra por *spill-over* hacia el Au^0 para hidrogenar el FAL a FOL. Trabajando a 80°C obtuvieron altos rendimientos a FOL ($\approx 96\%$) luego de 10 horas de reacción.

Scholz *et al.* [18] usaron catalizadores de $\text{Ni}/$, $\text{Cu}/$ y $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ preparados por coprecipitación y 2-propanol como dador de hidrógeno. A pesar de que las pruebas catalíticas fueron llevadas a cabo a altas temperaturas (180°C), obtuvieron bajas conversiones (35-45%) y selectividades a FOL ($\approx 75\%$) con los catalizadores $\text{Cu}/$ y $\text{Ni}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Por el contrario, alcanzaron conversión total con $\text{Pd}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, pero selectividades a FOL de solo 35-65%, produciéndose además hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN y decarbonilación de FAL a FAN. Analizaron también el efecto de la carga de Pd sobre el comportamiento catalítico, trabajando con 2, 5 y 10 % de Pd. De los anteriores, $\text{Pd}(2\%)/\text{Fe}_2\text{O}_3$ fue el más activo. Los autores atribuyeron dichos resultados al menor tamaño de las partículas de Pd y a la íntima interacción del Pd con el soporte, lo cual favorece la activación del enlace O-H del dador de hidrógeno. Los autores observaron asimismo un aumento de la selectividad a FAN cuando las partículas de Pd son más grandes (mayor carga de Pd). Por otra parte, trabajaron con varios alcoholes primarios y secundarios como 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol y 2-butanol. Obtuvieron mejores resultados con los alcoholes secundarios, en particular con 2-propanol.

Kannapu *et al.* [76] estudiaron la hidrogenación de FAL por TH en fase líquida sobre catalizadores bimetálicos $\text{Ni}(6\%)\text{-Cu}(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnación húmeda. Los ensayos fueron efectuados a temperaturas entre 200 y 300°C , con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 4 ml/g y usando isopropanol y una mezcla isopropanol/agua como dadores de hidrógeno.



Cuando realizaron las pruebas a 300°C, observaron la formación de un sólido insoluble resultante de la polimerización de FAL. La reducción de la temperatura entre 300 y 200°C, no mostró actividad en la TH de FAL usando indistintamente isopropanol o la mezcla agua/isopropanol. Los autores vieron actividad a 200°C cuando isopropanol fue el dador de H, alcanzando un rendimiento a FOL cercano al 95%.

Jiménez-Sanchidrián *et al.* [77] estudiaron el comportamiento de óxidos mixtos Mg-Al y Mg-Al-Zr en la hidrogenación por TH de varios aldehídos heterocíclicos entre los cuales el FAL estuvo incluido. Propusieron un mecanismo del tipo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) que ocurriría a través de un intermediario cíclico de seis miembros con el dador y el aceptor de hidrógeno adsorbidos superficialmente sobre pares de sitios ácido-base. Cuando trabajaron con FAL obtuvieron altas conversiones (95-99%) luego de 24 horas de reacción usando muy bajas relaciones reactivo a catalizador ($V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}=0,25$ ml/g) y bajas temperaturas (82°C).

I.2.2.3. Hidrogenación de algunos aldehídos y cetonas por TH

Pramond *et al.* [78] hicieron un resumen de varias reacciones publicadas que involucraron la hidrogenación y deshidrogenación simultánea de un par de moléculas orgánicas por catálisis heterogénea en fase gas. En general estas reacciones acopladas involucran una reacción endotérmica (deshidrogenación) y una reacción exotérmica (hidrogenación) y puede llevar a un mejor balance térmico si son realizadas en el mismo reactor que si se las lleva a cabo por separado. Se resumen los resultados de la hidrogenación y deshidrogenación conjunta de anhídrido maleico y 1,4-butanodiol sobre un catalizador Cu-Zn; de nitrobenzono y 1,4-butanodiol sobre Cu/MgO; de nitrobenzono y 1,2-butanodiol sobre Cu/SiO₂; entre otros. En general, los mejores resultados fueron reportados sobre catalizadores basados en Cu.



Aramendía *et al.* [79] ensayaron óxidos mixtos de Mg-Al preparados por coprecipitación en la hidrogenación de ciclohexanona por transferencia de hidrógeno desde isopropanol en fase líquida. Trabajaron a una temperatura de 82°C, con una relación $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ de 0,3 ml/g. Estudiaron la influencia de la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ (con valores de 2, 3 y 4) y vieron que la actividad catalítica disminuyó con el aumento de la relación superficial $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, siendo el más activo el de relación igual a 2. Determinaron que para que la reacción ocurra son necesarios un par de sitios ácido-base debido a que el isopropanol se adsorbe sobre los sitios básicos y la cetona en el sitio ácido vecino. Por esto, sugieren que el número total de sitios básicos y su fortaleza son importantes para que ocurra la transferencia de hidrógeno. Determinaron que los óxidos mixtos están formados por pares de sitios básicos fuertes tipo Lewis (iones O^{2-}) y ácidos de Lewis (sitios Al^{3+} insaturados). También analizaron el efecto de la temperatura de calcinación de los precursores sobre la actividad catalítica en el rango 100-700°C. Obtuvieron los mejores resultados con la muestra calcinada a 500°C. Vieron que a bajas temperaturas no se logra obtener una fase tipo MgO y que a temperaturas superiores a 500°C colapsa la estructura porosa y disminuye el área específica. Por otra parte, estudiaron el reuso de los catalizadores para lo cual una vez terminada la reacción separaron el sólido del medio de reacción, lo lavaron con metanol, lo calcinaron y lo volvieron a usar en reacción. Pudieron ver que luego del primer reuso la actividad cambió muy poco. En el segundo y tercer reuso observaron una caída de la conversión, siendo de un 15% luego del tercer reuso. Sugirieron que la causa de envenenamiento del catalizador sería la deposición de coque durante cada calcinación.

Glinski [80] estudió la hidrogenación de aralquilcetonas por transferencia de hidrógeno sobre MgO en fase líquida y gas. Para la hidrogenación de acetofenona en fase gas obtuvo una conversión de 65% a 300°C con isopropanol como fuente de hidrógeno. En este trabajo, se compararon varios alcoholes como dadores de hidrógeno en fase líquida y



se vio la dependencia de la conversión de acetofenona con la estructura y punto de ebullición del alcohol.

Alonso *et al.* [15,16] emplearon nanopartículas de Ni para estudiar el fenómeno de hidrogenación de aldehídos y cetonas por transferencia de hidrógeno desde isopropanol en fase líquida. La hidrogenación de acetofenona a 76 °C sobre diferentes catalizadores de Ni mostró que solo se produjeron altas conversiones y selectividades al producto deseado (feniletanol) con nanopartículas del metal mientras que no hubo actividad cuando la fase activa de los catalizadores estaba formada por grandes partículas de Ni. Con Ni-Raney observaron conversión de acetofenona pero el producto obtenido fue etilbenceno. Realizaron un estudio cinético de la reacción y trabajaron en el rango de temperatura de 25 a 76 °C. Vieron que la conversión de acetofenona aumentó con el aumento de la temperatura, alcanzando un 89% de conversión a los 16 minutos de reacción. También analizaron el efecto de la concentración inicial y observaron que la velocidad inicial de reacción disminuye con el aumento de la concentración de acetofenona.



I.3. Objetivos

I.3.1. Objetivos generales

En el aspecto general, esta tesis doctoral tiene como objetivos:

- a) Desarrollar catalizadores metálicos eco-compatibles, basados en metales no nobles (Cu, Ni y/o Co), que permitan hidrogenar selectivamente en fase líquida el FAL, a FOL, utilizando tanto H₂ gaseoso como reactivos dadores de hidrógeno.
- b) Desarrollar un catalizador que presente propiedades catalíticas comparables o mejoradas a las del catalizador comercial de cromita de cobre utilizado actualmente en la industria, con el fin de reemplazar su uso por uno libre de Cr.
- c) Determinar las mejores condiciones para la síntesis de FOL a partir de FAL, en fase líquida, empleando catalizadores basados en metales no-nobles (Cu, Ni y/o Co).

I.3.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos, que contribuyeron al cumplimiento de los objetivos generales planteados anteriormente, son los siguientes:

- a) Diseñar y preparar, empleando diferentes métodos, catalizadores metálicos basados en metales no nobles (Cu, Co y/o Ni) que sean potencialmente aptos para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de FAL en fase líquida.
- b) Determinar las propiedades fisicoquímicas, empleando diferentes técnicas de caracterización, de los catalizadores metálicos preparados en la etapa previa.
- c) Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados y caracterizados en la hidrogenación de FAL en fase líquida empleando H₂(g) como agente hidrogenante.
- d) Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados y caracterizados en la hidrogenación de FAL en fase líquida empleando alcoholes como reactivos dadores de hidrógeno.



Capítulo I: *Introducción, Antecedentes y Objetivos*

- e) Seleccionar los catalizadores más activos y selectivos en la hidrogenación de FAL y optimizar sus propiedades catalíticas.
- f) Correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad y selectividad de cada catalizador seleccionado.



Bibliografía

- [1] P. Gallezot, Catalytic routes from renewables to fine chemicals, *Catal. Today* 121 (2007) 76-91.
- [2] A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [3] D. Hayes, *An examination of biorefining processes, catalysts and challenges*, *Catal. Today* 145 (2009) 138-151.
- [4] A. Cybulski, J. Moulijn, M. Sharma and R. Sheldon, *Fine Chemicals Manufacture: Technology and Engineering*, Elsevier Science (2001) ISBN: 978-0444822024.
- [5] J. Kijenski and P. Winiarek, *Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes over Pt catalysts deposited on monolayer supports*, *Appl. Catal. A-Gen.* 193 (2000) L1-L4.
- [6] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Murzin, *Chemioselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts*, *Appl. Catal. A-Gen.* 292 (2005) 1-49.
- [7] A. Gandini and M. Belgacem, *Furans in Polymer Chemistry*, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 1203-1379.
- [8] K. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products* (sugar series, 13), Elsevier (2000), ISBN 0-444-50351-X.
- [9] Wondu Business and Technology Services, *Furfural Chemicals and Biofuels from Agriculture*, Publication No. 06/127, Project No. WBT-2A, ISBN 1-74151-390-1.
- [10] Informe sobre la Cadena Foresto-Industrial del Chaco, Consejo Económico y Social (www.coneschaco.org.ar), 2007.
- [11] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. Mallinson and D. Resasco, *Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts*, *J. Catal.* 280 (2011) 17-27.
- [12] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena and D. Resasco, *Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts*, *J. Catal.* 277 (2011) 1-13.
- [13] J. Lange, E. Van der Heide, J. Van Buitenen and R. Price, *Furfural - A promising platform for lignocellulosic biofuels*, *ChemSusChem* 5 (2012) 150-166.



- [14] S. Dutta, S. De, B. Saha and M. Alam, *Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels*, Catal. Sci. Technol. 2 (2012) 2025-2036.
- [15] F. Alonso, P. Riente and M. Yus, *Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles*, Tetrahedron 64 (2008) 1847-1852.
- [16] F. Alonso, P. Riente, J. Sirvent and M. Yus, *Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst*, Appl. Catal. A: Gen. 378 (2010) 42-51.
- [17] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apesteguía and A. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A: Gen. 394 (2011) 228-238.
- [18] D. Scholz, C. Aellig and I. Hermans, *Catalytic transfer hydrogenation/ hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural*, ChemSusChem 7 (2014) 268-275.
- [19] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. David Raju and K. Rama Rao, *Production of hydrogen through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation for the synthesis of cyclohexanone and furfuryl alcohol over different promoters supported on Cu-MgO catalysts*, Int. J. Hydrogen Energ. 36 (2011) 3417-3425.
- [20] B. Nagaraja, A. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Reddy, B. David Raju and K. Rama Rao, *A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation*, J. Mol. Catal. A-Chem. 278 (2007) 29-37.
- [21] K. Rama Rao, B. David Raju, N. Sankarasubbier, B. Nagaraja, A. Padmasri, S. Vasireddy, S. Veldurthi, S. Podila and S. Reddy, *Vapor phase catalytic process for simultaneous furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation*, U.S. Patent 7.015.359 (2006).
- [22] H. Zheng, Y. Zhu, L. Huang, Z. Zeng, H. Wan and Y. Li, *Study on Cu-Mn-Si catalysts for synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran through the coupling process*, Catal. Commun. 9 (2008) 342-348.
- [23] J. Yang, H. Zheng, Y. Zhu, G. Zhao, C. Zhang, B. Teng, H. Xiang and Y. Li, *Effects of calcination temperature on performance of Cu-Zn-Al catalyst for synthesizing γ-*



- butyrolactone and 2-methylfuran through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation*, Catal. Commun. 5 (2004) 505-510.
- [24] R. Hemingway, A. Conner and S. Branham, *Adhesives from Renewable Resources: Chemistry of Furan Polymers* (cap.29), ACS Symposium Series 385 (1989), ISBN: 0-8412-1562-6.
- [25] Ellen Blue, *Chemical Industries Newsletter*, SRI Consulting Headquarters, March 2008.
- [26] P. Reyes, D. Salinas, C. Campos and M. Oportus, *Selective hydrogenation of furfural on Ir/TiO₂ catalysts*, Quim. Nova 33 (2010) 777-780.
- [27] H. Rojas, G. Borda, D. Rosas, J. Martínez and P. Reyes, *Hydrogenation of Furfural on Ir/Nb₂O₅ Catalyst. Kinetic Study*, Dyna 155 (2008) 115-122.
- [28] P. Vaidya and V. Mahajani, *Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3881-3885.
- [29] A. Merlo, V. Vetere, J. Ruggera and M. Casella, *Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase*, Catal. Commun. 10 (2009) 1665-1669.
- [30] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobrocka and M. Omastová, *Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 502 (2015) 78-85.
- [31] M. Lesiak, M. Binczarski, S. Karski, W. Maniukiewicz, J. Rogowski, E. Szubiakiewicz, J. Berłowska, P. Dziugan and I. Witonska, *Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties*, J. Mol. Catal. A: Chem. 395 (2014) 337-348.
- [32] S. Bhogeswararao and D. Srinivas, *Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts*, J. Catal. 327 (2015) 65-77.
- [33] R. Mironenko, O. Belskaya, T. Gulyaeva, A. Nizovskii, A. Kalinkind, V. Bukhtiyarod, A. Lavrenova and V. Likhobova, *Effect of the nature of carbon support on the formation of active sites in Pd/C and Ru/C catalysts for hydrogenation of furfural*, Catal. Today 249 (2015) 145-152.
- [34] Q. Yuan, D. Zhang, L. van Haandel, F. Ye, T. Xue, E. Hensen and Y. Guan, *Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs*, J. Mol. Catal. A: Chem. 406 (2015) 58-64.



- [35] L. Frainier and H. Fineberg, *Copper Chromite Catalyst for Preparation of Furfuryl Alcohol from Furfural*, U.S. Patent 4.251.396 (1981).
- [36] R. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken and A. Dalai, *Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, Appl. Catal. A-Gen. 454 (2013) 127-136.
- [37] C. Xu, L. Zheng, D. Deng, J. Liu and S. Liu, *Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors*, Catal. Commun. 12 (2011) 996-999.
- [38] W. De Thomas and E. Hort, *Catalyst comprising Raney Nickel with absorbed molybdenum compound*, U.S. Patent 4.153.578 (1979).
- [39] B. Liu, L. Lu, B. Wang, T. Cai and I. Katsuyoshi, *Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids*, Appl. Catal. A 171 (1998) 117-122.
- [40] H. Li, S. Zhang and H. Luo, *A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol*, Mater. Lett. 58 (2004) 2741-2746.
- [41] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai and M. Qiao, *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst*, J. Mol. Catal. A-Chem. 203 (2003) 267-275.
- [42] S. Lee and Y. Chen, *Selective Hydrogenation of Furfural on NiP, NiB, and NiPB Ultrafine Materials*, Ing. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2548-2556.
- [43] S. Wei, H. Cui, J. Wang, S. Zhuo, W. Yi, L. Wang and Z. Li, *Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation*, Particuology 9 (2011) 69-74.
- [44] X. Chen, H. Li, H. Luo and M. Qiao, *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts*, Appl. Catal. A, 233 (2002) 13-20.
- [45] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki and A. Mikołajska, *Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, Appl. Catal. A-Gen. 233 (2002) 171-182.
- [46] M. Li, Y. Hao, F. Cárdenas-Lizana and M. Keane, *Selective production of furfuryl alcohol via gas phase hydrogenation of furfural over Au/Al₂O₃*, Catal. Commun. 69 (2015) 119-122.



- [47] K. Rama Rao, A. Dandekar, R. Baker and M. Vannice, *Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions*, *J. Catal.* 171 (1997) 406-419.
- [48] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, J. Dumesic, J. Miller and C. Marshall, *Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde*, *J. Catal.* 299 (2013) 336-345.
- [49] W. Huang, H. Li, B. Zhu, Y. Feng, S. Wang and S. Zhang, *Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over catalysts prepared via sonochemistry*, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 67-74.
- [50] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju and K. Rama Rao, *A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, *Catal. Commun.* 4 (2003) 287-293.
- [51] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. David Raju and K. Rama Rao, *Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts*, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 265 (2007) 90-97.
- [52] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng and Z. Zhang, *Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu-Ca/SiO₂ catalyst*, *Catal. Commun.* 6 (2005) 633-637.
- [53] K. Rama Rao, R. Baker and M. Vannice, *Furfural hydrogenation over carbon-supported copper*, *Catal. Lett.* 60 (1999) 51-57.
- [54] A. Kozinski, *Furfuryl alcohol production process*, U.S. Patent 4.185.022 (1980).
- [55] M. Bankmann, J. Ohmer and T. Tacke, *Formed copper catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, U.S. Patent 5.591.873 (1997).
- [56] D. Vargas-Hernández, J. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. Mérida-Robles, M. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca and P. Maireles-Torres, *Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 383-384 (2014) 106-113.
- [57] B. Reddy, G. Reddy, K. Rama Rao, A. Khan and I. Ganesh, *Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde*, *J. Mol. Catal. A- Chem.* 265 (2007) 276-282.
- [58] H. Zheng, Y. Zhu, B. Teng, Z. Bai, C. Zhang, H. Xiang and Y. Li, *Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran*, *J. Mol. Catal. A- Chem.* 246 (2006) 18-23.



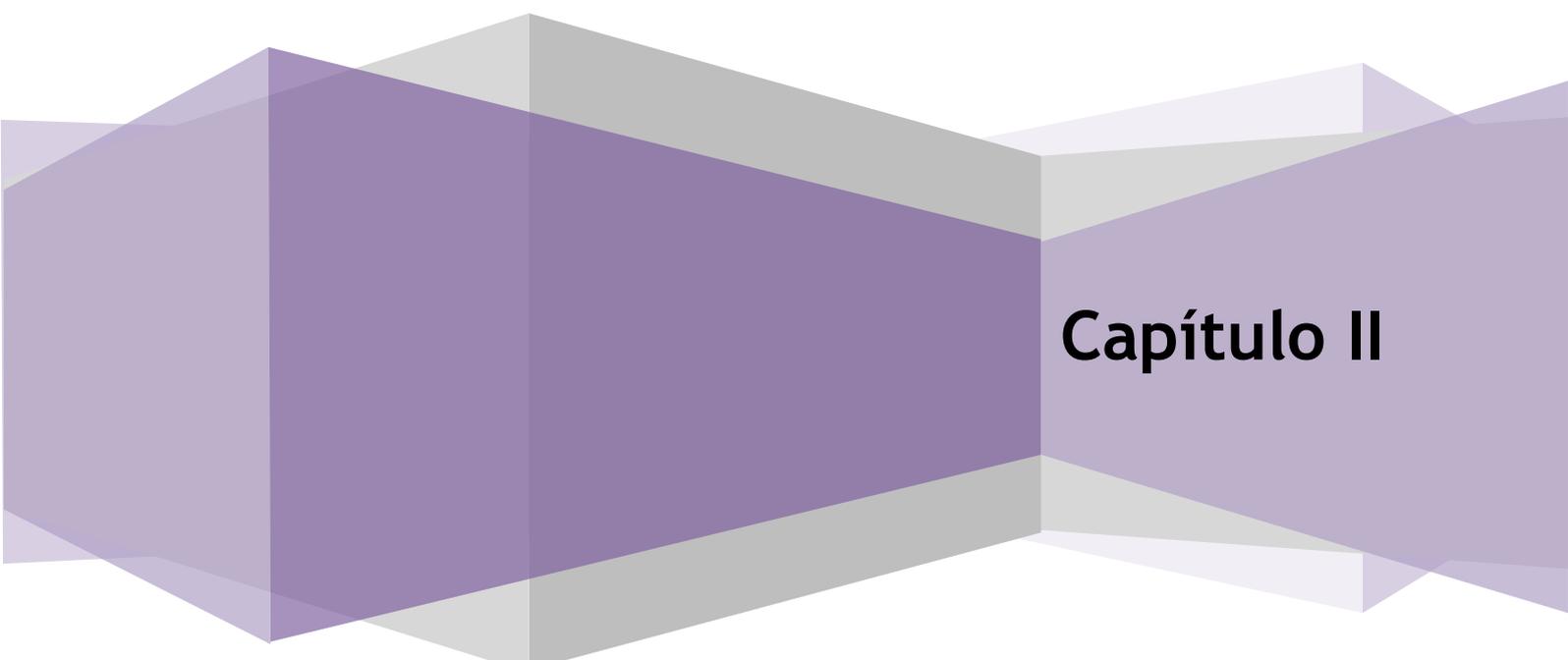
- [59] D. Manly and A. Dunlop, *Kinetics and Catalyst Composition in the Preparation of 2-Methylfuran*, Catalytic Hydrogenation I (1958) 1093-1095.
- [60] L. Burnette, I. Johns, R. Holdren and R. Hixon, *Production of 2-Methylfuran by Vapor-Phase Hydrogenation of Furfural*, Ind. Eng. Chem. (1948) 502-505.
- [61] S. Sitthisa, W. An and D. Resasco, *Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported Ni-Fe bimetallic catalysts*, J. Catal. 284 (2011) 90-101.
- [62] K. Yan and A. Chen, *Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu-Fe catalyst*, Fuel 115 (2014) 101-108.
- [63] I. Ahmed, *Processes for the preparation of 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran*, US 6479677 B1 (2002).
- [64] J. Stevens, R. Bourne, M. Twigg and M. Poliakoff, *Real-Time Product Switching Using a Twin Catalyst System for the Hydrogenation of Furfural in Supercritical CO₂*, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 8856- 8859.
- [65] Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst*, Catal. Commun. 12 (2010) 154-156.
- [66] B. Chen, F. Li, Z. Huang and G. Yuan, *Tuning catalytic selectivity of liquid-phase hydrogenation of furfural via synergistic effects of supported bimetallic catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 500 (2015) 23-29.
- [67] N. Biradar, A. Hengne, S. Birajdar, P. Niphadkar, P. Joshi and C. Rode, *Single-pot formation of THFAL via catalytic hydrogenation of FFR over Pd/MFI catalyst*, ACS Sustainable Chem. Eng., Article ASAP (2013).
- [68] X. Chen, W. Sun, N. Xiao, Y. Yan and S. Liu, *Experimental study for liquid phase selective hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol on supported Ni catalysts*, Chem. Eng. J. 126 (2007) 5-11.
- [69] M. Tike and V. Mahajani, *Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuryl Alcohol to Tetrahydrofurfuryl Alcohol over a Ru/TiO₂ Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 3275-3282.
- [70] W. Zhang, Y. Zhu, S. Niu and Y. Li, *A study of furfural decarbonylation on K-doped Pd/Al₂O₃ catalysts*, J. Mol. Catal. A-Chem. 335 (2011) 71-81.
- [71] K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. Pushkarev, L. Baker and G. Somorjai, *Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural*, J. Colloid Interface Sci. 392 (2013) 122-128.



- [72] L. Wambach, M. Irgang and M. Fischer, *Preparation of furan by decarbonylation of furfural*, U.S. Patent 4.780.552 (1988).
- [73] M. Zhou, Z. Zeng, H. Zhu, G. Xiao and R. Xiao, *Aqueous-phase catalytic hydrogenation of furfural to cyclopentanol over Cu-Mg-Al hydrotalcites derived catalysts: Model reaction for upgrading of bio-oil*, J. Energy Chem. 23 (2014) 91-96.
- [74] P. Panagiotopoulou, N. Martin and D. Vlachos, *Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst*, J. Mol. Catal. A: Chem. 392 (2014) 223-228.
- [75] L. He, J. Ni, L. Wang, F. Yu, Y. Cao, H. He and K. Fan, *Aqueous Room-Temperature Gold-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes*, Chem. Eur. J. 15 (2009) 11833-11836.
- [76] H. Kannapu, C. Mullen, Y. Elkasabi and A. Boateng, *Catalytic transfer hydrogenation for stabilization of bio-oil oxygenates: Reduction of p-cresol and furfural over bimetallic Ni-Cu catalysts using isopropanol*, Fuel Processing Technology 137 (2015) 220-228.
- [77] C. Jiménez-Sanchidrián, J. Hidalgo and J. Ruiz, *Reduction of heterocyclic carboxaldehydes via Meerwein-Ponndorf-Verley reaction*, Appl. Catal. A-Gen. 303 (2006) 23-28.
- [78] C. Pramond, M. Suresh, V. Mohan, B. Sridevi, B. David Raju and K. Rama Rao, *Concept and progress in coupling of dehydrogenation and hydrogenation reactions through catalysts*, J.Chem. Sci. Vol. 126 (2014) 311-317.
- [79] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. Marinas, J. Ruiz and F. Urbano, *Catalytic hydrogen transfer from 2-propanol to cyclohexanone over basic Mg-Al oxides*, Appl. Catal. A: Gen. 255 (2003) 301-308.
- [80] M. Glinski, *Catalytic hydrogen transfer over magnesia vapour and liquid phase reduction of various aralkyl ketones*, Appl. Catal. A: Gen. 349 (2008) 133-139.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Experimental



Capítulo II

ÍNDICE - CAPÍTULO II

II.1. Reactivos y Drogas Utilizadas-----	II-1
II.1.1. Gases-----	II-1
II.1.2. Solventes-----	II-1
II.1.3. Reactivos-----	II-1
II.1.4. Reactivos para la preparación de catalizadores-----	II-1
II.1.5. Soportes y catalizadores comerciales-----	II-2
II.1.6. Estándares cromatográficos-----	II-2
II.2. Obtención de los catalizadores-----	II-3
II.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores-----	II-3
II.2.1.1. Impregnación a humedad incipiente-----	II-3
II.2.1.2. Precipitación-deposición-----	II-8
II.2.1.3. Coprecipitación-----	II-11
II.2.2. Tratamiento térmico de los catalizadores-----	II-16
II.2.2.1. Conceptos e importancia-----	II-16
II.2.2.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores-----	II-17
II.2.2.3. Descripción experimental del tratamiento térmico de las muestras-----	II-19
II.2.3. Activación de catalizadores-----	II-21
II.2.3.1. Descripción experimental de la activación de muestras de óxidos metálicos-----	II-22
II.3. Caracterización de los catalizadores-----	II-24
II.3.1. Composición química-----	II-24
II.3.2. Reducción a temperatura programada (RTP)-----	II-25
II.3.2.1. Fundamentos de la técnica-----	II-25
II.3.2.2. Descripción experimental del método-----	II-25
II.3.3. Difracción de rayos X (DRX)-----	II-27
II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de Rayos X-----	II-27
II.3.3.2. Condiciones experimentales del método-----	II-28
II.3.3.3. Identificación de especies cristalinas - Método de Fink-----	II-29
II.3.3.4. Cálculo del tamaño aparente promedio de los cristalitas-----	II-30
II.3.4. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N ₂ -----	II-32
II.3.4.1. Fundamentos del método BET-----	II-32

II.3.4.2. Detalles experimentales del método -----	II-34
II.3.5. Quimisorción de hidrógeno -----	II-35
II.3.5.1. Generalidades del método-----	II-35
II.3.5.2. Descripción experimental de la quimisorción de H ₂ estática -----	II-37
II.3.6. Titulación con N ₂ O-----	II-40
II.3.6.1. Generalidades de la técnica-----	II-41
II.3.6.2. Descripción experimental de la titulación mediante pulsos de N ₂ O-----	II-42
II.3.6.3. Cálculo de la dispersión de la fase de Cu metálico -----	II-47
II.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) -----	II-48
II.3.7.1. Fundamentos de la técnica-----	II-48
II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales -----	II-50
II.3.8. Desorción a temperatura programada de NH ₃ -----	II-50
II.3.7.1. Fundamentos de la técnica-----	II-50
II.3.7.2. Descripción experimental de la técnica -----	II-52
II.3.9. Desorción a temperatura programada de solvente -----	II-55
II.3.9.1. Descripción experimental de los ensayos de DTP de solvente-----	II-56
II.4. Ensayos de actividad catalítica-----	II-60
II.4.1. Utilización de reactores tanque agitados en Química Fina-----	II-60
II.4.2. Descripción del sistema de reacción utilizado-----	II-62
II.4.3. Procedimiento de carga y operación del reactor-----	II-65
II.4.3. Procedimiento para la toma de muestra-----	II-66
II.4.4. Procedimiento para pruebas de estudio de desactivación <i>in-situ</i> -----	II-69
II.4.5. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción -----	II-70
II.4.5.1. Características del equipo y condiciones del análisis -----	II-70
II.4.5.2. Método de cuantificación -----	II-71
II.4.6. Cálculo de la conversión, rendimiento y selectividad-----	II-73
II.4.7. Balance de masa en el reactor -----	II-74
Bibliografía-----	II-75

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO II

Figuras

Figura II-1. Pretratamiento térmico del soporte-----	II-7
Figura II-2. Esquema del equipo de precipitación a pH constante-----	II-10
Figura II-3. Esquema del equipo de tratamiento térmico-----	II-18
Figura II-4. Equipo usado en experiencias de reducción a temperatura programada-----	II-26
Figura II-5. Fundamento de la difracción de rayos X y fenómeno de interferencia-----	II-28
Figura II-6. Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción-----	II-31
Figura II-7. Esquema del equipo usado en experiencias de quimisorción estática de gases-----	II-38
Figura II-8. Esquema del equipo usado en experiencias de titulación mediante pulsos de N_2O --	II-43
Figura II-9. Esquema del equipo usado en experimentos de desorción a temperatura programada (DTP) de NH_3 -----	II-52
Figura II-10. Esquema del equipo usado en experiencias de desorción a temperatura programada (DTP) de solvente-----	II-56
Figura II-11. Esquema del reactor usado en experiencias de actividad catalítica-----	II-62
Figura II-12. Esquema del equipo de actividad catalítica-----	II-64
Figura II-13. Imagen del equipo instalado en el laboratorio-----	II-65
Figura II-14. Conexiones de gases del reactor-----	II-67

Tablas

Tabla II-1. Condiciones de preparación por coprecipitación-----	II-15
Tabla II-2. Tratamientos térmicos efectuados a los precursores hidratados-----	II-21
Tabla II-3. Condiciones de activación efectuada a los precursores óxidos-----	II-23
Tabla II-4. Factores de respuesta del FID relativos al n-dodecano-----	II-73



II.1. Reactivos y Drogas Utilizadas

II.1.1. Gases

- ✓ Hidrógeno (H₂), pureza 4.8, marca Indura;
- ✓ Nitrógeno (N₂), extra puro, marca Indura;
- ✓ Aire, calidad industrial, marca Indura;
- ✓ Mezcla H₂/Argón, concentración de H₂ (5% ± 0.1%), marca AGA;
- ✓ Óxido nitroso (N₂O);
- ✓ Argón, pureza 5.0, marca AGA.

II.1.2. Solventes

- ✓ Alcohol isopropílico, RA (ACS), marca Merck;
- ✓ Alcohol etílico absoluto, pro-análisis (ACS), marca Cicarelli;
- ✓ Alcohol n-propílico, RA (ACS), marca Anedra;
- ✓ Agua: desionizada producida en un equipo de Ósmosis Inversa Osmoion -Apema.

II.1.3. Reactivos

- ✓ Furfural, reactivo analítico (99%), marca Sigma-Aldrich;
- ✓ Alcohol furfurílico, reactivo analítico (98%), marca Sigma-Aldrich;
- ✓ Alcohol tetrahydrofurfurílico, reactivo analítico (99%), marca Sigma-Aldrich;
- ✓ 2-Metilfurano, reactivo analítico (99%), marca Sigma-Aldrich.

II.1.4. Reactivos para la preparación de catalizadores

- ✓ Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O), reactivo analítico (98%), marca Anedra;
- ✓ Nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O), reactivo analítico (99%), marca Anedra;



- ✓ Nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico (98%), marca Anedra;
- ✓ Nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico (98,5%), marca Anedra;
- ✓ Nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico (99,8%), marca Anedra;
- ✓ Nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), reactivo analítico (99,5%), marca Anedra;
- ✓ Carbonato de potasio (K_2CO_3), Pro-análisis (ACS), marca Cicarelli;
- ✓ Hidróxido de potasio (KOH), Pro-análisis (ACS), marca Cicarelli;
- ✓ Óxido de cobre (CuO), Pro-análisis (ACS), marca Cicarelli.

II.1.5. Soportes y catalizadores comerciales

- ✓ Sílice (SiO_2) Sigma-Aldrich grade 62 (99,7%).
- ✓ Cromita de cobre Engelhard Cu-1800P.

II.1.6. Estándares cromatográficos

- ✓ n-dodecano, pro-análisis (99%), marca Aldrich.
- ✓ Furfural (ver sección II.1.3).
- ✓ Alcohol furfurílico (ver sección II.1.3).
- ✓ Alcohol tetrahydrofurfurílico (ver sección II.1.3).
- ✓ 2-Metilfurano (ver sección II.1.3).

II.2. Obtención de los catalizadores

En general la obtención de los catalizadores que se emplearon en esta tesis estuvo dada por las siguientes etapas:

- 1) Preparación del precursor hidratado;
- 2) Tratamiento térmico para la obtención del precursor óxido;
- 3) Activación por reducción en flujo de H₂.

En la primera etapa se obtiene el precursor hidratado de la fase catalítica, el cual luego del tratamiento térmico da lugar al correspondiente precursor óxido. Finalmente, la fase metálica activa del catalizador es obtenida en la etapa de activación por reducción del precursor óxido. Las diferentes etapas previamente nombradas son explicadas en las siguientes secciones para cada caso en particular.

II.2.1 Métodos de preparación de los catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por los métodos de impregnación a humedad incipiente, precipitación-deposición y coprecipitación. A continuación se detallan los fundamentos y el procedimiento seguido para los diferentes métodos.

II.2.1.1. Impregnación a humedad incipiente

El método de impregnación a humedad incipiente (I) fue utilizado para preparar catalizadores metálicos de Cu, Ni y Co soportados sobre sílice (SiO₂). El mismo consiste en poner en contacto un cierto volumen de una solución acuosa, que contiene el precursor del metal activo del catalizador, con el soporte sólido. En este método se agrega la cantidad de solución necesaria para llenar los poros del soporte, la cual a su vez debe permitir obtener la carga metálica deseada. El volumen total de solución utilizado en la impregnación generalmente coincide con el volumen de mojado del sólido y se determina previamente para cada soporte. Durante el agregado, es necesario agitar el sólido húmedo



de manera de asegurar la homogeneidad del mismo, lo cual es clave para llevar a cabo esta preparación en forma repetitiva y reproducible.

II.2.1.1.1. Fundamentos del método de impregnación a humedad incipiente

Como se mencionó antes, en el método de impregnación a humedad incipiente el soporte seco se pone en contacto con un volumen de solución impregnante igual al volumen de mojado de dicho soporte. Por efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en el interior de éstos llenándolos en un breve lapso de tiempo. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa interacciona en forma débil con la superficie del soporte.

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

1. *Solubilidad de la sal precursora empleada*: la solubilidad de la sal puede llegar a limitar la cantidad de fase activa que puede ser depositada sobre el soporte. Si la solubilidad de la sal es baja, es posible que se requiera una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad de fase activa deseada sobre el soporte.
2. *Estabilidad de la solución*: es importante que la solución precursora sea estable durante el proceso de preparación, para evitar que la sal precipite ó sufra transformaciones indeseables durante la impregnación. Esto puede ocurrir en el caso de que la sal precursora sufra oxidaciones en presencia de aire o se descomponga por acción de la luz.
3. *Condiciones de impregnación*: las condiciones en que se desarrolla el proceso de impregnación son importantes, dado que las mismas pueden modificar el estado superficial del soporte. Por ejemplo los tipos de sitios donde se adsorbe la sal sobre el soporte depende de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).



4. *Presencia de especies que pueden ser venenos de la fase activa:* otro factor a tener en cuenta en la elección de la solución impregnante es evitar el empleo de aquellas sales que contengan venenos potenciales para el catalizador (por ejemplo aniones SO_4^{2-}) y que los iones ó constituyentes que no forman la fase activa del catalizador sean fácilmente eliminables por lavado ó calcinación (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , etc.).

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

Previamente al proceso de preparación del precursor hidratado, se debe determinar el volumen de mojado del soporte, es decir, el volumen de solución que permita mojar totalmente el soporte a impregnar de manera de asegurar que los poros del mismo se llenen completamente.

El método de impregnación a humedad consta de las siguientes etapas:

- *Determinación del volumen de mojado*

1. Se pesó una cierta masa de soporte previamente calcinado (W_0).
2. Se agregó gota a gota agua destilada sobre la masa W_0 de soporte hasta obtener una pasta. Se obtuvo así el volumen de solución (V_0) necesario para mojar completamente la cantidad W_0 del soporte. La relación V_0/W_0 , se denomina volumen de mojado del soporte (V_M):

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \quad (\text{Ec. II-1})$$

- Procedimiento de impregnación a humedad incipiente

1. Se pesó la masa de soporte a impregnar (W) y se determinó el volumen de solución impregnante necesario a emplear (V) mediante la siguiente ecuación:

$$V = W \cdot V_M = W \cdot \frac{V_0}{W_0} \quad (\text{Ec. II-2})$$

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

$$W_p = c_p \cdot W \quad (\text{Ec. II-3})$$

Donde:

c_p : g de precursor/g de soporte.

3. Se preparó la solución del precursor de concentración C , obtenida con la siguiente ecuación:

$$C = \frac{W_p}{V} \quad (\text{Ec. II-4})$$

Reemplazando las ecuaciones II-2 y II-3 en la ecuación II-4, se obtiene:

$$C = c_p \cdot \frac{W_0}{V_0} \quad (\text{Ec. II-5})$$

Es decir, la Ec. II-5 muestra que la concentración de la solución depende únicamente de la carga en el soporte y del volumen de mojado, pero no es función de la masa de catalizador a preparar.

4. Se agregó gota a gota el volumen correspondiente de solución impregnante sobre los W (g) del soporte, agitando el sólido húmedo de manera de lograr la homogeneización del mismo.

II.2.1.1.2. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente**-Pretratamiento del soporte**

Antes de ser utilizado el soporte fue calcinado en flujo de aire bajo las condiciones que se detallan en la Figura II-1.

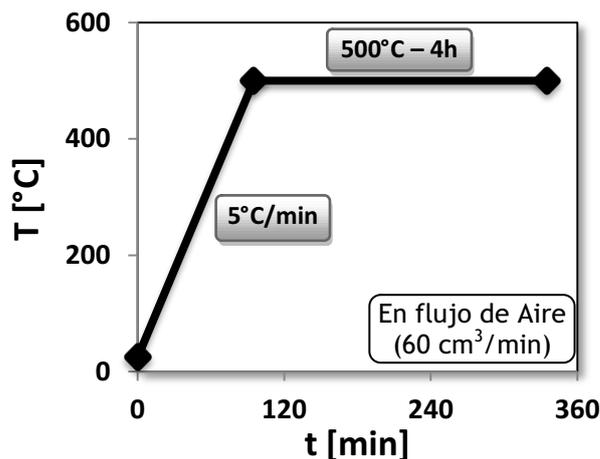


Figura II-1. Pretratamiento térmico del soporte.

-Determinación del volumen de mojado del soporte

El volumen húmedo de la sílice (SiO_2) fue determinado con agua destilada y soporte previamente calcinado. El agua se agregó gota a gota desde una bureta sobre el soporte dentro de un erlenmeyer o vaso de precipitado. El sólido húmedo se agitó constantemente, hasta que el soporte se humedeció completamente sin la presencia de líquido sobrenadante. Cuando los poros del sólido se llenan completamente con el solvente, el mismo adquiere una consistencia pastosa o gelatinosa. El volumen de mojado determinado para la SiO_2 fue de 2,1 ml/g SiO_2 .

-Impregnación del soporte

La descripción experimental del método de impregnación es la siguiente:

1. Se colocó la masa del soporte a impregnar exactamente pesada en un vaso de precipitado.
2. Se agregó desde una bureta gota a gota el volumen necesario de la solución impregnante, homogeneizando el sólido húmedo con una varilla de vidrio.
3. En el punto final de la preparación el sólido adquiere un aspecto pastoso, tornándose del color de la solución impregnante (celeste para el caso del Cu, verde para el Ni y rojo para el Co).



4. El soporte impregnado se secó en estufa a 100°C durante toda la noche.

Los cálculos realizados con Ec. II-5 indican que se deben emplear soluciones acuosas con concentraciones de 0,75 a 2,25 M en el catión para preparar muestras sólidas con cargas metálicas de 10 a 30 %p/p. El volumen total de la solución impregnante, a emplear en cada caso, depende de la masa de soporte a impregnar y se determinó aplicando la ecuación II-2.

Para la obtención del catalizador final, estos precursores hidratados fueron sometidos a las etapas posteriores que se explican en las secciones II.2.2 y II.2.3.

II.2.1.2. Precipitación-deposición

En este método el objetivo es la deposición del elemento activo (Cu, Ni o Co) sobre las partículas de un soporte (p.e. SiO₂) que se encuentra formando una suspensión mecánica en un medio líquido (p.e. H₂O). Una forma de lograr la precipitación y posterior deposición del elemento activo es por agregado simultáneo de las soluciones que contienen el precursor del elemento activo (solución ácida) y el agente precipitante (solución básica). La esencia de este método es que pequeños cristales, de una especie poco soluble del metal de interés, precipitan de la solución por nucleación heterogénea en la interface entre el líquido y el soporte. Si lo que se desea es una buena homogeneidad y distribución de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte, entonces es necesario mantener el pH en un rango lo más estrecho posible (p.e. $7,20 \pm 0,2$) por lo que se requiere de un sistema de control de pH y agitación adecuado [1]. Este método permite obtener precursores activos homogéneos y altamente dispersos, inclusive para altos contenidos metálicos. Los catalizadores preparados por este método presentan en general mayor interacción metal-soporte que los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente [2].



II.2.1.2.1. Fundamentos del método de precipitación-deposición

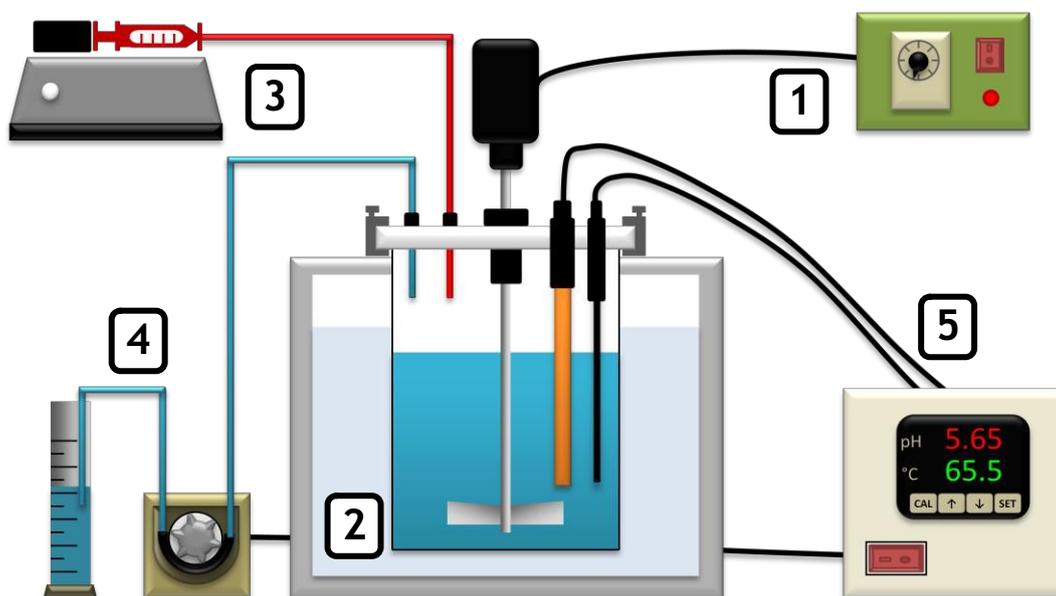
El proceso químico que ocurre durante la preparación por este método involucra el uso de un agente precipitante, el cual transforma el precursor activo en una forma insoluble que se genera lentamente, de manera que su concentración en solución se eleva homogéneamente. Cuando ocurre la nucleación, el precipitado se deposita exclusivamente sobre el soporte. Para que la preparación sea efectiva se requiere que la velocidad de nucleación sea mayor en la superficie del soporte que en la solución. Esto se consigue gracias a que la precipitación sobre el soporte necesita una menor supersaturación que la que se requiere para la formación de una nueva fase directamente del líquido. Es necesario por lo tanto que se conserve la homogeneidad de la solución, manteniendo la supersaturación en un nivel constante. Lo último se consigue con el agregado a velocidad constante del agente precipitante y con una agitación vigorosa, lo cual redistribuye rápidamente el agente precipitante favoreciendo una precipitación homogénea. Si el soporte es poroso, como la sílice, la precipitación se produce preferencialmente en la superficie externa del soporte [3].

Luego de la etapa de precipitación se realiza una digestión durante una hora, durante la cual se produce el crecimiento de los cristales del precursor hidratado. Para que el anterior sea un proceso homogéneo es necesario mantener el pH, la temperatura y la agitación aproximadamente constantes.

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

II.2.1.2.2. Equipo de precipitación

La Figura II-2 muestra un esquema del sistema de precipitación con pH y agitación controlados que se empleó en esta tesis.



1. Agitación mecánica con sistema regulador de velocidad;
2. Baño termostático;
3. Bomba jeringa: sistema de inyección de la solución básica;
4. Bomba peristáltica: sistema de inyección de la solución ácida;
5. Controlador de pH: acoplado a la bomba peristáltica.

Figura II-2. Esquema del equipo de precipitación a pH constante.

II.2.1.2.3. Descripción experimental del método de precipitación-deposición

Previamente a la preparación es necesario un pretratamiento del soporte, el cual se realiza bajo las condiciones presentadas en la Figura II-1.

Los pasos a seguir para la preparación de precursores hidratados por el método de precipitación-deposición son los siguientes:

1. Se pesó una cierta masa de soporte previamente calcinado (W_0).
2. Se cargó el reactor de precipitación con 400 ml de agua deionizada.
3. Se agregó la masa W_0 de soporte a los 400 ml de agua.
4. Se colocó la tapa del reactor de precipitación y el agitador de paletas y se instaló en el interior del baño termostático.



5. Se colocaron los electrodos del pH-metro.
6. Se conectó el agitador de paletas al motor y se encendió el sistema de agitación.
7. Se cargó la jeringa con 50 ml de la solución básica y se colocó la misma en la bomba jeringa.
8. Se cargó la línea de la bomba peristáltica con la solución ácida.
9. Se conectaron ambas líneas al reactor a través de los correspondientes orificios en la tapa del reactor de precipitación.
10. Se calibró el pH-metro y se ajustó el rango de pH de precipitación.
11. Se comenzó la preparación con ambas bombas prendidas.
12. Una vez que toda la solución ácida se consumió, finalizó la etapa de preparación y comenzó la etapa de digestión, la cual duró una hora.
13. Cuando terminó la digestión se detuvo la agitación en el reactor. La suspensión resultante se filtró bajo vacío con ayuda de un embudo Butchner y luego se lavó con 500 ml de agua deionizada a 60°C.
14. La torta resultante se secó en estufa durante toda la noche a una temperatura menor a 90°C para evitar la descomposición de los carbonatos básicos depositados sobre el soporte.

Se prepararon catalizadores Me/SiO₂-PD (Me: Cu, Ni y Co) con un contenido metálico del 10% en peso. La temperatura de trabajo se encontró en el rango 60-65°C y el pH fue 7,2 ± 0,2. Se utilizó una solución básica de K₂CO₃ de concentración 1 M y una solución ácida de los nitratos correspondientes a cada precursor metálico (Me(NO₃)₂) de concentración 0,3 M.

II.2.1.3. Coprecipitación

El método de coprecipitación consiste en la precipitación conjunta de dos o más elementos activos (p.e. Cu-Zn; Cu-Mg-Al; Ni-Co-Zn-Al) del licor madre como un carbonato básico correspondiente.



II.2.1.3.1. Fundamentos del método de coprecipitación

La precipitación de un sólido en fase líquida comprende dos fenómenos diferentes, la nucleación y el crecimiento. La nucleación requiere que el sistema se encuentre lejos del equilibrio, en otras palabras, se requiere de una fuerza impulsora que se obtiene cuando se alcanza una alta sobresaturación. La nucleación corresponde a la aparición de semillas o núcleos de cristales en el licor madre. La misma puede ser homogénea o heterogénea. En la nucleación homogénea los núcleos se forman en una solución pura por interacción de los iones o moléculas que comienzan a agruparse hasta alcanzar un tamaño crítico que da lugar a la cristalización irreversible, que es cuando se forman aglomerados de suficiente tamaño bajo condiciones de alta sobresaturación. Esto continúa hasta la saturación en solución. En la nucleación heterogénea la semilla o germen se forma por el simple contacto con cualquier sólido que disminuye la barrera de energía lo suficiente como para su formación. El sólido puede ser una impureza, las paredes del reactor o una semilla agregada para ese propósito.

El crecimiento de nuevas fases ocurre en condiciones que se aproximan al equilibrio. El crecimiento del núcleo es un proceso físico-químico heterogéneo que ocurre en la interface sólido-solución a una velocidad que es función de la sobresaturación. La dimensión de los cristales producidos depende de la relación velocidad de nucleación/velocidad de crecimiento. Cuanto mayor es dicha relación, menor es el tamaño de los cristales. Si los cristales son puestos en contacto con el licor madre, el sistema tiende a evolucionar hacia su estado termodinámico más estable, desapareciendo los cristales pequeños en detrimento de los grandes, formando redes regulares. En el caso de la coprecipitación, si lo que se desea obtener son óxidos mixtos, los cristales aparecen ni bien se pasa el límite de solubilidad, por lo que es necesario un control adecuado del pH para favorecer la precipitación simultánea de los cationes involucrados.

El tamaño de cristalito de los precipitados depende del grado de sobresaturación y su evolución durante la precipitación. Una alta sobresaturación da lugar a precipitados con

cristalitos pequeños y estructuras cristalinas pobremente ordenadas, ya que bajo estas condiciones la velocidad de nucleación es mayor que la de crecimiento. Este tipo de sólidos son termodinámicamente inestables y tienden a crecer de tamaño. Este proceso ocurre durante la precipitación misma. Si lo que se desea es tener un cristalito de tamaño relativamente grande con una estructura cristalina más ordenada y estable, entonces se lleva a cabo una etapa de maduración luego de la precipitación.

Existen varias formas de operación. En el método de operación a pH constante una solución básica y una solución de los cationes metálicos se agregan a un reactor termostatzado provisto de agitación mecánica, mientras se controla el pH de la solución resultante. En este método existen un número de factores importantes que deben considerarse, como:

1. *Elección de la sal*: los aniones presentes en la solución ácida pueden actuar como venenos en el catalizador final y por ello debe seleccionarse correctamente la sal precursora. En general, se utilizan nitratos ya que los mismos pueden ser descompuestos durante el tratamiento térmico sin dejar residuos.
2. *Elección del pH*: diferentes cationes precipitan a diferentes valores de pH, por lo que es importante seleccionar un rango de pH en el cual los cationes precipiten simultáneamente al agregar la base. Para los catalizadores Me-Zn-Al (Me: Cu, Ni, Co) el rango de pH seleccionado fue $7,2 \pm 0,2$ [4], mientras que para los que contienen Mg el pH de trabajo fue mayor. Para la muestras Cu-Mg-Al fue $10 \pm 0,2$ y para Ni-Mg-Al fue $11 \pm 0,2$ [5].
3. *Variación de la relación de cationes*: la misma puede ser controlada por la composición de la solución de partida.
4. *Etapa de maduración o digestión*: la disolución y re-precipitación de los cationes es una etapa importante, la cual ocurre cuando el precipitado se deja en contacto con la solución durante un periodo de tiempo. Durante esta etapa pueden ocurrir



además la aglomeración de las partículas de precipitado y cambios en la morfología y naturaleza del precipitado.

Es importante también mantener la homogeneidad de la solución para que los componentes puedan precipitar en forma simultánea, por lo que deben controlarse correctamente el pH, la temperatura y la velocidad de agitación [1].

II.2.1.3.2. Descripción experimental del método de coprecipitación

Los pasos a seguir para la preparación de precursores por coprecipitación son los mismos que los del método de precipitación-deposición, exceptuando el agregado del soporte previamente a la preparación (paso 1-Sección II.2.1.2.2.). Luego de secar la torta de precipitado en estufa, se muele con la ayuda de un mortero hasta obtener un polvo fino.

En la Tabla II-1 se muestran las condiciones de trabajo para los diferentes precursores preparados por coprecipitación.

Tabla II-1. Condiciones de preparación por coprecipitación.

Muestra	C _{metálica} [%]	T [°C]	pH	Solución ácida	Solución básica
Cu-Zn-Al	12	60-65	7,2 ±0,2	Cu(NO ₃) ₂ - 0,1 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Zn(NO ₃) ₂ - 0,4 M	
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Ni-Zn-Al	11	60-65	7,2 ±0,2	Ni(NO ₃) ₂ - 0,1 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Zn(NO ₃) ₂ - 0,4 M	
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Co-Zn-Al	11	60-65	7,2 ±0,2	Co(NO ₃) ₂ - 0,1 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Zn(NO ₃) ₂ - 0,4 M	
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Cu-Mg-Al Cu20-Mg-Al	16	60-65	10,0 ±0,2	Cu(NO ₃) ₂ - 0,1 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Mg(NO ₃) ₂ - 0,4 M	KOH - 1 M
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Cu30-Mg-Al	31	60-65	10,0 ±0,2	Cu(NO ₃) ₂ - 0,2 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Mg(NO ₃) ₂ - 0,3 M	KOH - 1 M
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Cu40-Mg-Al	40	60-65	10,0 ±0,2	Cu(NO ₃) ₂ - 0,3 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Mg(NO ₃) ₂ - 0,2 M	KOH - 1 M
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	
Ni-Mg-Al	15	60-65	11,0 ±0,2	Ni(NO ₃) ₂ - 0,1 M	K ₂ CO ₃ - 1 M
				Mg(NO ₃) ₂ - 0,4 M	KOH - 1 M
				Al(NO ₃) ₃ - 0,5 M	

II.2.2. Tratamiento térmico de los catalizadores

Luego de la impregnación o la precipitación se requiere una etapa de calcinación o tratamiento térmico de los precursores hidratados, para transformar el precursor hidratado en el óxido final o precursor óxido, según sea el caso. Esta descomposición térmica puede estar acompañada de la formación de enlaces químicos en la interfase óxido/soporte.

II.2.2.1. Conceptos e importancia

Durante la preparación de un catalizador, el tratamiento térmico tiene como principal objetivo descomponer el precursor hidratado, previamente secado, de manera que el óxido obtenido, simple o mixto, posea las características estructurales y texturales deseadas en el catalizador final. Podría decirse en líneas generales que, durante este proceso, el precursor hidratado sufre la transformación deseada en dos etapas:

1. *Descomposición térmica o calcinación de la sustancia precursora*: esta etapa, la cual se realiza en atmósfera y temperatura controlada es de suma importancia para la creación de las propiedades texturales, debido principalmente a la pérdida de H_2O , CO_2 , NO_x , u otras moléculas de sustancias volátiles. Este proceso debe llevarse a cabo a temperatura y velocidad de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales y texturales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados y que no se produzcan cambios estructurales y/o texturales indeseados como, por ejemplo, el colapso de la estructura porosa. En resumen, los principales objetivos de la calcinación son: a) obtener una estructura bien determinada para los agentes activos o el soporte, b) el ajuste de la textura del catalizador en lo que a superficie específica y volumen de poro se refiere, c) lograr una buena resistencia mecánica del catalizador.
2. *Estabilización*: la finalidad de esta etapa es estabilizar la estructura y textura del catalizador luego de la descomposición térmica o calcinación del precursor hidratado. Por lo general este proceso se realiza a temperatura constante, siendo

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

II.2.2.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los precursores catalíticos se muestra en la Figura II-3. El mismo consta de un tren de selección, purificación y control de caudal de gases, con dos líneas de suministro paralelas que permiten el tratamiento de dos muestras por vez. Estas muestras se colocan en el interior de dos reactores con sus correspondientes hornos y sistemas de programación de temperatura, lo que permite tratar térmicamente los precursores catalíticos en la atmósfera y las condiciones deseadas.

Este equipo dispone de un *manifold* o distribuidor, que conecta la batería con la línea de gases, con el que es posible seleccionar el gas a utilizar en el tratamiento térmico: aire, N_2 o H_2 . Los gases N_2 y aire se emplean para tratamientos de descomposición y calcinación de los precursores hidratados, mientras que el hidrógeno se usa para la activación de catalizadores metálicos mediante la reducción del precursor óxido presente en el catalizador.

Cada una de las tres líneas de gases cuenta con un cartucho de vidrio conteniendo zeolita 3A (4) que permite eliminar las posibles trazas de agua que pueda contener dichos gases. Las líneas de H_2 y N_2 también están provistas de cartuchos de vidrio con Mn (6) y con Pd/C (5), para eliminar trazas de oxígeno que pudiesen estar presentes en estos dos gases. Tanto la zeolita 3A como el Mn son regenerados en forma periódica, de manera de

asegurarse que los mismos no se agoten y cuenten con capacidad para eliminar H_2O u O_2 de los gases.

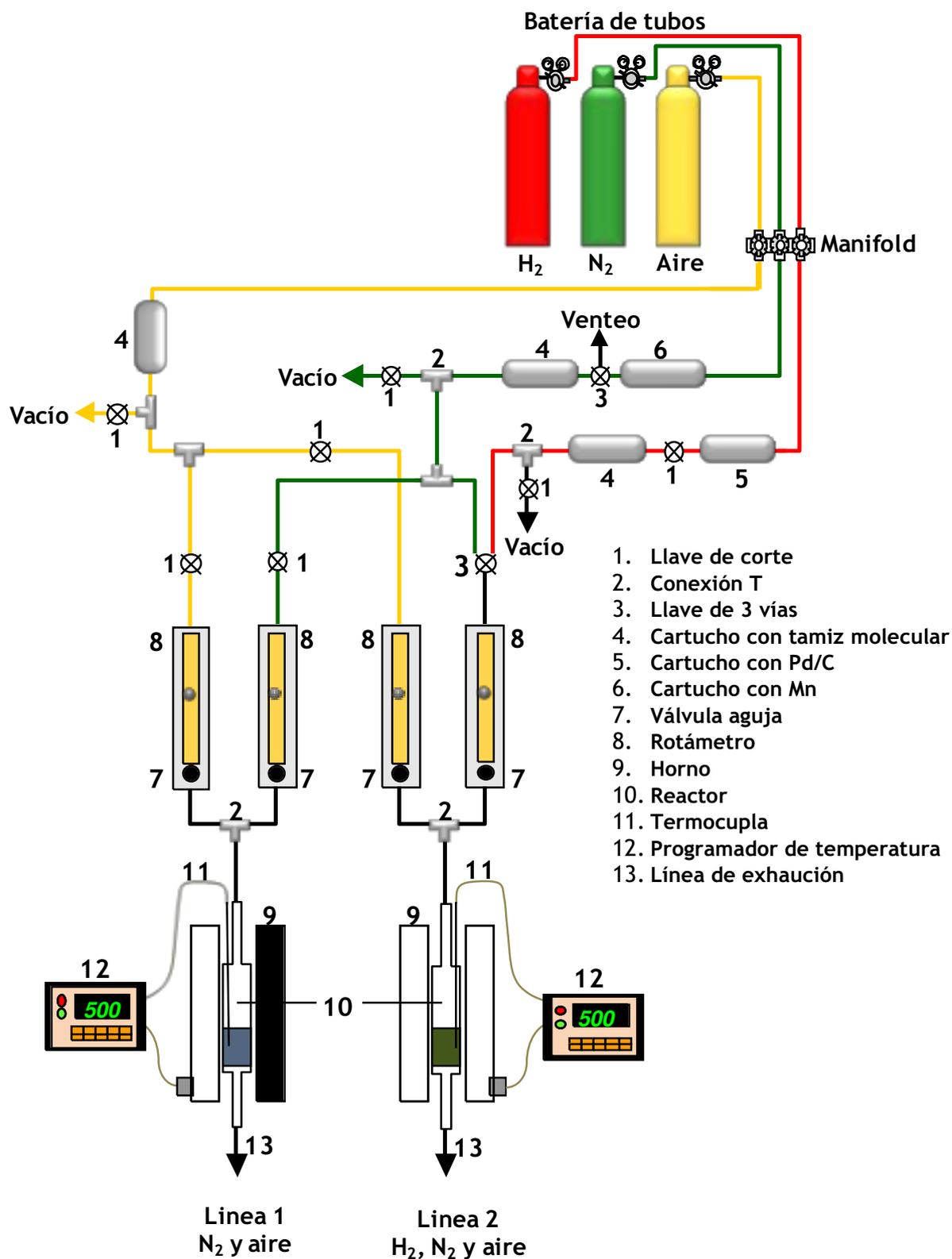


Figura II-3. Esquema del equipo de tratamiento térmico.



Las líneas 1 y 2 poseen conexiones independientes de aire por un lado y de N_2 o H_2 por otro lado. El pasaje o corte del flujo de nitrógeno ó hidrógeno hacia el reactor está regulado por llaves de tres vías (3) en cada línea. Las mismas están provistas de rotámetros y válvulas aguja (8), a través de los cuales es posible regular los caudales volumétricos de dichos gases. Tanto la línea 1 como la línea 2 de gases se pueden conectar con los reactores (10), a través de las salidas de los rotámetros, para poder llevar a cabo los respectivos tratamientos térmicos de los precursores.

Por otro lado, los reactores (10) donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos de los catalizadores son reactores de lecho fijo, contruidos en vidrio o cuarzo, que operan como reactores continuos con flujo pasante de gas, estando los mismos colocados en el interior de un horno (9). La temperatura de los reactores se mide por medio de termocuplas tipo K (12) que se colocan en el interior de las vainas que los reactores poseen. Estas termocuplas se encuentran conectadas a controladores-programadores de temperatura marca NOVUS (11) que operan con una tensión de 220 V, los cuales controlan y/o programan las temperaturas de ambos reactores.

II.2.2.3. Descripción experimental del tratamiento térmico de las muestras

Los precursores hidratados obtenidos, después de la etapa de secado, fueron tratados térmicamente en el equipo de la Figura II-3. En forma genérica, la secuencia operativa utilizada para llevar a cabo lo anterior consistió en los siguientes pasos:

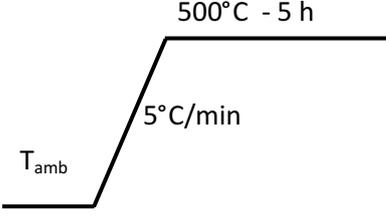
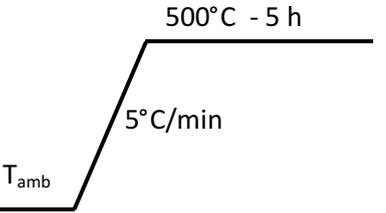
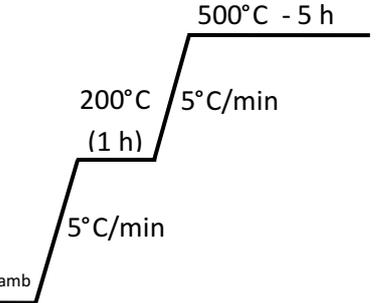
1. Se cargó en el reactor una masa determinada del precursor hidratado a tratar, se instaló el reactor en la línea de gas correspondiente y luego se colocó la termocupla en la vaina del reactor, cuidando que la termocupla quede ubicada aproximadamente a la mitad de la altura de lecho catalítico.
2. Se instaló cuidadosamente el reactor dentro del horno y se conectó la entrada del mismo a la línea de gases correspondiente.



3. Se conectó la salida del reactor al sistema de exhaustión de gases que se dispone en el laboratorio, de manera que los gases liberados durante el tratamiento térmico sean evacuados al exterior. Esto es importante ya que en ciertos casos los mismos pueden ser tóxicos o generar mezclas explosivas con el aire. Esta línea de exhaustión está provista de un cartucho de absorción y neutralización de los compuestos gaseosos que puedan liberarse durante el tratamiento térmico. El cartucho contiene una solución básica de KOH (5 M) con un indicador de pH (azul de bromotimol) que posee un viraje a un pH de 7,00 de color azul a color amarillo, pasando por verde.
4. Se procedió a abrir la válvula del *manifold* correspondiente al gas a utilizar y se verificó que el gas circule en forma continua por el reactor observando el burbujeo del mismo en el cartucho de neutralización. Luego de verificar el pasaje del gas se procedió a regular el caudal del mismo con ayuda de las válvulas de los rotámetros.
5. Se configuró el programa de temperatura a utilizar durante el tratamiento térmico en el programador de temperatura correspondiente, donde se especificaron las temperaturas a alcanzar en cada etapa del programa, las rampas de calentamiento entre dichos niveles térmicos y la duración de las etapas isotérmicas.
6. Una vez que se realizaron satisfactoriamente todas las etapas anteriores, se procedió a iniciar el programa de temperatura.
7. Una vez que finaliza el tratamiento térmico, se enfrió el reactor con pasaje de gas a través del catalizador, hasta alcanzar la temperatura ambiente.
8. Se descargó el catalizador del reactor a temperatura ambiente, tratando de evitar el contacto de éste con el medio ambiente.

A continuación, en Tabla II-2 se detallan las condiciones operativas (temperatura, tiempo del proceso, caudal volumétrico del gas y velocidad de calentamiento) empleadas en el tratamiento térmico de los precursores hidratados utilizados en esta tesis.

Tabla II-2. Tratamientos térmicos efectuados a los precursores hidratados.

Método de preparación	Muestra	Descomposición térmica y estabilización
Impregnación a humedad Incipiente (I)	Ni/SiO ₂ -I	Aire (60 cm ³ /min)
	Co/SiO ₂ -I	
	Cu/SiO ₂ -I	
Precipitación-deposición (PD)	Ni/SiO ₂ -PD	N ₂ (60 cm ³ /min)
	Co/SiO ₂ -PD	
	Cu/SiO ₂ -PD	
Coprecipitación	Cu-Zn-Al	N ₂ (60 cm ³ /min)
	Ni-Zn-Al	
	Co-Zn-Al	
	Cu ₂₀ -Mg-Al	
	Cu ₃₀ -Mg-Al	
	Cu ₄₀ -Mg-Al	
Ni-Mg-Al		

II.2.3. Activación de catalizadores

Luego del tratamiento térmico para convertir los precursores hidratados en óxidos mixtos, descrito anteriormente, se llevo a cabo la reducción o activación para reducir los óxidos metálicos (M_xO_y) al metal correspondiente (M^0). En esta etapa de activación, el sólido resultante es el catalizador final que contiene la fase activa en reacciones de hidrogenación.

II.2.3.1. Descripción experimental de la activación de muestras de óxidos metálicos

Los óxidos metálicos obtenidos en el tratamiento térmico, necesitan ser activados para ser utilizados en reacciones de hidrogenación. La etapa de activación se realizó en este trabajo a distintas temperaturas y en flujo de H₂(100%). Todos los catalizadores metálicos soportados utilizados en esta tesis fueron activados *ex situ*, es decir, previo a la reacción y fuera del equipo donde se realiza la misma. Específicamente la activación se realizó en el equipo de tratamiento térmico detallado anteriormente (Fig.II-3, pág. II-18), con el pasaje posterior del catalizador al medio de reacción en atmósfera inerte de manera de minimizar el riesgo de reoxidación, parcial o superficial, de la fase metálica obtenida durante el tratamiento. Esta consideración resulta ser muy importante en el caso de elementos pirofóricos como son los metales de transición Cu, Co o Ni, es decir se oxidan espontáneamente en contacto con el aire, especialmente cuando se encuentran en forma de pequeñas partículas, es decir altamente dispersas, sobre la superficie de un soporte óxido.

Los pasos seguidos para la activación de las muestras fueron los siguientes:

1. Se cargó el reactor de flujo (construido en vidrio Pirex o de cuarzo) con la masa de catalizador a ser utilizada en el ensayo catalítico y luego se conectó el mismo al sistema de suministro de gases
2. Se purgó la línea con pasaje de N₂ (60 cm³/min) durante 5-10 minutos.
3. Se configuró el controlador-programador de temperatura.
4. Se habilitó el pasaje de H₂ (60 cm³/min) a través de la muestra y se inició el programa de calentamiento.
5. Cuando finalizó la activación, se cortó el programa de calentamiento y se enfrió el catalizador en flujo de N₂.

En la Tabla II-3 se detallan los programas de temperatura empleados para cada muestra. La temperatura utilizada en cada caso fue seleccionada en función de los perfiles de los ensayos de Reducción a Temperatura Programada (Ver Capítulo III).

Tabla II-3. Condiciones de activación efectuada a los precursores óxidos.

Método de preparación	Muestra	T _{activación} [°C]	Condiciones de activación
Impregnación a Humedad Incipiente (I)	Cu/SiO ₂ -I	300	H ₂ (60 cm ³ /min)
	Cu30/SiO ₂ -I	300	
	Ni/SiO ₂ -I	400	
	Co/SiO ₂ -I	400	
Precipitación-deposición (PD)	Cu/SiO ₂ -PD	250	<p>T_{activación} - 2 h</p> <p>10°C/min</p> <p>T_{amb}</p>
	Ni/SiO ₂ -PD	550	
	Co/SiO ₂ -PD	650	
Coprecipitación	Cu-Zn-Al	250	
	Ni-Zn-Al	550	
	Co-Zn-Al	600	
	Cu20-Mg-Al	250	
	Cu30-Mg-Al	250	
Comercial	Cu40-Mg-Al	300	
	Ni-Mg-Al	600-650*	
	Cu-Cr	300	

*ver sección IV.2.1.

II.3. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los precursores hidratados, precursores óxidos y catalizadores o muestras activadas se llevó a cabo mediante el empleo de distintas técnicas, las cuales brindan información acerca de la composición, estructura y propiedades físico-químicas de los mismos. A continuación se describen las técnicas empleadas en el desarrollo de esta tesis.

II.3.1. Composición química

La composición química de las muestras se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 3110 y por Espectroscopía de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) usando un espectrómetro de emisión óptica Perkin-Elmer modelo Optima 2010 DV. Para poder realizar dicha determinación, el sólido a ser analizado debe encontrarse disuelto, por lo que las muestras fueron sometidas a un tratamiento de digestión por ebullición en solución de ácido clorhídrico 30% v/v hasta disolución total.

Las soluciones obtenidas por digestión de las muestras para determinación de carga metálica o contenido de magnesio, zinc o aluminio, previa dilución si fuera necesario, fueron analizadas directamente, utilizando para ello las lámparas correspondientes para Ni, Cu y/o Co en el caso de EAA. La cuantificación se efectuó por el método de curva de calibrado externa. El contenido de metal, para un enrase del digerido en 50 ml, se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{Me} [\%] = \frac{c \cdot PM \cdot 5 \cdot f}{W} \cdot 100 \quad (\text{Ec. II-6})$$

Siendo:

c: concentración determinada con el espectrómetro [mol/l].

PM: peso atómico del metal.

W: masa de muestra digerida.

f: factor de dilución del digerido (si lo hubiera).

II.3.2. Reducción a temperatura programada (RTP)

II.3.2.1. Fundamentos de la técnica

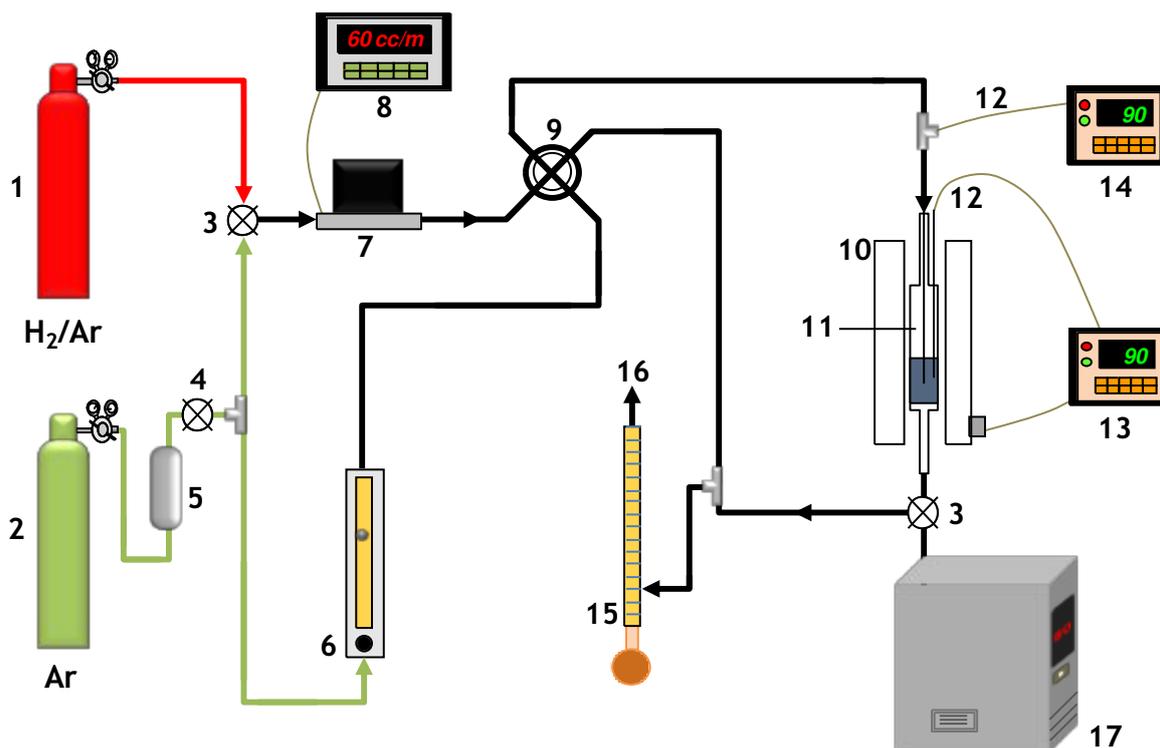
La técnica de reducción a temperatura programada es una potente herramienta para la caracterización de óxidos metálicos soportados y másicos, habiendo ganado gran importancia en el campo de la catálisis desde su primera aplicación por Robertson *et al.* [6]. Esta técnica permite estudiar la reducibilidad de los óxidos, es decir nos da una medida del grado de dificultad para reducir un óxido en determinadas condiciones experimentales, el cual se puede expresar mediante un valor o rango de temperatura representativo de la señal obtenida. Los resultados se presentan generalmente como perfiles de la señal del detector en función de la temperatura de calentamiento. Cuando el óxido (M_xO_y) se reduce, ocurre la siguiente reacción:



Con esta técnica, a partir de los perfiles obtenidos, es posible identificar las especies oxidadas presentes en un dado sólido. Además, se puede estudiar el efecto de distintos parámetros o variables sobre la reducibilidad de los óxidos, como son el método de preparación, la composición química, los pretratamientos efectuados, soportes, etc. [7]. En el trabajo de Hurst *et al.* [8] se hace una extensa revisión de los conceptos y fundamentos en los que se basa la técnica de RTP, incluyendo una gran cantidad de resultados experimentales.

II.3.2.2. Descripción experimental del método

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en el equipo de flujo acoplado a un Espectrómetro de Masas cuyo esquema se muestra en la Figura II-4.



- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. Tubo de H ₂ (5%)/Ar | 10. Horno calefactor |
| 2. Tubo de Ar | 11. Reactor de lecho fijo |
| 3. Llave de tres vías | 12. Termocupla |
| 4. Llave de corte | 13. Controlador de temperatura |
| 5. Cartucho de zeolita | 14. Lector de temperatura |
| 6. Rotámetro | 15. Caudalímetro de burbuja |
| 7. Controlador de flujo másico | 16. Exhaución |
| 8. Lector de flujo | 17. Espectrómetro de Masas |
| 9. Válvula de cuatro vías | |

Figura II-4. Equipo usado en experiencias de reducción a temperatura programada.

Los pasos que se siguieron fueron los siguientes:

1. Se cargó aproximadamente unos 100 mg de muestra en el reactor tubular de cuarzo (11). La cantidad exacta de muestra cargada se determinó por pesada en balanza analítica en todos los casos.
2. Se instaló el reactor tubular con la muestra en el horno (10), se colocaron las termocuplas y se configuró el controlador-programador de temperatura (13).
3. Se realizó un pretratamiento de las muestras mediante un calentamiento en flujo de Ar (25 cm³/min) hasta 200°C durante 1 hora, de manera de eliminar las impurezas de la superficie del sólido. Luego se enfrió hasta temperatura ambiente.



4. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se hizo pasar una corriente de $H_2(5\%)/Ar$ de $50\text{ cm}^3/\text{min}$.
5. Luego de dejar estabilizar la señal durante unos minutos, se inició la adquisición de datos y el programa de temperatura. El calentamiento se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 800°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta muy potente para la determinación de la estructura cristalina de materiales y precursores catalíticos. También es ampliamente utilizada en la caracterización de metales y aleaciones [9]. Con esta técnica es posible determinar con gran exactitud el espaciado entre planos cristalográficos en un metal o aleación a partir del difractograma de rayos X obtenido. Por otra parte, es posible identificar todas las fases cristalinas presentes en una muestra de una manera directa, comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de DRX pertenecientes a muestras bien conocidas.

Las líneas de difracción de rayos X son angostas para muestras en la forma de cristales bien formados (monocristales), películas delgadas o polvos con tamaño de cristal relativamente grande. En materiales policristalinos cuyo tamaño de cristalitas es menor a 100 nm se produce un ensanchamiento de las líneas de difracción debido a la incompleta interferencia destructiva de los rayos X y a partir del ancho de la señal, uno puede estimar un tamaño promedio del cristal en dirección perpendicular al apilamiento de los planos cristalinos correspondientes. La limitación que posee esta técnica es la imposibilidad de detectar cristales muy pequeños ($< 4\text{ nm}$) o especies amorfas.

II.3.3.1. Fundamentos de la técnica de difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se basa en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una superficie plana de la muestra analizada. La

intensidad de la radiación difractada, resultante de la interacción del haz con los planos cristalográficos del sólido, es función de la distancia entre estos planos cristalinos que configuran la estructura y también del ángulo de difracción θ . Los rayos dispersados (o reflejados) que no están en fase dan lugar a una interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a una interferencia constructiva, cumpliéndose la Ley de Bragg dada por la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (\text{Ec. II-8})$$

Donde:

θ : ángulo de difracción [grados].

d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos [Å].

λ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada [Å].

n : orden de reflexión (número entero).

En la Figura II-5 se muestra un esquema donde se esquematiza el fenómeno de difracción y se puede comprender la existencia de las interferencias anteriormente mencionadas.

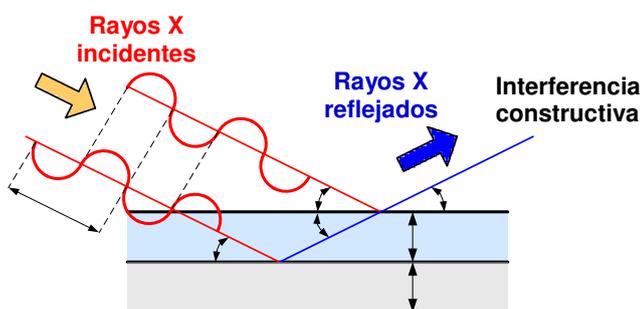


Figura II-5. Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia.

II.3.3.2. Condiciones experimentales del método

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1, donde la muestra a analizar se colocó en polvo en un portamuestra sobre la cual se hizo incidir la radiación. La radiación monocromática



empleada en el difractómetro fue Cu K_α con una longitud de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ filtrada con Ni.

La forma de proceder para obtener los difractogramas de rayos X consistió en realizar un barrido partiendo de ángulos $2\theta = 8^\circ$ hasta $2\theta = 80^\circ$, con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ para todas las muestras. La radiación difractada fue recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas de rayos X obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X a partir de las cuales se pueden identificar las especies cristalinas presentes en las muestras analizadas. Esta identificación se puede llevar a cabo empleando el método de Fink [10].

Para la identificación de las fases de óxidos metálicos de cobre, cobalto, níquel, zinc y magnesio, así como las fases metálicas relacionadas, se compararon las distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción observados con las muestras (considerando orden de difracción igual a 1) con la de patrones existentes en la biblioteca del software disponible en el equipo utilizado o los archivos PDF (PDF: Powder Diffraction File) y aplicando el método de Fink.

El cálculo del tamaño aparente de cristal se calculó haciendo uso de la ecuación de Scherrer corregida.

II.3.3.3. Identificación de especies cristalinas - Método de Fink

Para la identificación de las especies cristalinas presentes en las diferentes muestras se empleó el método de Fink, el cual consta de las siguientes etapas:

1. Determinar los valores de los ángulos de reflexión (2θ) a partir del difractograma de rayos X obtenido para la muestra analizada.
2. Calcular los valores de (d/n) aplicando la Ley de Bragg, donde (d/n) es el espaciamiento de un plano ficticio de índices de Miller (nh, nk, nl) en lugar de (h, k, l) , es decir un plano que no tiene existencia real pero que permite omitir el



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

3. Ordenar, en sentido decreciente de los valores de (I/I_0) , los valores de (d/n) correspondientes.
4. Elegir los valores (d/n) que correspondan al mayor valor de (I/I_0) y el que le sigue, asignando como d_s al (d/n) del mayor I/I_0 .
5. Buscar el grupo de patrones de DRX cuyo intervalo incluya a d_s .
6. Buscar entre los patrones los que tienen al (d/n) que le sigue a d_s .
7. Comparar el resto de los valores de (d/n) de la muestra analizada con los de los patrones seleccionados del manual para verificar coincidencia.
8. Buscar los archivos PDF correspondientes para comparar los datos con los observados experimentalmente y además poder hallar otro tipo de información como ser los índices de Miller, estructura cristalina, parámetros cristalográficos, etc.

Cabe aclarar que cuando se tiene más de una especie cristalina, el procedimiento a seguir es similar al descrito, pero ahora se deben repetir algunos de los pasos anteriores ya que cuando se tiene más de una fase cristalina, algunos picos del difractograma no coincidirán con los del patrón de difracción identificado. En este caso, una vez que se cumplió el primer ciclo (pasos 1 a 9), repetir los pasos 4 a 9 del procedimiento anterior, pero empleando los valores de (d/n) remanentes, es decir los que no se pudieron asignar a una fase cristalina en el primer ciclo.

II.3.3.4. Cálculo del tamaño aparente promedio de los cristalitos

El cálculo del tamaño aparente o promedio de los cristalitos se realizó mediante el empleo de la fórmula de Scherrer [11], la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la siguiente ecuación:

$$L_c = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. II-9})$$

Donde:

L_c : tamaño aparente del cristal [nm].

λ : longitud de onda de la radiación utilizada [nm].

θ : ángulo de difracción [grados].

$\Delta(2\theta)$: ancho medio integrado de la línea de Scherrer (radianes).

B : constante de Scherrer, aproximadamente un valor de 0,9.

Se debe tener en cuenta que el valor de L_c es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos cuyo ángulo de reflexión es θ . La existencia de un dominio de difusión extendido alrededor de cada nodo de la red cristalina, lo cual ocurre cuando existen aglomerados de cristalitas con diferentes orientaciones espaciales, se traduce en un ensanchamiento de las líneas de difracción.

Una forma de estimar el ancho medio de un pico de difracción es midiendo el ancho del mismo a la altura media ($I_{MAX}/2$), tal como se muestra en la Figura II-6. Otra forma es a partir del cálculo del ancho medio integral (Ec. II-9).

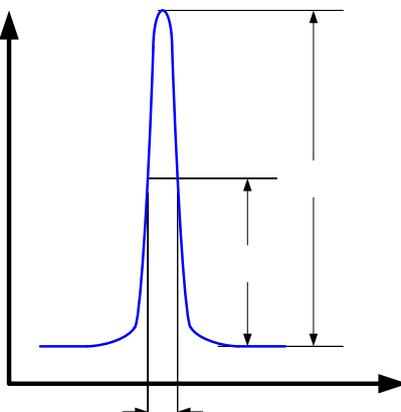


Figura II-6. Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción.

El ancho medio integral $\Delta(2\theta)$ de la línea se puede definir como:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta) \cdot d\theta}{I_{MAX}} \quad (\text{Ec. II-10})$$

siendo $I(2\theta)$ la función que define el perfil de una línea (Fig.II-6).



Al ancho medio estimado por alguno de los dos métodos debe ser corregido por un factor que tiene en cuenta el ancho medio instrumental y que se determina experimentalmente con un monocristal patrón. En esta tesis, fue determinado con un patrón de silicio, siguiendo el procedimiento descrito en los manuales del equipo empleado.

II.3.4. Determinación de propiedades texturales: superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N₂

Los métodos de adsorción son usados para obtener información acerca de la superficie total del catalizador, del área superficial de la fase activa o, cuando es posible, del tipo y número de sitios activos. La interacción entre el adsorbato y el adsorbente puede ser de naturaleza química (quimisorción) o física (fisisorción) y es idealmente una interacción específica de la superficie. En algunos casos puede producirse una interacción sub-superficial, por lo que debe prestarse especial atención. La fisisorción de N₂ es utilizada para determinar propiedades texturales de los sólidos porosos: superficie específica, distribución de poros, volumen de poros y diámetro medio de poros. El método BET permite determinar el área superficial específica de los sólidos a partir de datos obtenidos por fisisorción de N₂.

II.3.4.1. Fundamentos del método BET

Para la determinación del área específica a partir de los datos de la isoterma de adsorción obtenida, se empleó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) [12], tomando un área molecular transversal para el N₂ de 1620 nm². La obtención del volumen de monocapa (V_M) y el cálculo a partir de éste último del área específica de la muestra fue efectuado automáticamente por el programa del equipo, aplicando la ecuación de BET.

Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace

uso de la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, dada en la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. II-11})$$

donde:

V_M : volumen de monocapa.

P : presión de equilibrio.

P_0 : presión de saturación del nitrógeno.

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

C : constante relacionada con la energía de adsorción neta según la ecuación:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Ec. II-12})$$

Siendo:

E_1 : calor de adsorción.

E_2 : calor de condensación.

R : constante de los gases.

T : temperatura absoluta.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_M) se utilizan los datos de los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas (P/P_0) de adsorbato (N_2) comprendido entre 0,05 y 0,3. Con estos datos, reemplazando en $P/[V \cdot (P_0 - P)]$ y en P/P_0 , por regresión lineal con la ecuación II-11 se obtiene una recta cuya pendiente es $(C-1)/(V_M \cdot C)$ y la ordenada al origen es $1/(V_M \cdot C)$. Si a la pendiente se la llama A y a la ordenada al origen B , se tiene:

$$A = \left(\frac{C - 1}{V_M \cdot C} \right) \quad (\text{Ec. II-13})$$

$$B = \frac{1}{V_M \cdot C} \quad (\text{Ec. II-14})$$

Es posible a partir del valor de estas dos constantes obtenidas experimentalmente determinar el valor del volumen de la monocapa con ecuación II-15:

$$V_M = \frac{1}{A + B} \quad (\text{Ec. II-15})$$

Una vez obtenido el valor del volumen de la monocapa, es posible finalmente calcular el valor de la superficie específica S_g mediante la siguiente expresión:

$$S_g = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_0 \cdot \sigma}{v \cdot W} \quad (\text{Ec. II-16})$$

Siendo:

S_g : superficie específica [m^2/g].

V_M : volumen de gas requerido para formar una monocapa [ml].

v : volumen molar, 22400 ml/gmol.

N_0 : número de Avogadro, $6,03 \times 10^{23}$ moléculas/gmol.

W : masa de muestra [g].

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

II.3.4.2. Detalles experimentales del método

Las mediciones de superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física (fisorción) de nitrógeno a -196°C (temperatura de ebullición normal del N_2) se realizaron en un sortómetro Quantochrome Autosorb-1-MP. Previamente a la determinación se efectuó el desgasado de las muestras a 300°C en vacío.

Durante la determinación de la isoterma de adsorción se introdujeron sucesivas cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejándose un tiempo suficiente (30 segundos) para lograr el equilibrio en cada punto, a los fines de poder medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas con una tolerancia del 5% (ó 5 mmHg), obteniéndose de esta manera una isoterma de adsorción que es característica de cada sólido.

Durante las mediciones no se utilizó corrección automática por temperatura y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 minutos.

Las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C (77 K), para aquellas muestras donde se determinó distribución de tamaño de poros, se obtuvieron en forma completa, es decir con su rama de adsorción y de desorción.



Finalmente, con los resultados obtenidos por regresión lineal de la ecuación de BET y aplicando las ecuaciones antes presentadas en este apartado (ecuaciones II-15 y II-16) se determina la superficie específica.

Por otro lado, en los casos en los que resultó posible, para la determinación de la distribución de tamaño de poros se utilizó el método BJH [13], basado en un modelo de poro cilíndrico, usando los datos obtenidos de la isoterma de adsorción y desorción.

II.3.5. Quimisorción de hidrógeno

II.3.5.1. Generalidades del método

La quimisorción de gases es un método simple y extremadamente informativo en la caracterización de catalizadores metálicos el cual involucra la medición de la cantidad de gas requerida para formar una monocapa sobre la superficie de un metal. El gas adsorbido se encuentra químicamente adsorbido a la superficie metálica, a diferencia del método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), en el que el gas está adsorbido físicamente y no selectivamente sobre toda la superficie. La quimisorción puede utilizarse para medir la dispersión metálica que es la relación entre el número de átomos metálicos superficiales y los totales en una muestra. Los átomos superficiales son precisamente los que se pueden cuantificar a partir de los datos experimentales obtenidos en la quimisorción de un gas seleccionado.

Esta técnica puede ser utilizada para determinar la dispersión metálica si se conoce la estequiometría de quimisorción de los gases sobre los metales. Se observa comúnmente que la relación adsorbato/metal es cercana a la unidad para catalizadores en los que el tamaño promedio de las partículas es cercano a 10 Å o menor, en cuyo caso, la gran mayoría de los átomos metálicos se encuentran en la superficie.

Los gases más comunes utilizados en experimentos de quimisorción son H₂, O₂ y CO. En esta tesis, teniendo en cuenta que se estudia una reacción de hidrogenación, resulta altamente útil conocer el volumen de H₂ quimisorbido por las muestras metálicas



empleadas como catalizadores para tener una idea de su capacidad para quimisorber H_2 y así determinar si se puede relacionar dicho valor con la actividad catalítica obtenida en la reacción.

Existen al menos dos métodos comúnmente empleados para llevar a cabo la quimisorción del H_2 sobre la superficie metálica:

1. *Método de quimisorción estático*: en este método se mide la presión de un volumen de gas conocido; luego el gas es expandido en el interior de un tubo cilíndrico de volumen también conocido y previamente evacuado, el cual contiene al catalizador, donde la presión es medida nuevamente. Generalmente se hacen diversas medidas con un aumento progresivo de la presión hasta aproximadamente 0,3 bar; las cantidades adsorbidas describen una curva llamada isoterma. Debido a que parte del gas se adsorbe débilmente sobre el metal y el soporte, el catalizador generalmente se evacúa al final de la primera serie de mediciones, y las mismas se vuelven a repetir. De esta forma se obtienen dos isotermas, cuyos valores de cantidad adsorbida se extrapolan a presión cero y se restan. Esta diferencia es la cantidad de gas que está fuertemente adsorbido en la superficie, a partir de la cual se calcula la cantidad de átomos de metal expuestos si la estequiometría de quimisorción es conocida. El método volumétrico estático tiene la ventaja de contar con una elevada precisión y flexibilidad. Su principal desventaja es la lentitud de la medición, debido a que la fase gas y el catalizador deben alcanzar el equilibrio en cada punto de medida para obtener resultados representativos y confiables.
2. *Quimisorción por pulsos*: en este método, sobre una muestra previamente reducida y superficialmente limpia se hace pasar una corriente de gas inerte, en la cual se inyectan pulsos de una cantidad conocida del gas a adsorber. La cantidad del gas que emerge del reactor es cuantificada por un detector de conductividad térmica o un espectrómetro de masas. Si existe una adsorción total del gas sobre la

superficie, se observará que los primeros pulsos no emergen del reactor. A medida que la superficie catalítica se va saturando, se observan cantidades crecientes de estos pulsos que pasan a través del reactor sin quedar retenidos en el sólido. El procedimiento se continúa hasta que la cantidad de gas emergente se mantiene en un valor constante, es decir, el área de los picos obtenidos en cada pulso se mantiene constante. Este método tiene la ventaja de ser rápido y de fácil automatización.

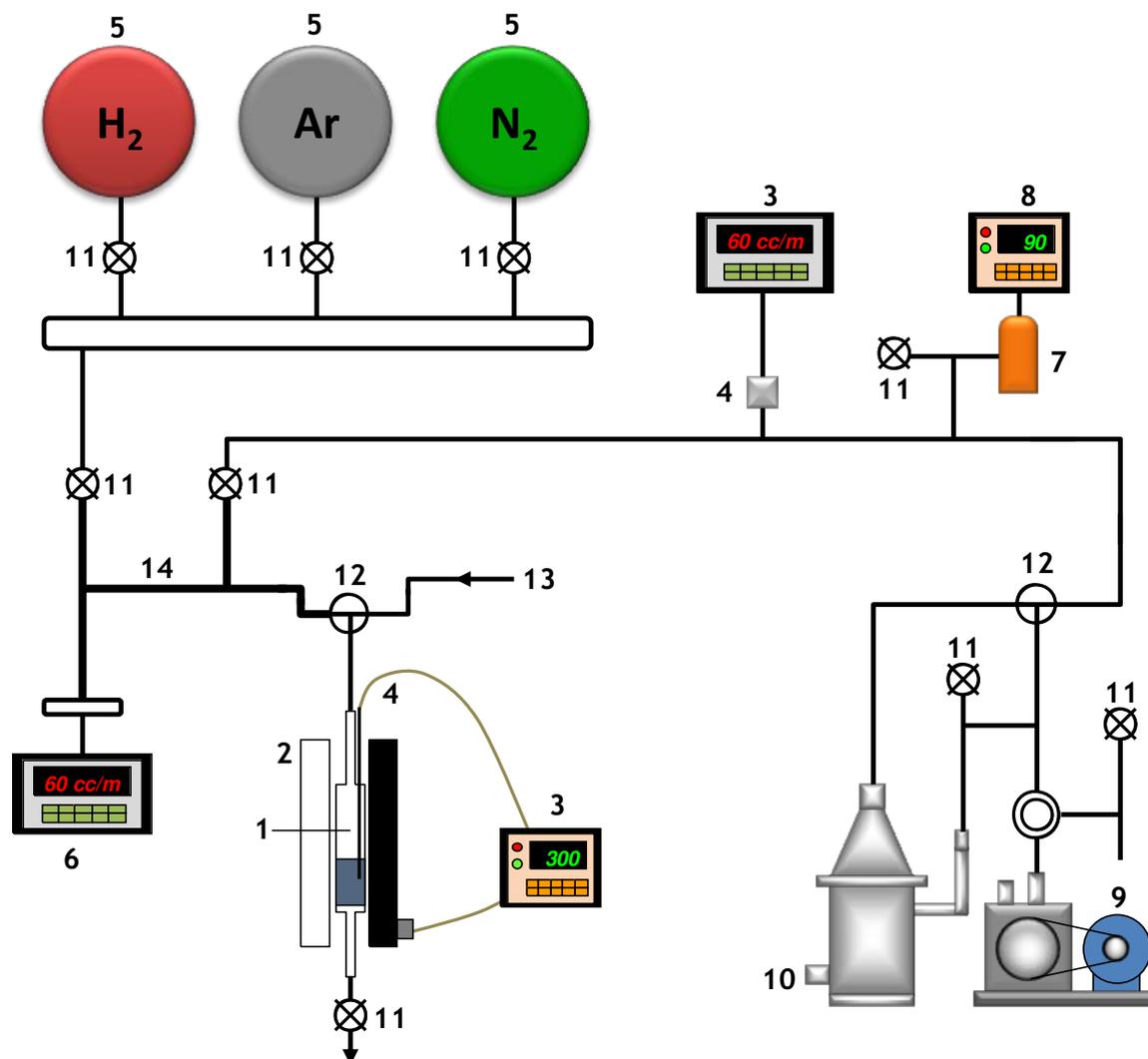
II.3.5.2. Descripción experimental de la quimisorción de H₂ estática

Las determinaciones de los volúmenes de hidrógeno quimisorbido sobre las muestras por mol de metal utilizando el método estático se llevó a cabo en el equipo esquematizado en la Figura II-7. El valor del volumen de hidrógeno quimisorbido se determinó por el método de la doble isoterma, utilizando el modelo de adsorción de Langmuir. La sección de volumen muerto (14) del equipo y el tubo cilíndrico (1) que contiene la muestra tienen un volumen bien conocido, calibrados con He.

El volumen muerto (14) del equipo es medido en cada experimento una vez cargada la muestra a analizar. Las muestras fueron tratadas en el interior del tubo cilíndrico (1), reduciéndolas en una corriente de H₂ de 60 cm³/min. La temperatura de este tratamiento coincidió con la temperatura empleada en la activación de las muestras previo a su utilización en los ensayos de actividad catalítica (Tabla II-3, pág.II-23).

Una vez finalizado el pretratamiento de activación, se procedió a cerrar la válvula ubicada en la salida del reactor (11) y girar la llave de 3 vías (12) para conectar de esta forma el tubo cilíndrico con el equipo volumétrico. Luego se evacuó el sistema utilizando una bomba mecánica (9) combinada con una bomba difusora de aceite (10). El vacío alcanzado en todos los casos fue de alrededor de 5×10^{-5} mmHg medido con un sistema dual de sensores Pirani de termocupla (vacío primario) y lámpara de ionización (alto vacío, de marca MKS). Las mediciones del volumen de gas quimisorbido en función de la presión

fueron realizadas a temperatura ambiente. Se registraron 6 valores en cada isoterma, a presiones entre 5 y 100 mmHg. La primera isoterma, que proporciona el valor correspondiente al hidrógeno total adsorbido, se determinó admitiendo en la sección de volumen muerto conocido (14) una presión de H₂ bien conocida (con la llave 12 cerrada).



- | | |
|-------------------------------|--|
| 1. Tubo cilíndrico | 8. Lector UHV |
| 2. Horno calefactor | 9. Bomba mecánica |
| 3. Controlador de temperatura | 10. Bomba difusora |
| 4. Termocupla | 11. Llave de corte |
| 5. Depósito de gases | 12. Válvula de tres vías |
| 6. Medidor de presión | 13. Entrada de gases (pretratamiento) |
| 7. Lámpara de ionización | 14. Sección de volumen muerto conocido |

Figura II-7. Esquema del equipo usado en experiencias de quimisorción estática de gases.

Posteriormente se conectó dicha sección (abriendo la llave 12) con el tubo cilíndrico conteniendo la muestra pretratada, y se midió la presión alcanzada (utilizando

sensores de marca Baratron). Una vez estabilizada la lectura (después de aproximadamente 15 minutos), se registró la presión de equilibrio. El volumen total de hidrógeno quimisorbido en esta etapa, se calculó mediante:

$$V_1^T = [P_1 \cdot V_S - P_2 \cdot (V_S + V_R)] \frac{298}{T \cdot 1 \text{ atm}} \quad (\text{Ec. II-17})$$

donde:

V_1^T : volumen total de hidrógeno quimisorbido en el punto 1 de la isoterma [cm^3].

P_1 : presión de hidrógeno admitida en la sección (14) [atm].

P_2 : presión alcanzada por el sistema luego de conectar la sección (14) con el tubo cilíndrico [atm].

V_S : volumen de la sección (14) [cm^3].

V_R : volumen muerto del reactor [cm^3].

T : temperatura ambiente [K].

Luego de medida la presión final (P_2), se cerró la válvula 12, aumentando luego la presión en la sección (14). La nueva cantidad de hidrógeno incorporada al sistema fue calculada considerando la cantidad de hidrógeno remanente del punto anterior. Los siguientes puntos de la isoterma se midieron de la misma manera, considerando siempre el hidrógeno presente en la medición anterior. Así, la ecuación para la medición de los restantes puntos de la isoterma queda:

$$V_i^T = [(P_i - P_{i-1}) \cdot V_S - P_i^* \cdot (V_S + V_R) + P_{i-1}^* \cdot V_R] \frac{298}{T \cdot 1 \text{ atm}} \quad (\text{Ec. II-18})$$

Donde ahora:

V_i^T : volumen total de hidrógeno adsorbido en el punto i [cm^3].

P_i : presión de hidrógeno admitida en la sección (14) para el punto i [atm].

P_{i-1}^* : presión final del punto $i-1$ [atm].

P_i^* : presión alcanzada en el punto i luego de la expansión del H_2 al reactor [atm].

Luego de completar la lectura de todos los puntos de la isoterma, se evacuó nuevamente el sistema hasta 5×10^{-5} mmHg a temperatura ambiente, para eliminar el hidrógeno quimisorbido reversiblemente. A continuación se determinó una nueva isoterma de adsorción, donde el volumen adsorbido corresponde al hidrógeno adsorbido reversiblemente. Los volúmenes total y reversible de hidrógeno adsorbido se obtuvieron

linealizando la isoterma de Langmuir, utilizando los últimos cuatro puntos a mayor presión. De la diferencia entre el volumen total y el reversible se obtuvo el volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente (V_{H_2}). Con este dato, el volumen quimisorbido por mol de metal v_{H_2} se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$V_{H_2} = \frac{V_{H_2} \cdot PM}{m_c \cdot w} \quad (\text{Ec. II-19})$$

donde:

V_{H_2} : volumen de hidrógeno quimisorbido [l].

PM : peso atómico del metal [g/mol].

m_c : masa de catalizador [g].

w : carga metálica del catalizador [$\text{g}_{\text{metal}}/\text{g}_{\text{catalizador}}$].

Para las muestras de Ni se determinó la dispersión metálica a partir del valor de v_{H_2} con la siguiente ecuación:

$$D [\%] = \frac{V_{H_2} \cdot v}{R \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 1 \text{ atm}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. II-20})$$

donde:

v : estequiometría de la quimisorción del hidrógeno sobre el metal [$\text{mol}_{\text{metal}}/\text{mol}_{H_2}$].

R : constante universal de los gases [l.atm/mol.K].

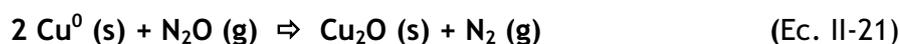
Basándose en la bibliografía [14-16], se adoptó valor unitario para v para calcular la dispersión metálicas de las muestras de Ni.

II.3.6. Titulación con N_2O

En el caso particular de las muestras conteniendo cobre, el valor de la dispersión metálica se determinó por titulación con N_2O a 90°C utilizando la técnica de pulsos. A continuación se explicará brevemente en qué consiste la misma.

II.3.6.1. Generalidades de la técnica

Durante varias décadas, ha existido un debate acerca del adsorbato que resulta más adecuado para la determinación de la dispersión de catalizadores de Cu soportados usando técnicas de quimisorción [17-18]. El método que ha sido utilizado más frecuentemente para determinar la dispersión y el área superficial de cobre metálico en catalizadores soportados es el que involucra la adsorción de N_2O , debido a que este compuesto, en el rango térmico de 20-120 °C, oxida los átomos de Cu^0 expuestos en la superficie a iones Cu^+ mediante la siguiente reacción [18]:



De esta forma, si se conoce el consumo de N_2O o la cantidad de N_2 producido, es posible calcular la cantidad de átomos de Cu expuestos superficialmente y luego con el valor de la carga metálica se puede calcular la dispersión metálica. De la misma manera que en el método de quimisorción de H_2 , se pueden aplicar diferentes técnicas para determinar la cantidad de N_2O que reacciona con el Cu:

1. *Método volumétrico o estático*: el método volumétrico clásico consiste en suministrar N_2O a una determinada presión a una muestra previamente desgasada y reducida, estimándose luego la cantidad de N_2 producida por la reacción con el Cu superficial [19-20].
2. *Técnica mediante pulsos de N_2O* : en contraste con el método volumétrico el método de titulación de pulsos de N_2O es conveniente para realizar mediciones rápidas en condiciones de flujo a presión total constante [18-22]. En este método se introducen pulsos de N_2O en una corriente de inerte que fluye en forma continua a través del lecho catalítico. Después de cada pulso, se analiza el gas efluente del reactor, por ejemplo con un espectrómetro de masas, determinando así las cantidades de N_2O y N_2 . El proceso de titulación se continúa de esta manera hasta no detectar conversión de N_2O ni generación de N_2 .

3. *Método combinado*: este método se basa en determinar el consumo de hidrógeno durante experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) efectuadas después de una oxidación completa del Cu (a la forma de CuO) y de una oxidación superficial del Cu (Cu₂O) con N₂O [23-25]. Mediante la relación de consumos de hidrógeno (H₂ consumido para reducir Cu₂O/H₂ consumido para reducir CuO) y teniendo en cuenta la estequiometría existente entre el Cu y el H₂ en cada reacción de reducción, es posible obtener una medida de la dispersión del Cu en los catalizadores.

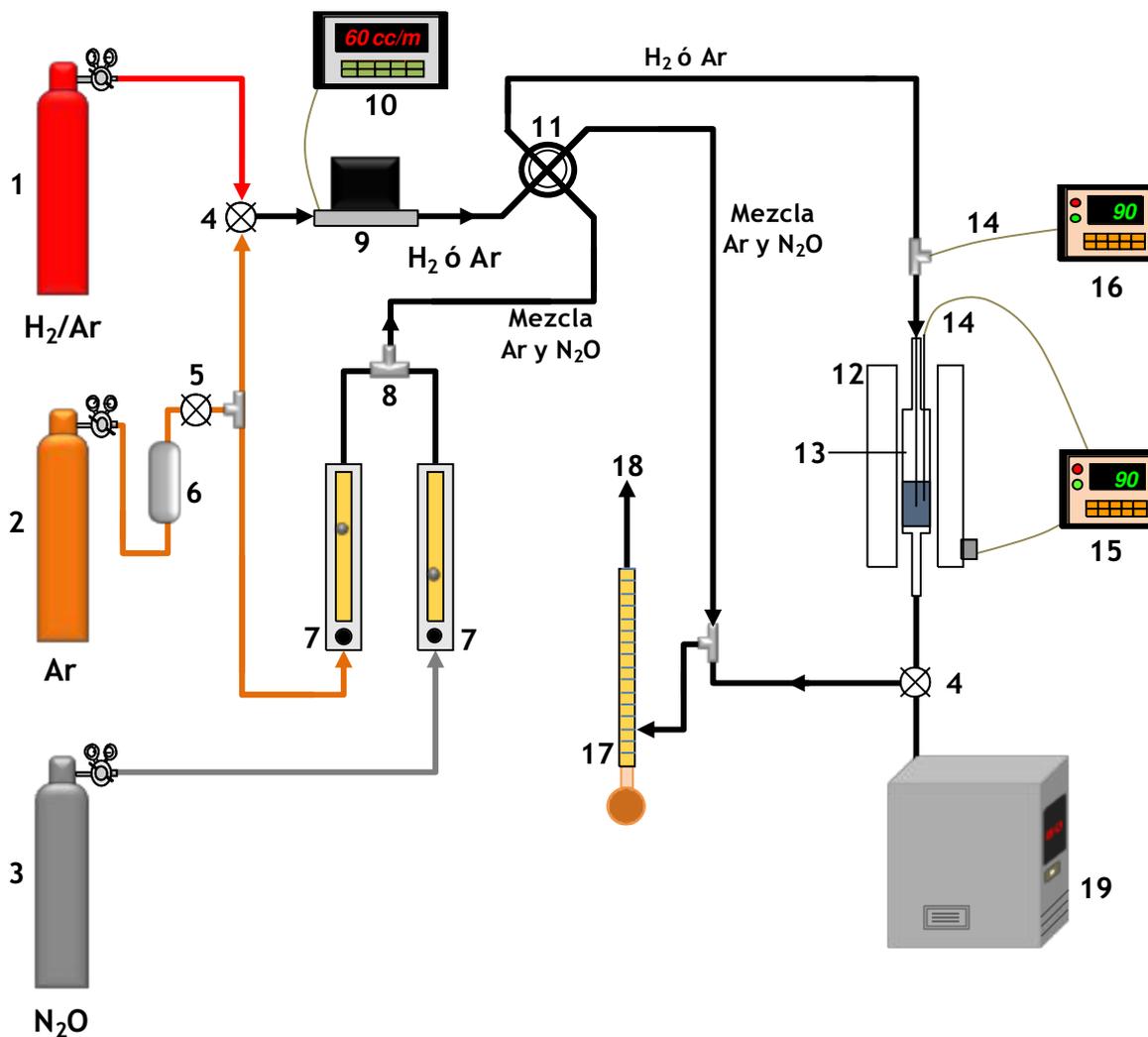
De estas distintas alternativas se seleccionó el método combinado para determinar la dispersión metálica de los catalizadores de Cu utilizados en esta tesis.

Un factor que resulta crítico en la utilización de esta técnica es la selección de la temperatura a la cual reacciona el N₂O, de manera de lograr la oxidación de solamente la primera capa de Cu⁰ superficial y no la superficie total de la partícula metálica. Los niveles térmicos más frecuentemente empleados se encuentran entre 30-90°C. Sin embargo, en dicho rango de temperaturas puede ocurrir también una oxidación del Cu *bulk*, lo que puede conducir a una sobreestimación de la dispersión del Cu. Sato *et al.* [23] demostraron que incluso a una temperatura de 30°C puede ocurrir la lenta oxidación del Cu *bulk*, mientras que a temperaturas por encima de 100°C la oxidación del Cu *bulk* comienza a ser muy importante y no está restringida a los átomos en superficie. Por otro lado, valores bajos de dispersión en algunos catalizadores de Cu soportado podrían deberse a la presencia de arreglos de átomos de Cu, en los cuales dichos átomos no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N₂O. Con el fin de asegurar que exista oxidación de Cu⁰ pero que la misma sea solamente de los átomos expuestos a la superficie, se seleccionó como temperatura de trabajo 90°C, como fue reportado en la literatura [24].

II.3.6.2. Descripción experimental de la titulación mediante pulsos de N₂O

El equipo que se utilizó para la determinación de la dispersión del Cu metálico se muestra en la Figura II-8. Inicialmente, las muestras fueron tratadas en flujo de Ar a una

temperatura de 200°C con el fin de eliminar sustancias adsorbidas. Posteriormente se realizó la reducción total o *bulk* de los catalizadores de cobre mediante el pasaje de una mezcla H₂(5%)/Ar a la temperatura de activación correspondiente (Tabla II-3, pág. II-23). Luego se oxidó el Cu expuesto superficialmente por contacto con el N₂O a 90°C. Por último se llevó a cabo la reducción del Cu₂O superficial formado en el paso anterior.



- | | |
|---|---------------------------------|
| 1. Tubo de H ₂ (5%)/Ar | 10. Controlador de flujo másico |
| 2. Tubo de Ar | 11. Válvula de cuatro vías |
| 3. Tubo de N ₂ O | 12. Horno calefactor |
| 4. Válvula de tres vías | 13. Reactor de flujo |
| 5. Llave de corte | 14. Termocupla |
| 6. Cartucho de tamiz molecular 3A | 15. Programador de temperatura |
| 7. Rotámetro | 16. Medidor de temperatura |
| 8. Mezclador de Ar y N ₂ O | 17. Caudalímetro de burbuja |
| 9. Cabezal de controlador de flujo másico | 18. Exhaución |
| | 19. Espectrómetro de masas |

Figura II-8. Esquema del equipo usado en experiencias de titulación mediante pulsos de N₂O.



El procedimiento experimental correspondiente consistió en llevar a cabo las siguientes etapas:

1. Se cargó el reactor (13) con 100 mg de muestra;
2. Se colocó el reactor dentro del horno (12), conectándose la salida del mismo a la llave de tres vías (4) en posición de conexión con la exhaustión de gases.
3. Se procedió a abrir el tubo de Ar (2), previa apertura de las llaves (5) y (4), con la llave (7) cerrada y la válvula de 4 vías (11) en posición de conexión con el reactor. Se reguló el caudal de Ar (25 ml/min) con ayuda del controlador de flujo másico (10).
4. Se colocaron las termocuplas de medición y control (14) dentro del reactor y horno y se programó el perfil de calentamiento en el programador-controlador de temperatura (15).
5. Se inició el calentamiento en Ar a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y cuando se alcanzó la temperatura de 200°C se dejó a la muestra durante 1 hora a dicha temperatura.
6. Finalizado el pretratamiento se comenzó a enfriar la muestra en Ar hasta temperatura ambiente.

El procedimiento de reducción *bulk* del catalizador constó de los siguientes pasos:

1. Cuando se llegó a la temperatura ambiente, se procedió a abrir el tubo de H₂(5%)/Ar (1) y a cerrar el tubo de Ar (2) y la llave (5). Se reguló a los fines de graduar el caudal de la mezcla H₂/Ar (25 ml/min) con ayuda del controlador de flujo másico.
2. Se realizó el encendido del espectrómetro de masas (19) junto con la computadora que posee el sistema de adquisición de datos. Se programó el sistema de adquisición de datos para tener un registro en función del tiempo de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar durante las etapas de reducción y



oxidación. Las señales de los fragmentos fueron identificadas mediante la relación masa/carga (m/z), siendo estas las siguientes:

Especie	H ₂	N ⁺	O ⁺	H ₂ O	N ₂	NO	O ₂	Ar	N ₂ O
m/z	2	14	16	18	28	30	32	40	44

3. Se procedió a realizar la reducción del catalizador en atmósfera de H₂/Ar durante 2 horas a la temperatura correspondiente para cada caso (Tabla II-3, pág.II-23), registrando la evolución de las señales de los fragmentos en el espectrómetro de masas, en particular la señal del H₂ y el H₂O.
4. Finalizada la reducción se cortó la calefacción del horno y se dejó enfriar el sistema con H₂/Ar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente se realizó el barrido de la mezcla H₂/Ar del sistema con Ar, para lo cual se procedió a:

1. Medir en el espectrómetro de masas las intensidades de las señales de los fragmentos antes mencionados, en especial la intensidad de la señal del fragmento de $m/z=2$ (H₂).
2. Se apagó el controlador de flujo másico y se cerró el tubo de la mezcla H₂/Ar. Se abrió el tubo de Ar y la llave (5) y se reguló el caudal de gas a 25 ml/min con ayuda del controlador de flujo másico (10).
3. El barrido del H₂ con Ar se realizó hasta que la señal $m/z=2$ (H₂) fue del orden de 10⁻¹⁵ (aproximadamente 1 hora).

Una vez que se pudo asegurar que todo el H₂ había sido barrido del sistema, se procedió a la titulación del cobre metálico con N₂O, para lo cual:

1. Se procedió a calentar el reactor con pasaje continuo de Ar desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 90°C (temperatura a la cual se llevó a cabo la titulación con N₂O) empleándose un velocidad de calentamiento de 3°C/min y un caudal de Ar de 25 ml/min.

2. Se procedió a abrir la llave del tubo de N_2O (3) y se reguló el caudal de N_2O con la llave del rotámetro (7) de manera de tener una corriente de N_2O con un caudal de 25 ml/min a la entrada de la válvula de 4 vías (11). Este caudal de N_2O fue verificado con la válvula (11) en posición de conexión con el caudalímetro de burbuja (17) que se halla conectado a la exhaustión de gases (18).
3. Cuando se alcanzó la temperatura de $90^\circ C$ en el reactor, comenzaron a introducirse pulsos de N_2O , a través de la válvula de 4 vías (11) en posición de inyección (con un tiempo de carga del *loop* instalado en la válvula de 4 vías de 30 segundos), en una corriente de Ar, produciéndose así la reacción de oxidación superficial del Cu^0 . Los efluentes del reactor (Ar, N_2 y N_2O) fueron enviados al espectrómetro de masas a los fines de seguir la evolución en el tiempo del reactivo (N_2O , $m/z= 44$) y producto (N_2 , $m/z= 28$) hasta que se produce la saturación del catalizador, es decir hasta que no se observó variación en la intensidad de las señales de los fragmentos de N_2 y N_2O . A partir de este momento se dio por finalizada la reacción.

Por último se realizó la reducción del Cu_2O *superficial* del catalizador, la cual constó de los siguientes pasos:

1. Se procedió a abrir la llave del tubo de $H_2(5\%)/Ar$ (1) y a cerrar la llave del tubo de N_2O (3) y la llave (7) a los fines de regular el caudal de H_2 (25 ml/min) con ayuda del controlador de flujo másico. Este caudal de H_2/Ar circuló por el reactor en forma continua pasando previamente por la válvula (11).
2. Se procedió a realizar la reducción superficial del catalizador en flujo de H_2/Ar bajo las mismas condiciones que la etapa previa de reducción *bulk*. Durante esta reducción se registraron las señales:

Especie	H_2	O^+	H_2O	O_2	Ar
m/z	2	16	18	32	40

3. Finalizada la reducción se cortó la calefacción del horno y se dejó enfriar el sistema con H_2/Ar hasta temperatura ambiente.

II.3.6.3. Cálculo de la dispersión de la fase de Cu metálico

La determinación de la dispersión del cobre se basa en la relación entre la medición del consumo de hidrógeno en la reducción total del precursor óxido en las condiciones de activación (A_{bulk}) y el consumo de hidrógeno después de la oxidación superficial del cobre con N_2O (A_{sup}). La cantidad total de cobre reducible está dada por A_{bulk} . El número de átomos de cobre superficiales se mide en función de A_{sup} asumiendo que la estequiometría es de un átomo de O por cada dos átomos de Cu (Cu_s-O-Cu_s), es decir se supone que se forma Cu_2O superficial.

La reducción *bulk* ocurre de acuerdo con la reacción:



La reducción superficial ocurre de acuerdo con la reacción:



Los consumos de hidrógeno pueden entonces ser usados para calcular la dispersión (D_{Cu}), el área específica superficial de cobre (S_{Cu}) y el diámetro medio de partícula metálica (d) para los catalizadores de Cu soportados en SiO_2 .

En base a lo anterior, la dispersión metálica puede calcularse mediante la siguiente expresión [24-25]:

$$D_{Cu} = \frac{2 \cdot A_{sup}}{A_{bulk}} \quad (Ec.II-24)$$

El área por átomo de cobre superficial de los planos (100), (110) y (111) es 0,065, 0,092 y 0,0563 nm^2 respectivamente [26]. Suponiendo que estas tres familias de planos se encuentran expuestas en la superficie en proporciones similares, se obtiene un valor medio de 0,0711 nm^2 , equivalente a $1,08 \times 10^{19}$ átomos de cobre por metro cuadrado. Asumiendo una forma esférica para las partículas metálicas en los catalizadores soportados Cu/SiO_2 , el área superficial específica de cobre y el diámetro medio de partícula puede calcularse mediante las Ec.II-25 y 26 [24].

$$S_{Cu} = \frac{2 \cdot A_{superficial} \cdot N_{Av}}{A_{bulk} \cdot M_{Cu} \cdot 1,08 \times 10^{19}} \cong 1753 \cdot \frac{A_{superficial}}{A_{bulk}} ; [m_{Cu}^2/g_{Cu}] \quad (Ec.II-25)$$

$$d = \frac{6}{S_{Cu} \cdot \rho_{Cu}} \cong 0,38 \cdot \frac{A_{bulk}}{A_{superficial}} ; [nm] \quad (\text{Ec. II-26})$$

Donde:

N_{Av} : número de Avogadro, $6,022 \times 10^{23}$ 1/mol.

M_{Cu} : peso atómico, 63,546 g_{Cu}/mol.

ρ_{Cu} : densidad del cobre, 8,92 g/cm³.

II.3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

II.3.7.1. Fundamentos de la técnica

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es actualmente una de las técnicas analíticas de superficie más ampliamente usada. Por lo tanto esta técnica resulta de mucha utilidad ya que podemos obtener información de la superficie del catalizador. Las razones de la potencialidad del XPS proceden de la combinación de información composicional y química. Esta técnica fue empleada para estudiar la superficie de catalizadores Ni/SiO₂ preparados por impregnación a humedad incipiente y por precipitación-deposición.

Como es de amplio conocimiento, las reacciones en las que intervienen sólidos involucran átomos superficiales y las superficies de los sólidos cristalinos y policristalinos permiten comprender los diversos fenómenos que ocurren en ellas. Los átomos superficiales son generalmente más reactivos debido a que poseen menos enlaces que los átomos del volumen y presentan orbitales enlazantes no completos. La superficie de los materiales presentan defectos y su morfología determina fenómenos de adsorción, desorción, nucleación y difusión. De esta manera conocer la superficie del sólido podría a ser determinante para la explicación y fundamentación de las reacciones catalíticas.

La técnica consiste básicamente en la excitación de los niveles más internos de los átomos, mediante la irradiación de un haz de rayos-X, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel. Como consecuencia de esto, podemos conocer la naturaleza de cada átomo emisor.

La energía del haz es $h\nu$, si el fotoelectrón sale con una energía cinética (EC), la diferencia entre ambas nos da la energía de ligadura (EL) del átomo en particular, característica de cada elemento.

$$EL = h\nu - EC \quad (\text{Ec.II-27})$$

Donde:

EC : energía cinética del electrón;

$h\nu$: energía del fotón del haz de rayos X;

EL : energía de ligadura o enlace.

Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace (EL), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética

El haz de fotones incide sobre la superficie del material y los electrones son desprendidos con una cierta energía cinética (EC). El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónico, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental.

Para lograr las condiciones óptimas de medición es necesario trabajar en condiciones de Ultra Alto Vacío. Esto se consigue mediante el uso de bombas turbomoleculares y bombas iónicas.

Además, la Ecuación II-27 indica que cualquier cambio en las EL se reflejará en las EC , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. Mediante XPS se pueden analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio. Las áreas de conocimiento donde de la técnica XPS encuentra aplicación son muy variadas, en el caso de la presente tesis podemos destacar:

- Análisis químico de superficies.
- Estado químico de los elementos presentes.

II.3.7.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Con las muestras previamente reducidas-pasivadas *ex-situ* a analizar se realizó una fina pastilla que fue colocada en un portamuestra, el cual fue introducido en la cámara de pretratamientos o en la precámara del equipo dependiendo del tipo de muestra. Esta operación se realizó con una lanza. El pretratamiento de las muestras consistió en una activación *in-situ* en atmósfera de $H_2(5\%)$ a $400^\circ C$ durante 20 minutos antes de ingresar a la cámara de vacío. Luego se realizaron las operaciones para lograr el vacío necesario, tanto en la precámara y en la cámara de medición.

Las experiencias se realizaron en un equipo multitécnica SPECS equipado con una fuente dual de RX Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo de transmisión del analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante la medida fue menor a $5 \cdot 10^{-7}$ Pa. Las energías de ligadura (*EL*) de Ni 2p y el Si 2p fueron determinadas por deconvolución del espectro medido, luego de la sustracción del background calculado por el método de Shirley y de la corrección respecto a la banda del C1s a 284,6 eV. El análisis de los espectros se realizó con el software *Casa XPS*. La concentración atómica superficial fue evaluada a partir de las áreas de los picos, utilizando los factores de sensibilidad correspondientes para cada elemento en el software antes mencionado.

II.3.8. Desorción a temperatura programada de NH_3

II.3.7.1. Fundamentos de la técnica

Con la finalidad de determinar la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al preparados por coprecipitación con diferente carga de Cu, así también como la distribución de fuerzas relativa de dichos sitios, se utilizó la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco preadsorbido a $100^\circ C$ (DTP de NH_3).

La desorción a temperatura programada de una base, especialmente amoníaco, es un método conveniente para la rápida de terminación de la acidez y concentración de

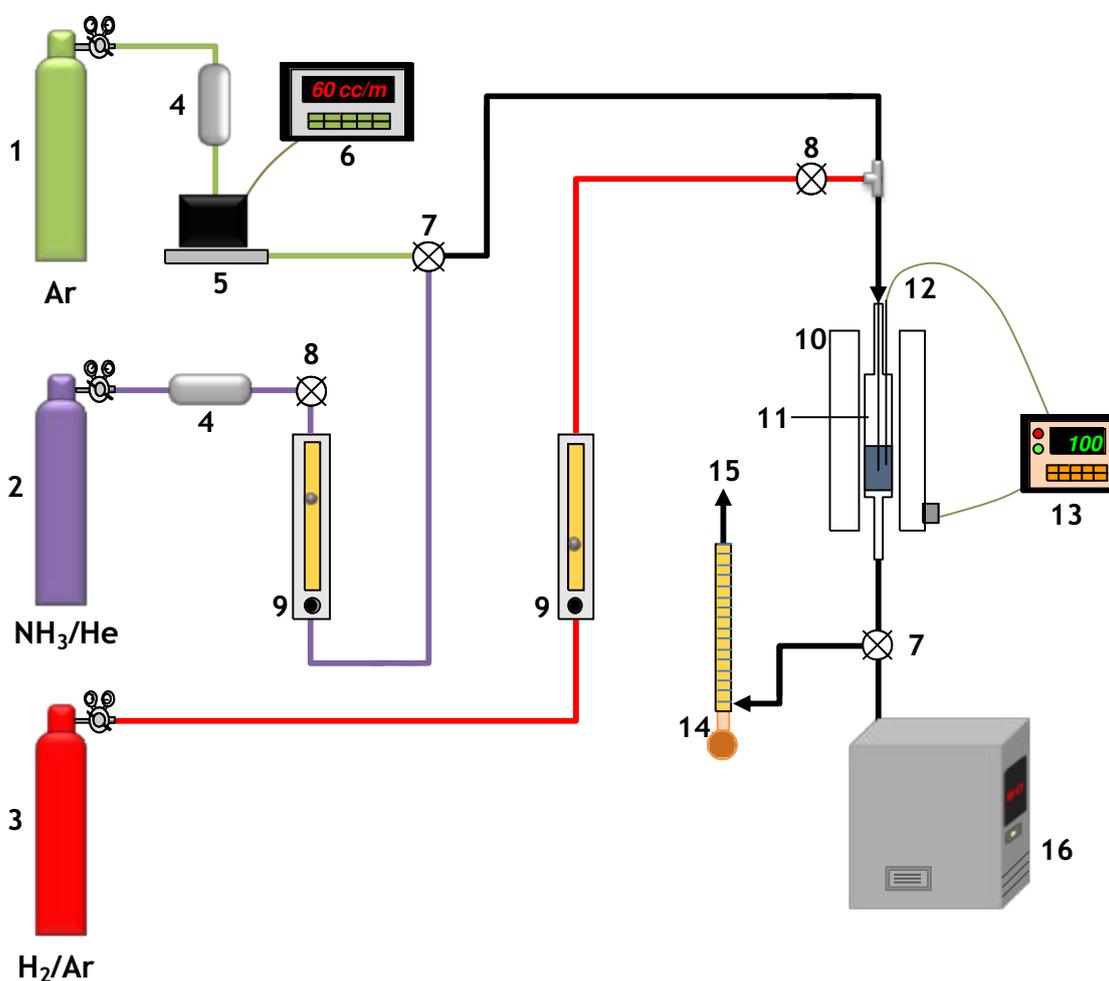


sitios ácidos en la superficie de un sólido, y la misma es ampliamente utilizada debido a su sencillez de aplicación [27-30]. Es natural imaginar que la fuerza y densidad de los sitios ácidos pueden obtenerse a partir de la posición y del área del pico respectivamente. La concentración superficial de sitios ácidos puede ser determinada fácilmente a partir del área del pico, pero desafortunadamente, la reabsorción y/o lenta difusión del amoníaco hace que la interpretación de la forma y la posición de los picos sea más compleja, aún en el caso de las zeolitas, las cuales generalmente poseen una fuerte acidez [31]. En la actualidad, algunos investigadores utilizan DTP de amoníaco considerando que la posición del pico es una medida de la fuerza, mientras que el ancho del pico tiene que ver con la distribución de esa fuerza. Esto puede utilizarse para hacer comparaciones semicuantitativas en muchos casos.

Generalmente, cuando una sustancia básica gaseosa está adsorbida sobre sitios ácidos, dicha base adsorbida sobre un sitio ácido fuerte es más estable que adsorbida sobre un sitio débil, por lo que resulta más difícil de desorber. De esta forma la proporción de base desorbida a diferentes temperaturas puede utilizarse como una medida de la fuerza ácida, y la cantidad de base gaseosa que un sólido ácido es capaz de adsorber químicamente de la fase gaseosa es una medida de la cantidad de sitios ácidos de dicha superficie. La base gaseosa seleccionada para este estudio es el amoníaco, y los análisis de desorción a temperatura programada del mismo fueron realizados en el equipo detallado en la Figura II-9.

El equipo consta de un sistema de pretratamiento de las muestras, proceso que puede ser llevado a cabo en $H_2(5\%)/Ar$ con la finalidad de activar la muestras. Posteriormente al pretratamiento de la muestra y de la evacuación de dichos gases se procede a adsorber el NH_3 sobre los sitios ácidos presentes en el catalizador suministrándolo diluido en una corriente de He durante un período de tiempo preestablecido. A continuación, se realiza el barrido del NH_3 de la línea mediante pasaje de Ar puro a $100^\circ C$ hasta que no se detecta más la presencia de dicha base en el sistema.

En ese momento se inicia el calentamiento del reactor con una rampa de temperatura constante que producirá la desorción de la base desde los sitios ácidos.



- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. Tubo de Ar | 9. Rotámetro |
| 2. Tubo de NH ₃ (1%)/Ar | 10. Horno calefactor |
| 3. Tubo de H ₂ (5%)/Ar | 11. Reactor de flujo |
| 4. Cartucho de tamiz molecular 3A | 12. Termocupla |
| 5. Cabezal del controlador de flujo másico | 13. Programador de temperatura |
| 6. Controlador de flujo másico | 14. Caudalímetro de burbuja |
| 7. Válvula de tres vías | 15. Exhaución |
| 8. Llave de corte | 16. Espectrómetro de masas |

Figura II-9. Esquema del equipo usado en experimentos de desorción a temperatura programada (DTP) de NH₃.

II.3.7.2. Descripción experimental de la técnica

En primer lugar se activó la muestras en flujo de H₂(5%)/Ar, siguiendo el mismo procedimiento detallado en las secciones anteriores. La masa de muestra empleada para esta técnica fue de 300 mg aproximadamente.



Finalizada la etapa de activación se procedió a realizar la adsorción de NH_3 a 100°C que consistió en las siguientes etapas:

1. Cuando se llegó a la temperatura ambiente, se cerró el tubo de $\text{H}_2(5\%)/\text{Ar}$ (3) y se barrió el sistema con inerte (1).
2. Se realizó el encendido del espectrómetro de masas (16) junto con la computadora que posee el sistema de adquisición de datos. Se programó el sistema de adquisición de datos para tener un registro en función del tiempo de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar durante las etapas de adsorción y desorción. Las señales de los fragmentos fueron identificadas mediante la relación masa/carga (m/z), siendo estas las siguientes:

Especie	He	NH^+	NH_2^+	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$	H_2O	N_2	Ar
m/z	4	15	16	17	18	28	40

3. Se abrió el tubo de la mezcla $\text{NH}_3(1,01\%v)/\text{He}$ y se abrió la válvula (8) de manera tal que se permita el ingreso de la mezcla hacia el reactor, habiéndose previamente graduado el caudal (60 ml/min) en el rotámetro de dicha línea (9).
4. Se realizó la adsorción de NH_3 sobre la muestra a 100°C , siguiéndose la evolución temporal de la señal del fragmento de relación $m/z= 16$ mediante el sistema de adquisición de datos del espectrómetro de masas.
5. La adsorción de NH_3 se dio por finalizada cuando se saturó la muestra, es decir cuando se observó constancia en el tiempo de la señal del fragmento de relación $m/z= 16$.
6. Finalizada la saturación de la muestra con NH_3 , se procedió a cortar la circulación de la mezcla $\text{NH}_3(1,01\%v)/\text{He}$ y se hizo circular por el reactor un caudal de Ar a través del controlador de flujo másico de 60 ml/min a los fines de remover el NH_3 débilmente adsorbido hasta lograr que la señal del fragmento de relación $m/z= 16$ sea nuevamente estable en el tiempo. A partir de este momento se registran en el sistema de adquisición de datos todos los valores de las señales de los distintos fragmentos antes mencionados.



Finalizada la etapa de saturación y posterior remoción del NH_3 débilmente adsorbido se procedió a realizar la desorción del NH_3 a temperatura programada mediante la siguiente secuencia operativa:

1. Se graduó el caudal de Ar en el controlador de flujo másico en un valor de 60 ml/min.
2. Se configuró en el programador-controlador de temperatura del horno del reactor el programa de temperatura con el que se realizó la desorción del NH_3 .

Temperatura inicial: 100 °C.

Temperatura final: 800 °C.

Velocidad de calentamiento: 10 °C/min.

3. Se iniciaron simultáneamente el calentamiento del reactor y la adquisición de datos, registrándose en función del tiempo la temperatura de desorción y la señal del fragmento de relación $m/z = 16$.
4. Finalizado el experimento de DTP de NH_3 se procedió al apagado del equipo y se detuvo la adquisición de datos. Los datos registrados de intensidad de las señales de los distintos fragmentos al igual que los de temperatura en función del tiempo permitieron obtener los perfiles de DTP de NH_3 correspondiente a las distintas muestras y poder efectuar los cálculos correspondientes.

Los datos obtenidos en la adquisición constituyen datos de señales (intensidad de corriente en amper) en función del tiempo, y los mismos fueron convertidos en velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo. Para realizar esta transformación, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de desorción } \text{NH}_3 [\mu\text{mol}/\text{min.g}] = \frac{S_{\text{NH}_3} \cdot Q_C \cdot f_C}{W_C} \quad (\text{Ec. II-28})$$

Siendo:

S_{NH_3} : señal del amoníaco [A].

Q_C : caudal molar del gas carrier, helio [mol/min].

W_C : masa de catalizador utilizada en el ensayo [g].

f_c : factor de calibración, calculado como:

$$f_c = \frac{C_{NH_3}}{(S_{STD} - S_Z)} \quad (\text{Ec. II-29})$$

Donde:

C_{NH_3} : concentración molar de NH_3 en la mezcla de NH_3/He [mol NH_3 /mol total].

S_{STD} : señal generada por la mezcla de $NH_3(1,01\%v)/He$ [A].

S_Z : señal tomada como cero para la señal $m/z=16$, antes de comenzar la etapa de desorción [A].

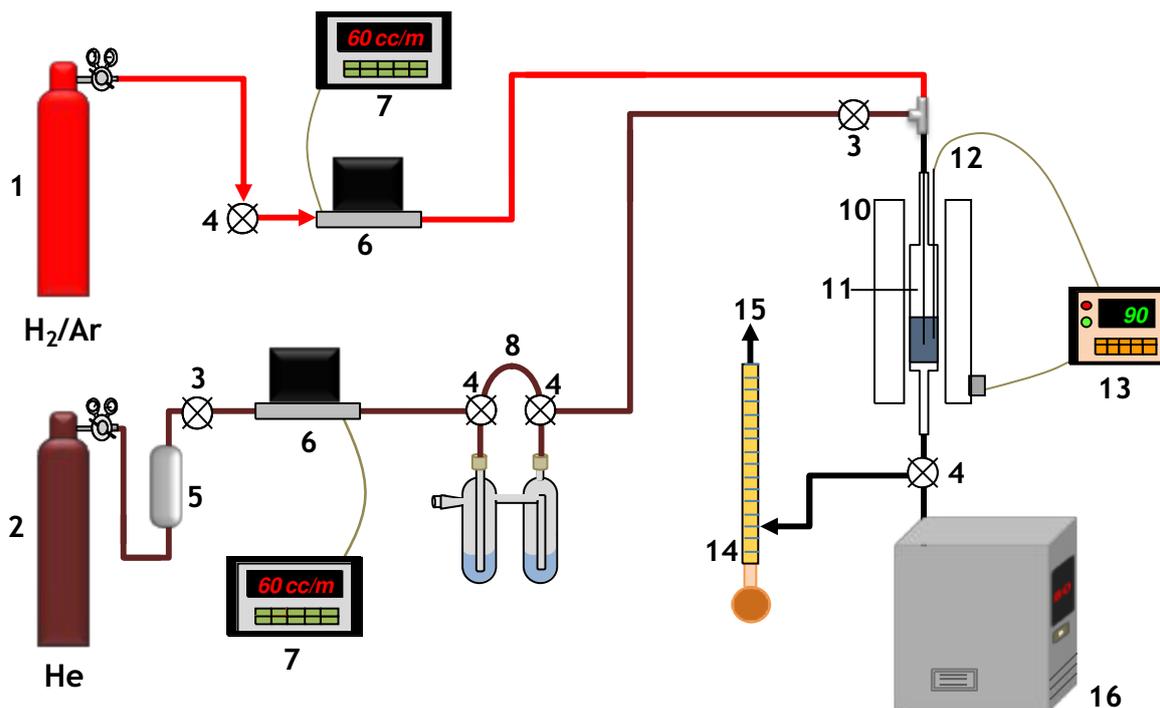
La integración de la curva de velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo corresponde a la densidad másica de sitios ácidos totales: n_a [$\mu\text{mol}_{\text{sitios ácidos}}/\text{g}_{\text{cat}}$].

II.3.9. Desorción a temperatura programada de solvente

Con el fin de estudiar la interacción del solvente con la superficie del catalizador se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada (DTP). Las mismas consistieron en poner en contacto el solvente con la superficie de la muestra sólida a temperatura ambiente hasta saturación de las señales, seguida de la desorción del solvente, registrándose la evolución de las especies desorbidas con la temperatura. El solvente se alimentó al reactor conteniendo la muestra sólida con la ayuda de un saturador que consiste en un reservorio del solvente a través del cual se hace burbujear un gas inerte (p.e. He) que actúa como *carrier*. La mezcla de gas inerte y vapor de solvente se hace circular por el lecho de catalizador y con ello se consigue el contacto entre el solvente y la superficie activa. Las especies que se desorben desde la superficie catalítica a medida que se aumenta progresivamente la temperatura da información acerca de la naturaleza de la interacción solvente-catalizador. El solvente que se empleó en estas experiencias de DTP fue isopropanol, el cual fue utilizado en la mayor parte de las pruebas de actividad catalítica.

II.3.9.1. Descripción experimental de los ensayos de DTP de solvente

Los ensayos de DTP de solvente constan de tres etapas diferentes: la activación de los catalizadores, la adsorción del solvente a temperatura ambiente y la desorción a temperatura programada del mismo. En la Figura II-10 se muestra en esquema del equipo que fue utilizado para las experiencias.



- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Tubo de H ₂ | 9. Saturador |
| 2. Tubo de He | 10. Horno calefactor |
| 3. Llave de corte | 11. Reactor de flujo |
| 4. Válvula de tres vías | 12. Termocupla |
| 5. Cartucho de tamiz molecular 3A | 13. Programador de temperatura |
| 6. Cabezal de controlador de flujo másico | 14. Caudalímetro de burbuja |
| 7. Controlador de flujo másico | 15. Exhaución |
| 8. By pass | 16. Espectrómetro de masas |

Figura II-10. Esquema del equipo usado en experiencias de desorción a temperatura programada (DTP) de solvente.

El procedimiento experimental comienza con la reducción de la muestra, la cual constó de las siguientes etapas:

1. Se cargó el reactor (10) con 150 mg de catalizador.

2. Se colocó el reactor dentro del horno (11), conectándose la salida del mismo a la llave de tres vías (4) en posición de conexión con la exhaustión de gases.
3. Se procedió a abrir la llave del tubo de He (2) y la llave (3), y se reguló el caudal de He (25 ml/min) con ayuda del controlador de flujo másico (7) y el cabezal del mismo (6). Se realizó un barrido del sistema con He para desalojar el aire que pueda haber quedado atrapado en la línea. Este gas circuló a través del *by pass* (8) y por el reactor en forma continua.
4. Se colocaron las termocuplas de medición y control dentro del reactor y horno y se configuró el programador-controlador de temperatura (12).
5. Se abrió la llave del tubo de H₂ (1) y se cortó el flujo de He. Se reguló el caudal de H₂ (25 ml/min) con ayuda del controlador de flujo másico (7). Este caudal circuló por el reactor en forma continua posicionando la válvula de salida del reactor (4) hacia el espectrómetro de masas (15).
3. Durante la reducción se registran las señales que permitieron verificar la reducción de la fase metálica:

Especie	H ₂	O ⁺	H ₂ O	O ₂	Ar
m/z	2	16	18	32	40

4. Se inició la programación de temperatura para la reducción de la muestra sólida en H₂. La temperatura final se mantuvo durante 2 horas, la cual varía con la muestra a emplear (Tabla II-3, pág.II-23).
5. Finalizada esta etapa se mantuvo el sistema a la temperatura de reducción, se cortó el suministro de H₂ y se barrió con He haciendo pasar el gas por el *by pass* (8). Se observó la evolución de las señales en el espectrómetro de masas y una vez que no se observó la señal de H₂ y se estabilizó la señal de He, se cortó el programa de temperatura y se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.

En la etapa siguiente se puso en contacto el solvente con la superficie del catalizador y consistió en los siguientes pasos:

1. Se programó el sistema de adquisición de datos para obtener el registro de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar en función del tiempo. Las señales de estos fragmentos, identificadas mediante la relación masa/carga (m/z), se muestran a continuación:

Sustancia	Fragmento	m/z
H ₂	H ₂ ⁺	2
He	He ⁺	4
C ₃ H ₆	CH ₃ ⁺	15
H ₂ O	O ⁺	16
	OH ⁺	17
	H ₂ O ⁺	18 (*)
N ₂	N ₂ ⁺	28
	C ₂ H ₄ ⁺	28
C ₃ H ₈	C ₂ H ₅ ⁺	29 (*)
	C ₃ H ₈ ⁺	44
O ₂	O ₂ ⁺	32
C ₃ H ₆	C ₃ H ₃ ⁺	39
	C ₃ H ₅ ⁺	41 (*)
	C ₃ H ₆ ⁺	42
C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₃ O ⁺	43 (*)
	C ₃ H ₆ O ⁺	46
	C ₃ H ₆ O	58
C ₃ H ₇ OH	C ₂ H ₅ O ⁺	45 (*)
	C ₃ H ₇ O ⁺	59

2. Cuando se llegó a la temperatura ambiente, se hizo burbujear el He en el saturador (9), previamente cargado con isopropanol, posicionando las llaves de tres vías (4) del saturador hacia abajo. El saturador se encontraba también a temperatura ambiente. Se registró la evolución de las señales en el espectrómetro de masas. Se mantuvo el pasaje de gas He saturado con solvente hasta obtener una señal estable para el solvente.



3. Una vez alcanzada esta señal estable, se realizó el barrido del sistema con He, para lo cual se posicionaron las llaves de tres vías (4) del saturador hacia arriba haciendo pasar el gas por el *by pass*. Se continuó pasando He hasta que se observó la desaparición de las señales de los fragmentos correspondientes al solvente.

Una vez que se pudo asegurar que todo el solvente se había sido barrido del sistema, se procedió a realizar el DTP en corriente de He, para lo cual se procedió de la siguiente manera:

1. Se calentó el reactor con pasaje continuo de He desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 500°C empleándose un velocidad de calentamiento de 10°C/min y un caudal de He de 25 ml/min. Se registró la evolución de los diferentes fragmentos y la temperatura a lo largo del programa de calentamiento.
2. Finalizado el TPD, se cortó la calefacción del horno y se dejó enfriar el sistema con He hasta temperatura ambiente.



II.4. Ensayos de actividad catalítica

II.4.1. Utilización de reactores tanque agitados en Química Fina

Los productos de química fina son obtenidos generalmente en reactores tipo tanque agitado de acero inoxidable o de acero revestidos con vidrio de capacidades de 5-20 m³ que operan en modo discontinuo o semicontinuo. Estos reactores son versátiles y pueden ser fácilmente modificados para la obtención de nuevos productos en plantas multi-propósitos. Además, un mismo reactor puede ser utilizado para varias etapas de un proceso, como ser: calentamiento hasta la temperatura de reacción, la reacción propiamente dicha, enfriamiento y operaciones de separación [32,33].

En general la selección de este tipo de reactores es la más adecuada para los procesos de química fina. Las mayores ventajas de este tipo de reactores están relacionadas con el costo, la habilidad de manejar la incertidumbre con respecto a cambios en las condiciones de los procesos de producción, la flexibilidad y la posibilidad de control de los parámetros del sistema [33].

En términos de costos, para la velocidad de producción relativamente baja que se requiere para la producción de sustancias de química fina, la comparación entre la operación continua, la cual requiere más elementos pero más pequeños, y la operación discontinua, que requiere menos elementos pero más grandes, generalmente muestra que la operación discontinua resulta menos costosa y más simple.

Considerando la habilidad de manejar la incertidumbre, una ventaja de estos reactores y su equipamiento auxiliar es que en muchos casos es relativamente fácil y barato el sobredimensionamiento de sus componentes. Por ejemplo la velocidad de agitación debe ser suficiente para poder asegurar la ausencia de limitaciones difusionales externa, lo que implica un aumento de la potencia necesaria del sistema de agitación.

La flexibilidad es una consideración similar a la robustez. Una etapa de reacción continua se diseña para un conjunto muy específico de parámetros físicos, por ejemplo propiedades físicas y cinética de reacción; mientras que aunque un reactor tanque agitado



tiene algunas limitaciones, el mismo puede manejarse con un amplio rango de materiales y es generalmente sencillo y barato de modificar para operar en otras condiciones. Es decir, se puede variar fácilmente la concentración del reactivo, la temperatura, la viscosidad del medio, el solvente, etc. La variable que solo se puede modificar en un rango dado para este tipo de reactores es la presión de trabajo, debido a que la misma está especificada por el diseño del recipiente y presenta un valor máximo de operación el cual no puede ser superado.

La posibilidad de controlar la selectividad de una reacción en la producción de compuestos de química fina está relacionada con la naturaleza de las materias primas y de los catalizadores, así como también con la química de los sistemas reaccionantes. La ventaja de la tecnología de un reactor discontinuo es la habilidad de definir posiciones seguras, donde la operación puede ser temporalmente mantenida en un estado en el que la reacción posterior y la formación de subproductos es despreciable, proveyendo tiempo para analizar y resolver posibles problemas, evitando el desecho o permitiendo el reprocesamiento de materiales valiosos.

Los reactores para la síntesis de un gran número de químicos finos consisten en sistemas trifásicos que involucran fenómenos de transferencia de masa y energía gas/líquido y líquido/sólido. El ejemplo más común de este tipo de sistemas son las reacciones de hidrogenación en fase líquida por catálisis heterogénea. Los reactores empleados contienen un agitador y un sistema de baffles diseñados para que el hidrógeno que ingresa al mismo se disperse homogéneamente en la fase líquida. Los sistemas operan generalmente a presión y se ingresa hidrógeno para compensar el consumo y mantener la presión constante. Las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y por lo tanto los reactores poseen sistemas de enfriamiento de alta área de transferencia. Por otra parte, en este tipo de reactores el catalizador se encuentra en forma de lodo, generalmente con diámetro de partículas de 20-250 μm . Para mantener la suspensión en forma homogénea es muy importante un correcto sistema de agitación en el reactor, debido a que un mezclado

pobre puede ocasionar problemas en el transporte de materia y energía, lo cual puede limitar la velocidad de reacción. Esto puede derivar en la formación de concentraciones variables de especies químicas en la fase líquida y adsorbidas en el catalizador lo que puede modificar la selectividad de la reacción y en algunos casos en la estabilidad del catalizador [34].

II.4.2. Descripción del sistema de reacción utilizado

Los experimentos de actividad catalítica fueron llevados a cabo en un reactor tanque de tipo semicontinuo, dado que el reactivo líquido se cargó al inicio de las experiencias, pero el H_2 se iba alimentando a medida que se consumía de manera de mantener la presión constante en el sistema. El reactor utilizado es un modelo comercial, construido en acero inoxidable, marca Parr modelo 4565, con un volumen total de 100 ml y un volumen útil de 66 ml. En la Figura II-11 se muestra un esquema del mismo con todos sus detalles constructivos.

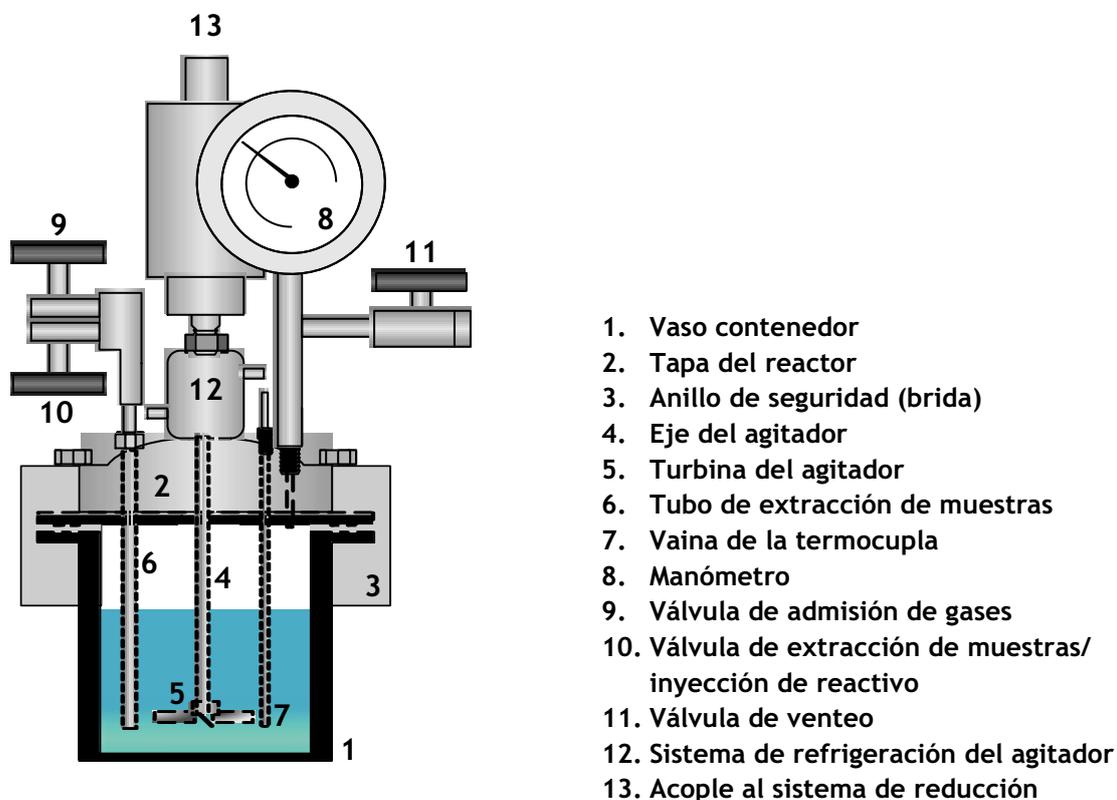


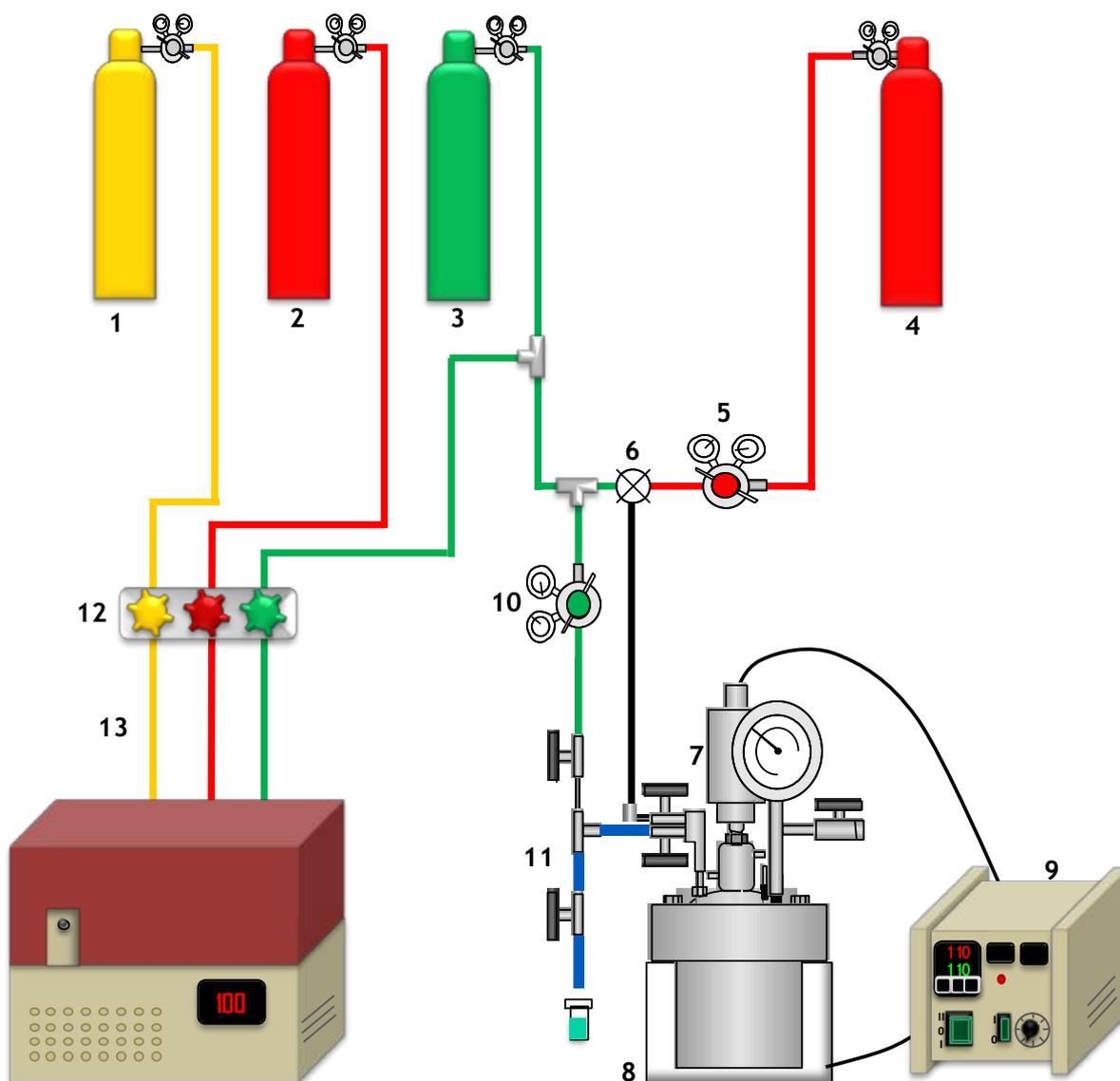
Figura II-11. Esquema del reactor usado en experiencias de actividad catalítica.

Se pueden observar las válvulas de ingreso y egreso del mismo y el tubo de toma de muestra, a través del cual ingresan los reactivos y se toman las muestras durante la experiencia. En forma paralela al mismo se encuentra la vaina de la termocupla, la cual ingresa al reactor hasta una profundidad cercana al fondo, de manera que la termocupla mida la temperatura existente en un punto cercano a la toma de muestra. Desde la tapa, también ingresa al reactor el eje de agitación, el cual se acopla con el sistema de acople magnético y con el sistema de reducción.

En la Figura II-12 se presenta el esquema completo del equipo de actividad catalítica con el reactor Parr (7) y el sistema utilizado para la toma de muestras (11) y el análisis de las mismas (13), que se encuentra instalado en el laboratorio de trabajo. El reactor se encuentra dentro del horno calefactor (8), conectado a su vez a un programador/controlador de temperatura (9), con el cual se controla la temperatura en el interior del reactor, medida con una termocupla tipo J. Dicho programador de temperatura también controla la velocidad de agitación del reactor, y transmite la potencia al dispositivo de agitación compuesto de un motor eléctrico y un sistema de reducción mediante polea. Las posiciones del control de agitación fueron calibradas utilizando un tacómetro mecánico.

Durante las experiencias de actividad catalítica, para poder realizar el ingreso del gas H_2 y poder llevar a cabo la toma de muestra, se dispone de una serie de válvulas y conductos que conectan el interior del reactor con las líneas de gases provenientes de una batería de tubos. Dichas líneas de gases, a través del *manifold* (12), también alimentan el cromatógrafo de gases (13) donde se realizó el análisis cuantitativo de las muestras extraídas del reactor.

Por razones de seguridad, se instaló una estructura de protección para evitar posibles accidentes debidos al trabajo a altas presiones. La misma está provista de vidrio recubierto con un film que es resistente a altos impactos. En la Figura II-13 se muestra una fotografía de la estructura instalada en el laboratorio de trabajo.



- | | |
|--|---|
| 1. Tubo de aire | 8. Horno calefactor |
| 2. Tubo de H ₂ de línea | 9. Controlador de temperatura y velocidad de agitación |
| 3. Tubo de N ₂ | 10. Regulador de N ₂ del sistema de muestreo |
| 4. Tubo de H ₂ de alta presión | 11. Sistema de muestreo |
| 5. Regulador de presión de H ₂ | 12. <i>Manifold</i> de gases |
| 6. Válvula de tres vías de admisión de gases (H ₂ ó N ₂) al reactor | 13. Cromatógrafo gaseoso (CG) |
| 7. Reactor Parr | |

Figura II-12. Esquema del equipo de actividad catalítica.



Figura II-13. Imagen del equipo instalado en el laboratorio.

II.4.3. Procedimiento de carga y operación del reactor

Luego que la muestra fue reducida *ex-situ* en flujo de H_2 , se procedió a pasar N_2 por el reactor (Fig. II-3, pág.II-18) durante 5 minutos de manera de barrer el H_2 remanente en el sistema y evitar igniciones debido a la presencia simultánea de H_2 , O_2 del aire y un catalizador metálico. Luego de eso se procedió a desconectar el reactor de vidrio del sistema de tratamiento térmico y trasvasar la muestra sólida al reactor de acero inoxidable, previamente cargado con 55 ml de solvente evitando el contacto del metal reducido con el aire. Además, de esta forma, se evita el contacto del metal reducido con el aire hasta comenzar el experimento de actividad catalítica, dado que el sólido permanece sumergido en el solvente. A continuación se cerró el reactor por medio de las mordazas de seguridad que el mismo posee, se instaló el mismo en el horno calefactor, y se lo acopló mediante conexiones roscadas al sistema de muestreo y suministro de gases. Se purgó el interior del reactor con una corriente de N_2 durante 10 minutos para arrastrar el aire remanente del interior del mismo. En caso de realizarse un experimento con $H_2(g)$



como reactivo, se barrió con H₂ gaseoso el interior del reactor durante 5 minutos de manera de eliminar el N₂ remanente. Se dejó una leve sobrepresión de H₂ en el interior del reactor antes de comenzar el calentamiento hasta la temperatura de reacción. Posteriormente se configuró el programa de temperatura en el controlador y se encendió el sistema de agitación, dando inicio simultáneamente al proceso de calentamiento, para alcanzar la temperatura de reacción, a una velocidad de 2 °C/min.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción se inyectó el reactivo, el estándar y solvente adicional a través de un septo colocado en una unión roscada de la válvula de inyección de reactivo (10, Fig. II-11). El volumen del reactivo inyectado varió según las condiciones de trabajo (0,25-2 ml), el volumen de estándar cromatográfico interno (n-dodecano) fue de 0,4 ml y el volumen de solvente utilizado para purgar el conducto de entrada al reactor fue de 5 ml de solvente, lo que completa los 60 ml del solvente. Luego se elevó la presión de H₂ en el interior del reactor hasta el valor de trabajo a través del mismo conducto por el que se inyectaron las sustancias líquidas, lo que terminó de arrastrar las mismas hacia el interior del reactor. Luego se desconectó el septo y se conectó el sistema de toma de muestra. El instante inicial de la reacción se consideró el momento en el cual la presión de H₂ alcanzó el valor de trabajo, en el caso que se utilizó H₂ gaseoso como reactivo de hidrogenación. En cambio, en los experimentos de transferencia de hidrógeno se consideró como instante inicial de reacción cuando se inyectó el reactivo líquido.

II.4.3. Procedimiento para la toma de muestra

Una vez iniciada la reacción, se tomaron pequeñas muestras del interior del reactor a intervalos regulares de tiempo, con el objeto de monitorear el avance de la reacción en curso mediante análisis de la mezcla reaccionante por cromatografía gaseosa. En la Figura II-14 se muestra un esquema detallado de las conexiones del reactor al sistema de gases que permite realizar la toma de muestras. El volumen del sistema de muestreo es lo

suficientemente pequeño de manera que cada muestra extraída sea menor que 0,5 ml. La finalidad de este sistema de muestreo es evitar la modificación de la composición de la muestra extraída, por evaporación súbita (*flash*) de los componentes más volátiles, debido a la descompresión brusca desde la presión en el interior del reactor a la atmosférica. En caso de realizarse una brusca descompresión, la muestra podría enriquecerse en sus componentes menos volátiles a costa de la vaporización de los más volátiles, y se tendrían errores muy grandes en el proceso de cuantificación de las concentraciones.

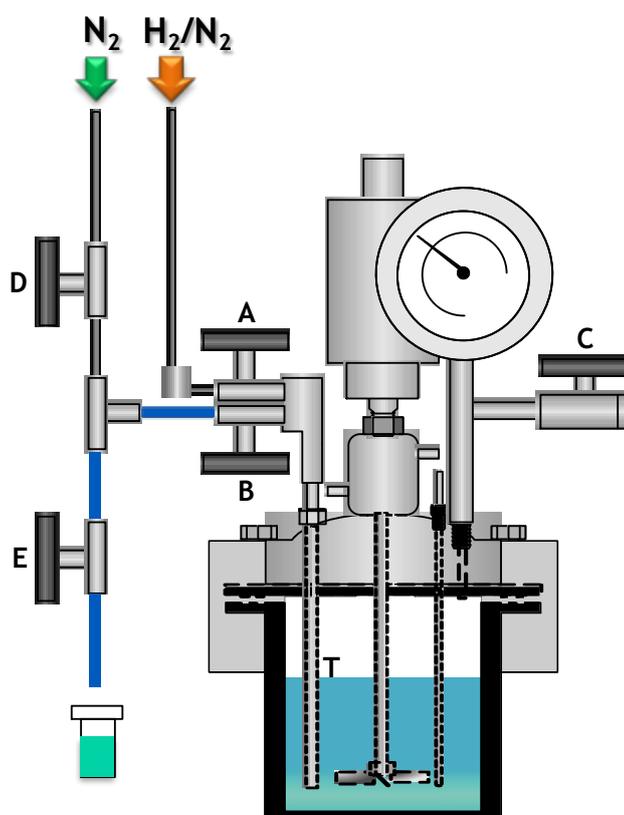


Figura II-14. Conexiones de gases del reactor.

El sistema de muestreo fue operado según el procedimiento descrito a continuación, el cual se detalla para el caso que se esté llevando a cabo una reacción de hidrogenación empleando $H_2(g)$ como reactivo:

1. Se fijó una presión superior a la de trabajo en el regulador de H_2 de manera de tener una fuerza impulsora para el ingreso de este gas al reactor (por ejemplo si la presión de trabajo son 10 bar, entonces se fijan 15 bar en el regulador de presión).



2. Se fijó una presión de valor intermedio entre la de trabajo en el reactor y la atmosférica en el regulador de N_2 (por ejemplo si la presión de trabajo son 10 bar, entonces se fijan 5 bar en este regulador de presión).
3. Se realizó un barrido del tramo de cañerías entre las válvulas D y E abriendo las mismas y dejando pasar N_2 durante unos segundos. Luego se cerró primero la válvula E y luego la válvula D de manera que dicho tramo de cañería quede presurizado.
4. Para realizar una toma de muestra, se hizo ingresar una pequeña cantidad de H_2 mediante la apertura de la válvula A, de manera que la presión en el interior del reactor alcance un valor ligeramente superior al de trabajo. El objetivo de lo anterior fue vaciar el conducto de toma de muestras T en forma completa.
5. Se cerró la válvula A.
6. Se abrió la válvula B (estando D y E cerradas), de manera que el tramo de cañería desde el tubo T hasta la válvula E se llene con el líquido.
7. Se cerró la válvula B.
8. Luego de esperar unos segundos, para que la muestra se enfríe, se abrió lentamente la válvula E y se recogió la muestra líquida de reacción en un vial limpio.
9. Luego se purgó del tramo D-E mediante apertura de las válvulas D y E, de manera que fluya N_2 por el mismo desechando el resto de líquido no recogido en el vial.
10. Se reajustó el valor de la presión en el reactor mediante la operación de las válvulas C y/o A.
11. Se filtró la muestra extraída del vial con una jeringa de vidrio de 1 ml, a la que se conectó un filtro para jeringas de acero inoxidable, conteniendo papel de filtro en su interior, de manera de separar los restos de catalizador presentes en la muestra, la cual una vez filtrada se almacenó en otro vial limpio.



II.4.4. Procedimiento para pruebas de estudio de desactivación *in-situ*

Un caso particular de operación en el reactor Parr son las pruebas en las que se estudia la desactivación *in-situ* del catalizador. Las mismas son efectuadas con el fin de estudiar la estabilidad y las causas de desactivación de los catalizadores. Consisten en la inyección consecutiva de reactivo luego de alcanzar la conversión total en un ensayo catalítico previo.

Los pasos que se siguieron fueron:

- *Ciclo 1:*

1. Se operó normalmente una reacción de hidrogenación, como se detalló en la sección anterior.
2. Cuando la conversión de FAL alcanzó el 100% o un valor cercano, se despresurizó el reactor abriendo lentamente la válvula C. Se desconectó el sistema de muestreo conectado a la válvula B y se reconectó el sistema de inyección de reactivos, que consta de una tuerca y un septo roscados a la válvula B.

- *Ciclo 2:*

1. Se inyectó una cantidad de reactivo igual a la que se agregó inicialmente y se elevó la presión hasta el valor de trabajo con la válvula A.
2. Se desconectó el sistema de inyección de reactivos y se reconectó el sistema de muestreo a la válvula B.
3. Se tomaron muestras periódicamente.
4. Cuando se alcanzó una conversión cercana al 100% se despresurizó nuevamente el sistema abriendo lentamente la válvula C. Se desconectó nuevamente el sistema de muestreo conectado a la válvula B y se volvió a reconectar el sistema de inyección de reactivos.

- *Ciclos siguientes:*

Para los ciclos siguientes se procede de manera similar al ciclo 2.

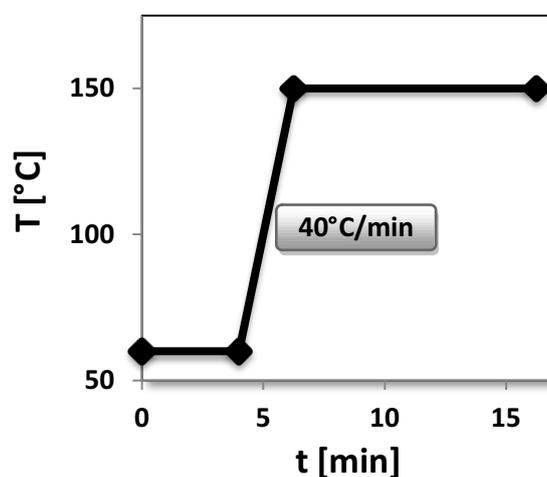
II.4.5. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción

II.4.5.1. Características del equipo y condiciones del análisis

Para realizar el análisis de las muestras extraídas del reactor se utilizó un cromatógrafo de gases SRI 8610 C, equipado con un detector de ionización de llama (FID), control electrónico de caudales de gas y una columna cromatográfica megabore HP-Innowax (longitud: 30 m, diámetro interno: 0,53 mm, espesor de película: 1 μm). La señal originada en el detector fue registrada con una computadora provista con el programa de adquisición y procesamiento de datos del fabricante *PeakSimple*.

Las condiciones utilizadas en dicho análisis cromatográfico son las siguientes:

- Tipo de inyector: on-column.
- Temperatura del detector: 350°C.
- Caudal del gas *carrier* (N_2): 10 cm^3/min .
- Volumen de muestra inyectado: 1 μl .
- Programación de temperatura del horno para reacciones de hidrogenación:



En estas condiciones de análisis se obtuvieron los cromatogramas correspondientes a las muestras extraídas en una experiencia de hidrogenación de furfural. En la Figura II-15 se muestra un cromatograma típico.

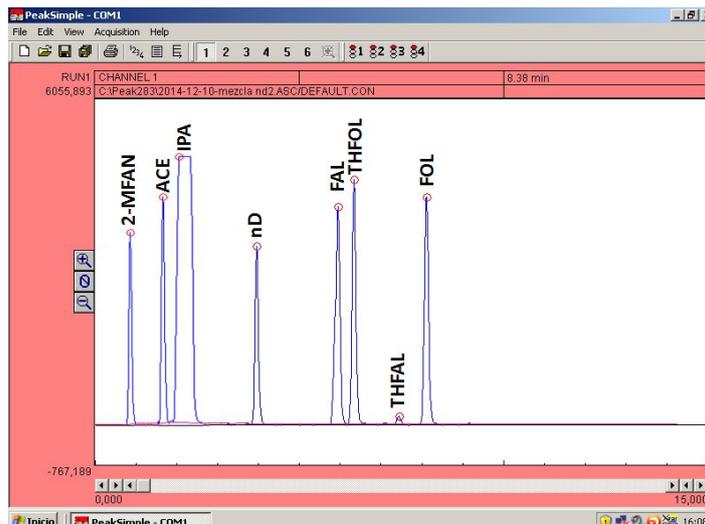


Figura II-15. Cromatograma típico que muestra los diferentes compuestos detectados.

II.4.5.2. Método de cuantificación

Para llevar a cabo la cuantificación de la concentración de las distintas especies presentes en el medio de reacción se seleccionó el método de cuantificación mediante estándar interno cromatográfico. Para ello, fue necesario seleccionar una sustancia que debe cumplir una serie de condiciones, a saber:

1. Debe ser estable en las condiciones de reacción, debido a que la misma se encontrará presente en todo momento en la fase líquida durante la experiencia de actividad catalítica.
2. Debe ser soluble en el medio reaccionante.
3. Debe ser una sustancia perfectamente determinable por la técnica de cromatografía de gases.
4. Debe ser estable en las condiciones del análisis cromatográfico.
5. Debe poder ser completamente resuelta del resto de las señales obtenidas en el cromatograma, de manera de minimizar los errores sistemáticos.
6. Debe ser fácilmente accesible en forma comercial y con un elevado grado de pureza.
7. Debe tener, preferentemente, un tiempo de retención intermedio respecto de las sustancias a analizar.

En vistas de todos los requerimientos anteriores, es que se seleccionó como estándar cromatográfico interno el n-dodecano, un alcano que resulta ser estable en las condiciones de reacción, por no presentar insaturaciones potencialmente hidrogenables y por no sufrir otro tipo de reacción como por ejemplo hidrogenólisis o deshidratación en las condiciones utilizadas, además de ser soluble en las cantidades requeridas en los solventes utilizados en este trabajo.

El método de cuantificación seleccionado requirió la determinación de los factores de respuesta del detector relativos al estándar interno para cada una de las sustancias a cuantificar. Estos factores de respuesta se determinaron relativos al n-dodecano usando soluciones preparadas con patrones de dichas sustancias y el estándar interno. Estas soluciones fueron preparadas mediante pesada de los patrones puros con balanza analítica. Inyectando dichas soluciones en el cromatógrafo gaseoso y cuantificando las áreas de los picos, es posible determinar los factores de respuesta relativos al estándar mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$f_i = \frac{n_i \cdot A_r}{n_r \cdot A_i} \quad (\text{Ec. II-30})$$

Siendo:

f_i : factor de respuesta del compuesto i relativo al estándar interno.

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

n_r : moles del estándar interno en la solución de calibrado.

A_r : área del pico del patrón en el cromatograma de la solución de calibrado.

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

En la Tabla II-4 se presentan los valores obtenidos para los factores de respuesta relativos al estándar interno. En los casos que no fue posible adquirir una muestra patrón de la sustancia en forma comercial, su valor se adoptó por similitud estructural con el de otro determinado. Esta hipótesis de trabajo está avalada por los valores experimentales obtenidos para los compuestos mostrados en Tabla II-4.

Tabla II-4. Factores de respuesta del FID relativos al n-dodecano.

Sustancia	Nomenclatura	f_i
n-dodecano	nD	1,00
Furfural	FAL	4,11
Alcohol furfurílico	FOL	3,5
2-metilfurano	THFOL	4,15
Alcohol tetrahidrofurfurílico	THFOL	4,09
Tetrahidrofurfural	THFAL	4,09

Durante el análisis de las muestras de reacción, la ecuación II-26 se utilizó en forma inversa con el objetivo de determinar el número de moles presentes de cada especie, por lo cual la forma empleada para este cálculo es ahora:

$$n_i = \frac{f_i \cdot n_r \cdot A_i}{A_r} \quad (\text{Ec. II-31})$$

El número de moles de i en cada instante de tiempo se dividió por el volumen total de reacción con el objeto de determinar la concentración volumétrica de dicha sustancia:

$$C_i = \frac{n_i}{V_{total}} \quad (\text{Ec. II-32})$$

II.4.6. Cálculo de la conversión, rendimiento y selectividad

En el estudio de los fenómenos catalíticos existen tres parámetros ampliamente utilizadas para la comparación de los resultados obtenidos en diferentes ensayos, las cuales son la conversión del reactivo, el rendimiento y la selectividad a cada producto de reacción.

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

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} = 1 - \frac{n_A}{n_A^0} \quad (\text{Ec. II-33})$$



Siendo:

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

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

X_A : conversión de A.

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

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_A^0} \quad (\text{Ec. II-34})$$

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

$$S_i = \frac{n_i}{n_A^0 - n_A} \quad (\text{Ec. II-35})$$

II.4.7. Balance de masa en el reactor

Por tratarse de un reactor discontinuo, la masa total en el interior del reactor es constante en el tiempo y por lo tanto la ecuación de balance de materia para el mismo tiene la forma:

$$\frac{dn_i}{dt} = -r_i^* \quad (\text{Ec. II-36})$$

Es decir, que la variación de moles de las especies en el interior del reactor es solamente debida a la reacción química. En el caso de los reactivos, se produce una disminución en el número de moles y en el caso de los productos, un aumento por formación de los mismos. Teniendo en cuenta lo anterior, se debe conservar el número total de moles en el sistema de reacción a lo largo del tiempo. Por lo tanto, se evaluaron las concentraciones de las especies a lo largo de los experimentos de actividad catalítica, con el fin de verificar al balance de masa en el reactor. Para ello también se consideró la pérdida de masa por extracción de muestras, la cual fue cercana al 5-7% de la cantidad inicial inyectada al reactor. En general, se observó que se conservó el balance de moles dentro de un 98%.



Bibliografía

- [1] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, Weinheim (2003) ISBN 3-527-30574-2.
- [2] J.A. Schwarz, C. Contescu and A. Contescu, *Methods for Preparation of Catalytic Materials*, Chem. Rev. 95 (1995) 477-510.
- [3] B.J. Haber, J.H. Block and B. Delmon, *Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization*, Pure & Appl. Chem. 67 (1995) 1257-1306.
- [4] A.J. Marchi, Tesis doctoral: *Obtención de catalizadores de óxidos mixtos para la obtención de alcoholes a partir de gas de síntesis*, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Universidad Nacional del Litoral, 1988.
- [5] F. Rey García, Tesis doctoral: *Síntesis, caracterización y actividad catalítica de hidrotalcitas*, Instituto de Tecnología Química, Universidad Autónoma de Madrid, 1992.
- [6] S. Robertson, B. McNicol, J. De Baas and S. Kloet, *Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction*, J. Catal. 37 (1975) 424.
- [7] D. Monti and A. Baiker, *Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters*, J. Catal. 83 (1983) 323-335.
- [8] N. Hurst, S. Gentry, A. Jones and B. McNicol, *Temperature Programmed Reduction*, Catal. Rev. 24 (1982) 233-309.
- [9] I. Wachs, *Characterization of catalytic materials*, Butterworth-Heinemann, 1992.
- [10] Fink Method, *Powder Diffraction File, Search Manual*, JCPDS, Pennsylvania, USA, 1978.
- [11] L. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw Hill, New York, 1968.
- [12] S. Brunauer, P. Emmett and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.
- [13] J. Simfelt, J. Carter and D. Yates, *Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys*, J. Catal. 24 (1972) 283-296.
- [14] T. Hugues, R. Houston and R. Sieg, *Proceedings of the 135 th Natural Meeting*, Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Prep 4 (1959) 33.



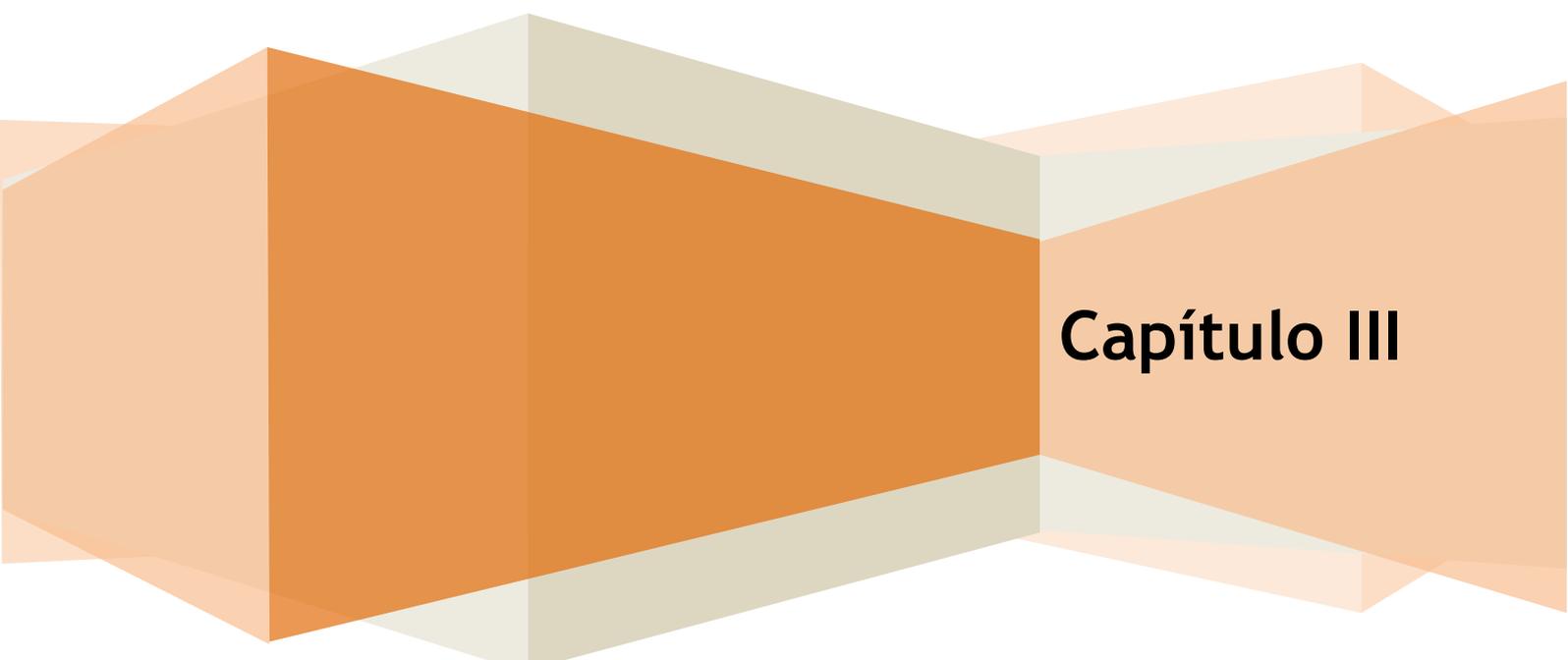
- [15] B. Nohair, C. Especel, G. Lafaye, P. Mercot, L. Hoang and J. Barbier, *Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil*, J. Mol. Catal. A: Chemical 299 1-2(2005)117-126.
- [16] A. Eberhardt, E. Benvenuti, C. Moro, G. Tonetto and D. Damiani, *NO decomposition on PdMo/ γ -Al₂O₃ catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chemical, 201 (2003) 247-261.
- [17] A. Vasilevich, G. Shapiro, A. Alekseev, T. Semenova, M. Markina, T. Vasil'eva and O. Budkina, *Kinet. Catal.* 16 (1975) 1363.
- [18] J. Evans, M. Wainwright, A. Bridgewater and D. Young, *On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide*, Appl. Catal. 7 (1983) 75-83.
- [19] R. Dell, F. Stone and P. Tiley, *The adsorption of oxygen and other gases on copper*, Trans. Faraday. Soc. 49 (1953) 195-201.
- [20] J. Osinga, *The determination of the specific copper surface area in catalysts*, J. Catal. 7 (1967) 277-279.
- [21] M. Dandekar and M. Vannice, *Determination of the Dispersion and Surface Oxidation States of Supported Cu Catalysts*, J. Catal. 178 (1998) 621-639.
- [22] B. Dvorák and J. Pasék, *Determination of the specific copper surface area by chromatographic technique*, J. Catal. 18 (1970) 108-114.
- [23] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Yuma and Y. Obata, *Distinction between Surface and Bulk Oxidation of Cu through N₂O Decomposition*, J. Catal. 196 (2000) 195-199.
- [24] E. Guerreiro, O. Gorrioz, J. Rivarola and L. Arrúa, *Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion exchange for methanol dehydrogenation*, Appl. Catal. A: Gen. 165 (1997) 259-271.
- [25] G. Bond and S. N. Namijo, *An Improved Procedure for Estimating the Metal Surface Area of Supported Copper Catalysts*, J. Catal. 118 (1989) 507.
- [26] G. Kington and J. Holmes, *Adsorption by evaporated copper films at 78°K. Part 1.—Krypton and hydrogen*, Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 417.
- [27] M. Sawa, M. Niwa and Y. Murakami, *Relationship between acid amount and framework aluminum content in mordenite*, Zeolites 10 (1990) 532-538.
- [28] H. Karge and V. Dondur, *Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. I. Dealuminated mordenites*, Phys. Chem. 94 (1990) 765-772.



- [29] J. T. Miller, P. D. Hopkins, B. L. Meyer, G. J. Ray, R. T. Roginski, G. W. Zajac and N. Rosembaun, *The effect of nonframework aluminum on acidity in dealuminated mordenite*, J. Catal. 138 (1992) 115-128.
- [30] J. Kim, S. Namba and T. Yashima, *Preparation of highlypara-selective metallosilicate catalysts for alkylation of ethylbenzene with ethanol*, Appl. Catal. A: Gen. 100 (1993) 27-36.
- [31] N. Katada, H. Igi, J. Kim and M. Niwa, *Determination of the Acidic Properties of Zeolite by Theoretical Analysis of Temperature-Programmed Desorption of Ammonia Based on Adsorption Equilibrium*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 5969-5977.
- [32] K. Carpenter, *Chemical Reaction Engineering Aspects of Fine Chemicals Manufacture*, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 305-322.
- [33] P. Sharratt, *Handbook of Batch Process Design*, Springer Science & Business Media, Londres, (1997), ISBN: 0-7514-0369-5.
- [34] E. Stitt, *Alternative multiphase reactors for fine chemicals: A world beyond stirred tanks?*, Chem. Eng. J. 90 (2002) 47-60.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Caracterización Fisicoquímica



Capítulo III

ÍNDICE - CAPÍTULO III

III.1. Caracterización de las muestras de cobre	III-1
III.1.1. Composición química y propiedades texturales	III-1
III.1.2. Identificación de las fases cristalinas	III-3
III.1.3. Reducibilidad de los precursores óxidos	III-4
III.1.4. Determinación de la Dispersión Metálica.....	III-8
III.1.5. Determinación de la capacidad de quimisorción de H ₂	III-9
III.1.6. Influencia de la carga de cobre	III-10
III.1.7. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Cu	III-16
III.2. Caracterización de las muestras de níquel.....	III-17
III.2.1. Composición química y propiedades texturales	III-17
III.2.2. Identificación de las fases cristalinas	III-19
III.2.3. Reducibilidad de los precursores óxidos	III-20
III.2.4. Capacidad de quimisorción de H ₂ y dispersión metálica.....	III-23
III.2.5. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Ni	III-26
III.3. Caracterización de las muestras de cobalto	III-27
III.3.1. Composición química y propiedades texturales	III-28
III.3.2. Identificación de las fases cristalinas	III-29
III.3.3. Reducibilidad de los precursores óxidos	III-30
III.3.4. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Co	III-33
III.4. Comparación de las muestras preparadas por distintos métodos.....	III-34
Bibliografía	III-35

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO III

Figuras

- Figura III-1.** Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Cu. A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos----- III-3
- Figura III-2.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Cu preparados por diferentes métodos----- III-5
- Figura III-3.** Curva de calibrado para la cuantificación de los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Cu----- III-7
- Figura III-4.** Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Cu con diferente carga. A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos----- III-12
- Figura III-5.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos con diferente carga----- III-13
- Figura III-6.** Perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP- NH_3) de las muestras activadas Cu-Mg-Al con diferente carga----- III-15
- Figura III-7.** Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Ni. A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos----- III-19
- Figura III-8.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Ni preparados por diferentes métodos----- III-21
- Figura III-9.** Espectros de Fotoemisión de rayos X (XPS) de muestras reducidas-pasivadas de Ni/ SiO_2 . A) Ni/ SiO_2 -I; B) Ni/ SiO_2 -PD----- III-25
- Figura III-10.** Difractograma de rayos X (DRX) de los precursores de Co. A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos----- III-29
- Figura III-11.** Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Co preparados por diferentes métodos----- III-30
- Figura III-12.** Esquema de las muestras preparadas por los diferentes métodos. A) Impregnación a humedad incipiente; B) Precipitación-deposición; C) Coprecipitación----- III-34

Tablas

Tabla III-1. Precursores catalíticos de Cu-----	III-1
Tabla III-2. Carga de cobre y propiedades texturales de los precursores óxidos-----	III-2
Tabla III-3. Caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) de precursores óxidos de Cu preparados por diferentes métodos-----	III-6
Tabla III-4. Caracterización por quimisorción de N ₂ O de las muestras reducidas de Cu-----	III-8
Tabla III-5. Caracterización por quimisorción de H ₂ de las muestras reducidas de Cu-----	III-9
Tabla III-6. Precursores catalíticos de Cu con diferente carga-----	III-10
Tabla III-7. Propiedades texturales de los precursores de Cu con diferente carga-----	III-11
Tabla III-8. Resultados por reducción a temperatura programada (RTP) de precursores óxidos de Cu con diferente carga-----	III-14
Tabla III-9. Resultados de la caracterización de muestras de Cu-Mg-Al con diferente carga reducidas en flujo de H ₂ -----	III-15
Tabla III-10. Precursores catalíticos de Ni-----	III-17
Tabla III-11. Carga de Ni y propiedades texturales de los precursores óxidos-----	III-18
Tabla III-12. Caracterización por XPS y quimisorción de H ₂ de las muestras reducidas de Ni-----	III-23
Tabla III-13. Precursores catalíticos de Co-----	III-27
Tabla III-14. Caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) y por quimisorción de H ₂ de precursores óxidos de Co-----	III-32

III.1. Caracterización de las muestras de cobre

La serie de precursores catalíticos de cobre que se prepararon en las condiciones presentadas en el Capítulo II (Sección II.2) se muestran en la Tabla III-1.

Tabla III-1. Precursores catalíticos de Cu.

Precursor	Método de preparación	Carga de Cu nominal [%]	Denominación
Cu/SiO_2	Impregnación a humedad incipiente	10	Cu/SiO ₂ -I
Cu/SiO_2	Precipitación-deposición	10	Cu/SiO ₂ -PD
$(\text{CuO})_{0,5}(\text{ZnO})_{0,5}\text{ZnAl}_2\text{O}_4$	Coprecipitación	12	Cu-Zn-Al
$(\text{CuO})_{0,5}(\text{MgO})_{0,5}\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Coprecipitación	15	Cu-Mg-Al
CuCr_2O_4	(Comercial)	40	Cu-Cr

Las propiedades físicoquímicas que fueron analizadas en estas muestras comprenden: composición química, propiedades texturales, características cristalográficas, reducibilidad de los óxidos metálicos formados durante el tratamiento térmico, dispersión y capacidad de quimisorción de hidrógeno de la fases metálicas. A continuación se presentan los resultados correspondientes a cada caso.

III.1.1. Composición química y propiedades texturales

El contenido metálico y las propiedades texturales de los precursores óxidos basados en Cu se resumen en la Tabla III-2. La carga de Cu de las muestras libres de Cr varió en todos los casos entre 11 y 18%, mientras que en la muestra comercial Cu-Cr fue de un 43%. Por lo tanto, el porcentaje de Cu en Cu-Cr fue tres a cuatro veces mayor que el de las muestras libres de Cr que se prepararon inicialmente en esta tesis. En base a los datos

de la Tabla III-2 la carga de Cu siguió entonces el orden: Cu-Cr > Cu-Mg-Al > Cu-Zn-Al \cong Cu/SiO₂-PD \cong Cu/SiO₂-I.

La superficie específica de los precursores óxidos libres de Cr estuvo entre 170 y 290 m²/g (Tabla III-2). En particular, las muestras soportadas sobre sílice presentaron superficies específicas, volumen y diámetro de poro similares a las del soporte, lo que indica que las propiedades texturales de la SiO₂ no fueron sustancialmente modificadas durante las etapas de impregnación y calcinación. Sin embargo, en el caso de Cu/SiO₂-PD se observó una disminución del volumen de poro, acompañada de un aumento del diámetro medio de poro, indicando un bloqueo parcial de la estructura mesoporosa de la SiO₂ usada como soporte. Las superficies específicas de los precursores preparados por coprecipitación fueron 171 m²/g para Cu-Zn-Al y 291 m²/g para Cu-Mg-Al. La muestra Cu-Cr presentó el menor valor de S_g (53 m²/g); unas cuatro veces menor a la S_g de las muestras soportadas en sílice. En resumen, el patrón determinado para las superficies específicas fue: Cu-Mg-Al > Cu/SiO₂-PD \cong Cu/SiO₂-I > Cu-Zn-Al >> Cu-Cr.

Tabla III-2. Carga de cobre y propiedades texturales de los precursores óxidos.

Muestra	C _{Cu} ^(a) [%]	S _g ^(b) [m ² /g]	V _p ^(c) [cm ³ /g]	d _p ^(d) [nm]
SiO ₂	--	254	0,880	13,9
Cu/SiO ₂ -I	10,9	221	0,930	13,0
Cu/SiO ₂ -PD	11,1	225	0,689	14,8
Cu-Zn-Al	12,1	171	0,625	14,9
Cu-Mg-Al	17,9	291	0,634	12,6
Cu-Cr	43,7	53	0,106	14,2

(a) Carga de Cu determinada por AAS o ICP;

(b) Superficie BET determinada por fisisorción de N₂ a -196 °C;

(c) Volumen de poro;

(d) Diámetro medio de poro.

III.1.2. Identificación de las fases cristalinas

La Figura III-1 muestra los difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores antes (Fig.III-1A) y después de la descomposición térmica (Fig.III-1B).

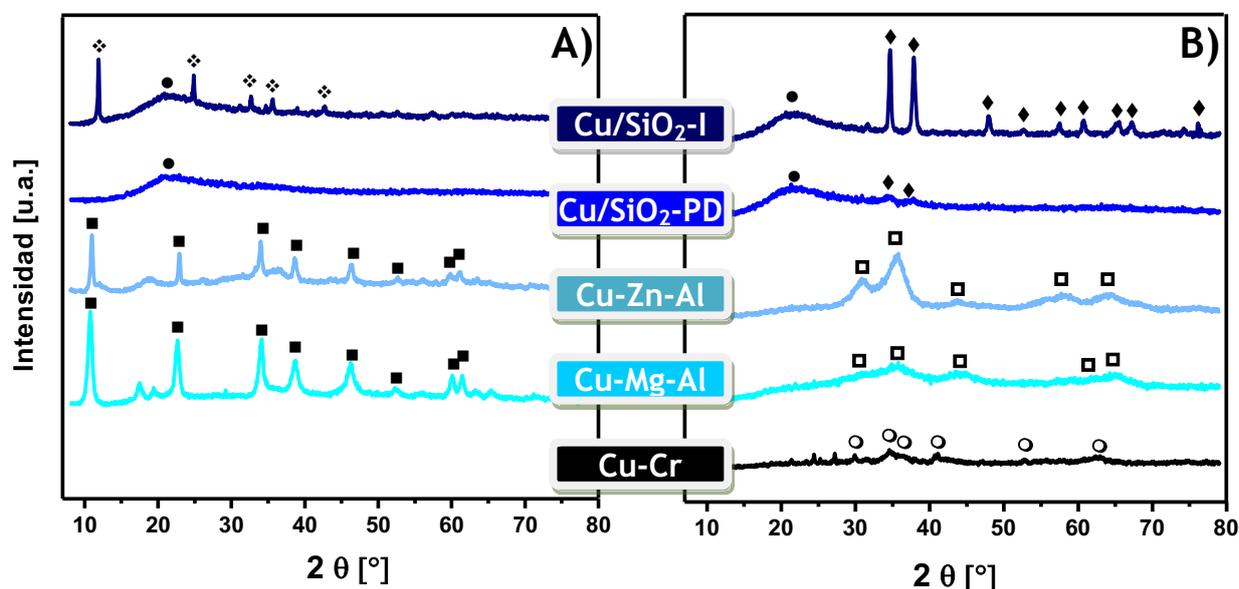


Figura III-1. Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Cu.

A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos. Fases detectadas: \diamond $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; \bullet SiO_2 ; \blacksquare hidrotalcita; \blacklozenge CuO ; \square espinela: ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 ; \circ cromita.

En el precursor óxido $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-I}$ se observó una única fase policristalina con una estructura tipo tenorita (CuO , PDF 5-0661, Fig. III-1-B), obtenida por descomposición del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (PDF 14-415, Fig. III-1-A) con un tamaño medio de cristalito de aproximadamente 30 nm. En cambio, no se identificaron líneas de difracción en el caso de las muestras $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-PD}$, lo que sugiere que las fases formadas durante las etapas de precipitación y descomposición térmica son quasi-amorfas o están constituidas por dominios cristalinos de tamaños inferiores al límite de detección de la técnica (≈ 4 nm). En ambas muestras soportadas se pudo ver además el halo característico de la SiO_2 amorfa en la zona de bajos ángulos que va de 15° a 30° . En las muestra preparadas por coprecipitación, la única fase policristalina observada en los precursores hidratados es una tipo hidrotalcita (PDF 14-191), que a través de una descomposición pseudomórfica da lugar a la formación de una fase tipo espinela (ZnAl_2O_4 , PDF 5-0669 y MgAl_2O_4 , PDF 21-1152) en los precursores óxidos

[1]. En ambos casos, la fase tipo espinela presentó un bajo grado de cristalinidad y un tamaño medio de cristalito de alrededor de 5 nm. Es muy importante resaltar que en ninguno de los precursores óxidos obtenidos por coprecipitación se detectaron señales cristalinas correspondientes a los óxidos CuO, ZnO o MgO, lo cual indicaría que no se produjo segregación de los mismos y que es muy probable que los iones Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} se encuentren altamente dispersos en la matriz tipo espinela. Por último, la única fase policristalina identificada en la muestra Cu-Cr fue una tipo cromita de cobre (CuCr_2O_4 , PDF 5-0657) también con estructura tipo espinela. Esta fase presenta un muy bajo grado de cristalinidad y el tamaño medio de cristalito es pequeño.

III.1.3. Reducibilidad de los precursores óxidos

La Figura III-2 muestra los perfiles de reducibilidad de los precursores óxidos de Cu. En todos los casos los picos observados correspondieron a la reducción del CuO presente en dichos precursores, de acuerdo con la siguiente reacción:



El perfil de RTP de la muestra Cu/SiO₂-I presentó un único pico ancho entre 300 y 390°C, con un máximo a 340°C correspondiente a la reducción del CuO con estructura cristalina tipo tenorita. La forma asimétrica y el ancho del pico indican una distribución heterogénea de tamaño de partículas, como fue sugerido en trabajos previos [2]. El ensayo correspondiente al precursor óxido de Cu/SiO₂-PD dio como resultado un perfil de reducción a menores temperaturas, entre 250 y 330°C con un máximo a 296°C y un hombro a 310°C. Estos resultados sugieren la presencia de al menos dos especies de CuO con diferente interacción con la sílice y una distribución de tamaño de partículas distinta a la que presenta la muestra Cu/SiO₂-I [3]. Asumiendo un modelo *core-shell* para la reducción, es probable que las partículas de CuO formadas en Cu/SiO₂-PD sean mucho más pequeñas que las de Cu/SiO₂-I, por lo que la velocidad de reducción será mayor con Cu/SiO₂-PD que

con Cu/SiO₂-I. Esta propuesta está en acuerdo con los resultados observados por DRX y explica la menor temperatura de reducción en el caso de Cu/SiO₂-PD.

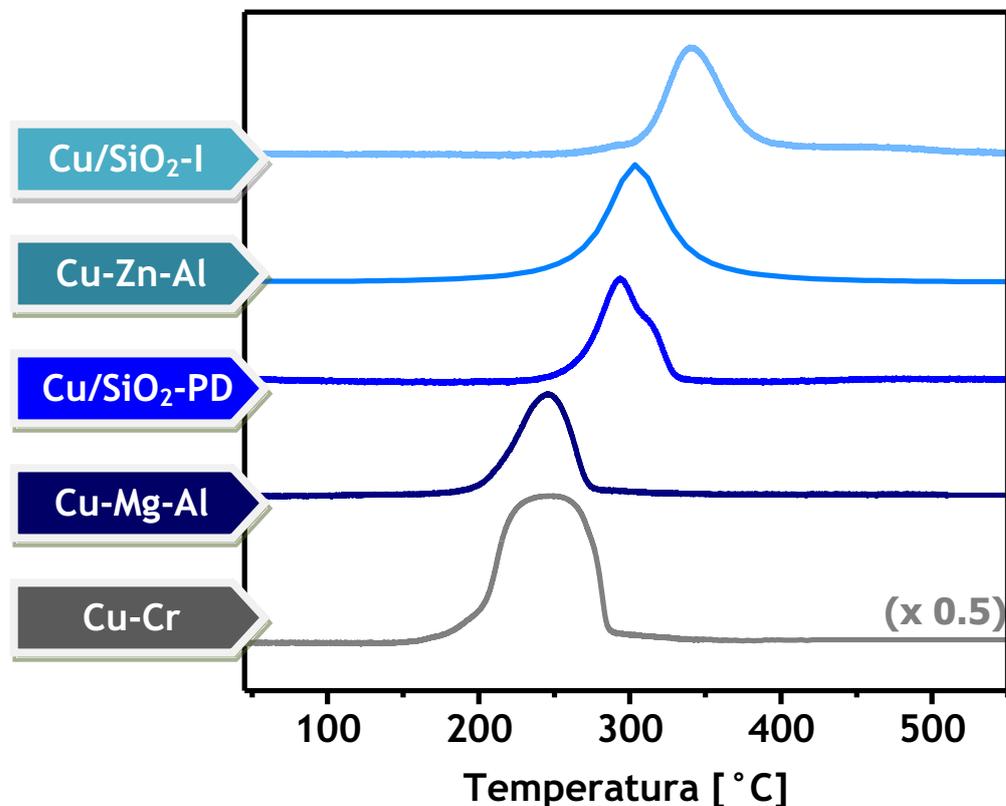


Figura III-2. Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Cu preparados por diferentes métodos.

El perfil de RTP del precursor óxido Cu-Zn-Al mostró un único pico ancho entre 210 y 350°C con un máximo a 302°C. Dicho pico de reducción sugiere una alta interdispersión del CuO en la matriz tipo espinela de la fase soporte, con una distribución de tamaños de partículas similar a la de Cu/SiO₂-PD, y una importante interacción Cu²⁺-soporte. El perfil correspondiente a Cu-Mg-Al presentó también un solo pico de reducción pero a menores temperaturas que Cu-Zn-Al; entre 190 y 280°C con un máximo a 245°C. Esto indica una interacción Cu²⁺-soporte y una distribución de tamaño de partículas algo diferente a la que presentan las muestras Cu-Zn-Al y Cu/SiO₂-PD. Tanto para Cu-Zn-Al como para Cu-Mg-Al no se observó evidencia de la reducción de CuAl₂O₄, lo cual concuerda con lo detectado por

DRX. Según resultados publicados en la bibliografía, la reducción del CuAl_2O_4 presenta un pico entre 450 y 500°C [4], lo cual no fue observado en los perfiles de RTP que se muestran en la Figura III-2. Además, la formación de CuAl_2O_4 en este tipo de muestras se produciría cuando el tratamiento térmico se realiza a temperaturas superiores a los 600°C [5]. En cambio, las muestras preparadas en esta tesis fueron tratadas a 500°C .

Por último, la muestra Cu-Cr presentó un pico ancho entre 180 y 290°C con un máximo a 247°C , de mayor intensidad que los picos observados para las muestras anteriores, en acuerdo con la mayor carga de cobre presente en esta muestra. De la misma manera que para las demás muestras, el mismo se puede atribuir a la reducción de partículas de CuO altamente interdispersas en la matriz de cromita de cobre, similar al caso de la muestra Cu-Mg-Al.

En resumen, se determinó que el patrón de reducibilidad de los precursores óxidos sigue el orden: $\text{Cu-Mg-Al} \cong \text{Cu-Cr} > \text{Cu-Zn-Al} \cong \text{Cu/SiO}_2\text{-PD} > \text{Cu/SiO}_2\text{-I}$.

Tabla III-3. Caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) de precursores óxidos de Cu preparados por diferentes métodos.

Muestra	$T_{\text{máx}}^{(a)}$ [$^\circ\text{C}$]	Área RTP $^{(b)}$ [mA] $\times 10^9$	% Cu $^{(c)}$ RTP	Consumo de H_2 $^{(d)}$ [mmol/g _{cat}]
Cu/SiO ₂ -I	340	8,5	11,4	1,77
Cu/SiO ₂ -PD	296	8,4	11,3	1,75
Cu-Zn-Al	302	9,5	12,9	2,02
Cu-Mg-Al	245	16,4	22,1	3,45
Cu-Cr	247	33,2	43,5	6,76

(a) Temperatura del máximo consumo de H_2 ;

(b) Área bajo la curva del perfil de RTP;

(c) Contenido de Cu determinado según el factor de calibración (Fig. III-3);

(d) Consumo de H_2 por gramo de catalizador.

Asumiendo una estequiometría $\text{CuO}/\text{H}_2 = 1$ para la reducción de los iones Cu^{2+} (Ec. III-1), se determinaron los consumos de H_2 por integración numérica de los perfiles de RTP (Tabla III-3). Para ello se tuvieron en cuenta los contenidos metálicos de las muestras, determinados mediante la curva de calibrado que se presenta más abajo en la Figura III-3. Los resultados que se muestran en la Tabla III-3 indican que existe una muy buena concordancia entre los valores de los contenidos de Cu obtenidos por RTP y los determinados por AAS e ICP (Tabla III-2).

- **Calibración con CuO**

Se realizó una calibración utilizando CuO, variando la masa de manera de barrer el rango del contenido de Cu en las muestras preparadas en esta tesis (Fig. III-3).

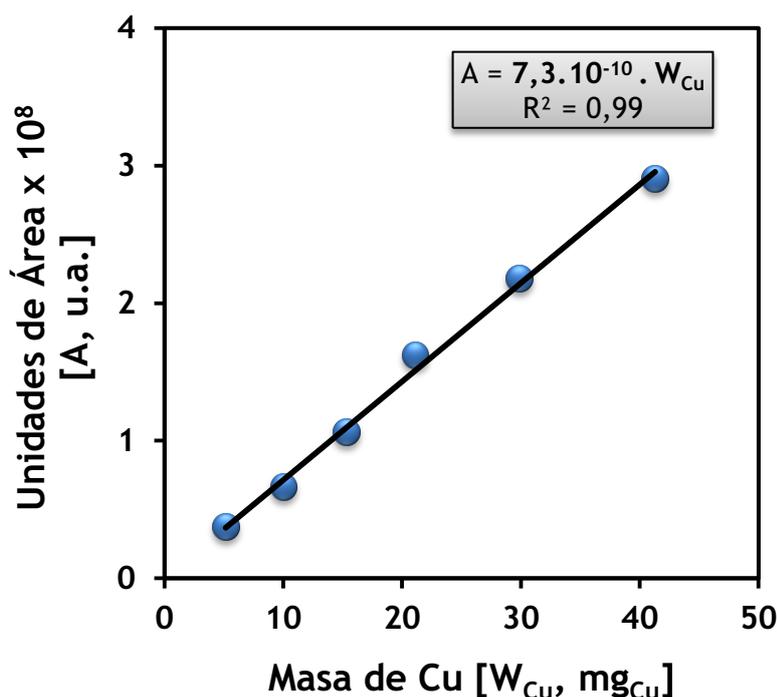


Figura III-3. Curva de calibrado para la cuantificación de los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Cu.

El factor de proporcionalidad determinado fue de $7,3 \times 10^{-10}$ u.a./ mg_{Cu} . El mismo fue utilizado para determinar la masa de cobre reducida en cada caso y a partir de la misma el contenido metálico (Tabla III-3).

III.1.4. Determinación de la Dispersión Metálica

Los valores de dispersión metálica, obtenidos a partir de la quimisorción disociativa de N_2O a $90^\circ C$, se presentan en la Tabla III-4. Las muestras Cu/SiO₂-PD y Cu-Zn-Al presentaron valores de dispersión (21-23%) dos veces superiores que Cu-Mg-Al (11%) y un orden de magnitud superior a Cu/SiO₂-I y Cu-Cr (2-3%). Por lo tanto, la dispersión metálica siguió la tendencia: Cu-Zn-Al \cong Cu/SiO₂-PD > Cu-Mg-Al > Cu-Cr \cong Cu/SiO₂-I.

Tabla III-4. Caracterización por quimisorción de N_2O de las muestras reducidas de Cu.

Propiedad	Muestra				
	Cu/SiO ₂ -I	Cu/SiO ₂ -PD	Cu-Zn-Al	Cu-Mg-Al	Cu-Cr
$D_{Cu}^{(a)}$ [%]	2	21	23	11	3
$d_{Cu}^{(b)}$ [nm]	38	3,6	-	-	-

(a) Dispersión metálica determinada mediante la Ec.II-24;

(b) Tamaño medio de partícula para muestras soportadas (Ec.II-26).

Para las muestras soportadas en sílice fue posible determinar el tamaño medio de partícula metálica mediante la Ecuación II-26 (Sección II.3.6.3), asumiendo geometría esférica para dichas partículas y considerando una densidad superficial de los átomos de Cu de $1,08 \times 10^{19}$ átomos de cobre por metro cuadrado [6]. Los valores de tamaño de partícula de Cu estimados fueron de 38 nm para Cu/SiO₂-I y 3,6 nm para Cu/SiO₂-PD (Tabla III-4). Estos resultados están de acuerdo con lo observado por DRX y RTP, confirmando que en Cu/SiO₂-PD se forman partículas pequeñas de Cu⁰ por reducción de una fase CuO altamente dispersa. Por el contrario, en el catalizador Cu/SiO₂-I, se obtienen partículas de Cu metálico grandes por reducción de una fase CuO pobremente dispersa.

III.1.5. Determinación de la capacidad de quimisorción de H₂

Los resultados de la capacidad de quimisorción irreversible de H₂ se presentan en la Tabla III-5. Comparando los valores, se puede ver que el volumen de H₂ quimisorbido por gramo de catalizador siguió el orden: Cu-Mg-Al > Cu-Zn-Al > Cu/SiO₂-PD > Cu-Cr >> Cu/SiO₂-I. Expresando los resultados en función de superficie metálica expuesta, obtenida a partir de la quimisorción disociativa de N₂O a 90 °C, se observa que la capacidad de quimisorción de H₂ de Cu-Mg-Al por átomo de Cu superficial es el doble que para Cu-Cr, Cu-Zn-Al, Cu/SiO₂-PD y Cu/SiO₂-I.

Tabla III-5. Caracterización por quimisorción de H₂ de las muestras reducidas de Cu.

Propiedad	Muestra				
	Cu/SiO ₂ -I	Cu/SiO ₂ -PD	Cu-Zn-Al	Cu-Mg-Al	Cu-Cr
V _{H₂} ^(a) [cm ³ /g _{cat}]	0,016	0,144	0,242	0,289	0,090
V _{H₂} ^(b) [átomo H quim /átomo Cu-sup]	0,019	0,016	0,022	0,038	0,018

(a) Volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente por gramo de catalizador;

(b) Relación átomo de hidrógeno quimisorbido por átomo de Cu superficial calculada en función de la dispersión metálica.

En resumen, los resultados obtenidos por RTP y quimisorción de H₂ indican que la muestra Cu-Mg-Al, además de la mayor reducibilidad, tiene la capacidad de quimisorción de H₂ más alta de las muestras de la serie ensayada.

III.1.6. Influencia de la carga de cobre

Se prepararon muestras adicionales variando la carga de Cu por el método de coprecipitación y por impregnación a humedad incipiente. La finalidad de lo anterior fue obtener un catalizador de Cu con un contenido metálico similar al de la muestra comercial Cu-Cr y poder comparar sus propiedades físicoquímicas y catalíticas. En la Tabla III-6 se muestran los precursores de Cu que se presentan en esta sección.

Tabla III-6. Precursores catalíticos de Cu con diferente carga.

Precursor	Método de preparación	Carga de Cu nominal [%]	Denominación
Cu/SiO ₂	Impregnación a Humedad Incipiente	30	Cu30/SiO ₂ -I
(CuO) _{0,5} (MgO) _{0,5} MgAl ₂ O ₄	Coprecipitación	15-20	Cu-Mg-Al/ Cu20-Mg-Al
(CuO) ₁ MgAl ₂ O ₄	Coprecipitación	30	Cu30-Mg-Al
(CuO) _{1,5} MgAl ₂ O ₄	Coprecipitación	40	Cu40-Mg-Al

Las propiedades físicoquímicas que fueron analizadas en estas muestras comprenden: propiedades texturales, características cristalográficas, reducibilidad de los óxidos metálicos formados durante el tratamiento térmico, dispersión y propiedades ácidas. A continuación se presentan los resultados correspondientes a cada caso.

- **Propiedades texturales**

Las propiedades texturales de los precursores óxidos de diferente contenido de Cu se resumen en la Tabla III-7. La muestra soportada sobre sílice presentó una superficie específica, volumen y diámetro de poro cercanos a los valores correspondientes al soporte, por lo que se puede inferir que las propiedades texturales de éste no se modificaron sustancialmente al depositar el Cu empleando el método de impregnación a humedad

incipiente. Por otra parte, la superficie específica de los precursores Cu-Mg-Al varió entre 84 y 291 m²/g. Se observó que para una carga de Cu superior al 30%, la superficie específica disminuyó considerablemente, fundamentalmente debido a una caída importante del volumen de poro. Sin embargo, es importante resaltar que aun así la superficie específica y el volumen de poro de este precursor óxido, con contenido de Cu similar a la muestra comercial Cu-Cr, fueron superiores a los valores determinados para esta muestra (ver Tabla III-2).

Tabla III-7. Propiedades texturales de los precursores de Cu con diferente carga.

Muestra	S _g [m ² /g] ^(a)	V _p [cm ³ /g] ^(b)	d _p [nm] ^(c)
Cu30/SiO ₂ -I	219	0,837	13,0
Cu20-Mg-Al	291	0,634	12,6
Cu30-Mg-Al	156	0,681	18,2
Cu40-Mg-Al	84	0,257	12,3

(a) Superficie BET determinada por fisisorción de N₂ a -196 °C;

(b) Volumen de poro;

(c) Diámetro medio de poro.

- **Identificación de las fases cristalinas**

En la Figura III-4 se pueden ver los difractogramas de rayos X de los precursores antes (Fig.III-4.A) y después de la descomposición térmica (Fig.III-4.B). La muestra Cu30/SiO₂-I presenta una única fase policristalina con una estructura tipo tenorita (CuO, PDF 5-0661), obtenida por descomposición del Cu(NO₃)₂, previamente depositado sobre la SiO₂.

En las muestras preparadas por coprecipitación la única fase policristalina observada en los precursores hidratados es una tipo hidrotalcita (PDF 14-191) obtenida durante la coprecipitación, que luego, a través de una descomposición pseudomórfica, da

lugar a una fase tipo espinela ($MgAl_2O_4$, PDF 21-1152) en los precursores óxidos. En todos los casos, la fase tipo espinela presentó un bajo grado de cristalinidad. Además, los picos de difracción obtenidos fueron muy anchos, indicando que los cristalitas de la fase espinela son muy pequeños y tienen un alto grado de desorganización en su estructura cristalina. Es muy importante resaltar que en ninguno de los casos se observaron señales cristalinas asignables a CuO , MgO o $CuAl_2O_4$, lo cual indica que no se produjo segregación de estas fases cristalinas y que es muy probable que los iones Cu^{2+} y Mg^{2+} se encuentran altamente dispersos en la matriz tipo espinela.

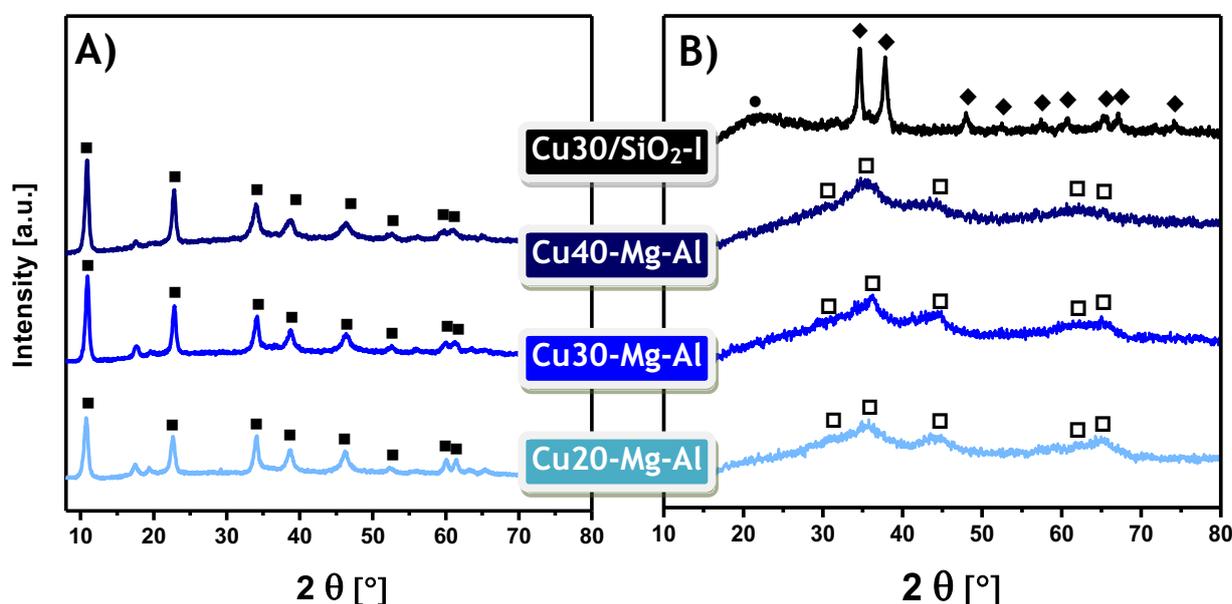


Figura III-4. Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Cu con diferente carga.

A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos.

Fases detectadas: ■ hidrotalcita; ● SiO_2 ; ◆ CuO ; □ espinela: $MgAl_2O_4$.

- **Reducibilidad de los precursores óxidos**

Los resultados correspondientes a la reducibilidad de los precursores óxidos se pueden ver en la Figura III-5 y en la Tabla III-8. El perfil de RTP de $Cu30/SiO_2-I$ mostró un solo pico ancho entre 260 y 360 °C, con un máximo a 330 °C. El pico ancho fue asignado, de la misma manera que en el caso de la muestra Cu/SiO_2-I con un 11% de Cu, a la reducción de partículas de CuO con una distribución de tamaños heterogénea. Para los precursores óxidos $Cu-Mg-Al$ el consumo máximo de H_2 se produjo a menores temperaturas, lo cual se

atribuyó a la reducción de Cu^{2+} o CuO altamente dispersos e interaccionando con la matriz tipo aluminato de Mg [7]. No se observó evidencia de la reducción de aluminato de cobre (CuAl_2O_4), lo cual es consistente con los resultados de DRX. El perfil de la muestra Cu20-Mg-Al presentó un solo pico con un máximo a 245°C . En las muestras Cu30-Mg-Al y Cu40-Mg-Al se observó además un segundo pico superpuesto con el pico a 245°C , debido al aumento de la carga de Cu. Para el caso de Cu40-Mg-Al, el segundo pico se detectó dentro del rango de temperatura correspondiente al de consumo de H_2 de la muestra Cu30/SiO₂-I (Fig.III-5), indicando la probable presencia de CuO segregado de la fase espinela. Estos resultados indican que para cargas de Cu iguales o superiores al 30% la distribución de tamaños de partículas de CuO y la interacción Cu^{2+} -espinela es diferente a la de los precursores Cu-Mg-Al de menor carga de Cu.

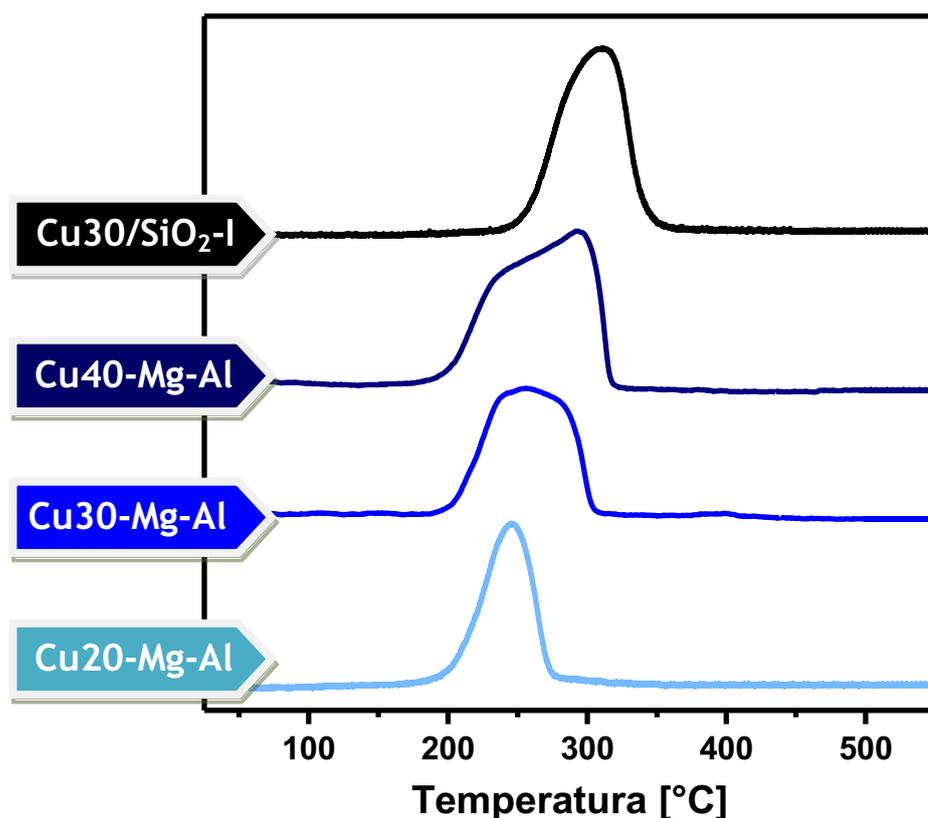


Figura III-5. Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos con diferente carga.

Considerando el consumo de H_2 y los contenidos de Cu determinados a partir de los mismos, aplicando la estequiometría de ecuación III-1, se verificó que los iones Cu^{2+}

presentes en las muestras se redujeron completamente a Cu^0 . En resumen, en base a los perfiles de RTP obtenidos, se concluye que la reducibilidad de los precursores óxidos de Cu fue: $\text{Cu}_{20}\text{-Mg-Al} > \text{Cu}_{30}\text{-Mg-Al} > \text{Cu}_{40}\text{-Mg-Al} > \text{Cu}_{30}/\text{SiO}_2\text{-I}$.

Tabla III-8. Resultados por reducción a temperatura programada (RTP) de precursores óxidos de Cu con diferente carga.

Muestra	$T_{\text{máx}}$ ^(a) [°C]	Área RTP ^(b) [mA] x 10 ⁸	% Cu ^(c) RTP	Consumo de H ₂ ^(d) [mmol/g _{cat}]
Cu ₃₀ /SiO ₂ -I	310	2,42	31,6	4,98
Cu ₂₀ -Mg-Al	245	1,67	22,7	3,57
Cu ₃₀ -Mg-Al	250	2,13	28,6	4,51
Cu ₄₀ -Mg-Al	300	3,05	41,2	6,48

(a) Temperatura del máximo consumo de H₂;

(b) Área bajo la curva del perfil de RTP;

(c) Contenido de Cu determinado según el factor de calibración (Fig. III-3);

(d) Consumo de H₂ por gramo de catalizador.

- **Dispersión de la fase metálica y propiedades ácidas**

La dispersión de fase de metálica en las muestras Cu-Mg-Al con diferente carga de Cu fue determinada por quimisorción disociativa de N₂O a 90°C. Por otro lado, fueron estudiadas las propiedades ácidas de las mismas por desorción a temperatura programada de NH₃. En la Tabla III-9 se muestran los valores obtenidos para cada caso.

Se puede ver que la dispersión de la fase de Cu^0 disminuyó con el aumento de la carga metálica, siguiendo el patrón: $\text{Cu}_{20}\text{-Mg-Al} > \text{Cu}_{30}\text{-Mg-Al} > \text{Cu}_{40}\text{-Mg-Al}$ (Tabla III-9). Es decir, que cuando el contenido de Cu se incrementó, se obtuvo una menor cantidad de Cu superficial respecto del volumen en los óxidos mixtos tipo aluminato de magnesio. Esto podría indicar la presencia de partículas de Cu^0 de mayor tamaño o bien que la mayor cantidad del Cu se encuentra interdisperso en el *bulk* de la fase tipo espinela. Debido a que por DRX se observó que la fase metálica estaría formada por cristalitas pequeños, se

puede inferir que los menores valores de dispersión están relacionados con una mayor proporción de Cu en el *bulk* en las muestras Cu30-Mg-Al y Cu40-Mg-Al con respecto a la muestra de menor contenido metálico.

Tabla III-9. Resultados de la caracterización de muestras de Cu-Mg-Al con diferente carga reducidas en flujo de H₂.

Muestra	D _{Cu} ^(a) [%]	n _a ^(b) [μmol/g]	T _{máx DTP} ^(c) [°C]	n _a /D _{Cu} ^(d) [μmol _{NH3} /g _{cat} ·%Cu _{sup}]
Cu20-Mg-Al	11	192	399	17
Cu30-Mg-Al	6	176	400	29
Cu40-Mg-Al	3	119	390	40

- (a) Dispersión metálica determinada por quimisorción de N₂O;
- (b) Número de sitios ácidos determinado por DTP de NH₃;
- (c) Temperatura del máximo del perfil de DTP de NH₃;
- (d) Relación entre el número de sitios ácidos y la dispersión metálica.

Los perfiles de los ensayos de desorción a temperatura programada de NH₃ de las muestras Cu-Mg-Al se muestran en la Figura III-6.

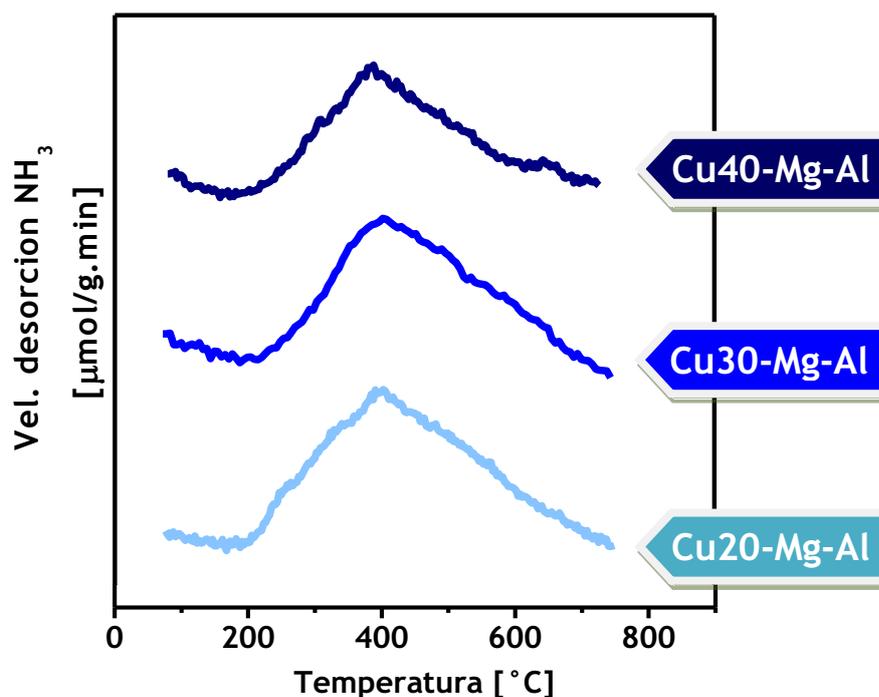


Figura III-6. Perfiles de desorción a temperatura programada de NH₃ (DTP-NH₃) de las muestras activadas Cu-Mg-Al con diferente carga.



Se puede ver un comportamiento similar para las tres muestras, con perfiles anchos que comenzaron a temperaturas cercanas a los 200°C y finalizaron a temperaturas algo superiores a los 700°C, con máximos alrededor de los 400°C. El máximo de desorción fue aproximadamente el mismo valor para los tres casos, siendo algo inferior para Cu40-Mg-Al (Fig.III-6 y Tabla III-9). Lo anterior indica la presencia de sitios ácidos de similar fuerza en las tres muestras. El área bajo la curva permitió determinar la cantidad de sitios ácidos superficiales por gramo de catalizador (Tabla III-9), que siguió el patrón: Cu20-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu40-Mg-Al. Es decir, que el número de sitios ácidos disminuyó con el aumento del contenido de Cu. En cambio, si se tiene en cuenta la relación entre la concentración superficial de sitios ácidos y la dispersión de la fase metálica: n_a/D_{Cu} (Tabla III-9), se observa que los valores siguen el orden: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al. Sorprendentemente, se observó que los valores de la relación n_a/D_{Cu} de cada muestra Cu-Mg-Al, presentados en la Tabla III-9, son similares a los contenidos de Cu de las correspondientes muestras (Tabla III-8).

III.1.7. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Cu

En síntesis, los resultados de caracterización indican que la fase metálica de las muestras preparadas por impregnación está formada por partículas grandes de Cu, con baja capacidad de quimisorción de H₂ y poca o ninguna interacción con el soporte. En cambio, la fase metálica de Cu de las muestras preparadas por coprecipitación y precipitación-deposición está formada por partículas altamente dispersas, con alta capacidad de quimisorción de H₂ y fuerte interacción metal-soporte. Estos resultados indican que las propiedades fisicoquímicas de las muestras dependen fuertemente del método de preparación utilizado y del tipo de soporte. Por otra parte, la fase metálica de la muestra comercial Cu-Cr está formada por partículas de Cu pobremente dispersas y con baja capacidad de quimisorción de H₂ en relación a las muestras preparadas en este trabajo por coprecipitación y precipitación-deposición.

III.2. Caracterización de las muestras de níquel

La serie de precursores catalíticos de níquel que se prepararon en las condiciones presentadas en el Capítulo II (Sección II.2) se presenta en la Tabla III-10.

Tabla III-10. Precursores catalíticos de Ni.

Precursor	Método de preparación	Carga de Cu nominal [%]	Denominación
Ni/SiO ₂	Impregnación a humedad incipiente	10	Ni/SiO ₂ -I
Ni/SiO ₂	Precipitación-deposición	10	Ni/SiO ₂ -PD
(NiO) _{0,5} (ZnO) _{0,5} ZnAl ₂ O ₄	Coprecipitación	11	Ni-Zn-Al
(NiO) _{0,5} (MgO) _{0,5} MgAl ₂ O ₄	Coprecipitación	15	Ni-Mg-Al

Las propiedades físicoquímicas que fueron analizadas en estas muestras comprenden: composición química, propiedades texturales, características cristalográficas, reducibilidad de los óxidos metálicos formados durante el tratamiento térmico, estado de oxidación y concentración de especies superficiales, capacidad de quimisorción de hidrógeno y dispersión de la fase metálica. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

III.2.1. Composición química y propiedades texturales

En la Tabla III-11 se resumen los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras de Ni. La carga metálica de los precursores óxidos varió entre 9 y 15% aproximadamente, valores que están en el mismo rango que los de los precursores de Cu obtenidos por los mismos métodos de preparación para cada caso. La superficie específica

de las muestras analizadas varió entre 170 y 258 m²/g, también coincidiendo con los rangos de valores determinados para los precursores óxidos de Cu (Tabla III-2).

Tabla III-11. Carga de Ni y propiedades texturales de los precursores óxidos.

Muestra	C _{Ni} ^(a) [%]	S _g ^(b) [m ² /g]	V _p ^(c) [cm ³ /g]	d _p ^(d) [nm]
SiO ₂	--	254	0,880	13,9
Ni/SiO ₂ -I	9,7	250	0,851	14,5
Ni/SiO ₂ -PD	9,8	258	0,820	12,0
Ni-Zn-Al	11,2	171	0,637	17,6
Ni-Mg-Al	14,7	224	0,621	15,3

(a) Determinada por AAS;

(b) Superficie BET;

(c) Volumen de poro;

(d) Diámetro de poro.

Se puede ver que las muestras soportadas sobre sílice presentaron superficies específicas, volumen y diámetro de poro similares a las del soporte, lo que indica que las propiedades texturales de la SiO₂ no fueron sustancialmente modificadas durante las etapas de impregnación y calcinación. Las propiedades texturales de los precursores preparados por coprecipitación se encontraron en el mismo orden de las de los precursores de Cu preparadas por el mismo método con similar contenido metálico. En resumen, el patrón determinado para las superficies específicas fue: Ni/SiO₂-PD \cong Ni/SiO₂-I > Ni-Mg-Al > Ni-Zn-Al.

III.2.2. Identificación de las fases cristalinas

En la Figura III-7 se muestran los difractogramas de rayos X de los precursores hidratados y óxidos. En el caso del precursor óxido de Ni/SiO₂-I, se observó la formación de la fase NiO (PDF 44-1159), con tamaño de cristalito grande ($\cong 15$ nm). En cambio, en la muestra Ni/SiO₂-PD, tanto en el precursor hidratado como en el óxido, no se detectó ningún tipo de fases policristalinas, indicando que la fase NiO es quasi-amorfa o que los cristalitos de la fase óxido son muy pequeños (≤ 4 nm) para ser visibles por esta técnica.

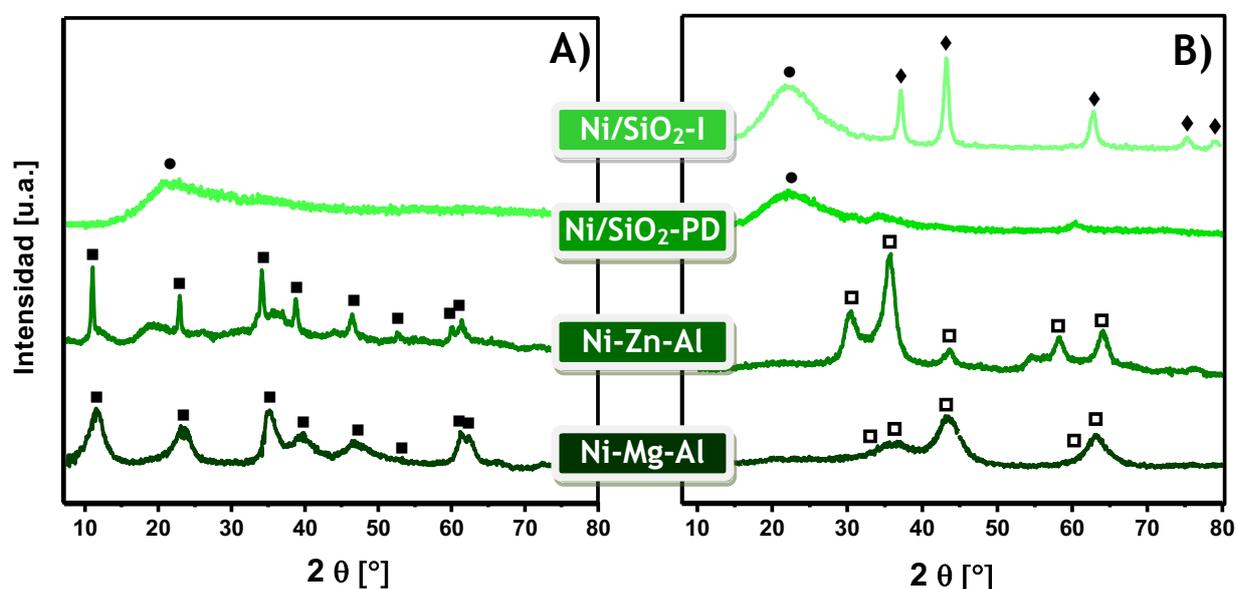


Figura III-7. Difractogramas de rayos X (DRX) de los precursores de Ni.

A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos.

Fases detectadas: ● SiO₂; ■ hidrotalcita; ◆ NiO; □ espinela: ZnAl₂O₄ o MgAl₂O₄.

Para Ni-Zn-Al y Ni-Mg-Al, la única fase policristalina identificada en los precursores óxidos fue una tipo espinela (ZnAl₂O₄, PDF 5-0669 y MgAl₂O₄, PDF 21-1152) de bajo grado de cristalinidad, formada por cristalitos pequeños ($\cong 5$ nm), obtenida a través de la descomposición pseudomórfica de los precursores hidratados con estructura tipo hidrotalcita (PDF 14-191) formada durante la coprecipitación. En el caso de Ni-Mg-Al se observó que la línea de difracción de alta intensidad corresponde a un valor de $2\theta = 44^\circ$, en lugar de $2\theta = 36^\circ$ como en el caso de Ni-Zn-Al. Resultados publicados en la literatura mostraron que para espinelas de MgAl₂O₄ sintetizados a temperaturas inferiores o iguales a

los 600 °C los difractogramas de rayos X presentan el mismo comportamiento. Lo anterior indicaría que las líneas de difracción detectadas en el precursor óxido Ni-Mg-Al corresponderían a la reflexiones (4 0 0), en lugar de las reflexiones (3 1 1) observadas en Ni-Zn-Al [8,9]. En ambas muestras preparadas por coprecipitación no se identificaron señales adicionales que pudieran corresponder a NiO, ZnO o MgO, lo que corrobora la alta dispersión de los iones Ni^{2+} , Zn^{2+} y Mg^{2+} en la matriz tipo espinela de Zn-Al o Mg-Al.

Comparando lo anterior con lo que se mostró en la Sección III.1, se puede ver que se obtuvieron resultados análogos cuando se usó el mismo método de preparación o el mismo soporte. Para las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente se detectó por DRX en los precursores óxidos la presencia de los óxidos para cada caso (CuO y NiO respectivamente). En las muestras también soportadas en sílice pero preparadas por precipitación-deposición, tanto en los precursores hidratados como óxidos de las muestras de Cu y de Ni, no se identificaron fases cristalinas. Lo anterior indicó la presencia de una fase quasi-amorfa o de cristalitas de óxido metálico muy pequeños. En los precursores óxidos de las muestras preparadas por coprecipitación, se observó la formación de una estructura tipo espinela de ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 respectivamente, obtenida por descomposición pseudomórfica de la fase tipo hidrotalcita presente en el precursor hidratado. Por lo tanto, se puede decir que se obtienen fases de diferentes características según el método de preparación y el soporte empleado y que lo anterior fue independiente de la naturaleza del metal empleado.

III.2.3. Reducibilidad de los precursores óxidos

Los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras obtenidas luego de la descomposición térmica se pueden ver en la Figura III-8. Los picos observados se atribuyen a la reducción de NiO o de iones Ni^{2+} interaccionando con el soporte en los precursores óxidos. En ambos casos, la estequiometría H_2/Ni corresponde a la de la Ecuación III-2:



El precursor Ni/SiO₂-I presentó un único pico de reducción centrado a 390°C, correspondiente a la reducción de NiO a Ni⁰ con baja interacción con el soporte [10,11]. En el caso del precursor Ni/SiO₂-PD, por el contrario, se observó un pico asimétrico que comienza a 530°C y finaliza a 750°C, con un máximo a 710°C y un hombro a 630°C. Este perfil se asigna a la reducción de dos diferentes tipos de especies de Ni que están interaccionando fuertemente con la sílice [10].

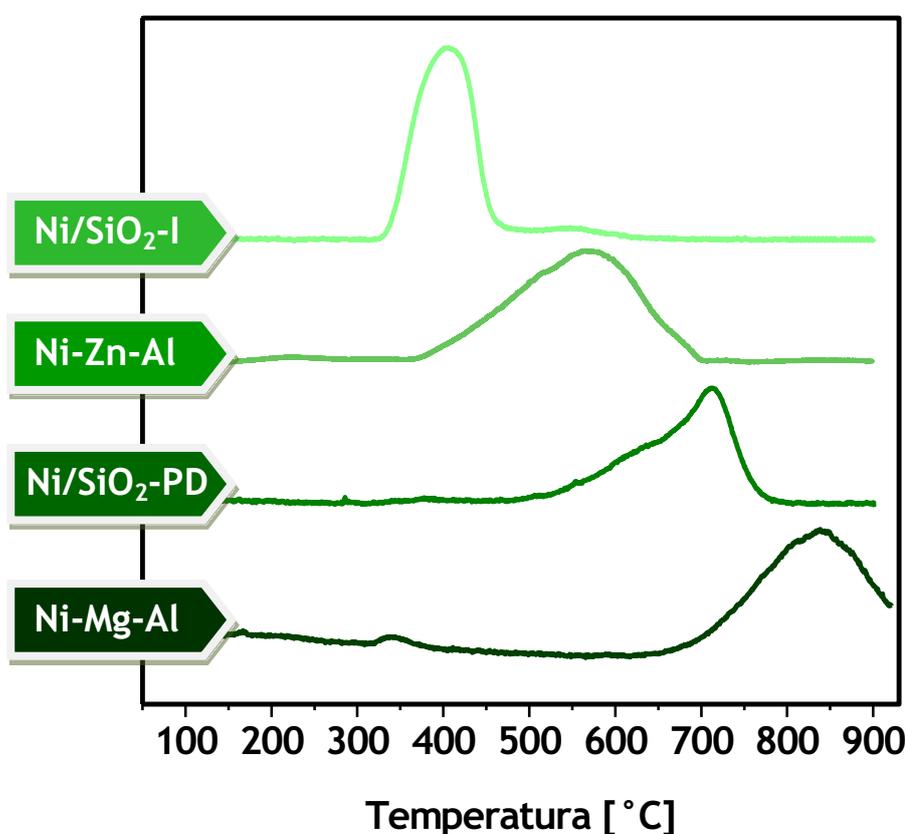


Figura III-8. Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Ni preparados por diferentes métodos.

Con los precursores óxidos de Ni preparados por coprecipitación se observó un solo pico de reducción muy ancho en el que la diferencia entre el punto en el que comienza el consumo de H₂ y el punto en el que éste cae a cero es de unos 300°C. Lo anterior podría atribuirse a variabilidad en el grado de interacción de las especies de Ni interdispersas en la matriz tipo espinela. La forma de los picos de las dos muestras es similar pero existe una



gran diferencia en la temperatura del consumo máximo de H_2 , siendo de $550^\circ C$ para Ni-Zn-Al y de $830^\circ C$ para Ni-Mg-Al. Estos perfiles indican que los iones Ni^{2+} presentes en las muestras preparadas por coprecipitación se encuentran interaccionando fuertemente con la matriz tipo espinela y que la interacción es mayor en la matriz de Mg-Al que en la de Zn-Al [10].

En resumen, el patrón de reducibilidad observado para los precursores óxidos de Ni fue: Ni/SiO₂-I > Ni-Zn-Al > Ni/SiO₂-PD > Ni-Mg-Al.

En función de los resultados de reducibilidad se seleccionó como temperatura de activación $400^\circ C$ para Ni/SiO₂-I y $550^\circ C$ para Ni-Zn-Al. En el caso de Ni/SiO₂-PD, por ser una muestra menos reducible que las anteriores, la selección de la temperatura de activación fue algo más compleja. Como se puede ver en la Figura III-8, la reducción del Ni^{2+} comienza a una temperatura superior a los $500^\circ C$ pero tiene un máximo a $710^\circ C$. Por un lado, se debe tener en cuenta que a temperaturas superiores a $\approx 500-550^\circ C$ se produce la sinterización de la fase metálica y la pérdida de la estructura porosa del soporte, lo que puede influir negativamente sobre el comportamiento catalítico del mismo. Por otro lado, si la temperatura de activación es menor a $550^\circ C$ existe la posibilidad de que no todo el Ni^{2+} presente en la muestra se reduzca a Ni^0 , lo que podría conducir a una baja carga de fase metálica activa en el catalizador. Teniendo en cuenta que la sinterización y pérdida de superficie específica del catalizador no son deseables, se decidió llevar a cabo la activación a una temperatura de $550^\circ C$ y verificar el grado de reducción del Ni^{2+} en Ni/SiO₂-PD. Con este objetivo, se realizó una experiencia adicional con el fin de verificar el grado de reducibilidad de la muestra en las condiciones elegidas. La misma consistió en tratar el precursor óxido Ni/SiO₂-PD en las condiciones elegidas para la activación: $550^\circ C$ en H_2 puro durante 2 horas. Luego, se realizó un ensayo de RTP a la muestra tratada en las condiciones seleccionadas y se calculó el consumo de hidrógeno. De esta manera, se verificó que existe consumo de H_2 luego de este tratamiento a $550^\circ C$. A partir de los perfiles obtenidos para la muestra del precursor óxido y de la muestra tratada a $550^\circ C$ en

flujo de H₂, se determinó que se alcanzó un grado de reducción del 60% del Ni²⁺ presente en el precursor óxido Ni/SiO₂-PD. En el caso de Ni-Mg-Al, la selección de las condiciones de activación fue aún más difícil, ya que la fase de Ni²⁺ formada es de muy baja reducibilidad, menor aún que en el caso de Ni/SiO₂-PD. A partir de los perfiles de RTP se pudo determinar que la reducción del Ni²⁺ comienza a una temperatura superior a los 650°C. Haciendo las mismas consideraciones que con Ni/SiO₂-PD y sabiendo que si la temperatura de activación es menor a 600°C el grado de reducción puede ser muy bajo, se decidió hacer un pretratamiento de la muestras de Ni-Mg-Al en flujo de H₂ entre 600 y 650°C y posteriormente un TPR, de manera similar a lo realizado con Ni/SiO₂-PD. Los consumos de H₂ obtenidos revelaron que prácticamente no ocurrió reducción de la fase de Ni²⁺, por lo que se decidió verificar por quimisorción disociativa de H₂ y XPS si se formó de manera significativa una fase metálica de Ni luego de este tratamiento a 650°C.

III.2.4. Capacidad de quimisorción de H₂ y dispersión metálica

La fase metálica de las muestras reducidas fue caracterizada por quimisorción de H₂ y XPS (Tabla III-12).

Tabla III-12. Caracterización por XPS y quimisorción de H₂ de las muestras reducidas de Ni.

Muestra	V _H ^(a) [cm ³ /g _{cat}]	Ni/(Ni+Si) sup/bulk ^(b)	D _{Ni} ^(c) [%]	
Ni/SiO ₂ -I	0,16	0,02	1,4 ^(a)	1,4 ^(a)
Ni/SiO ₂ -PD	0,87	0,33	8 ^(a)	19 ^(b)
Ni-Zn-Al	0,43	-	2,6 ^(a)	-
Ni-Mg-Al	n.d.	-	n.d.	-

(a) Determinado por quimisorción de H₂;

(b) Determinada por XPS.



El volumen de hidrógeno quimisorbido sobre Ni/SiO₂-PD fue casi un orden de magnitud superior al determinado sobre Ni/SiO₂-I y el doble del observado para Ni-Zn-Al. La mayor capacidad de quimisorción de H₂ de la muestra Ni/SiO₂-PD respecto de Ni/SiO₂-I está en acuerdo con los resultados obtenidos por DRX y RTP, que indican una fase de Ni mucho más dispersa en Ni/SiO₂-PD que en Ni/SiO₂-I. Por otra parte, la mayor capacidad de quimisorción de H₂ de Ni/SiO₂-PD respecto de Ni-Zn-Al se puede explicar en base a que en el primer caso el Ni se encuentra principalmente expuesto en la superficie de la SiO₂, mientras que en el caso de la muestra Ni-Zn-Al, obtenida por coprecipitación, se tiene Ni tanto en la superficie del óxido mixto tipo aluminato de zinc como en el *bulk* del mismo. Es probable que la proporción de Ni en el bulk de Ni-Zn-Al sea mayor que el porcentaje de Ni²⁺ no reducible en Ni/SiO₂-PD. Esto explicaría la mayor capacidad de quimisorción de H₂ de Ni/SiO₂-PD respecto de Ni-Zn-Al. En el caso de la muestra Ni-Mg-Al, tratada en flujo de H₂ a 650 °C, no se detectó la formación de una cantidad significativa de Ni superficial por ninguna de las dos técnicas, en acuerdo con el experimento de RTP informado en el apartado anterior. Por lo tanto, se concluye que no es posible obtener una fase de Ni metálico superficial a partir del Ni²⁺ interaccionando fuertemente con la espinela Mg-Al en las condiciones empleadas.

Suponiendo una estequiometría H₂:Ni=1 [12], a partir de los datos obtenidos por quimisorción de H₂, se estimó el valor de la dispersión metálica para las muestras en las que se detectó adsorción de H₂. Se determinó que la dispersión metálica del catalizador Ni/SiO₂-PD es casi un orden de magnitud superior a la de la muestra Ni/SiO₂-I y unas tres veces mayor que la de Ni-Zn-Al.

Del análisis por XPS de las muestras Ni/SiO₂ reducidas-pasivadas que se muestra en la Figura III-9, la señal principal del Ni 2p_{3/2} presenta contribución de especies Ni⁰ (851,8 eV) y Ni²⁺ (EL 855,2 eV y 856,4 eV) de menor intensidad en ambas muestras. Estos resultados están de acuerdo con la reducción incompleta determinada por RTP para Ni/SiO₂-PD. En el caso de Ni/SiO₂-I es importante destacar que los picos asignados a

especies Ni^{2+} muestran una baja relación señal/ruido en el rango 853/860 eV. El pico $\text{Ni } 2p_{3/2}$ aparece en la posición 855,2 eV en la muestra $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-I}$, y el mismo se asigna a la especie NiO (Fig.III-9.A), la cual podría deberse a una reoxidación superficial del Ni^0 . En cambio, en $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-PD}$ la misma aparece a 856,4 eV y se asigna a NiSiO_3 , Ni_2SiO_4 o hidrosilicatos (Fig.III-9.B). Estas asignaciones se basan en las posiciones de los picos: la diferencia de energía de ligadura (EL) entre dichos picos y la presencia de picos satélites desplazados 6,2 eV hacia mayores EL permiten descartar especies de Ni^{3+} y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [10,13].

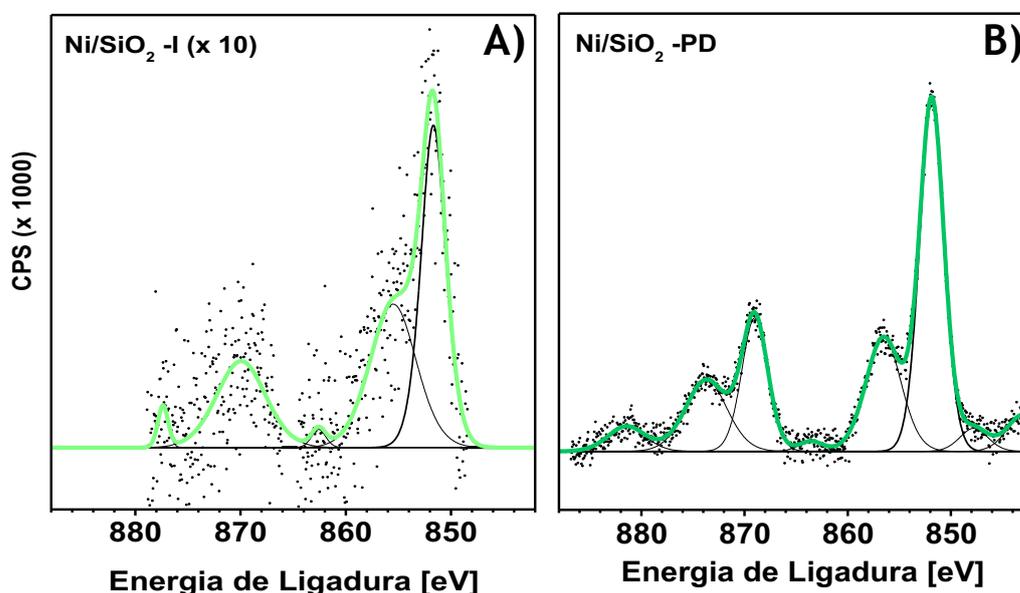


Figura III-9. Espectros de Fotoemisión de rayos X (XPS) de muestras reducidas-pasivadas de Ni/SiO_2 . A) $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-I}$; B) $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-PD}$.

Por otro lado, la relación de intensidades $\text{Ni}:\text{Si}$ divididas por el factor de sensibilidad experimental puede ser una medida de la cantidad de Ni^0 expuesto en una muestra respecto de la otra. Para considerar el efecto del cubrimiento de Ni sobre Si , se comparan los valores obtenidos al dividir la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Si})$ superficial por la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Si})$ *bulk* calculada a partir de la composición elemental. Como se ve en Tabla III-12, la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Si})$ superficial respecto de la del *bulk* es un orden de magnitud mayor en $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-PD}$ que en $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-I}$. Esto confirma que la muestra $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-PD}$ posee un área



metálica expuesta al menos un orden de magnitud mayor que la muestra Ni/SiO₂-I, lo que está en acuerdo con los valores de dispersión metálica determinados por quimisorción de hidrógeno, así como también con los resultados obtenidos por DRX y RTP para los precursores de Ni/SiO₂-PD respecto a Ni/SiO₂-I.

En resumen, el patrón de dispersión metálica y volumen de hidrógeno quimisorbido obtenido para las muestras de Ni fue: Ni/SiO₂-PD > Ni-Zn-Al > Ni/SiO₂-I.

III.2.5. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Ni

En síntesis, los resultados de caracterización indican que la fase metálica de la muestra preparada por impregnación está formada por partículas grandes de Ni, con baja capacidad de quimisorción de H₂ y poca o ninguna interacción con el soporte. En cambio, la fase metálica de Ni de las muestras Ni/SiO₂-PD, preparada por precipitación-deposición, y Ni-Zn-Al, preparada por coprecipitación, está formada por partículas altamente dispersas, con alta capacidad de quimisorción de H₂ y fuerte interacción metal-soporte. Estos resultados indican que las propiedades físicoquímicas de las muestras de Ni dependen fuertemente del método de preparación y del soporte utilizado.

Se observó además que las muestras en las que el Ni²⁺ interacciona fuertemente con el soporte tienen baja reducibilidad, especialmente en el caso de Ni/SiO₂-PD y Ni-Mg-Al, lo cual dificulta la activación de las mismas.

III.3. Caracterización de las muestras de cobalto

La serie de precursores catalíticos de cobalto que se prepararon en las condiciones presentadas en el Capítulo II (Sección II.2) se presenta en la Tabla III-13.

Tabla III-13. Precursores catalíticos de Co.

Precursor	Método de preparación	Carga de Cu nominal [%]	Denominación
Co/SiO ₂	Impregnación a humedad incipiente	10	Co/SiO ₂ -I
Co/SiO ₂	Precipitación-deposición	10	Co/SiO ₂ -PD
(CoO) _{0,5} (ZnO) _{0,5} ZnAl ₂ O ₄	Coprecipitación	11	Co-Zn-Al

No se preparó una muestra ternaria Co-Mg-Al debido a la baja reducibilidad esperada según las tendencias observadas en las muestras de Ni y a la experiencia previa en la preparación de este tipo de muestras. Si se tiene en cuenta que los precursores óxidos Ni/SiO₂-PD y Ni-Mg-Al presentan picos de reducción a altas temperaturas, con máximos de consumo de H₂ a 710 y 830 °C, respectivamente y además se considera que el Co se reduce casi siempre a temperaturas similares o mayores que el Ni, es de esperar que la reducibilidad de las especies Co²⁺ y Co³⁺ interaccionando con una matriz tipo espinela de Mg-Al sea muy baja.

Las propiedades fisicoquímicas que fueron analizadas en las muestras de Co comprenden: composición química, propiedades texturales, características cristalográficas, reducibilidad de los óxidos metálicos formados durante el tratamiento térmico y capacidad de quimisorción de hidrógeno. A continuación se presentan los resultados correspondientes.

III.3.1. Composición química y propiedades texturales

Los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras de Co se resumen en la Tabla III-14. La carga de Co en los precursores óxidos varió entre 7 y 11% aproximadamente, coincidente con los valores obtenidos en los precursores de Cu y Ni obtenidos por los mismos métodos de preparación.

Tabla III-14. Carga de Co y propiedades texturales de precursores óxidos.

Muestra	$C_{Co}^{(a)}$ [%]	$S_g^{(b)}$ [m ² /g]	$V_p^{(c)}$ [cm ³ /g]	$d_p^{(d)}$ [nm]
SiO ₂	--	254	0,880	13,9
Co/SiO ₂ -I	10,3	252	0,865	14,1
Co/SiO ₂ -PD	7,2	264	0,985	15,1
Co-Zn-Al	11,3	126	0,398	13,2

(a) Determinada por AAS;

(b) Superficie BET;

(c) Volumen de poro;

(d) Diámetro de poro.

La superficie específica de los precursores óxidos varió entre 126 y 264 m²/g (Tabla III-14). Las muestras soportadas sobre sílice presentaron superficies específicas, volumen y diámetro de poro similares a las del soporte, lo que indica que las propiedades texturales de la SiO₂ no fueron sustancialmente modificadas durante las etapas de impregnación y calcinación, de manera similar a lo observado para las muestras de Ni/SiO₂-I y Ni/SiO₂-PD (Tabla III-11). La superficie específica de la muestra preparada por coprecipitación (Co-Zn-Al) fue menor que la de las muestras soportadas en SiO₂. Esta tendencia también fue observada para los precursores del mismo tipo Cu-Zn-Al y Ni-Zn-Al. En resumen, el patrón determinado para las superficies específicas fue: Co/SiO₂-PD \cong Co/SiO₂-I > Co-Zn-Al.

III.3.2. Identificación de las fases cristalinas

En la Figura III-10 se muestran los difractogramas de rayos X de los precursores hidratados y óxidos. En el caso de Co/SiO₂-I se observó la formación de una fase de óxido cobaltoso-cobáltico (Co₃O₄, PDF 9-418) que se forma cuando el Co²⁺ se pone en contacto con aire a 500 °C, lo que produce la oxidación parcial de Co²⁺ a Co³⁺ [14]. No se detectaron líneas de difracción correspondientes al CoO o al Co₃O₂.

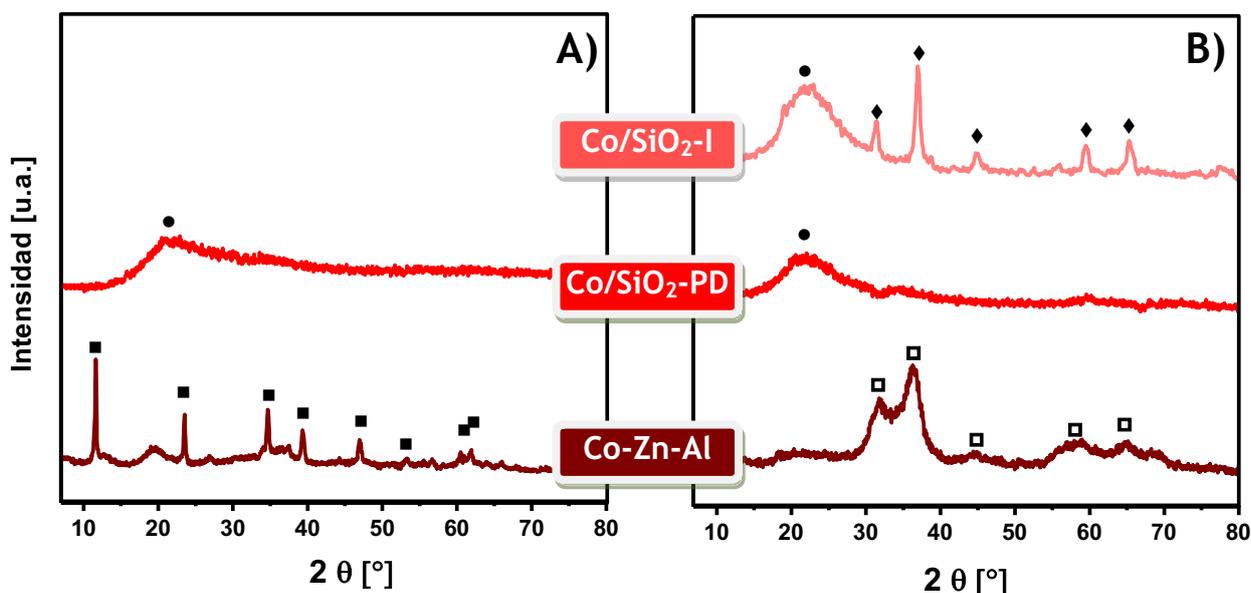


Figura III-10. Difractograma de rayos X (DRX) de los precursores de Co.

A) Precursores hidratados; B) Precursores óxidos.

Fases detectadas: ● SiO₂; ■ hidrotalcita; ◆ Co₃O₄; □ espinela: ZnAl₂O₄.

En cambio, en la muestra Co/SiO₂-PD, tanto en el precursor hidratado como en el óxido, no se identificó ningún tipo de fases policristalinas. Esto está indicando que, en el caso que se haya formado Co₃O₄, la fase óxido es quasi-amorfa o que los cristalitas de la misma son muy pequeños (≤ 4 nm) para ser visibles por esta técnica. Para Co-Zn-Al la única fase policristalina detectada en los precursores óxidos fue una tipo espinela (ZnAl₂O₄, PDF 5-0669) de bajo grado de cristalinidad, constituida por cristalitas pequeños ($\cong 5$ nm), proveniente de la descomposición pseudomórfica de los precursores hidratados con estructura tipo hidrotalcita (PDF 14-191), obtenida durante la coprecipitación. No se observaron señales adicionales que pudieran corresponder a CoO, Co₃O₄ o ZnO, lo que está

en acuerdo con una alta dispersión de los iones Co^{2+} , Co^{3+} y Zn^{2+} en la matriz tipo espinela de Zn-Al.

III.3.3. Reducibilidad de los precursores óxidos

Los perfiles de reducción a temperatura programada de las muestras de Co, luego de la descomposición térmica, se muestran en la Figura III-11.

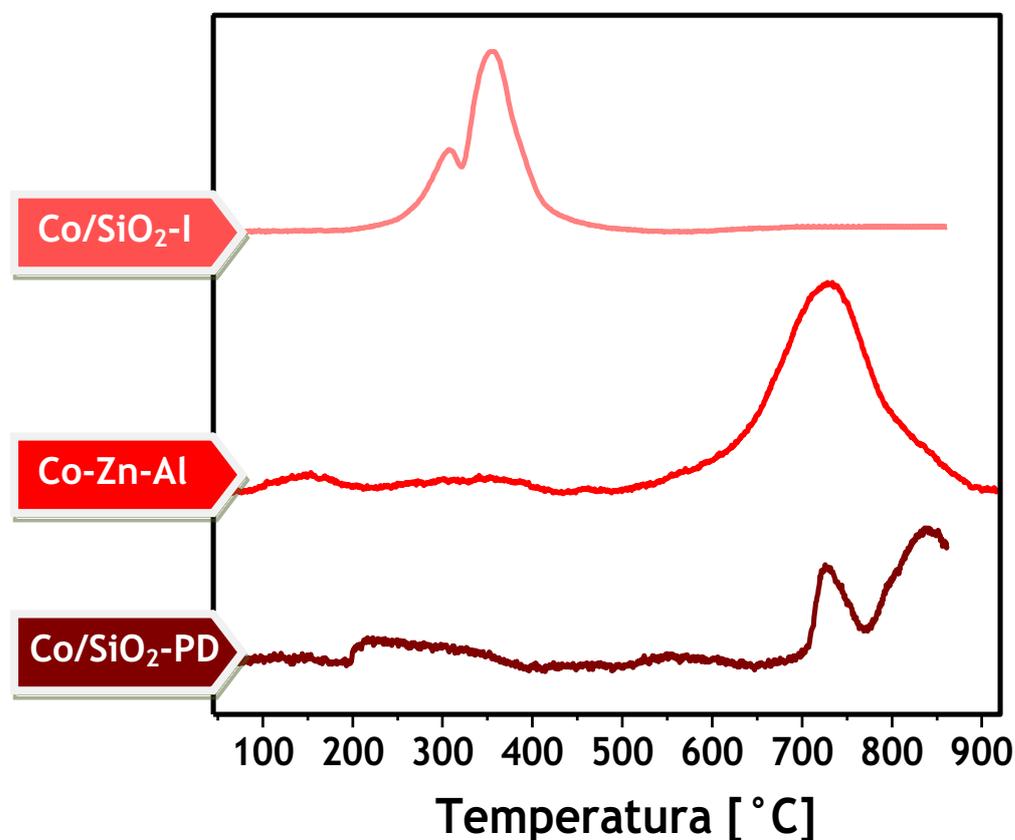


Figura III-11. Perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) de los precursores óxidos de Co preparados por diferentes métodos.

El precursor $\text{Co/SiO}_2\text{-I}$ presentó dos picos superpuestos asignados a la reducción del óxido cobaltoso-cobáltico, identificado previamente por DRX. El primer pico de consumo de H_2 con un máximo a 308°C se encuentra solapado con un segundo pico de mayor consumo que tiene un máximo a 355°C . Se sabe que la reducción del Co_3O_4 másico es un proceso que se lleva a cabo en dos etapas [15] y que las muestras del tipo Co/SiO_2 , en los



que se forma Co_3O_4 superficial, presentan un comportamiento similar [16,17]. Teniendo en cuenta esto y considerando que por DRX se detectó únicamente una fase cristalina de Co_3O_4 , se puede asignar el primer pico de consumo a la reducción de Co_3O_4 a CoO y el segundo a la reducción de CoO a Co^0 , según las siguientes ecuaciones:



La estequiometría de reducción indica que el consumo de H_2 de la primera etapa (Ec.III-3) es la tercera parte del consumo de H_2 de la segunda etapa (Ec.III-4). Esta relación está en buen acuerdo con los perfiles DRX que se muestran en la Figura III-11 para el precursor $\text{Co/SiO}_2\text{-I}$.

El precursor $\text{Co/SiO}_2\text{-PD}$, al igual que $\text{Co/SiO}_2\text{-I}$, presentó un perfil con doble pico pero con un corrimiento muy importante de las temperaturas de los consumos máximos de H_2 . En el caso del primer pico, se observó una diferencia en la temperatura de los máximos cercana a 420°C entre ambos precursores, mientras que para el segundo pico la diferencia fue de 485°C (Tabla III-14). Estos picos se pueden asignar a la reducción de Co^{3+} y Co^{2+} que están interaccionando mucho más fuertemente con la sílice que las partículas de Co_3O_4 en $\text{Co/SiO}_2\text{-I}$. Los máximos de los picos de reducción de estos iones Co^{n+} ($n=2,3$) en este precursor se observaron a 725 y 840°C , respectivamente. Este resultado está en acuerdo con lo mencionado en la introducción de esta Sección III.3 (pág. III-28), acerca de la reducibilidad de los iones Co^{n+} ($n=2,3$), cuando se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte.

La muestra Co-Zn-Al presentó un solo pico ancho entre 500 y 850°C con un máximo a 729°C . Este pico normalmente se asigna a la reducción de los iones Co^{2+} que se encuentran interaccionando fuertemente con la matriz tipo espinela de Zn-Al [18,19].

En resumen, el patrón de reducibilidad observado para los precursores óxidos de las muestras de Co fue: $\text{Co/SiO}_2\text{-I} \gg \text{Co-Zn-Al} > \text{Co/SiO}_2\text{-PD}$.

En función de los resultados obtenidos en los experimentos de RTP, se seleccionó como temperatura de activación 400°C para Co/SiO₂-I. En los casos de Co-Zn-Al y Co/SiO₂-PD, por ser muestras menos reducibles que la anterior, se adoptó un criterio similar al de los precursores de Ni (Sección II.2.3). Por lo tanto, se seleccionó una temperatura de 600°C para la activación del catalizador Co-Zn-Al y se propuso evaluar la factibilidad de activar la muestra Co/SiO₂-PD a 650°C. Para estas dos muestras, luego del tratamiento en flujo de H₂ durante de 2 horas, se realizó un ensayo de TPR con el fin de determinar el grado de reducibilidad de ambas en dichas condiciones. Se verificó que prácticamente no ocurrió reducción de las fases de Co²⁺ y Co³⁺. Se propuso por lo tanto verificar si se puede detectar la formación de una fase metálica superficial de Co mediante la quimisorción disociativa de H₂.

Tabla III-14. Caracterización por reducción a temperatura programada (RTP) y por quimisorción de H₂ de precursores óxidos de Co.

Muestra	T _{máx-1} RTP [°C] ^(a)	T _{máx-2} RTP [°C] ^(b)	V _H [cm ³ /g _{cat}] ^(c)
Co/SiO ₂ -I	308	355	0,062
Co/SiO ₂ -PD	725	840	n.d.
Co-Zn-Al	729	-	n.d.

(a) Temperatura del máximo de consumo de H₂ del primer pico;

(b) Temperatura del máximo de consumo de H₂ del segundo pico;

(c) Determinado por quimisorción de H₂.

En cuanto a la capacidad de quimisorción de H₂, la misma solo pudo ser determinada para la muestra Co/SiO₂-I. Es muy probable que, debido a la muy baja reducibilidad de las fases óxido formadas en Co/SiO₂-PD y Co-Zn-Al, no se haya producido una cantidad suficiente de fase metálica como para ser detectada por esta técnica (Tabla III-14). El volumen de hidrógeno quimisorbido irreversiblemente para la muestra Co/SiO₂-I fue cuatro veces superior que para Cu/SiO₂-I pero casi tres veces inferior que para Ni/SiO₂-



I. Por lo tanto, si se comparan las fases metálicas obtenidas por el mismo método de preparación y soportadas sobre sílice, la capacidad de quimisorción de H_2 de las mismas siguió la tendencia: $Ni/SiO_2-I > Co/SiO_2-I > Cu/SiO_2-I$.

III.3.4. Resumen y conclusiones de la caracterización de muestras de Co

En síntesis, los resultados de caracterización indican que la fase metálica de la muestra preparada por impregnación está formada por partículas grandes de Co, con poca o ninguna interacción con el soporte. En este caso, se observó la formación de una fase óxido cobaltoso-cobáltico (Co_3O_4) producto de la oxidación del Co expuesto al aire a altas temperaturas durante la etapa de calcinación. La reducción de estas partículas grandes de Co_3O_4 , con muy baja interacción con la superficie de la SiO_2 , conduce a la fase metálica constituida por partículas grandes de Co^0 , descrita anteriormente. En cambio, en los casos en los que los iones Co^{2+} y Co^{3+} se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte, como en Co/ SiO_2 -PD y Co-Zn-Al, se tiene una muy baja reducibilidad de las especies de Co formadas en el precursor óxido correspondiente. Lo anterior dificulta la detección de una fase metálica de Co en dichas muestras. Estos resultados confirman que las propiedades fisicoquímicas de las muestras de Co dependen, al igual que en el caso del Cu y el Ni, fuertemente del método de preparación utilizado y del tipo de soporte.

III.4. Comparación de las muestras preparadas por distintos métodos

En síntesis, los resultados de caracterización indican que la fase metálica de las muestras de Cu, Ni y Co sobre SiO_2 preparadas por impregnación está formada por partículas grandes, con baja capacidad de quimisorción de H_2 y poca o ninguna interacción con el soporte (Fig.III-12.A). En cambio, la fase metálica de las muestras de Cu y Ni preparadas por coprecipitación y precipitación-deposición está formada por partículas altamente dispersas, con fuerte interacción metal-soporte y alta capacidad de quimisorción de H_2 (Fig.III-12.B y C). En el caso de las muestras de Co preparadas por precipitación-deposición y coprecipitación, no se detectó la formación de una fase metálica debido a la baja reducibilidad de los precursores óxidos obtenidos.

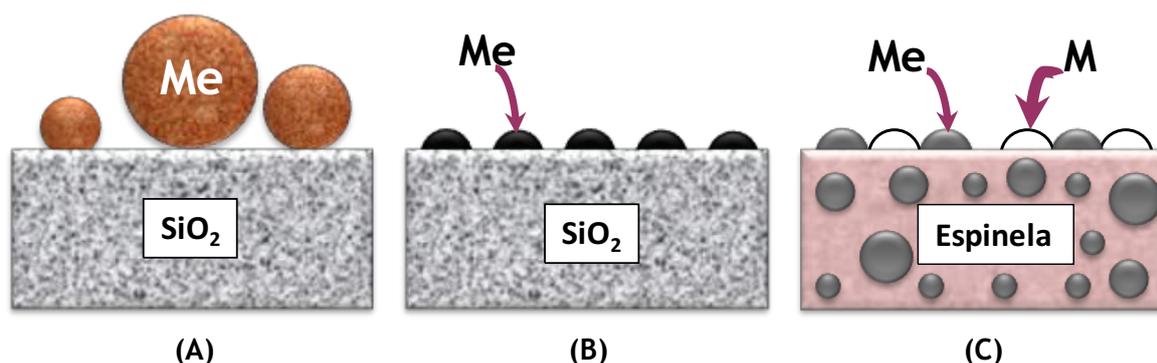


Figura III-12. Esquema de las muestras preparadas por los diferentes métodos.

A) Impregnación a humedad incipiente; B) Precipitación-deposición;

C) Coprecipitación. Me: Cu, Ni o Co. M: ZnO o MgO.

Los resultados obtenidos muestran que las propiedades físicoquímicas y la estructura de las muestras obtenidas en esta tesis dependen fuertemente del método de preparación utilizado. Es esperable que estas diferencias sustanciales den como resultado un comportamiento catalítico diferente de cada muestra en la hidrogenación de furfural en fase líquida. En lo que sigue, se analizará este comportamiento teniendo en cuenta la naturaleza del metal y las propiedades físicoquímicas de las muestras preparadas por cada método.



Bibliografía

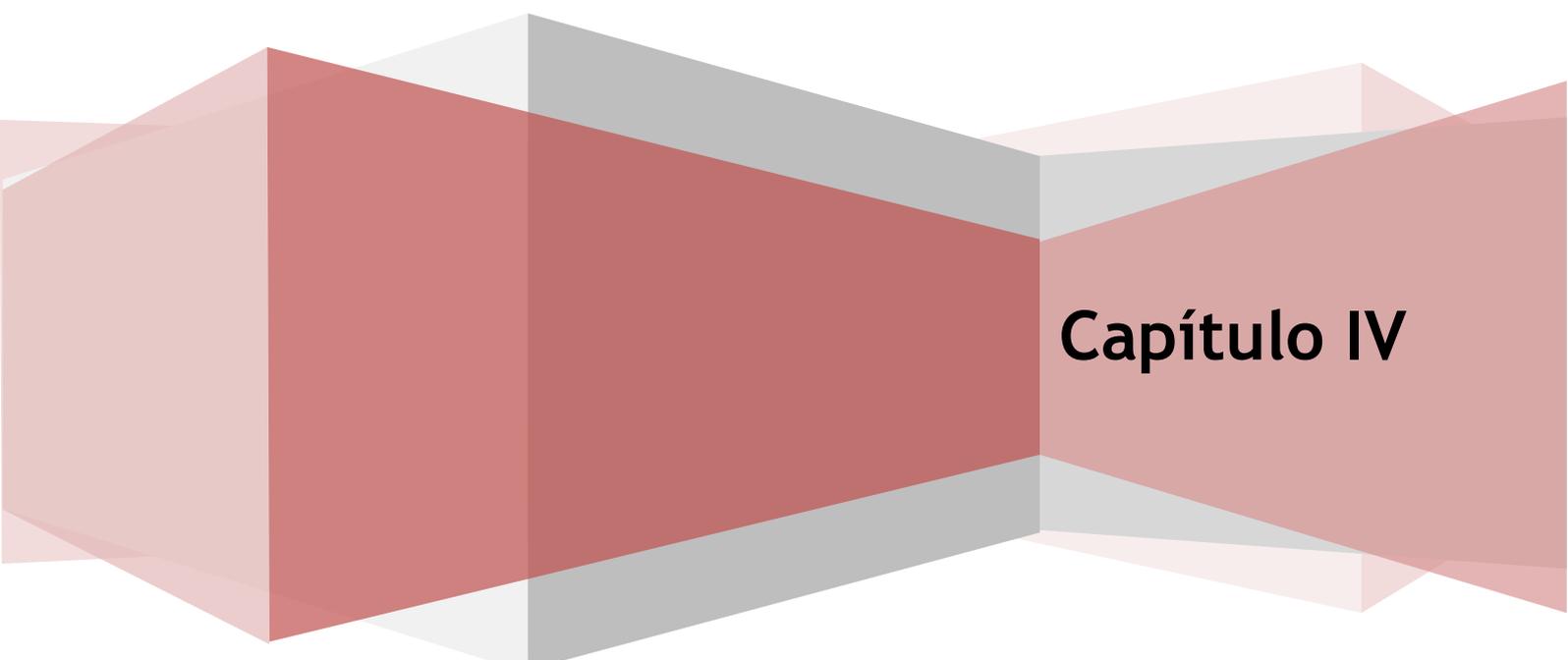
- [1] A. Marchi and C. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated Cu/Co/Zn/Al hydrotalcites*, Appl. Clay Sci. 13 (1998) 35-48.
- [2] A. Marchi, D. Gordo, A. Trasarti and C. Apesteguía, *Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts*, Appl. Catal. A - Gen. 249 (2003) 53-67.
- [3] A. Marchi, J. Fierro, J. Santamaría and A. Monzón, *Dehydrogenation of isopropyl alcohol on a Cu/SiO₂ catalyst: a study of the activity evolution and reactivation of the catalyst*, Applied Catalysis A-General 142 (1996) 375-386.
- [4] M. Luo, P. Fang, M. He and Y. Xie, *In situ XRD, Raman and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation*, J. Mol. Catal. A 239 (2005) 243-248.
- [5] B. Kwak, D. Park, Y. Yun and J. Yi, *Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol*, Catal. Comm. 24 (2012) 90-95.
- [6] E. Guerreiro, O. Gorrioz, J. Rivarola and L. Arrúa, *Characterization of Cu/SiO₂ catalysts prepared by ion exchange for methanol dehydrogenation*, Appl. Catal. A: Gen. 165 (1997) 259-271.
- [7] M. Villaverde, N. Bertero, A. Marchi and T. Garetto, *Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts*, Catal. Today 213 (2013) 87- 92.
- [8] M. Nieva, M. Villaverde, A. Monzón, T. Garetto and A. Marchi, *Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts*, Chem. Eng. J. 235 (2014) 158-166.
- [9] A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolakya, M. Willert-Porada, Th. Gerdes and R. Simonc, *Chemical synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate spinel via nitrate-citrate combustion route*, J. Alloys Compd. 462 (2008) 142-146.
- [10] A. Gil, A. Díaz, L. Gandía and M. Montes, *Influence of the preparation Method and Support Nature on the Stability of Nickel Catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 109 (1994) 167-179.
- [11] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apesteguía and A. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: a comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A: Gen. 394 (2011), pp. 228-238.



- [12] N. Bertero, C. Apesteguía and A. Marchi, *One-pot synthesis of olefins from aromatic ketones via tandem consecutive hydrogenation-dehydration reactions*, Catal. Today 172 (2011) 171-176.
- [13] M. Montes, C. Penneman de Bosscheyde, B. Hodnett, F. Delannay, P. Grange and B. Delmon, *Influence of metal-support interactions on the dispersion, distribution, reducibility and catalytic activity of Ni/SiO₂ catalysts*, Catal. A: Gen. 12 (1984) 309-330.
- [14] Tesis Doctoral Edson Leme Rodrigues, Sao Carlos (1999) Brasil.
- [15] R. Brown, M. Cooper and D. Whan, *Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts*, Appl. Catal. 3 (1982) 177-186.
- [16] C. Meyer, Tesis doctoral: *Síntesis de γ -butirolactona por hidrogenación selectiva de anhídrido maleico mediante catalizadores metálicos soportados*, FIQ - UNL 2009.
- [17] A. Trasarti, N. Bertero, C. Apesteguía and A. Marchi, *Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent*, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 282-291.
- [18] A. Galetti, M. Gomez, L. Arrua, A. Marchi and M. Abello, *Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming*, Catal. Comm. 9 (2008) 1201-120.
- [19] M. Barroso, M. Gomez, L. Arrúa and M. Abello, *CoZnAl catalysts for ethanol steam reforming reaction*, Chem. Eng. J. 158 (2010) 225-232.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Selección de Catalizadores



Capítulo IV

ÍNDICE - CAPÍTULO IV

IV. Introducción	IV-1
IV.1. Hidrogenación de furfural	IV-2
IV.2. Catalizadores de Cu	IV-6
IV.2.1. Actividad Catalítica	IV-6
IV.2.2. Correlación entre propiedades físicoquímicas y actividad catalítica	IV-8
IV.2.3. Influencia de la interacción furfural-superficie activa	IV-10
IV.2.4. Selectividad de los catalizadores de Cu	IV-12
IV.2.5. Discusión	IV-13
IV.2.6. Posibles caminos de reacción	IV-16
IV.2.7. Resumen de los catalizadores de Cu	IV-17
IV.3. Catalizadores de Ni	IV-19
IV.3.1. Actividad Catalítica	IV-19
IV.3.2. Correlación entre propiedades físicoquímicas y actividad catalítica	IV-23
IV.3.3. Selectividad de los catalizadores de Ni	IV-24
IV.3.4. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Ni	IV-26
IV.3.5. Influencia de la temperatura	IV-28
IV.3.6. Posibles caminos de reacción	IV-29
IV.3.7. Resumen de los catalizadores de Ni	IV-30
IV.4. Catalizadores de Co	IV-32
IV.4.1. Actividad Catalítica	IV-32
IV.4.2. Selectividad de los catalizadores de Co	IV-33
IV.4.3. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Co	IV-35
IV.4.4. Influencia de la temperatura y de la presión de H ₂	IV-36
IV.4.5. Posibles caminos de reacción	IV-37
IV.4.6. Resumen de los catalizadores de Co	IV-37
IV.5. Análisis de la distribución de productos	IV-38

IV.6. Comparación-----	IV-39
IV.6.1. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente -----	IV-39
IV.6.2. Catalizadores preparados por precipitación-deposición -----	IV-41
IV.6.3. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Zn-Al-----	IV-43
IV.6.4. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Mg-Al -----	IV-45
IV.6.5. Selección de los catalizadores -----	IV-46
IV.7. Estudio de estabilidad con catalizadores de Cu-----	IV-48
IV.7.1. Pruebas de estabilidad con ciclos consecutivos el catalizador Cu-Cr-----	IV-48
IV.7.2. Pruebas de estabilidad con el catalizador Cu-Mg-Al -----	IV-50
IV.7.3. Posibles causas de desactivación -----	IV-51
IV.8. Resumen de la Selección de Catalizadores -----	IV-53
Bibliografía-----	IV-54

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO IV

Figuras

- Figura IV-1.** Sistema catalítico a estudiar----- **IV-2**
- Figura IV-2.** Posibles modos de adsorción para aldehídos α,β -insaturados sobre metales----- **IV-3**
- Figura IV-3.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Cu. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu}\cdot t/n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp}\cdot t/n_{FAL}^0$ ----- **IV-7**
- Figura IV-4.** Caracterización vs. Actividad catalítica para catalizadores de Cu. A) r_G^0 vs V_{H_2} ; B) r_G^0 vs $1/T_{m\acute{a}x-RTP}$ ----- **IV-10**
- Figura IV-5.** Esquema de la adsorción de furfural sobre catalizadores de Cu. A) Cu/SiO₂-I; B) Cu/SiO₂-PD; C) Cu-Zn-Al; D) Cu-Mg-A----- **IV-14**
- Figura IV-6.** Esquema de mecanismo propuesto en la literatura para la hidrogenación furfural sobre catalizadores de Cu----- **IV-17**
- Figura IV-7.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Ni----- **IV-20**
- Figura IV-8.** Caracterización vs. Actividad catalítica para catalizadores de Ni. A) r_G^0 vs D_{Ni} ; B) r_G^0 vs V_{H_2} ; C) r_G^0 vs $1/T_{m\acute{a}x-RTP}$ ----- **IV-23**
- Figura IV-9.** Distribución de productos en la hidrogenación de furfural sobre Ni/SiO₂-PD----- **IV-25**
- Figura IV-10.** Modos propuestos de adsorción de los compuestos furánicos sobre catalizadores basados en Ni----- **IV-27**
- Figura IV-11.** Efecto de la temperatura sobre la hidrogenación de furfural con catalizadores Ni/SiO₂. A) Ni/SiO₂-I; B) Ni/SiO₂-PD----- **IV-28**
- Figura IV-12.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Co. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Co}\cdot t/n_{FAL}^0$ ----- **IV-32**
- Figura IV-13.** Modos de adsorción de los compuestos furánicos sobre catalizadores de Co----- **IV-35**
- Figura IV-14.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Co. Influencia de la temperatura y la presión de H₂. A) Conversión vs Tiempo. B) Selectividades a las 7 horas de reacción----- **IV-36**
- Figura IV-15.** Esquema de reacción simplificado----- **IV-39**

Figura IV-16. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me/SiO ₂ -I. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción-----	IV-40
Figura IV-17. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me/SiO ₂ -PD. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción-----	IV-42
Figura IV-18. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me-Zn-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción-----	IV-44
Figura IV-19. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción-----	IV-45
Figura IV-20. Conversión de furfural a las 6 horas para cada metal-----	IV-46
Figura IV-21. Selectividad a alcohol furfurílico a las 6 horas-----	IV-47
Figura IV-22. Prueba de estabilidad con Cu-Cr-----	IV-48
Figura IV-23. Prueba de estabilidad con Cu-Mg-Al-----	IV-50

Tablas

Tabla IV-1. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Cu-----	IV-8
Tabla IV-2. Actividad catalítica y características fisicoquímicas de los catalizadores de Cu-----	IV-9
Tabla IV-3. Influencia de la concentración inicial de furfural-----	IV-11
Tabla IV-4. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Ni-----	IV-21
Tabla IV-5. Actividad catalítica con Ni-Mg-Al-----	IV-22
Tabla IV-6. Actividad catalítica de muestras Ni/SiO ₂ en función de la temperatura-----	IV-29
Tabla IV-7. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Co-----	IV-33
Tabla IV-8. Pruebas de estabilidad con Cu-Cr-----	IV-49
Tabla IV-9. Pruebas de estabilidad con Cu-Mg-Al-----	IV-51



IV. Introducción

En este capítulo se estudió la influencia de la naturaleza del metal y de la interacción metal-soporte sobre la actividad y selectividad de los catalizadores preparados. Los metales utilizados fueron Cu, Ni y Co. Para cada caso se emplearon muestras preparadas por diferentes métodos, presentadas en el Capítulo III.

Las pruebas de actividad catalítica fueron realizadas a una temperatura de 110°C, una presión de H₂ de 10 bar, con una relación de reactivo a catalizador $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5 \text{ ml/g}$ y utilizando 2-propanol como solvente. Las condiciones de reacción fueron seleccionadas luego de analizar detalladamente las diferentes variables operativas utilizadas en ensayos previos y en trabajos reportados en la bibliografía, como ser: temperatura, presión de H₂, velocidad de agitación, masa de catalizador, relación reactivo/catalizador y tamaño de partícula (ver Anexo). Además, las mismas se eligieron teniendo como objetivo encontrar un catalizador que pueda reemplazar al catalizador comercial utilizado en la industria de Cu-Cr y que permita hidrogenar selectivamente el furfural a alcohol furfurílico en fase líquida utilizando condiciones más moderadas que las que son usadas en el proceso industrial (160°C y 40 bar de H₂). En algunos casos, como por ejemplo con los catalizadores basados en Ni y Co, se probaron además otras condiciones de reacción con el fin de alcanzar mayores rendimientos al producto deseado.

IV.1. Hidrogenación de furfural

Antes de presentar los resultados obtenidos en el laboratorio, vale la pena recordar los posibles caminos que puede seguir la reacción cuando el furfural se pone en contacto con un catalizador metálico e $H_2(g)$ a temperaturas en general superiores a los $80^\circ C$, como se vio previamente en el Capítulo I.

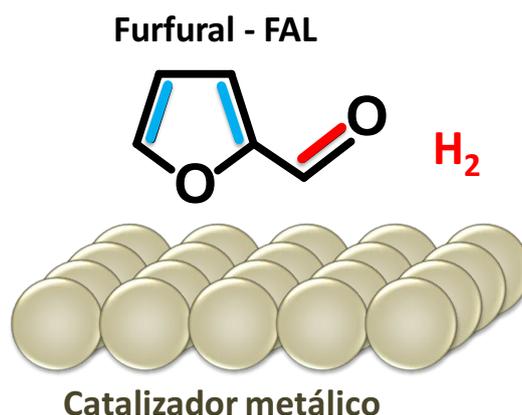


Figura IV-1. Sistema catalítico a estudiar.

La molécula de FAL posee un conjunto de dobles enlaces $C=C$ conjugados (marcados con celeste, Fig.IV-1) en el anillo furánico y el enlace $C=O$ del grupo funcional carbonilo (marcado con rojo, Fig.IV-1). Los mismos son factibles de hidrogenar dependiendo del tipo de interacción entre el reactivo y la superficie del catalizador, dando lugar a un sistema de reacción muy complejo como se presentó en el Capítulo I (Sección I.1.4, Figura I-9). La hidrogenación del enlace $C=O$ da lugar al alcohol insaturado (FOL), mientras que la hidrogenación de los enlaces $C=C$ dan lugar al aldehído saturado (THFAL). Ambas son reacciones paralelas, las cuales son competitivas, mientras que la formación del alcohol saturado (THFOL) es una reacción consecutiva a la formación de FOL o de THFAL, por lo que es el producto final de hidrogenación de FAL. También existe la posibilidad de que se produzca en paralelo la decarbonilación de FAL para dar lugar a furano (FAN). Otra reacción indeseable es la hidrogenólisis del enlace $C-O$ en FOL que produciría 2-metilfurano (2-MFAN). Por lo tanto, si el objetivo es obtener selectivamente el alcohol

insaturado en la hidrogenación de FAL, debe favorecerse la velocidad de hidrogenación del grupo funcional C=O frente a las de hidrogenación de los enlaces C=C conjugados y de hidrogenólisis del enlace C-C entre el C del anillo furánico y el C del grupo C=O, además de inhibir la hidrogenación de los enlaces C=C y la hidrogenólisis del enlace C-O en el FOL obtenido. Esto requiere de un catalizador altamente activo en la hidrogenación del grupo funcional C=O y poco activo en las otras reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis que ocurren tanto en paralelo como en forma consecutiva con la hidrogenación del grupo C=O.

Para que se produzca cada uno de estos compuestos, es necesaria la interacción de la molécula de FAL de maneras específicas para cada caso. Claus [1] propuso varios modos de adsorción para aldehídos α,β -insaturados sobre la superficie de catalizadores metálicos, los cuales se muestran en la Figura IV-2.

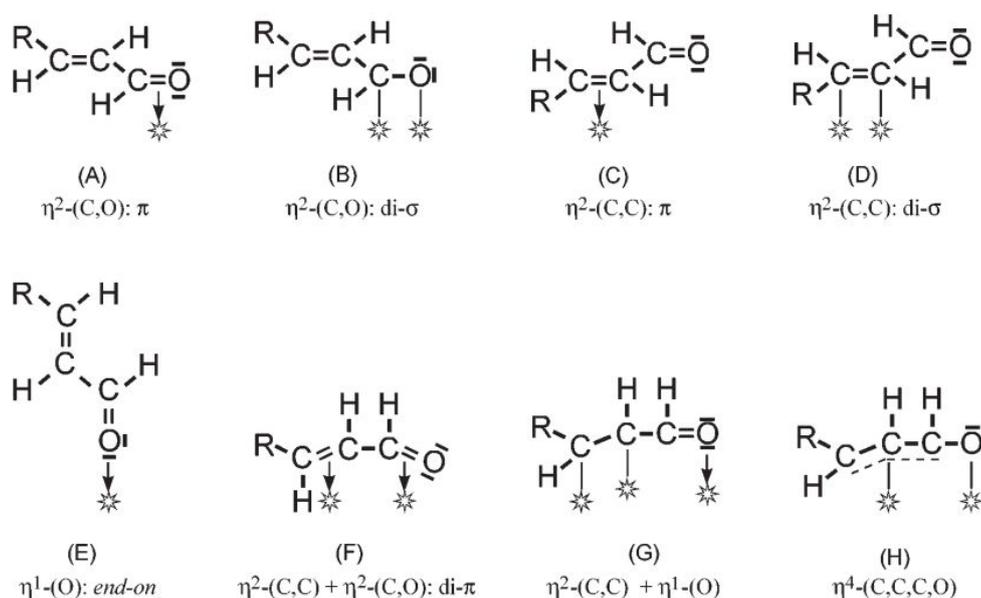


Figura IV-2. Posibles modos de adsorción para aldehídos α,β -insaturados sobre metales [1].

En la literatura se reportó que las posibles configuraciones de adsorción de FAL sobre catalizadores metálicos se pueden clasificar en tres tipos: 1) adsorción del anillo: la molécula de FAL se adsorbe casi paralela a la superficie metálica; 2) adsorción del carbonilo: el enlace C=O está implicado en la interacción con la superficie y 3) adsorción



on-top o *end-on*: la molécula de furfural se encuentra prácticamente perpendicular a la superficie [2-4].

Si bien FOL es el producto más importante, este compuesto resulta también el más difícil de obtener dado que la hidrogenación del doble enlace C=C es termodinámicamente más favorable (Energía de enlace = 147 Kcal/mol) que la del grupo C=O (Energía de enlace = 170 Kcal/mol), por lo que este tipo de reacciones resultan un reto interesante [5]. El desafío en desarrollar catalizadores que puedan hidrogenar selectivamente los enlaces C=O de los aldehídos α,β -insaturados implica diferentes factores, como ser: el soporte empleado, la presencia de un segundo metal, el método de preparación y el precursor catalítico generado, la temperatura de activación, el efecto estérico de los sustituyentes en el carbono terminal de los enlaces C=C y los efectos de la presión [1]. Estos factores fueron considerados en la etapa de desarrollo de catalizadores de esta tesis. Por otra parte, los catalizadores comerciales Cu-Cr son activos en la hidrogenación selectiva de FAL a FOL, probablemente al favorecer algunos de los modos de adsorción de FAL que permiten la hidrogenación selectiva del grupo C=O (Fig. IV-2, modos A y E), frente a los modos que involucran la interacción de la fase activa con los enlaces C=C (Fig. IV-2, modos C, D, F, G y H). En estos catalizadores comerciales, la fase activa es una de cobre metálico interdispersa en una matriz de Cr_2O_3 con estructura cuasi-amorfa tipo espinela. El objetivo, como se mencionó anteriormente, es sustituir estos catalizadores conteniendo Cr por otros libres de este elemento que puede dar lugar a la formación de iones Cr^{6+} , que es contaminante, tóxico y cancerígeno. Con esta idea en mente, se propone desarrollar catalizadores en los que la fase de cobre metálico se encuentre interdispersa en una matriz de aluminato de zinc o de magnesio con estructura cristalina tipo espinela y comparar la actividad catalítica de estos catalizadores con la de los catalizadores comerciales. El objetivo final es obtener una fase de cobre metálico, en una matriz libre de Cr, que permita mantener los modos de adsorción que conducen a la hidrogenación selectiva de FAL a FOL. Además, se propone preparar catalizadores de Cu soportado sobre



SiO₂ por los métodos de impregnación a humedad incipiente y precipitación deposición, con el objetivo determinar la influencia de la interacción metal-soporte y el método de preparación sobre el comportamiento catalítico de la fase metálica formada. En una segunda etapa, se propone sustituir el Cu por Ni y Co para estudiar la influencia de la naturaleza del metal sobre la actividad hidrogenante e hidrogenolítica en la conversión de FAL en presencia de H₂. El objetivo es determinar la factibilidad de reemplazar el Cu por alguno de estos metales en los sólidos catalíticos preparados por algunos de los métodos mencionados anteriormente. Finalmente, la influencia de las condiciones de reacción en fase líquida, como temperatura, presión de H₂, concentración de reactivo y relación reactivo/catalizador serán tenidas en cuenta para determinar las mejores condiciones para la hidrogenación selectiva de FAL a FOL.

Para explicar los resultados obtenidos, se analizará lo que posiblemente ocurre cuando FAL interacciona con las superficies catalíticas de diferente naturaleza (Cu, Ni o Co) y la influencia de la interacción metal-soporte (catalizadores del tipo Me/SiO₂-I, Me/SiO₂-PD, Me-Zn-Al y Me-Mg-Al). Se relacionará el comportamiento catalítico con las propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores y se propondrán las posibles rutas mediante las cuales ocurre la conversión de FAL para cada caso. Se estudiará en detalle la distribución de productos y las causas de las mismas y se hará una comparación entre los diferentes metales y métodos de preparación.



IV.2. Catalizadores de Cu

Se ensayaron distintos tipos de catalizadores basados en Cu: 1) soportados sobre sílice, preparados por impregnación a humedad incipiente (Cu/SiO₂-I) y por precipitación-deposición (Cu/SiO₂-PD); 2) catalizadores con estructura tipo espinela (Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al), preparados por coprecipitación a pH constante. Se utilizó además un catalizador comercial de cromita de cobre Cu-Cr para comparar su comportamiento catalítico con el de los catalizadores preparados en esta tesis.

IV.2.1. Actividad Catalítica

Las evoluciones de la conversión de FAL en función del tiempo y de los parámetros $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$ y $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ obtenidas con los diferentes catalizadores de Cu se muestran en la Figura IV-3. Todas las muestras basadas en Cu resultaron activas para la hidrogenación de FAL bajo las condiciones experimentales utilizadas. El catalizador Cu/SiO₂-I fue inicialmente activo pero se desactivó rápidamente, alcanzándose una conversión de FAL inferior al 10% a las 6 horas de reacción (Fig.IV-3.A). El catalizador Cu-Zn-Al fue más activo y estable que Cu/SiO₂-I, lográndose una conversión de FAL cercana al 80% luego de 9 h de reacción (Fig.IV-3.A). Por otra parte, se obtuvo conversión total del reactivo con Cu/SiO₂-PD, Cu-Cr y Cu-Mg-Al luego de 9, 6 y 3 horas respectivamente.

Las velocidades iniciales de reacción (r_G^0) y las velocidades intrínsecas de reacción (r_M^0 y r_S^0) fueron estimadas aplicando diferenciación polinómica a tiempo cero para las evoluciones de Figura IV-3. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla IV-1. Se puede ver que la velocidad inicial de hidrogenación de FAL expresada por gramo de catalizador para Cu-Mg-Al fue un orden de magnitud superior que para Cu/SiO₂-I y entre tres a cinco veces superior que para los demás catalizadores basados en Cu. Por lo tanto, el patrón de actividad observado, considerando moles de FAL convertidos por gramo de catalizador fue: Cu-Mg-Al > Cu-Cr > Cu/SiO₂-PD > Cu-Zn-Al >> Cu/SiO₂-I (Fig.IV-3.A y Tabla IV-1).

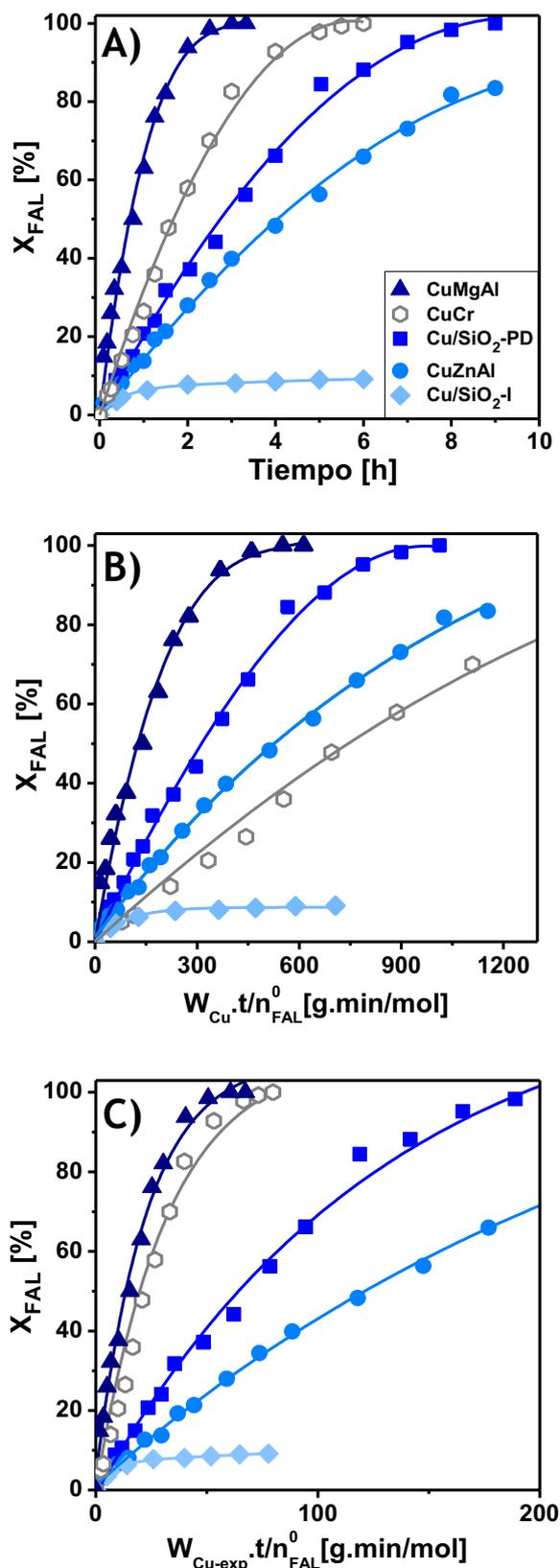


Figura IV-3. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Cu. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. [$T = 110^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 10\text{ bar}$, $V_{FAL}/W_{cat} = 5\text{ ml/g}$, $V_{solv} = 60\text{ ml (IPA)}$]

Por otra parte el patrón de actividad considerando moles de FAL convertidos por gramo de cobre fue: Cu-Mg-Al > Cu/SiO₂-PD > Cu-Zn-Al > Cu-Cr >> Cu/SiO₂-I (Fig.IV-3.B y Tabla IV-1).

Las evoluciones de la conversión de FAL versus el parámetro $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ (Figura IV-3.C) para los diferentes catalizadores basados en Cu siguieron el mismo orden que las de la conversión de FAL en función del tiempo (Figura IV-3.A), aunque ahora se observó que las evoluciones obtenidas con Cu-Mg-Al y Cu-Cr fueron casi coincidentes. Es decir, que la actividad intrínseca del Cu metálico en Cu-Mg-Al y Cu-Cr es similar. Por consiguiente, considerando moles de FAL convertidos por gramo de Cu expuesto en la superficie, la tendencia determinada fue: Cu-Mg-Al \approx Cu-Cr > Cu/SiO₂-PD > Cu-Zn-Al >> Cu/SiO₂-I.

En resumen, el catalizador Cu-Mg-Al, fue el más activo de la serie, inclusive que el catalizador comercial Cu-Cr. Esto podría ser un importante progreso para la producción industrial de alcohol furfurílico debido a que, por muchas décadas, los catalizadores basados en cromita de cobre

fueron los más activos y selectivos para esta reacción [6].

Tabla IV-1. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Cu.
 [T= 110° C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

Catalizador	$r_G^0 \times 10^4$ (a) [mol _{FAL} /g _{cat} .min]	$r_M^0 \times 10^3$ (b) [mol _{FAL} /g _{Cu} .min]	$r_S^0 \times 10^3$ (c) [mol _{FAL} /g _{Cuexp} .min]	X _{FAL} (d) [%]
Cu/SiO ₂ -I	0,62	0,54	9,7	8,4
Cu-Zn-Al	1,77	1,37	6,0	48,1
Cu/SiO ₂ -PD	2,06	1,82	8,7	66,3
Cu-Mg-Al	9,11	5,09	46,3	100
Cu-Cr	2,75	0,63	21,0	93,2

- (a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
- (b) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu;
- (c) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu expuesto;
- (d) Conversión de furfural luego de 4 horas.

IV.2.2. Correlación entre propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica

Teniendo en cuenta los resultados presentados en el apartado IV.2.1 y las características fisicoquímicas de los diferentes catalizadores (ver Capítulo III), se puede inferir que las muestras que poseen una fase de Cu metálico altamente dispersa, con elevada capacidad de quimisorción de hidrógeno e interaccionando fuertemente con el soporte, son las más activas y estables para la hidrogenación selectiva de FAL a FOL en fase líquida. En la Tabla IV-2 se muestran la velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador y características fisicoquímicas como el volumen de H₂ quimisorbido, la dispersión metálica y la inversa de la temperatura máxima del pico de reducción de la fase metálica. Se comparan por un lado los catalizadores soportados en sílice (Cu/SiO₂-I y Cu/SiO₂-PD) y por otro lado, los catalizadores con matriz tipo espinela preparados por coprecipitación (Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al).

Se puede ver que cuando el soporte es el mismo (SiO_2), los diferentes métodos de preparación utilizados dieron lugar a fases metálicas de diferente interacción metal-soporte, lo que permite obtener una mejora en la actividad catalítica. En consecuencia, la muestra más activa fue $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-PD}$, que tiene una mayor dispersión, una mayor capacidad de quimisorción de H_2 y una mayor interacción Cu^0 -soporte. Por otra parte, cuando el método es el mismo (coprecipitación), lo que define la superficie activa es la naturaleza de la matriz espinela (elementos componentes). Cuando la matriz es a base de Mg y Al, la fase de cobre obtenida es más activa y estable. Lo anterior se debe a que la fase metálica desarrollada por interacción con esta matriz tiene propiedades mejoradas, presentando una mayor interacción Cu^0 -espinela y una mayor capacidad de quimisorción de H_2 .

Tabla IV-2. Actividad catalítica y características fisicoquímicas de los catalizadores de Cu. [$T=110^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}=10\text{ bar}$, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}=5\text{ ml/g}$, $V_{\text{IPA}}=60\text{ ml}$]

Catalizador	$r_M^0 \times 10^4$ ^(a) [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$]	D_{Cu} ^(b) [%]	$1000/T_{\text{máx}}$ ^(c) [$1/^\circ\text{C}$]	$V_{\text{H}_2\text{-quim}} \times 10^2$ ^(d) [$\text{m}^3/\text{g}_{\text{cat}}$]
$\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-I}$	0,62	2	2,9	1,6
$\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-PD}$	2,06	21	3,4	14,4
Cu-Zn-Al	1,77	23	3,3	20,2
Cu-Mg-Al	9,11	11	4,1	28,9

(a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;

(b) Dispersión de la fase metálica;

(c) Inversa de la temperatura del máximo consumo de H_2 ;

(d) Volumen de H_2 quimisorbido irreversiblemente.

Cuando se correlacionaron los resultados de actividad catalítica con las características fisicoquímicas de las muestras, considerando la serie de catalizadores de Cu preparados en este trabajo, se pudo determinar que la velocidad inicial de reacción aumentó exponencialmente tanto con el volumen de hidrógeno quimisorbido por la fase de Cu metálico como con la inversa de la temperatura del máximo consumo de hidrógeno,

siendo en ambos casos mayor para Cu-Mg-Al (Figs. IV-4.A y B). Se observó también que la dependencia fue más marcada con $1/T_{\text{máx-RTP}}$ (Fig. IV-4.B). Estos resultados indican que la presencia de una fase activa constituida por nanopartículas de Cu metálico con alta capacidad de quimisorción de hidrógeno y una importante interacción de las partículas metálicas de Cu^0 con la matriz tipo espinela de Mg-Al favorecería la hidrogenación de FAL en fase líquida.

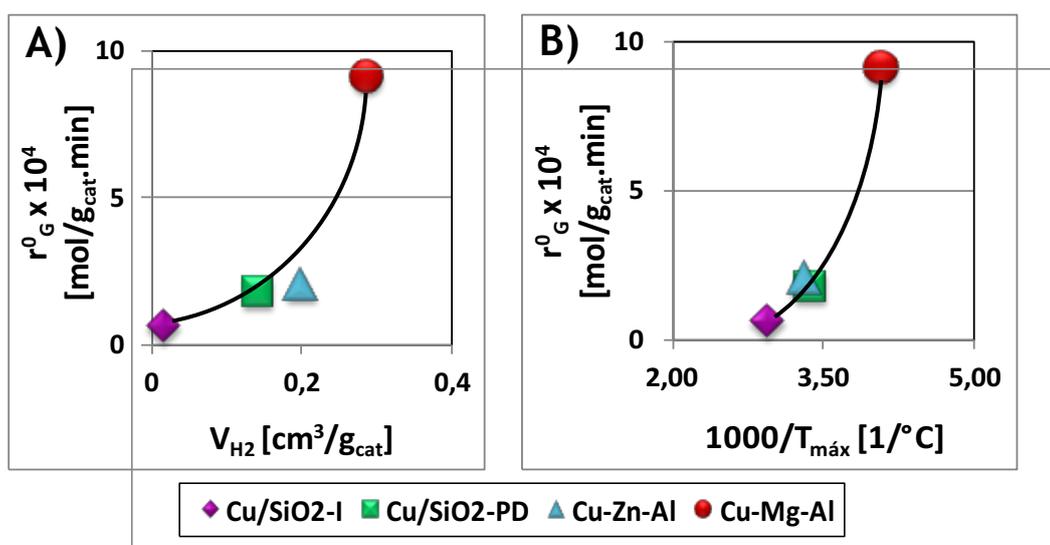


Figura IV-4. Caracterización vs. Actividad catalítica para catalizadores de Cu.

A) r_G^0 vs V_{H_2} ; B) r_G^0 vs $1/T_{\text{máx-RTP}}$.

[$T = 110^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10$ bar, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5$ ml/g, $V_{\text{solv}} = 60$ ml (IPA)]

Otro factor a tener en cuenta para explicar los resultados obtenidos es la interacción entre FAL y la superficie metálica de diferentes catalizadores, lo cual se presenta a continuación.

IV.2.3. Influencia de la interacción furfural-superficie activa

Con el fin de estudiar la naturaleza de la interacción entre el FAL y la superficie activa de los diferentes catalizadores de Cu se realizaron ensayos adicionales variando la concentración inicial de FAL (ver Tabla IV-3). Se pudo observar que, cuando la concentración de FAL se aumentó al doble, la conversión a las 4 horas claramente disminuyó para todos los catalizadores. Lo anterior sugiere que el orden de reacción

respecto de FAL sería negativo. Estos resultados indican que los sitios activos de Cu metálico quimisorben FAL fuertemente, lo que provocaría un envenenamiento parcial de la superficie catalítica y una disminución de la concentración de sitios que pueden quimisorber disociativamente el H₂, etapa importante en la hidrogenación del grupo C=O de FAL. Esto está de acuerdo con la disminución observada en la velocidad de hidrogenación de FAL cuando aumenta la concentración inicial del reactivo (Tabla IV-3). La conversión a las 4 horas para las muestras preparadas por coprecipitación Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al disminuye solamente un 30-35% con el aumento de la concentración de FAL, mientras que la caída de la conversión fue de 50% para Cu-Cr, de 70% para Cu/SiO₂-PD y de 90% para Cu/SiO₂-I. Es decir que dicha disminución sigue el patrón: Cu/SiO₂-I > Cu/SiO₂-PD > Cu-Cr > Cu-Mg-Al \cong Cu-Zn-Al. Por lo tanto, la actividad de las muestras con estructura tipo espinela se ve menos afectada por el aumento de la concentración de FAL que las muestras en las que el Cu está soportado sobre SiO₂.

Tabla IV-3. Influencia de la concentración inicial de furfural.
[T= 110° C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5-10 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

Catalizador	X _{FAL} ^(a) [%]	X _{FAL} ^(b) [%]	r _G ⁰ x 10 ⁴ (c) [mol _{FAL} /g _{Ccat} .min]	r _G ⁰ x 10 ⁴ (d) [mol _{FAL} /g _{cat} .min]
Cu/SiO ₂ -I	8,4	0,8	0,62	0,08
Cu-Zn-Al	48,1	33,3	1,77	1,15
Cu/SiO ₂ -PD	66,3	21,4	2,06	0,73
Cu-Mg-Al	100	65,7	9,11	6,23
Cu-Cr	93,2	48,3	2,75	1,36

(a) Conversión de furfural luego de 4 h para C_{FAL}⁰=0,1 M;

(b) Conversión de furfural luego de 4 h de reacción para C_{FAL}⁰=0,2 M;

(c) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador para C_{FAL}⁰=0,1 M;

(d) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador para C_{FAL}⁰=0,2 M.



Un comportamiento similar fue observado sobre catalizadores basados en Cu (Cu-Zn-Cr-Zr) [7] y sobre catalizadores basados en metales nobles como Ir ($\text{Ir/Nb}_2\text{O}_5$) [4], donde un aumento de la concentración de FAL produjo una caída en la conversión sin afectar significativamente la selectividad a FOL.

En resumen, se pudo ver que la actividad de los catalizadores basados en Cu está influenciada por el aumento de la concentración inicial de FAL y que existe una fuerte interacción del reactivo y la superficie de Cu^0 . Se observó además que las muestras preparadas por coprecipitación, formadas por una fase metálica de Cu^0 con alta interacción con el soporte, alta dispersión y alta capacidad de quimisorción de H_2 se vieron menos afectadas por el aumento de la concentración de FAL.

IV.2.4. Selectividad de los catalizadores de Cu

En lo que respecta a la distribución de productos, la selectividad a FOL fue del 100% con todos los catalizadores basados en Cu empleados en este trabajo de tesis. En ningún caso se observaron productos de hidrogenación del anillo o productos de hidrogenólisis o decarbonilación. Es importante destacar que esta alta selectividad a FOL se obtuvo sin necesidad del agregado de aditivos o promotores y que aún el catalizador más activo, Cu-Mg-Al, fue también totalmente selectivo a FOL. En acuerdo con estos resultados, en varios trabajos previos se ha reportado la alta capacidad de catalizadores basados en Cu para hidrogenar selectivamente el enlace C=O en lugar de los enlaces C=C del anillo furánico [2,7-12]. Esto es de destacar teniendo en cuenta la amplia variedad de productos que pueden formarse de la interacción de FAL, H_2 y un catalizador metálico, tal como se observa en el esquema de reacción mostrado en la Figura I-9 (Capítulo I).

El hecho de no observar otros productos de reacción indica que la quimisorción de FAL sobre la superficie metálica Cu^0 podría darse a través del modo *end-on* (Fig. IV-2.E) o $\pi(\text{C}=\text{O})$ (Figs. IV-2.A y E), modos que permiten hidrogenar selectivamente FAL a FOL. Es decir, que la interacción de FAL con la superficie activa sería a través del enlace C=O



preferencialmente, de modo de favorecer su hidrogenación frente a otras posibles reacciones de hidrogenólisis. Esta adsorción podría ser perpendicular a la superficie, a través del par de electrones no apareados del O del grupo C=O de FAL, generando una especie adsorbida en el modo *on-top* ($\eta^1(O)$), tal como fue sugerido por varios autores anteriormente sobre catalizadores de diferente naturaleza [2-4,13-17]. Otra posibilidad sería la adsorción a través de un modo $\pi(C=O)$, con el anillo furánico formando un cierto ángulo de inclinación o tilde respecto de la superficie metálica de Cu. Este ángulo existiría como consecuencia de que las fuerzas de repulsión entre los orbitales *d* completos del cobre metálico y los orbitales $\pi(C=C)$ de FAL son más importantes que las correspondientes fuerzas de atracción entre ambos. Esto disminuye la interacción entre los enlaces C=C de FAL y la superficie metálica, mientras que favorece la interacción tipo π entre el grupo C=O y la superficie de cobre.

IV.2.5. Discusión

Como se mencionó anteriormente, la adsorción de FAL sobre los catalizadores de Cu podría ser del tipo *on-top* o tipo $\pi(C=O)$ con un cierto ángulo de inclinación entre el anillo furánico y la superficie metálica de Cu. Asumiendo adsorción *on-top*, para simplificar la discusión, se analiza cada caso con el objetivo de explicar los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica. Las tendencias observadas para la velocidad de hidrogenación de FAL sugieren que debe existir alguna característica de la superficie que permita obtener la interacción óptima entre FAL y la superficie metálica de Cu, de manera de facilitar la hidrogenación selectiva del grupo C=O.

En la Figura IV-5 se muestra en forma esquemática los posibles modos de adsorción de FAL sobre la superficie de cada catalizador de Cu, en función de los resultados experimentales obtenidos.

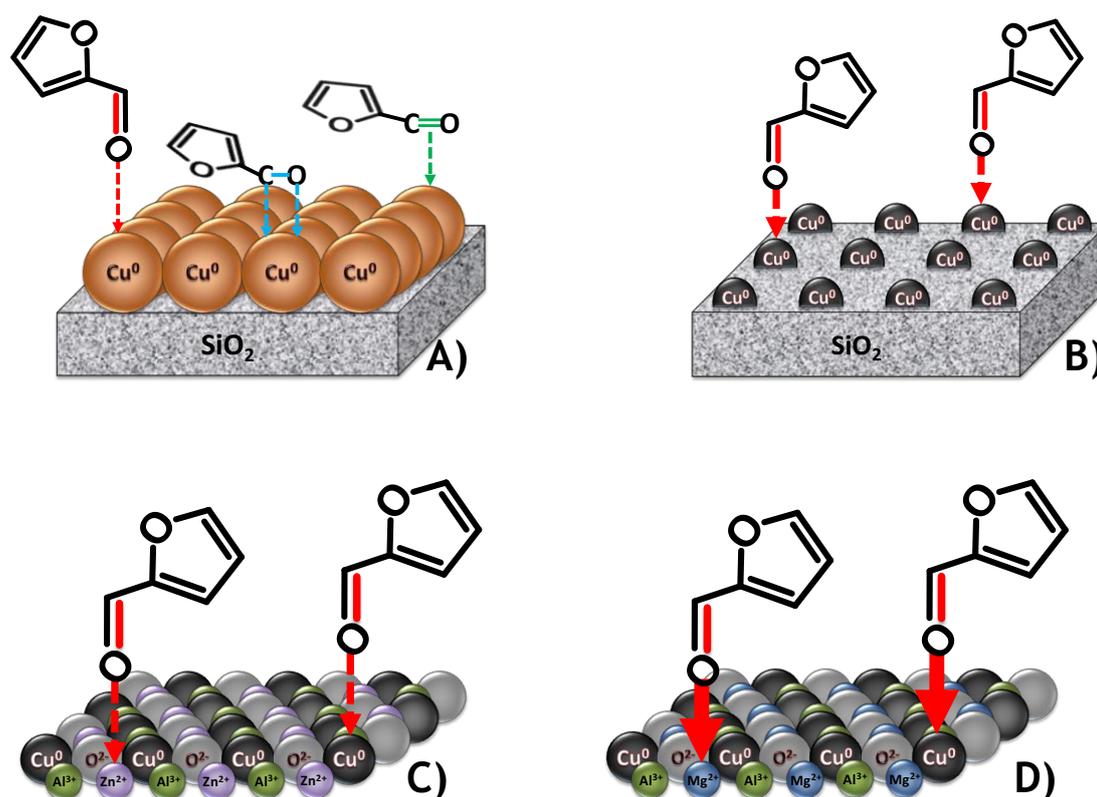


Figura IV-5. Esquema de la adsorción de furfural sobre catalizadores de Cu.
 A) Cu/SiO₂-I; B) Cu/SiO₂-PD; C) Cu-Zn-Al; D) Cu-Mg-Al.

Comparando los catalizadores soportados sobre SiO₂, se obtuvo una mayor dispersión de Cu⁰ y una mayor capacidad de quimisorción de H₂ para Cu/SiO₂-PD que para Cu/SiO₂-I. Por lo tanto, sería esperable que la adsorción lineal óptima de FAL y la quimisorción disociativa del H₂ estén más favorecidas sobre Cu/SiO₂-PD que sobre Cu/SiO₂-I (Figs. IV-5.A y IV-5.B). Esto puede explicar la mayor actividad de hidrogenación de FAL y la menor caída de la actividad con la concentración inicial de reactivo observadas con Cu/SiO₂-PD respecto a Cu/SiO₂-I. Además, en el caso de Cu/SiO₂-I, se favorecería la adsorción de FAL en los modos $\pi(\text{C}=\text{O})$ y $\text{di-}\sigma(\text{C}-\text{O})$ sobre las partículas grandes de Cu metálico (Fig. IV.5.A). Es posible entonces que la quimisorción de las moléculas de FAL en estos modos sea lo suficientemente fuerte como para desactivar la superficie de Cu. En el caso del modo $\pi(\text{C}=\text{O})$, la quimisorción de FAL se reforzaría por la retrodonación de los orbitales *d* completos del Cu al orbital de antienlace del grupo C=O.



En el caso de Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al, los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica discutida en el Capítulo III, indican la formación de una fase metálica de Cu con características similares a la obtenida en Cu/SiO₂-PD: partículas pequeñas de Cu metálico con elevada interacción con el soporte. Es decir, sería esperable que la interacción de FAL y H₂ con la superficie de Cu metálico en Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al sea similar a la que se tiene en Cu/SiO₂-PD. Sin embargo, una diferencia importante entre ambos tipos de catalizadores está dada por la existencia de sitios ácidos tipo Lewis (Zn²⁺, Mg²⁺ y Al³⁺), interaccionando íntimamente con las nanopartículas de Cu metálico, en la superficie de las matrices de Zn-Al y Mg-Al (Figs. IV.5.C y IV.5.D), los cuales no están presentes en la superficie de la SiO₂. Como consecuencia, además de la adsorción *on-top* sobre las partículas pequeñas de Cu metálico, es también factible la quimisorción a través de un enlace tipo coordinado entre los sitios de Lewis y el átomo de O del grupo carbonilo de FAL, en el que el átomo de O aporta el par de electrones [18,19] (Figs. IV.5.C y IV.5.D). Precisamente, en trabajos previos con varios sistemas ternarios del tipo Co-Mo-B [13], Ni-Fe-B [14], Ni-Ce-B [15], Ni-Mo-B [16] y Ni-P-B [17], los autores observaron que existe un fenómeno de transferencia de carga en el que el metal, Co o Ni, se enriquece en electrones (δ^-) y el B y el promotor (Mo, Fe, Ce o P) quedan deficientes en electrones (δ^+). Proponen entonces que estos sitios deficientes de electrones (δ^+) actuarían como sitios ácidos de Lewis, atrayendo el par de electrones no apareado del oxígeno del grupo carbonilo, contribuyendo con la activación del enlace C=O. Lo anterior haría más efectivo el ataque del hidrógeno disociativamente adsorbido sobre los sitios metálicos activos vecinos a estos sitios de Lewis. Precisamente, como se mencionó anteriormente, en el caso de las muestras preparadas por coprecipitación, además de los sitios de Cu metálico, se pueden tener sitios tipo Lewis (vecinos a los sitios metálicos) disponibles para la adsorción *on-top* de FAL sobre la superficie tipo espinela [18,19]. Por lo tanto, FAL puede ser quimisorbido y activado tanto sobre las nanopartículas metálicas como sobre los cationes presentes en la superficie de la matriz tipo espinela no estequiométrica (Figs. IV-5.C y IV-



5.D). Por otra parte, la interacción $\text{Cu}^0\text{-M}^{n+}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Al}$; $n = 2, 3$) puede modificar la estructura electrónica de las nanopartículas metálicas de Cu. Como los sitios tipo Lewis ($\text{M}: \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$) son más electronegativos que los sitios metálicos ($\text{Me}: \text{Cu}^0$), las nanopartículas de Cu^0 quedarían más deficientes electrónicamente que las partículas grandes de Cu^0 con baja interacción con el soporte. Esto, a su vez, tendría como consecuencia que si la molécula de FAL se quimisorbe sobre la superficie de las partículas de Cu metálico a través del modo $\pi(\text{C}=\text{O})$, la interacción con Cu^0 en el caso de Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al será más débil que en el caso de Cu/SiO₂-I. De esta manera, la superficie metálica de Cu^0 disponible para la quimisorción disociativa de H será mayor en Cu-Zn-Al y Cu-Mg-Al que en Cu/SiO₂-I y, por lo tanto, la desactivación con el aumento de la concentración inicial de FAL será menor. Ambos factores contribuyen aumentando la probabilidad de hidrogenación de FAL y disminuyendo la desactivación por interacción fuerte de FAL sobre Cu^0 . Es probable entonces que en los catalizadores preparados por coprecipitación existan sitios adicionales que actuarían como sitios ácidos de Lewis, análogamente a los sistemas ternarios nombrados anteriormente, que ayuden a polarizar el enlace C=O y faciliten su hidrogenación.

Además, la naturaleza o tipo de cationes en la superficie de la espinela parece jugar un rol muy importante. En este sentido, los iones Mg^{2+} parecerían favorecer la formación de una superficie catalítica más activa y estable para la quimisorción de FAL y su subsecuente hidrogenación que los iones Zn^{2+} . Ese efecto adicional permite explicar la mayor capacidad para la hidrogenación de FAL, y probablemente la mayor estabilidad, de Cu-Mg-Al respecto de Cu-Zn-Al.

VI.2.6. Posibles caminos de reacción

El mecanismo para la hidrogenación de FAL a FOL no está totalmente dilucidado. Varios autores han propuesto posibles mecanismos [2,3,7] y además se han reportado estudios teóricos de modelado molecular por DFT [2,3]. Una representación esquemática

de lo que ocurriría sobre la superficie catalítica se muestra en la Figura IV-6. En estos trabajos se propone que la molécula de hidrógeno se adsorbe disociativamente sobre los sitios de Cu metálico del catalizador. En un primer paso, el catalizador atraería un par de electrones que el oxígeno del grupo funcional C=O tiene disponible para formar enlaces dativos o coordinados. Lo anterior ayudaría a la adsorción de FAL sobre la superficie catalítica en la orientación preferida, *on-top*. Este mismo tipo de interacción fue propuesto en esta tesis para los catalizadores basados en Cu en las secciones anteriores. El segundo paso implicaría la adición de un átomo de hidrógeno al átomo de oxígeno del carbonilo para formar un intermediario hidroxialquilo. La reacción proseguiría con la adición del segundo átomo de H al intermediario, lo que daría lugar a FOL que luego se desorbe de la superficie.

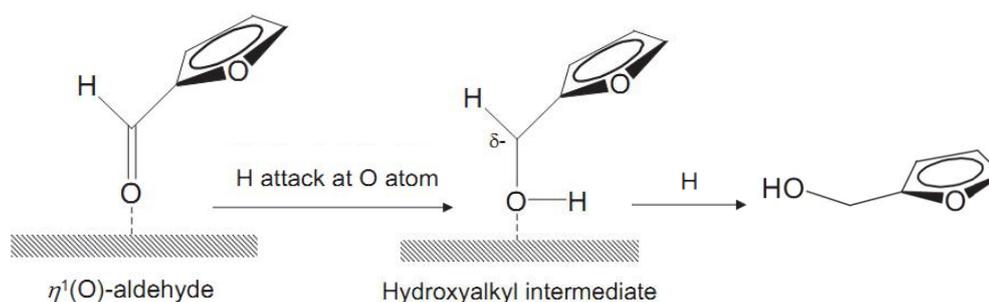


Figura IV-6. Esquema de parte del mecanismo propuesto en la literatura para la hidrogenación furfural sobre catalizadores de Cu [2].

En un trabajo previo, se propuso un mecanismo similar para la hidrogenación de FAL sobre catalizadores de Cu-Mg-Al en fase líquida [19].

IV.2.7. Resumen de los catalizadores de Cu

Los catalizadores basados en Cu preparados en esta tesis fueron todos activos en la hidrogenación de furfural en fase líquida a 110°C y 10 bar de H₂. Sin embargo, los catalizadores de Cu/SiO₂ preparados por impregnación a humedad incipiente, constituidos



por partículas grandes con baja interacción con el soporte, se desactivaron más rápidamente que los otros catalizadores basados en Cu.

La selectividad al producto deseado fue del 100% en todos los casos, mostrando la alta capacidad de los catalizadores de Cu para hidrogenar selectivamente el enlace C=O frente a C=C. De los catalizadores ensayados, Cu-Mg-Al preparado por coprecipitación fue el más activo y estable de la serie, incluso más activo que el catalizador comercial Cu-Cr. Esto podría ser un importante avance para la producción industrial de alcohol furfurílico ya que podría reemplazar al catalizador comercial Cu-Cr, sin los problemas que se derivan debido a la contaminación por iones Cr^{6+} , altamente tóxicos y cancerígenos. La elevada actividad observada con Cu-Mg-Al fue atribuida a la fuerte e íntima interacción entre las nanopartículas de Cu metálico y los iones Mg^{2+} sobre la superficie de la matriz tipo espinela no estequiométrica. Estos iones quimisorben las moléculas de furfural *on-top* produciendo una mayor polarización y activación del enlace C=O facilitando su hidrogenación.



IV.3. Catalizadores de Ni

Se ensayaron catalizadores de Ni de diferentes tipos, con una idea similar a la propuesta para los basados en Cu; Ni/SiO₂-I, preparado por impregnación a humedad incipiente, Ni/SiO₂-PD, preparado por precipitación-deposición y Ni-Zn-Al y Ni-Mg-Al, preparados por coprecipitación. El objetivo es determinar si es factible usar Ni en reemplazo del Cu en la hidrogenación de FAL en fase líquida.

IV.3.1. Actividad Catalítica

Las evoluciones de la conversión de FAL en función del tiempo y de los parámetros $W_{Ni} \cdot t / n_{FAL}^0$ y $W_{Ni-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ en los ensayos de hidrogenación sobre los diferentes catalizadores basados en Ni se presentan en la Figura IV-7. Se puede ver que en todos los casos existió actividad en la hidrogenación de FAL pero con ninguno de los catalizadores se obtuvo conversión total del reactivo debido a que los mismos no fueron estables en reacción. El catalizador Ni-Mg-Al fue el menos activo de la serie, siendo la conversión de FAL cercana al 15% luego de 7 horas de reacción (Fig.IV-7.A). La conversión alcanzada con Ni/SiO₂-I a las 9 horas fue de un 25% (Fig.IV-7.A), mientras que con Ni-Zn-Al fue casi dos veces mayor ($\approx 40\%$). El catalizador Ni/SiO₂-PD fue el más activo y estable, aunque la conversión de FAL con el mismo no superó el 60% para altos tiempos de reacción. En la Tabla IV-4 se observa que Ni/SiO₂-PD presentó la mayor velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador. Dicha velocidad fue del mismo orden de magnitud que la de Ni-Zn-Al y un orden de magnitud superior que para Ni/SiO₂-I y Ni-Mg-Al. Por lo tanto, el patrón de actividad observado, considerando moles de FAL convertidos por gramo de catalizador fue: Ni/SiO₂-PD > Ni-Zn-Al > Ni/SiO₂-I > Ni-Mg-Al (Fig.IV-7.A y Tabla IV-4).

En todos los casos se produjo una caída importante de la velocidad de conversión de FAL, lo que indicaría una importante desactivación de los catalizadores de Ni en las condiciones empleadas. El orden para la velocidad de desactivación fue contrario al patrón de actividad. En general, esta desactivación fue más significativa que la observada con los

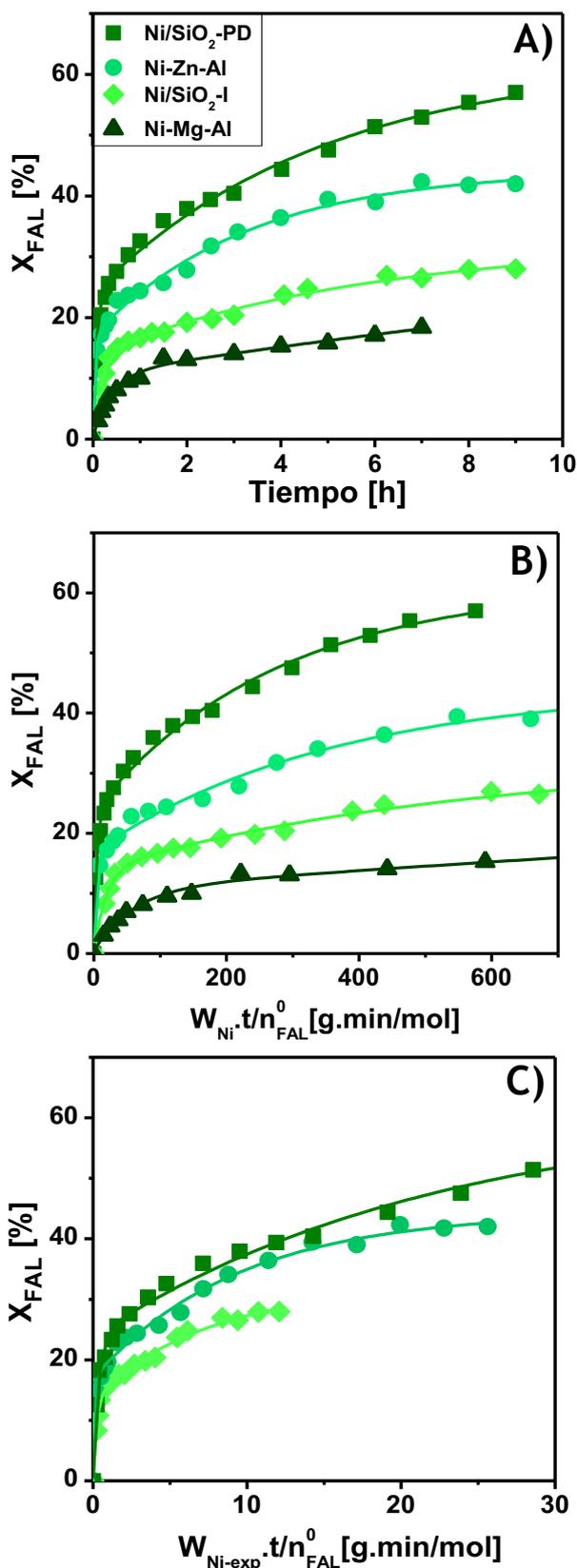


Figura IV-7. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Ni. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Ni} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Ni-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. [$T = 110^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 10\text{ bar}$, $V_{FAL}/W_{cat} = 5\text{ ml/g}$, $V_{solv} = 60\text{ ml (IPA)}$]

catalizadores de Cu correspondientes y podría deberse a que la interacción del reactivo y/o alguno de los productos de reacción con la superficie activa es tan fuerte que la quimisorción de los mismos envenena los sitios disponibles. Teniendo en cuenta que la velocidad inicial de hidrogenación de FAL es relativamente alta y luego de un corto tiempo de reacción (menos de 30 minutos) esta velocidad disminuye dramáticamente, se infiere que algunos de los productos formados se quimisorbe fuertemente sobre la superficie activa de estos catalizadores basados en Ni, desactivándola rápidamente.

En la Figura IV-7.B se puede apreciar que el patrón de estabilidad, considerando moles de FAL convertidos por gramo de níquel, fue el mismo que cuando los resultados se expresaron por gramo de catalizador (Fig. IV-7.A). Además, el patrón de velocidades iniciales de reacción por gramo de catalizador y

por gramo de níquel también fue el mismo (Tabla IV-4).

Si se tienen en cuenta moles de FAL convertidos por gramo de níquel expuesto, las muestras Ni/SiO₂-PD, Ni-Zn-Al y Ni/SiO₂-I presentaron una actividad inicial y estabilidad similar. La muestra Ni-Mg-Al no fue tomada en cuenta en Figura IV-7.C debido a que no se pudo determinar la dispersión de Ni⁰ metálico, probablemente a causa de una escasa reducción de la fase de Ni²⁺ que está interaccionando muy fuertemente con la espinela de Mg-Al (Secciones III.2.3 y III.2.4).

Tabla IV-4. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Ni.
 [T= 110 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

Catalizador	$r_G^0 \times 10^3$ (a) [mol _{FAL} /g _{Cat} ·min]	$r_M^0 \times 10^2$ (b) [mol _{FAL} /g _{Ni} ·min]	S _{FOL} (d) [%]	S _{2-MFAN} (d) [%]	S _{THFOL} (d) [%]	S _{THFAL} (d) [%]
Ni/SiO ₂ -I	0,41	0,42	69,5	24,8	5,8	-
Ni-Zn-Al	2,58	2,30	85,5	11,5	3,0	-
Ni/SiO ₂ -PD	3,61	3,68	86,1	11,3	2,2	0,4
Ni-Mg-Al	0,18	0,12	70,4	29,6	-	-

- (a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
 (b) Velocidad inicial de reacción por gramo de Ni;
 (c) Velocidad inicial de reacción por gramo de Ni expuesto;
 (d) Selectividad a las 7 horas de reacción.

Con respecto a la muestra de Ni-Mg-Al, como ya se discutió en el Capítulo III (ver sección III.2.3.), la misma está formada por una fase de Ni²⁺, interdispersa en una matriz de Mg-Al, de baja reducibilidad. Con el fin de obtener una fase de Ni⁰ de manera de reducir la sinterización de la fase metálica y la pérdida de superficie específica de la matriz tipo espinela, debido a altas temperaturas de activación, y alcanzar el mayor grado de reducción posible de Ni²⁺ a Ni⁰, se realizaron varios experimentos con temperaturas de activación de 600, 620 y 650 °C (Tabla IV-5). Se determinó que, probablemente debido a la baja carga de Ni metálico obtenida durante el tratamiento en flujo de H₂, la conversión de

FAL fue en todos los casos menor al 20%. Además, la conversión de FAL disminuye de 18 a 12% cuando la temperatura de reducción aumenta de 620 a 650°C. Lo anterior ocurre posiblemente debido a la sinterización de la fase metálica de Ni y/o a la pérdida de superficie específica del óxido mixto. Por esta razón, se decidió no utilizar temperaturas de activación mayores a 650°C para Ni-Mg-Al.

Al igual que en el caso de los catalizadores de Cu, la superficie del catalizador Ni/SiO₂-PD, formada por pequeñas partículas de Ni⁰ altamente dispersas y con fuerte interacción metal-soporte, fue más activa para la hidrogenación de FAL que la obtenida en Ni/SiO₂-I, compuesta por partículas grandes con baja interacción con el soporte. Además, el catalizador Ni/SiO₂-PD fue el más activo de la serie bajo las condiciones experimentales empleadas. El menos activo de todos fue Ni-Mg-Al, probablemente debido al bajo grado de reducción de Ni²⁺ a Ni⁰ y a la sinterización de la fase metálica en las condiciones de activación empleadas y/o a la pérdida de superficie específica de la fase tipo espinela. El comportamiento intermedio de Ni-Zn-Al podría deberse a que en este tipo de muestras el Ni se encuentra tanto en la superficie como en el *bulk* del óxido mixto tipo aluminato de zinc y por lo tanto existe menor cantidad de Ni⁰ expuesto que en Ni/SiO₂-PD.

Tabla IV-5. Actividad catalítica con Ni-Mg-Al.
[T= 110°C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

Catalizador	T _{activación} [°C]	X _{FAL} ^(a) [%]	S _{FOL} ^(b) [%]	S _{2-MFAN} ^(b) [%]
	600	17,4	71,5	28,5
Ni-Mg-Al	620	18,4	70,4	29,6
	650	12,1	74,9	25,1

(a) Conversión de furfural a las 7 horas de reacción;

(b) Selectividad a las 7 horas de reacción.

IV.3.2. Correlación entre propiedades físicoquímicas y actividad catalítica

En la Figura IV-8 se muestran las gráficas de la velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador en función de la dispersión metálica, del volumen de H_2 quimisorbido y de la temperatura máxima del consumo de H_2 obtenido por RTP para los catalizadores Ni/SiO₂-I, Ni-Zn-Al y Ni/SiO₂-PD.

Se observa que la actividad catalítica, expresada por g de catalizador, presenta una buena correlación con las propiedades físicoquímicas de las fases metálicas de las tres muestras, ya que en los tres casos la velocidad inicial de reacción aumenta con estas propiedades (Figs.IV-8.A, B y C). Este aumento mostró una tendencia logarítmica en los tres casos. Evoluciones similares se obtienen cuando la velocidad de hidrogenación inicial se expresa por g de Ni. En general, se concluye que el método de preparación y el tipo de soporte influyen de manera importante sobre la dispersión de la fase metálica, la capacidad de quimisorción de H_2 y la interacción metal-soporte, propiedades que a su vez parecen tener una influencia directa sobre la actividad hidrogenante de los catalizadores basados en Ni.

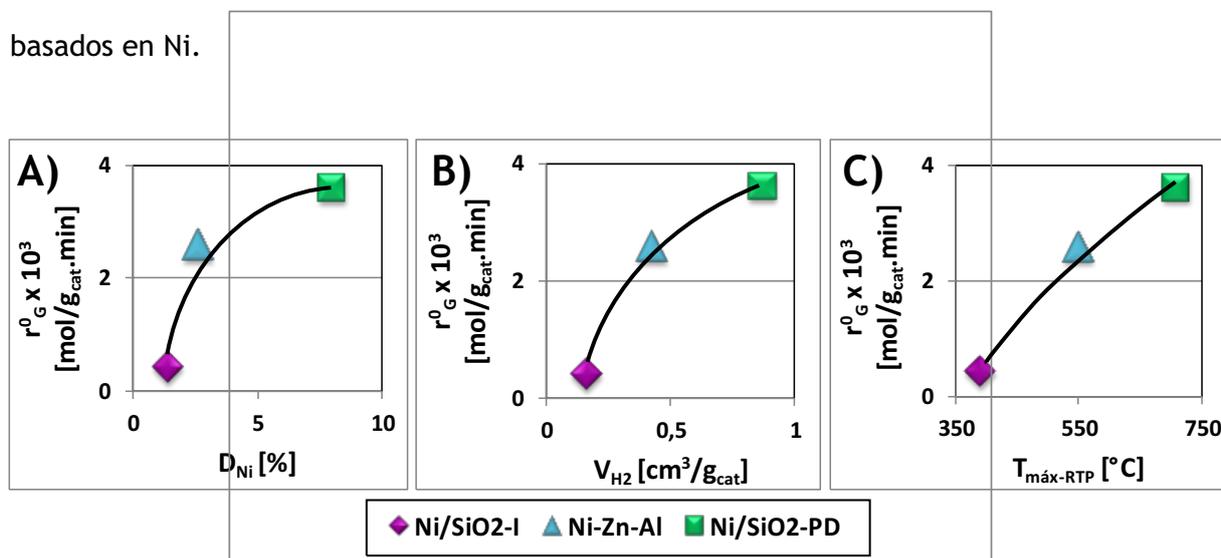


Figura IV-8. Caracterización vs. Actividad catalítica para catalizadores de Ni.

A) r_G^0 vs D_{Ni} ; B) r_G^0 vs V_{H_2} ; C) r_G^0 vs $T_{máx-RTP}$.

[$T = 110^\circ C$, $p_{H_2} = 10$ bar, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{solv} = 60$ ml (IPA)]

Los resultados anteriores permiten inferir que la velocidad de hidrogenación de FAL en fase líquida aumenta con la dispersión de la fase metálica de Ni⁰, la capacidad de



quimisorción de hidrógeno y la interacción metal-soporte, al menos en los rangos mostrados en Figura IV-8.

IV.3.3. Selectividad de los catalizadores de Ni

A diferencia de los catalizadores basados en Cu, los productos obtenidos con Ni fueron FOL, 2-MFAN, THFOL y THFAL. En todos los casos el producto mayoritario fue FOL y el principal subproducto 2-MFAN (ver Tabla IV-3).

El orden de selectividades a FOL fue: Ni/SiO₂-PD \approx Ni-Zn-Al > Ni-Mg-Al \approx Ni/SiO₂-I (Tabla IV-4). Se puede ver que esta tendencia es similar al patrón de actividades y a la tendencia observada en la correlación con las propiedades fisicoquímicas (Fig. IV-8). Es decir, que las muestras que poseen una fase formada por pequeñas partículas metálicas con interacción intermedia con el soporte son más selectivas a FOL. Lo anterior sugiere que estas partículas metálicas pequeñas favorecen la adsorción de FAL sobre la superficie de manera tal que se genere selectivamente FOL. Sin embargo, sobre los catalizadores basados en Ni, se favorecerían además otro tipo de interacciones con la superficie que darían lugar a otros productos de reacción posibles, como por ejemplo 2-MFAN y THFOL.

El producto secundario mayoritario detectado con catalizadores basados en Ni fue 2-MFAN, el cual se obtiene por hidrogenólisis de FOL y es también un compuesto de interés, como se presentó en el Capítulo I. Si se analiza el camino de reacción, para la formación de 2-MFAN es necesario que FOL interaccione de manera tal que se produzca la ruptura por hidrogenólisis del enlace C-OH. El orden de selectividades a 2-MFAN observado fue: Ni-Mg-Al > Ni/SiO₂-I > Ni-Zn-Al \approx Ni/SiO₂-PD (Tabla IV-4). Por lo tanto, si se relaciona esta tendencia con la caracterización fisicoquímica de la fase metálica, se puede inferir que la hidrogenólisis se ve favorecida sobre las partículas metálicas Ni⁰ grandes con baja interacción con el soporte, como en Ni/SiO₂-I [8], o sobre partículas de Ni metálico que se encuentran interaccionando fuertemente con el soporte, como en Ni-Mg-Al (Fig. III-8).

Sobre los catalizadores de Ni utilizados en esta tesis también se observó la hidrogenación del anillo furánico, detectándose THFOL y THFAL en algunos casos. La formación de esos compuestos, como fue propuesto por varios autores [3-5], implica la adsorción planar de la molécula FAL de modo tal que se favorezca la hidrogenación de los enlaces C=C del anillo heteroaromático. Lo anterior fue informado para varios catalizadores basados en Ni [8,14,16,17]. La tendencia de selectividades a THFOL fue: Ni/SiO₂-I > Ni-Zn-Al > Ni/SiO₂-PD >> Ni-Mg-Al. Al igual que para la hidrogenólisis, la hidrogenación de los enlaces C=C de FOL y FAL se vio favorecida sobre partículas metálicas grandes sobre las que es más factible el modo de adsorción planar del anillo furánico. THFAL fue observado solamente con Ni/SiO₂-PD aunque la selectividad al mismo fue muy baja ($S_{\text{THFAL}}=0,4\%$, Fig.IV-9 y Tabla IV-4). En base a la distribución de productos observada, se infiere que la formación de THFOL fue consecutiva a la hidrogenación de FOL. En la Figura IV-9 se muestra la evolución de FAL y de los diferentes productos de reacción a lo largo del tiempo para la muestra Ni/SiO₂-PD.

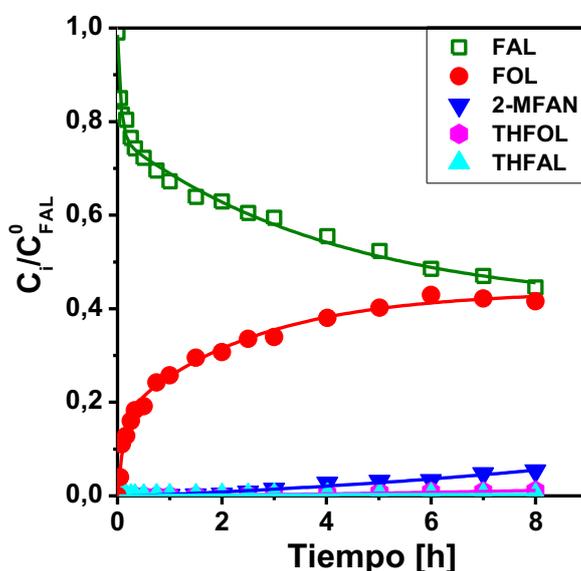


Figura IV-9. Distribución de productos en la hidrogenación de furfural sobre Ni/SiO₂-PD. [T= 110° C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

La diferente forma de interacción de los compuestos furánicos con el Ni⁰ y con el Cu⁰ podría explicarse si se consideran las estructuras electrónicas de los orbitales *d* en



cada caso. El Ni posee un menor grado de ocupación de los orbitales $3d$ que el Cu. Considerando que la relación de fuerzas de repulsión a fuerzas de atracción entre una superficie metálica y la molécula de FAL aumenta con el llenado de los orbitales d [20], es factible que cuando la molécula de FAL se aproxima a la superficie del Ni^0 se genere menor repulsión entre el anillo furánico y la superficie metálica que en el caso del Cu^0 . Esto daría lugar a una interacción más fuerte de FAL con la superficie de Ni metálico que con la de Cu metálico y también a la posibilidad de varios tipos de adsorción superficial.

Por otra parte, la desactivación observada en los catalizadores basados en Ni podría deberse a la interacción fuerte del reactivo y/o los productos de reacción con la superficie activa, lo que envenenaría los sitios activos disponibles. Según los resultados presentados, la desactivación se hace más notable luego de que se formó una cantidad importante de producto, por lo que se supone que el mayor efecto lo tendría la adsorción fuerte de moléculas de productos formados durante la hidrogenación de FAL en fase líquida. Es probable que FAL y FOL, e incluso 2-MFAN que no se detectó con los catalizadores de Cu, estén interaccionando fuertemente a través de la adsorción planar del anillo furánico con la fase activa de Ni metálico bloqueando los sitios disponibles. Por otro lado, es probable que sobre Ni se favorezcan los modos de adsorción $\pi(C=O)$ y $di-\sigma(C-O)$ de FAL y $di-\sigma(C-OH)$ de FOL y THFOL, tal como fue sugerido anteriormente para Cu/SiO₂-I (Sección IV.2.5), lo cual también podría contribuir a la desactivación.

IV.3.4. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Ni

Tal como se discutió en la sección anterior, la interacción de FAL con la superficie de Ni metálico da lugar a la posibilidad de varios tipos de adsorción superficial, lo que permitiría explicar la distribución de productos observada. En la Figura IV-10 se muestran los modos de adsorción propuestos sobre la superficie de los catalizadores basados en Ni según los resultados obtenidos experimentalmente.

Se propone que para que FAL se hidrogene selectivamente a FOL, la adsorción del reactivo debería ser del tipo *on-top* (marcada con rojo en la Fig.IV-10) o tipo $\pi(\text{C}=\text{O})$ con un cierto ángulo de inclinación entre el anillo furánico y la superficie metálica de Ni (marcada con verde en la Fig.IV-10).

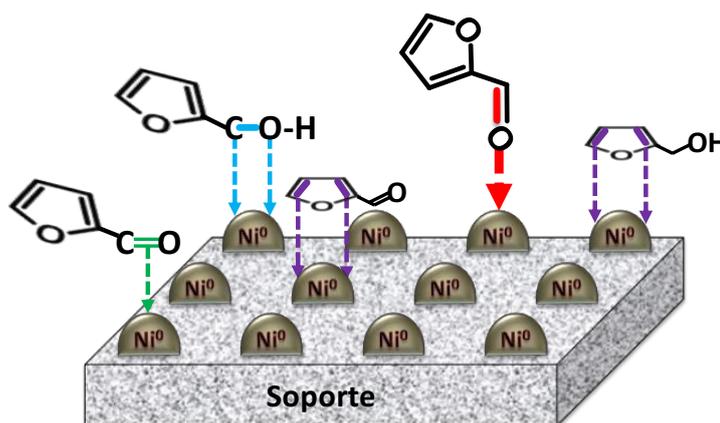


Figura IV-10. Modos propuestos de adsorción de los compuestos furánicos sobre catalizadores basados en Ni.

Durante algunos de los experimentos de actividad catalítica se detectaron también productos de hidrogenación del anillo furánico, como THFOL y THFAL. Lo anterior implicaría la adsorción de la molécula FAL y/o FOL de modo paralelo a la superficie con interacciones del tipo $\text{di-}\sigma(\text{C}-\text{C})$ (Figs. IV-2.D y IV-2.G) o $\pi(\text{C}=\text{C})$ (Figs. IV-2.C y IV-2.F), que favorecen la hidrogenación de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo heteroaromático (marcadas con violeta en la Fig.IV-10). Por otra parte, también se observó la hidrogenólisis de FOL. Para que se produzca la anterior, sería necesario que FOL se adsorba a través del enlace $\text{C}-\text{OH}$ con una interacción del tipo $\text{di-}\sigma, \eta^2(\text{C},\text{O})$ (marcada con celeste en la Fig.IV-10). Por lo tanto, sobre la superficie de Ni^0 se activaría la adsorción, tanto de la molécula de FAL como de sus productos de reacción, en varios modos.

IV.3.5. Influencia de la temperatura

Por otra parte, con el fin de verificar la influencia de la temperatura sobre la distribución de productos y la estabilidad de los catalizadores de Ni se llevaron a cabo experimentos adicionales a 90 y 130 °C con las muestras soportadas en sílice. En la Figura IV-11 se presentan los resultados obtenidos en la hidrogenación de FAL sobre los catalizadores Ni/SiO₂-I y Ni/SiO₂-PD.

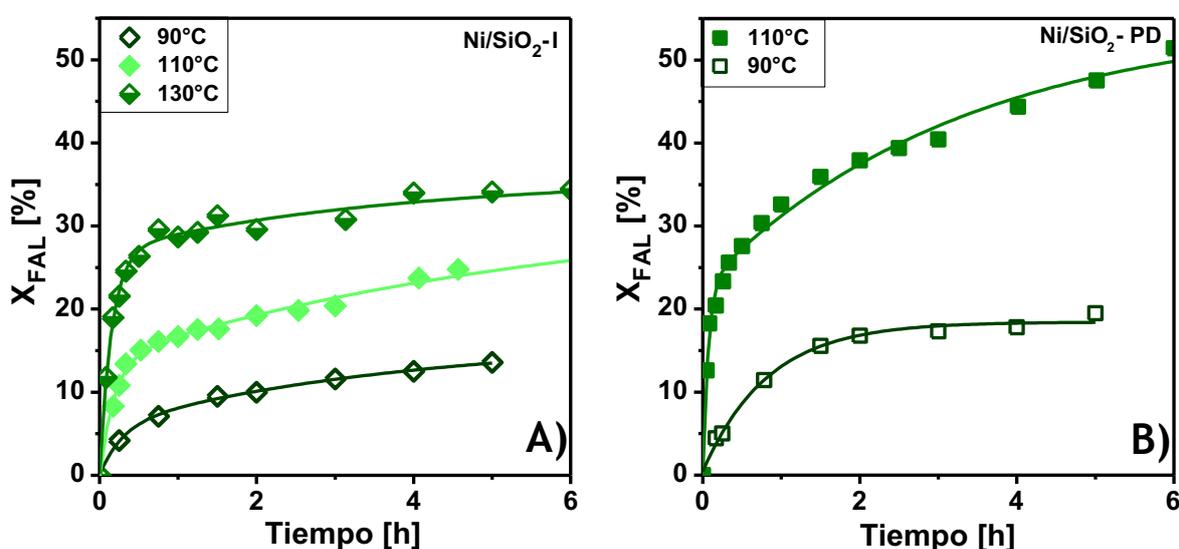


Figura IV-11. Efecto de la temperatura sobre la hidrogenación de furfural con catalizadores Ni/SiO₂. A) Ni/SiO₂-I; B) Ni/SiO₂-PD. [T= 90-130 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

Se observó un aumento de la conversión y estabilidad con el aumento de la temperatura para ambos catalizadores aunque sobre Ni/SiO₂-PD la diferencia fue más marcada, aumentando X_{FAL} de 19,5 a 47,5% con un incremento de 20 °C en la temperatura de reacción (de 90 a 110 °C). Sin embargo, se produjo una disminución de la selectividad a FOL debida al aumento de la formación de 2-MFAN, THFOL y THFAL (Tabla IV-6). Es probable que las mayores temperaturas favorezcan la activación de los modos de adsorción $\eta^2(C,O)$, di- $\sigma(C-C)$ y/o $\pi(C=C)$ y se facilite la hidrogenólisis del enlace C-OH y la hidrogenación de los enlaces C=C para dar lugar a la formación de los productos de reacción detectados.

La disminución de la selectividad a FOL con el incremento de la temperatura fue mucho menor para Ni/SiO₂-PD que para Ni/SiO₂-I (Tabla IV-6). Se puede ver que a 130 °C, el producto mayoritario obtenido sobre Ni/SiO₂-I fue 2-MFAN ($S_{2\text{-MFAN}}=58\%$). Es importante notar que el aumento de la temperatura de reacción para el caso de Ni/SiO₂-I favoreció la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN, el cual también es un producto de interés. Estos resultados otra vez están de acuerdo con la hipótesis sugerida anteriormente de que la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN se favorece sobre partículas metálicas grandes. Sin embargo, existió una fuerte desactivación del catalizador Ni/SiO₂-I y solo se pudieron alcanzar conversiones de FAL cercanas al 35% a 130 °C luego de 6 horas de reacción.

Tabla IV-6. Actividad catalítica de muestras Ni/SiO₂ en función de la temperatura.
[$p_{\text{H}_2}= 10$ bar, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}= 5$ ml/g, $V_{\text{solv}}= 60$ ml (IPA)]

Catalizador	T _{reacción} [°C]	X _{FAL} ^(*) [%]	S _{FOL} ^(*) [%]	S _{2-MFAN} ^(*) [%]	S _{THFOL} ^(*) [%]	S _{THFAL} ^(*) [%]
Ni/SiO ₂ -I	90	13,8	66,8	26,4	6,8	-
	110	24,6	50,3	35,1	10,9	3,6
	130	34,8	34,8	58,1	5,7	1,3
Ni/SiO ₂ -PD	90	19,5	87,2	12,8	-	-
	110	47,5	84,9	12,5	2,2	0,5

(*) Conversión de FAL y selectividades a las 5 horas de reacción.

VI.3.6. Posibles caminos de reacción

De acuerdo a los resultados anteriores y a los modos de adsorción propuestos, la hidrogenación de FAL en presencia de catalizadores basados en Ni tendría varias etapas. En primer lugar la adsorción de FAL podría ocurrir tanto *on-top* y/o tipo $\pi(\text{C}=\text{O})$ con un cierto ángulo de inclinación entre el anillo furánico y la superficie metálica de Ni, como paralela a la superficie (modos $\text{di-}\sigma(\text{C}-\text{C})$ y/o $\pi(\text{C}=\text{C})$). De los anteriores, los modos *on-top* y tipo



$\pi(\text{C}=\text{O})$ serían los más activados dando lugar a la formación de FOL luego del ataque del H quimisorbido disociativamente en sitios vecinos de Ni metálico para los cuatro catalizadores de Ni estudiados. El modo de adsorción de FAL paralelo a la superficie activaría selectivamente los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo heteroaromático de FAL, facilitando el ataque del H quimisorbido en la superficie metálica y produciendo su hidrogenación para dar lugar a THFAL. Sin embargo, teniendo en cuenta la baja producción de THFAL, es más factible que la adsorción de FAL a través de los modos $\text{di-}\sigma(\text{C}-\text{C})$ y $\pi(\text{C}=\text{C})$ sea lo suficientemente fuerte como para contribuir a la desactivación de la fase metálica de Ni.

En una etapa posterior, el FOL podría interactuar con la superficie dando lugar a otros productos mediante dos reacciones que son competitivas. Por un lado, FOL puede quimisorberse a través del enlace $\text{C}-\text{OH}$ y producirse la hidrogenólisis del mismo por parte del H quimisorbido en los sitios Ni^0 vecinos, dando lugar a 2-MFAN. Por otra parte, FOL puede quimisorberse a través de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo furánico, activando los mismos para el ataque del H quimisorbido y la formación del producto final de hidrogenación de FAL, es decir THFOL. De la misma manera que se propuso anteriormente, la adsorción de 2-MFAN y de FOL a través del anillo furánico podría ser lo suficientemente fuerte como para contribuir a la desactivación de la fase de Ni metálico.

IV.3.7. Resumen de los catalizadores de Ni

Los catalizadores de Ni fueron activos para la hidrogenación de furfural pero se detectaron otros productos de reacción además de alcohol furfúrico, por lo que la selectividad fue siempre menor al 90%. Sobre la fase metálica de Ni se produjo, además de la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{O}$ de furfural, la hidrogenólisis del enlace $\text{C}-\text{OH}$ y la hidrogenación de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ del anillo furánico. Se determinó que las partículas metálicas pequeñas con interacción media con el soporte son más activas y estables que las partículas grandes con menor interacción con el soporte o las partículas pequeñas con muy alta interacción metal soporte. En acuerdo con lo anterior, el catalizador más activo y



selectivo de la serie ensayada fue Ni/SiO₂-PD. En las muestras de Ni se observó desactivación, lo que podría deberse a la adsorción fuerte de reactivo y/o productos de reacción sobre la superficie metálica.

Por otra parte, cuando se evaluó la influencia de la temperatura sobre el comportamiento catalítico se vio que el aumento de la temperatura produjo un aumento en la conversión de FAL en detrimento de la selectividad al producto deseado, aunque se produjo un incremento de la selectividad a otro producto de interés: 2-MFAN. Por lo tanto, es factible que los catalizadores basados en Ni, constituidos principalmente por partículas grandes con baja interacción con el soporte, sean catalizadores adecuados para la producción de 2-MFAN. Además, el aumento de la temperatura condujo a una menor velocidad de desactivación de estos catalizadores, probablemente por una mayor desorción de las especies adsorbidas fuertemente sobre la fase de Ni metálico.

IV.4. Catalizadores de Co

De las muestras de Co preparadas en este trabajo (ver Cap. III de esta tesis), se ensayaron solamente dos; Co/SiO₂-I, preparada por impregnación a humedad incipiente y Co-Zn-Al, preparada por coprecipitación a pH constante. La muestra Co/SiO₂-PD, preparada por precipitación-deposición, resultó irreducible en las condiciones empleadas en este trabajo (ver Cap. III, Fig. III-11), por lo que se desestimó su empleo en las pruebas de actividad catalítica. Algo similar se determinó para una muestra Co-Mg-Al preparada por coprecipitación a pH constante (no mostrada en Cap. III de esta tesis).

IV.4.1. Actividad Catalítica

Las evoluciones de la conversión de FAL en función del tiempo y del parámetro $W_{Co} \cdot t / n_{FAL}^0$ en los ensayos de hidrogenación sobre los catalizadores de Co se presentan en la Figura IV-12. Se puede ver que el catalizador Co/SiO₂-I fue mucho más activo y estable que Co-Zn-Al, el cual alcanzó una conversión menor al 5% a lo largo de la prueba catalítica (Fig. IV-12 y Tabla IV-7).

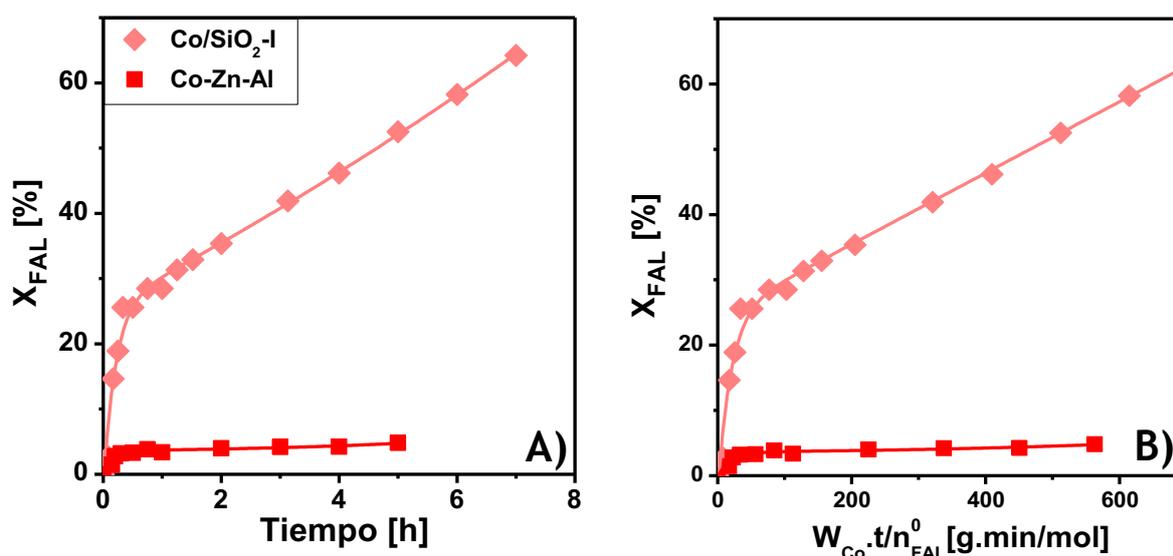


Figura IV-12. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Co. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Co} \cdot t / n_{FAL}^0$. [T= 110 °C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL} / W_{cat} = 5 ml/g, V_{sol} = 60 ml (IPA)]

Con respecto al catalizador Co-Zn-Al, como ya se discutió en el Capítulo III (Sección III.3.3) y al igual que lo que ocurrió con Ni-Mg-Al, el mismo está formado por una fase de iones Co^{2+} de baja reducibilidad. Realizar la reducción de las muestras a temperaturas superiores a los 600°C puede producir la sinterización de la fase metálica y/o del óxido mixto de Zn-Al. Si la temperatura del tratamiento en H_2 es menor a 600°C , existe la posibilidad de que no todo el Co^{2+} presente en la muestra se reduzca a Co^0 , por lo que podría ocurrir que la fase activa disponible en el catalizador no sea suficiente para obtener una actividad aceptable. Por otra parte, es probable que las altas temperaturas de activación requeridas para activar la muestra de Co-Zn-Al den lugar a la formación de partículas grandes de Co^0 . Como se propuso en apartados anteriores para Ni-Mg-Al, sobre las mismas se favorecería la adsorción fuerte de FAL y/o los productos de reacción, lo que produciría la desactivación de la fase activa.

Tabla IV-7. Actividad catalítica de los catalizadores basados en Co.
 [T= 110°C , p_{H_2} = 10 bar, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ = 5 ml/g, V_{solv} = 60 ml (IPA)]

Catalizador	$r_G^0 \times 10^4$ (a) [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$]	$r_M^0 \times 10^3$ (b) [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Co}} \cdot \text{min}$]	$X_{\text{FAL-max}}$ (c) [%]	S_{FOL} (d) [%]	$S_{2\text{-MFAN}}$ (d) [%]
Co/SiO ₂ -I	7,23	7,02	64,2	75,7	24,3
Co-Zn-Al	0,92	0,81	4,79	64,3	35,7

- (a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
 (b) Velocidad inicial de reacción por gramo de Co;
 (c) Conversión máxima alcanzada;
 (d) Selectividad a las 5 horas de reacción.

IV.4.2. Selectividad de los catalizadores de Co

Los productos principales obtenidos con los catalizadores de Co fueron FOL y 2-MFAN, siendo FOL el producto mayoritario (ver Tabla IV-7). El catalizador Co/SiO₂-I resultó más selectivo a FOL que Co-Zn-Al. A 110°C se produjo la hidrogenación de FAL a FOL y la subsiguiente hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN, sin observarse productos de hidrogenación del anillo furánico, a diferencia de lo observado sobre Ni. Lo anterior puede explicarse si



se tienen en cuenta la configuración electrónica de este metal. En el Co los orbitales d se encuentran incompletos, lo cual podría favorecer la adsorción de FOL a través del enlace C-OH y la posterior hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN. Por otra parte, la extensión de los orbitales d favorecería las fuerzas repulsión frente a las de atracción entre la superficie del Co y el anillo furánico desfavoreciendo así la interacción de FAL y FOL a través de los enlaces C=C y por lo tanto, la activación de los mismos.

Si se compara la velocidad inicial de hidrogenación de FAL para los catalizadores de Cu, Ni y Co preparados por impregnación a humedad incipiente, se puede concluir que existe una interacción más efectiva entre el grupo C=O de FAL y la superficie del Co^0 que con la del Ni^0 o Cu^0 . Lo anterior podría explicarse teniendo en cuenta que el llenado de los orbitales $3d$ del Co es menor que los del Ni y el Cu, mientras que la extensión de los orbitales $3d$ del Co es mayor que la de los orbitales de los otros dos metales. Como se discutió anteriormente (Sección IV.2.4), esto da lugar a una mayor interacción entre el grupo C=O de la molécula de FAL y la superficie de Co^0 [20].

Además, la distribución de productos con $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-I}$ fue diferente que sobre $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-I}$ y $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-I}$. Como se propuso, la interacción del grupo C=O de FAL sería más efectiva con el Co^0 con que con los otros metales activos favoreciendo la hidrogenación selectiva a FOL. Sin embargo, sobre Co^0 no se favorece la adsorción planar de FAL o FOL y en consecuencia no ocurre la hidrogenación del anillo furánico. Es decir, sobre la superficie metálica del Co^0 se favorecería la activación de los enlaces C=O y C-OH, frente a los enlaces C=C de los compuestos furánicos. Un comportamiento similar en la serie Cu, Ni y Co se observó para catalizadores soportados sobre SiO_2 en la hidrogenación de acetofenona [21], que presenta enlaces C=C formando parte de un anillo aromático.

En los catalizadores basados en Co también se produjo desactivación, que podría estar dada por la quimisorción irreversible de FAL y/o los productos de reacción sobre los sitios metálicos. De la comparación de las Figuras IV-3, IV-7 y IV-12, se puede ver que la velocidad de desactivación de $\text{Co}/\text{SiO}_2\text{-I}$ fue menor que para $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-I}$ y $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-I}$. Es

probable que, tomando como referencia los catalizadores Me/SiO₂-I (Me: Cu, Ni, Co), esta tendencia se deba a la diferente fuerza de adsorción de FAL y FOL sobre la superficie de los distintos metales, la que seguiría el orden: Cu > Ni > Co. Es decir, el grado de desactivación de cada catalizador depende de la interacción de FAL y/o FOL con la superficie metálica.

IV.4.3. Adsorción de furfural sobre catalizadores de Co

En la Figura IV-13 se muestran los modos de adsorción propuestos para los catalizadores de Co según los resultados obtenidos experimentalmente.

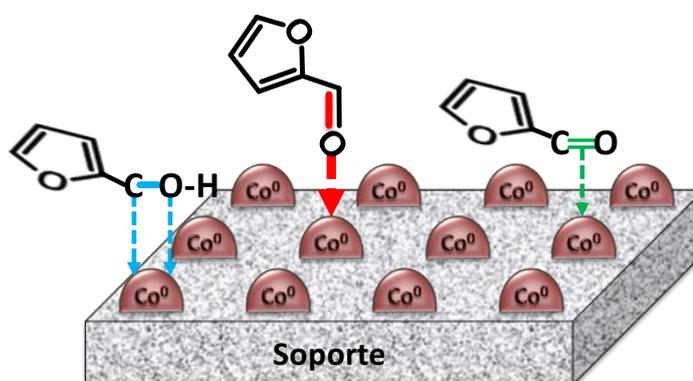


Figura IV-13. Modos de adsorción de los compuestos furánicos sobre catalizadores de Co.

Teniendo en cuenta la distribución de productos observada en los experimentos de actividad catalítica a 110°C y como se discutió anteriormente en la Sección IV.3.4, existirían varias opciones para la interacción de FAL con la superficie del Co⁰. Por un lado se produciría la adsorción preferencial de FAL, al igual que sobre Cu⁰, perpendicular a la superficie mediante el modo *on-top* o $\pi(\text{C}=\text{O})$ con un cierto ángulo de inclinación entre el anillo furánico y la superficie metálica de Co (marcadas con rojo y verde respectivamente). Por otro lado, FOL se adsorbería a través del C-OH (di- σ , $\eta^2(\text{C},\text{O})$ marcada con celeste en la Fig.IV-13), lo que favorecería la hidrogenólisis del enlace dando lugar a 2-MFAN.

IV.4.4. Influencia de la temperatura y de la presión de H₂

Con el fin de determinar la influencia de la temperatura y la presión sobre la distribución de productos, se realizaron experimentos adicionales con el catalizador de Co/SiO₂-I a 110-130 °C y 10-20 bar de presión de H₂ (Fig.IV-14).

Cuando la temperatura se aumentó de 110 °C a 130 °C, manteniendo la presión de H₂ a 10 bar, se observó un leve aumento de la conversión de FAL: luego de 7 horas de reacción la conversión de FAL a 110 °C fue de 65% mientras que a 130 °C fue de 72%. Sin embargo, la selectividad a FOL disminuyó levemente debida a la formación adicional de 2-MFAN, THFOL y THFAL. El efecto que tuvo el aumento de la presión de H₂ de 10 a 20 bar, manteniendo la temperatura de reacción a 110 °C, sobre la conversión de FAL fue mayor que el de la temperatura. Se observó un incremento de la conversión de 65 a 84% y de la selectividad a FOL de 75 a 87%. A mayor presión de trabajo se aumenta la concentración de H₂ disponible en el medio y esto favoreció la velocidad de hidrogenación de FOL. La velocidad de hidrogenación fue mayor que la de hidrogenólisis, la cual no se vio favorecida en el rango de temperatura de reacción empleado.

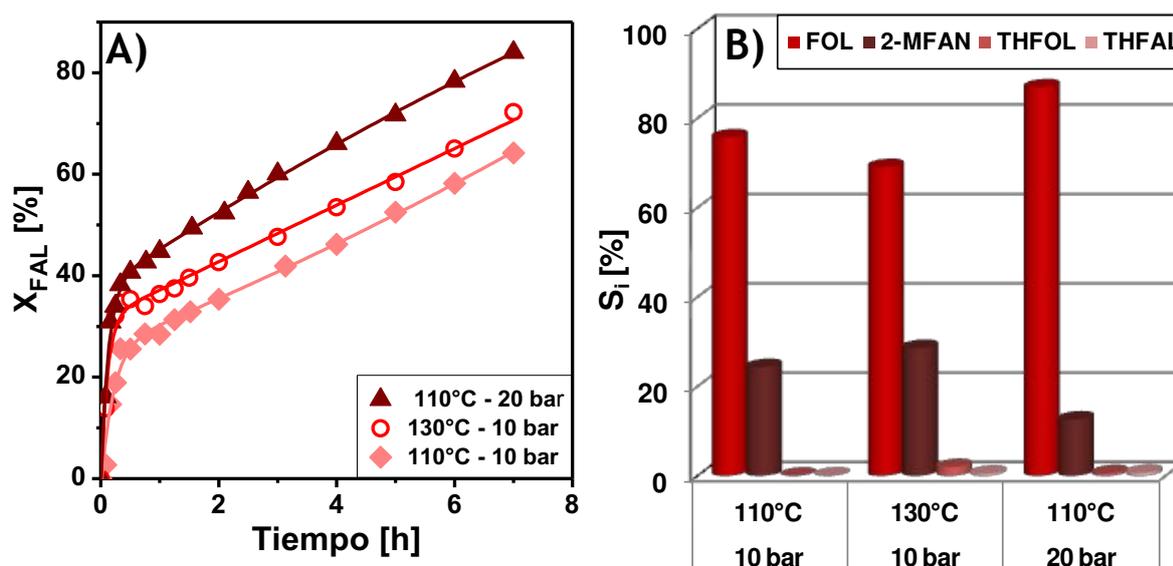


Figura IV-14. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores de Co. Influencia de la temperatura y la presión de H₂. A) Conversión vs Tiempo. B) Selectividades a las 7 horas de reacción. [T= 110 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]



En todos los casos, después de unos minutos de reacción, se observó una brusca caída de la velocidad de hidrogenación (Fig. IV-14.A). Esto estaría indicando que la superficie de Co metálico está siendo desactivada, debido a la quimisorción fuerte de reactivo y/o productos.

En resumen, se determinó que pueden obtenerse mayores rendimientos a FOL con un aumento de la presión de H_2 en el sistema de reacción. El aumento de la temperatura favoreció tanto la hidrogenólisis como la hidrogenación del anillo furánico en detrimento de la hidrogenación del grupo $C=O$.

VI.4.5. Posibles caminos de reacción

Según los resultados presentados se propone el siguiente camino de reacción para la hidrogenación de FAL sobre catalizadores basados en Co. En primer lugar se produciría la adsorción de FAL perpendicular o con un cierto ángulo de inclinación entre el anillo furánico y la superficie metálica de Co, que activaría el enlace $C=O$ y facilitaría el ataque del H quimisorbido en sitios metálicos de Co^0 , vecinos a los sitios donde FAL está adsorbido, dando lugar a la formación de FOL. Luego el FOL formado interaccionaría con la superficie a través del enlace $C-OH$ y se produciría la hidrogenólisis del mismo por parte del H quimisorbido en los sitios vecinos de Co^0 , dando lugar a 2-MFAN.

Por otra parte, la adsorción fuerte de FAL a través del modo $\pi(C=O)$ o de FOL a través del modo $di-\sigma(C-OH)$ podría explicar la desactivación observada experimentalmente durante los experimentos de actividad catalítica (Fig. IV-14.A).

IV.4.6. Resumen de los catalizadores de Co

Los catalizadores de Co ensayados fueron activos para la hidrogenación de furfural pero se observaron otros productos de reacción además de alcohol furfurílico. Debido a la baja reducibilidad de Co^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte, en Co/SiO_2-PD y $Co-Zn-Al$, solo pudo obtenerse una actividad catalítica aceptable con el catalizador



Co/SiO₂-I, el cual estaría formado por partículas grandes de Co⁰ con baja interacción con la sílice. Sobre el mismo se produjo la hidrogenación selectiva del enlace C=O de FAL y también la hidrogenólisis de enlace C-OH del FOL para dar lugar a 2-MFAN.

El aumento de la temperatura produjo un aumento leve en la conversión de furfural en detrimento de la selectividad al producto deseado por formación de 2-metilfurano y alcohol tetrahidrofurfurílico como subproductos. El aumento de la presión de H₂ tuvo un efecto positivo sobre la conversión de furfural y la selectividad a alcohol furfurílico.

En todos los casos se observó desactivación de la fase de Co metálico, aunque ésta es menor que en el caso de los catalizadores de Ni vistos anteriormente.

IV.5. Análisis de la distribución de productos

De los resultados presentados en las secciones anteriores, acerca de la distribución de productos en la hidrogenación de furfural en fase líquida sobre catalizadores metálicos basados en Cu, Ni y Co a 110°C y 10 bar de H₂, se puede inferir lo siguiente:

- En todos los casos, FOL fue el producto principal en la hidrogenación de FAL.
- El subproducto mayoritario fue 2-MFAN, obtenido principalmente por hidrogenólisis de FOL.
- Se observaron productos de hidrogenación del anillo furánico como THFOL y THFAL, pero en menor medida que 2-MFAN.
- La formación de THFOL se debió principalmente a la hidrogenación consecutiva de FOL.
- En ninguno de los casos se observó la decarbonilación de FAL a FAN.
- No se detectaron productos de apertura del anillo ni de eterificación entre FAL o FOL y el solvente.
- Con catalizadores de Ni y Co, el aumento de la temperatura favoreció la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN.

Se propone que, bajo las condiciones empleadas en esta tesis, el esquema de reacción presentado en el Capítulo I (Fig.I-9) se reduce al siguiente esquema:

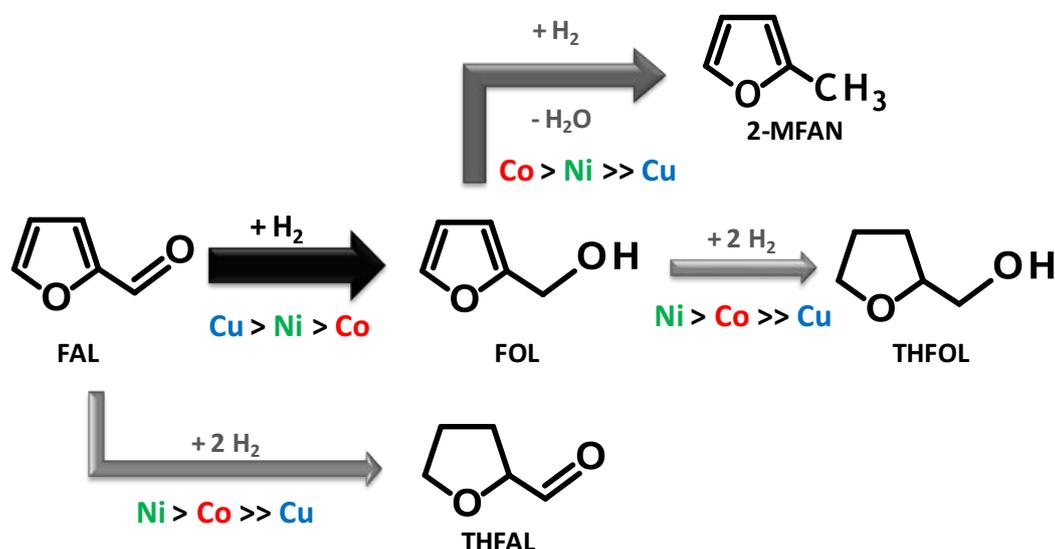


Figura IV-15. Esquema de reacción simplificado.

IV.6. Comparación

Teniendo en cuenta los resultados generales mostrados en las secciones anteriores, se presenta a continuación una serie de comparaciones considerando el método de preparación y el metal activo utilizado.

IV.6.1. Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente

La Figura IV-16 muestra las curvas de conversión de FAL en función del tiempo para los catalizadores basados en Cu, Ni y Co preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Se puede ver que el patrón de actividad es: Co/SiO₂-I > Ni/SiO₂-I > Cu/SiO₂-I. La velocidad inicial de hidrogenación con Co fue un orden de magnitud superior a la de Cu y casi dos veces la del Ni (Fig.IV-16.B). En cambio, la tendencia a la desactivación es opuesta a la del patrón de actividad catalítica.

El orden de selectividades a FOL a las 5 horas de reacción fue: Cu/SiO₂-I > Co/SiO₂-I > Ni/SiO₂-I (Fig.IV-16.C). El catalizador de cobre fue totalmente selectivo a FOL, mientras

que para los mismos tiempos de reacción con Co se observó FOL y 2-MFAN y con Ni se observaron FOL, 2-MFAN y THFOL.

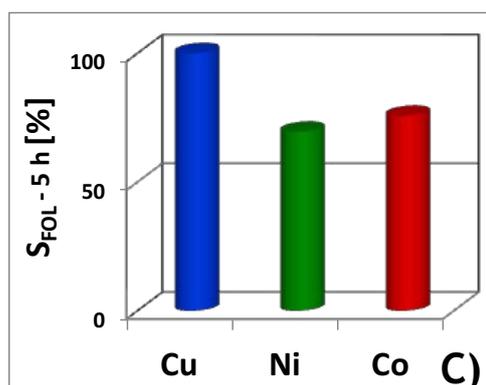
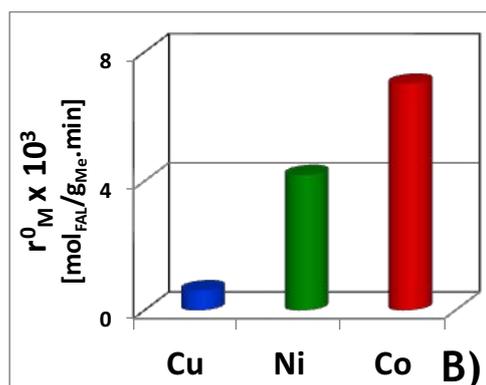
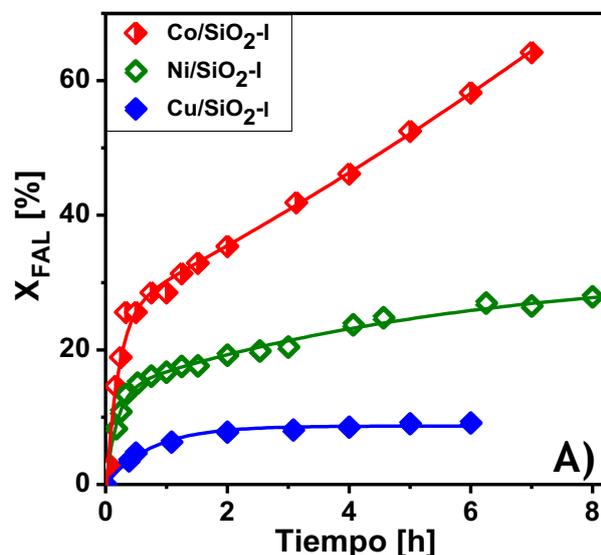


Figura IV-16. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me/SiO₂-I. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción. [T= 110 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de las muestras preparadas por impregnación (Capítulo III), los catalizadores Me/SiO₂-I están formados por una fase metálica constituida por partículas grandes y con baja interacción con el soporte. Esta baja interacción con el soporte permite analizar la influencia de la naturaleza del metal sobre la actividad y la selectividad. El patrón de actividad catalítica obtenido para estos catalizadores podría explicarse teniendo en cuenta que la interacción de la superficie activa con FAL es diferente para estos tres metales. Es probable que en la interacción entre el enlace C=O de FAL y la superficie del Co⁰ exista una mayor donación-retrodonación de electrones y una mayor posibilidad de formar enlaces dativos o coordinados, que lo ocurriría sobre la superficie del Ni⁰ o el Cu⁰.



Por otra parte, el patrón de selectividad a FOL a altos tiempos de reacción observado estaría relacionado con el grado de llenado y la extensión de los orbitales *d*. Se puede ver que el Cu posee los orbitales *3d* totalmente llenos, mientras que esto no ocurre en el Ni y el Co. El orden de llenado de los orbitales *3d* es: Cu > Ni > Co. En cambio, la extensión de los orbitales *3d* aumenta en sentido opuesto. Teniendo en cuenta que la fuerza relativa repulsión/atracción entre el anillo furánico y la superficie metálica aumenta con el llenado y la extensión de los orbitales *3d*, se tiene que: 1) para Cu y Co se favorecería en mayor medida la activación de FAL a través de la interacción entre C=O y el metal para obtener inicialmente FOL y luego con el enlace C-OH para dar 2-MFAN; 2) en el caso del Ni la menor repulsión entre la superficie y el anillo furánico posibilitaría tanto la adsorción lineal como planar, lo que explicaría la formación de THFAL y THFOL.

En resumen, de las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente, el catalizador más activo en la hidrogenación de FAL en fase líquida fue Co/SiO₂-I, pero el más selectivo al producto deseado, FOL, fue Cu/SiO₂-I. Un comportamiento intermedio se obtuvo con Ni/SiO₂-I, el que resultó ser activo en la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN y en la hidrogenación del anillo furánico.

IV.6.2. Catalizadores preparados por precipitación-deposición

Con los catalizadores preparados por precipitación-deposición (PD), las evoluciones en función del tiempo fueron diferentes a las observadas con las muestras Me/SiO₂-I, tal como se puede ver en Figura IV-17.A. En este caso, no se incluye en la comparación la muestra Co/SiO₂-PD debido a que la misma fue irreducible y no presentó actividad catalítica en la hidrogenación de FAL en fase líquida en las condiciones experimentales utilizadas.

El catalizador Ni/SiO₂-PD fue inicialmente muy activo pero presentó una desactivación importante antes de los 30 minutos de reacción, alcanzando una conversión menor al 60% después de 9 horas. Por el contrario, el catalizador Cu/SiO₂-PD fue

inicialmente menos activo, con una velocidad inicial de reacción un orden de magnitud

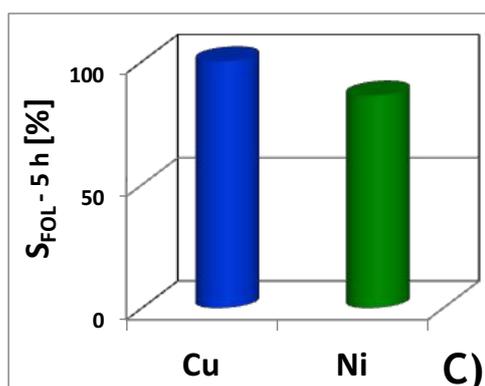
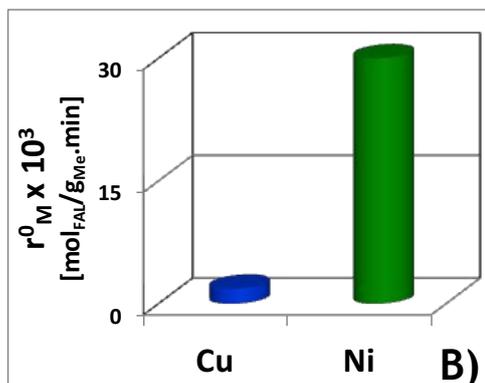
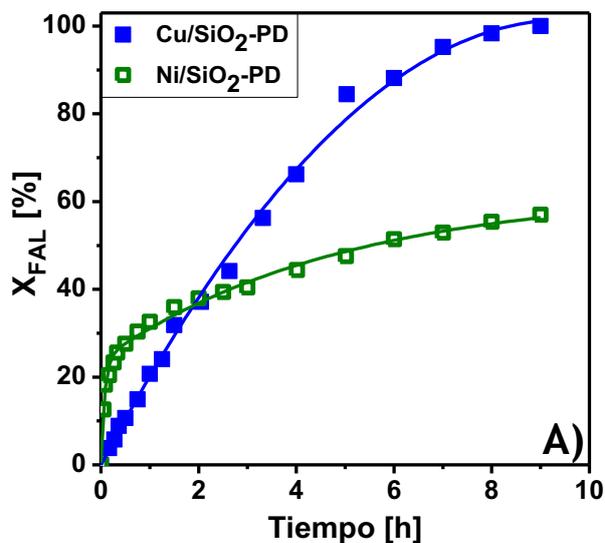


Figura IV-17. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me/SiO₂-PD. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción. [T= 110°C, p_{H₂}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

inferior (Fig.IV-17.B), pero se obtuvo conversión total de FAL luego de 9 horas de trabajo. La selectividad a FOL con Cu/SiO₂-PD fue del 100% mientras que con Ni/SiO₂-PD la selectividad a FOL fue del 86% debido a la formación de 2-MFAN, THFOL y THFAL (Fig.IV-17.C).

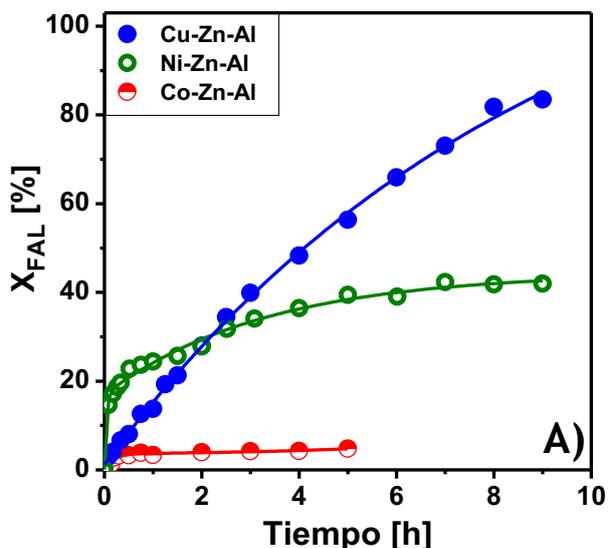
En resumen, de las muestras preparadas por precipitación-deposición, el catalizador que presentó el mejor comportamiento para la hidrogenación de FAL en fase líquida fue Cu/SiO₂-PD. Además, si se comparan los catalizadores soportados sobre sílice, el mejor comportamiento catalítico de Cu/SiO₂-PD respecto de Cu/SiO₂-I se puede atribuir a que en Cu/SiO₂-PD se tiene una fase metálica de Cu altamente dispersa interaccionando con el soporte. Esto daría lugar a una fase metálica de Cu más activa y estable que la que se obtiene por impregnación a humedad incipiente.



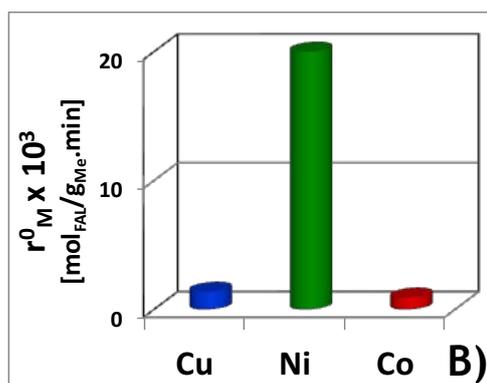
IV.6.3. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Zn-Al

La Figura IV-18 muestra la evolución de la conversión de los catalizadores Me-Zn-Al (Me: Cu, Ni y Co) preparados por coprecipitación. Se puede ver que el catalizador basado en Ni es inicialmente más activo que los catalizadores de Cu y Co, siendo la velocidad inicial de reacción un orden de magnitud mayor que los demás (Fig.IV-18.B). A diferencia de las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente sobre SiO₂, el patrón de actividad ahora es: Ni-Zn-Al > Cu-Zn-Al > Co-Zn-Al. Este cambio puede ser atribuido a la influencia que tiene en este tipo de catalizadores la interacción entre la fase metálica y la matriz tipo aluminato de zinc. Sin embargo, el catalizador de Ni presenta una rápida desactivación a partir de la primera hora de reacción. Esta desactivación no es tan importante en el caso del catalizador Cu-Zn-Al. Con este último, si bien no se obtuvo una actividad inicial elevada, se alcanzaron conversiones cercanas al 80% luego de 8 horas de reacción. En cambio, para el mismo tiempo de reacción, la conversión de FAL con Ni-Zn-Al fue de aproximadamente 40% y con Co-Zn-Al fue menor al 5%. Además, luego de 5 horas Cu-Zn-Al fue totalmente selectivo a FOL mientras que con Ni-Zn-Al se obtuvieron 2-MFAN y THFOL como subproductos y con Co-Zn-Al se obtuvo 2-MFAN como subproducto (Fig.IV-18.C). Como se propuso anteriormente, el patrón de selectividades se puede explicar por el efecto de las fuerzas de repulsión/atracción entre los orbitales *d* y el anillo furánico, lo cual depende del llenado y la extensión de los orbitales *3d*. En el caso de Cu, los orbitales *3d* están totalmente llenos y existe por lo tanto una mayor repulsión entre la superficie y el anillo furánico. En el caso del Co, la extensión de los orbitales *3d* hace que esta repulsión también sea importante por lo que la selectividad inicial a FOL con Co-Zn-Al también sea alta. Sin embargo, la activación del enlace C-OH a través de la interacción con los orbitales *3d* parcialmente llenos es muy importante y FOL se convierte a 2-MFAN por lo que la selectividad a FOL cae rápidamente.

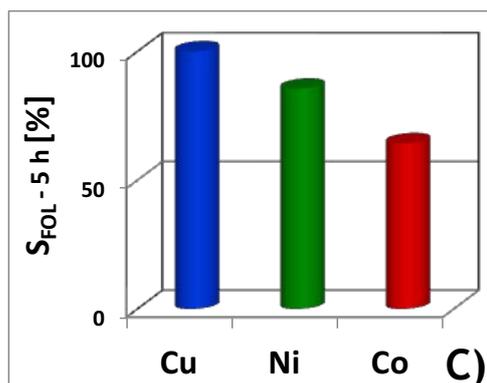
La conversión de FAL inferior al 5% observada en Co-Zn-Al podría deberse a la baja



reducibilidad de la muestra, lo cual no permitió obtener una concentración suficiente de sitios activos que permita alcanzar velocidades altas de hidrogenación a FAL, además de la rápida desactivación de esta fase activa que se consiguió formar durante la reducción en flujo de H₂(100%) a 600 °C.



En resumen, de las muestras preparadas por coprecipitación Me-Zn-Al el catalizador que mejor comportamiento presentó para la hidrogenación de furfural en fase líquida fue Cu-Zn-Al ya que, si bien no fue inicialmente tan activo como Ni-Zn-Al, sufrió menor desactivación, obteniéndose altas conversiones de FAL con 100% de selectividad a FOL.



Este comportamiento resultó similar al observado con las muestras Me/SiO₂-PD, en la que el catalizador Cu/SiO₂-PD fue el mejor desde el punto de vista de actividad global, estabilidad y selectividad.

Figura IV-18. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me-Zn-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción. [T= 110 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (IPA)]

IV.6.4. Catalizadores preparados por coprecipitación Me-Mg-Al

Para el caso de los catalizadores Me-Mg-Al (Me: Cu y Ni) preparados por

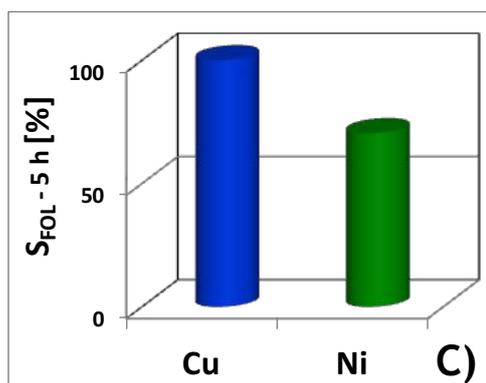
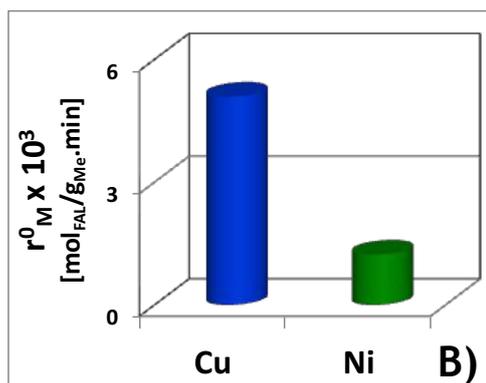
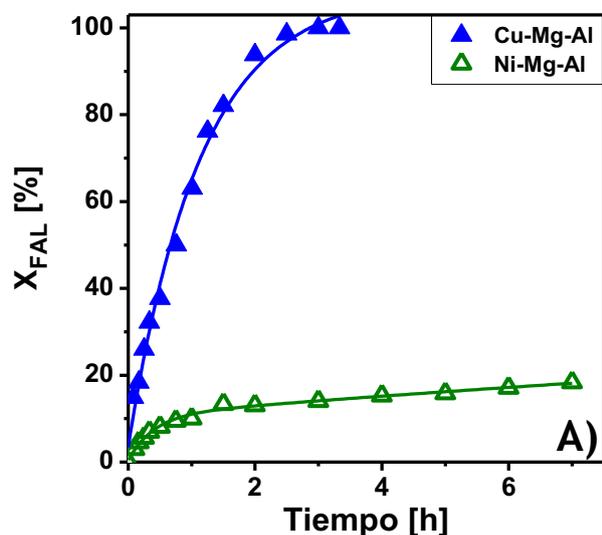


Figura IV-19. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Me-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Velocidad inicial de reacción; C) Selectividad a FOL a las 5 horas de reacción. [T= 110 °C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{sol} = 60 ml (IPA)]

coprecipitación, el catalizador basado en Cu fue más activo que el de Ni y además fue totalmente selectivo al producto deseado (Fig.IV-19). Las conversiones de FAL inferiores al 20% del catalizador Ni-Mg-Al podría deberse a la baja reducibilidad del Ni^{2+} que interacciona fuertemente con la matriz tipo espinela de Mg-Al. Esto hace que seguramente se tenga una baja carga de fase activa de Ni^0 en el catalizador final. Además, se produjo la desactivación del catalizador Ni-Mg-Al, al igual que lo observado en los otros catalizadores de Ni, aunque ahora la desactivación fue menor. Lo anterior podría deberse a que la interacción de FAL y/o los productos de reacción con la superficie activa es tan fuerte que la quimisorción de los mismos envenenaría los sitios disponibles.

De las muestras Me-Mg-Al preparadas por coprecipitación, el catalizador que mejor comportamiento presentó para la hidrogenación de FAL

en fase líquida fue Cu-Mg-Al, siendo muy activo y selectivo a FOL. Se observó además que la sustitución de Zn^{2+} por Mg^{2+} en la matriz espinela modifica la fase activa de manera que probablemente la adsorción *on-top* de FAL sobre sitios Lewis es más efectiva y por lo tanto más activa en la hidrogenación de FAL a FOL.

IV.6.5. Selección de los catalizadores

En la Figura IV-20 se muestran los valores de conversión de FAL a las 6 horas de reacción para los diferentes catalizadores metálicos preparados en esta tesis.

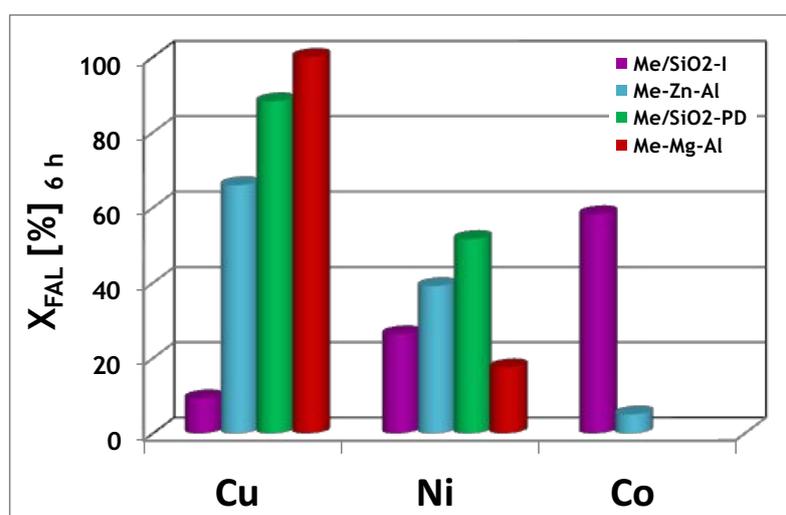


Figura IV-20. Conversión de furfural a las 6 horas para cada metal.
[$T=110^{\circ}C$, $p_{H_2}=10$ bar, $V_{FAL}/W_{cat}=5$ ml/g, $V_{solv}=60$ ml (IPA)]

Se observa que en la mayoría de los casos los catalizadores basados en Cu presentaron mayores conversiones de FAL para iguales condiciones de reacción que los catalizadores basados en Ni o en Co. Además, se puede ver que Cu-Mg-Al fue superior a los demás catalizadores ensayados en esta sección de la tesis.

En cuanto a la distribución de productos (Figura IV-21), los catalizadores de Cu además fueron totalmente selectivos al producto deseado, mientras que con los catalizadores de Ni y Co se obtuvieron otros productos además de FOL. Las muestras de Co a $110^{\circ}C$ dieron como productos FOL, con una selectividad de 64-76%, y 2-MFAN. Con los

catalizadores de Ni se obtuvieron selectividades a FOL del orden de 70-86%, siendo 2-MFAN y THFOL los principales subproductos detectados.

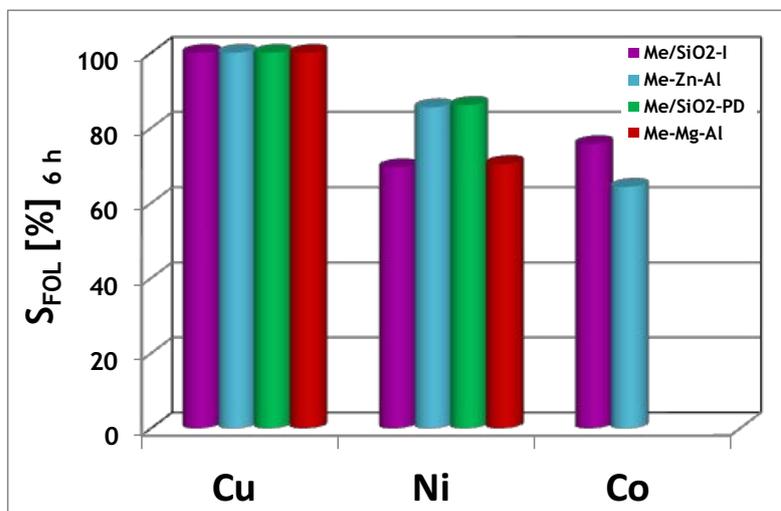


Figura IV-21. Selectividad a alcohol furfurílico a las 6 horas. [T= 110 °C, p_{H₂}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solV}= 60 ml (IPA)]

En lo que respecta a la estabilidad de los catalizadores a lo largo de los ensayos, se observó desactivación en la mayoría de los casos. En general, los catalizadores basados en Cu presentaron menor desactivación en reacción. En el caso de los catalizadores de Ni se pudo ver que cuando la interacción metal-soporte fue alta entonces la desactivación fue mayor que la de los catalizadores de Cu. Con el catalizador de Co se produjo una menor desactivación que con las muestras de Cu y Ni para la muestra preparada por impregnación a humedad incipiente, pero el Co resultó muy activo para la hidrogenólisis de FOL a 2-MFAN, por lo que la selectividad a FOL fue menor que con los catalizadores de Cu.

En resumen, los catalizadores de Cu fueron en general más activos, selectivos y estables. Por lo tanto, los mismos fueron seleccionados para estudios posteriores de la reacción de hidrogenación de FAL en fase líquida. En particular, Cu-Mg-Al fue el catalizador más activo y selectivo en la hidrogenación de FAL a FOL.

IV.7. Estudio de estabilidad con catalizadores de Cu

De acuerdo a los resultados anteriores, se seleccionaron catalizadores de Cu para evaluar la posibilidad de su reutilización luego de ciclos consecutivos de trabajo ya que este es un aspecto muy importante para que un catalizador pueda ser empleado industrialmente. Se eligió el catalizador más activo, Cu-Mg-Al, y se comparó su comportamiento con el catalizador comercial Cu-Cr durante tres ciclos consecutivos. Las condiciones de reacción empleadas fueron las mismas que las que se utilizaron en las secciones anteriores: 110°C , $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5 \text{ ml/g}$, presión de H_2 de 10 bar, velocidad de agitación 650 rpm y 2-propanol como solvente.

IV.7.1. Pruebas de estabilidad con ciclos consecutivos el catalizador Cu-Cr

La Figura IV-22 muestra las evoluciones de la conversión de FAL para tres ciclos consecutivos con el catalizador comercial Cu-Cr.

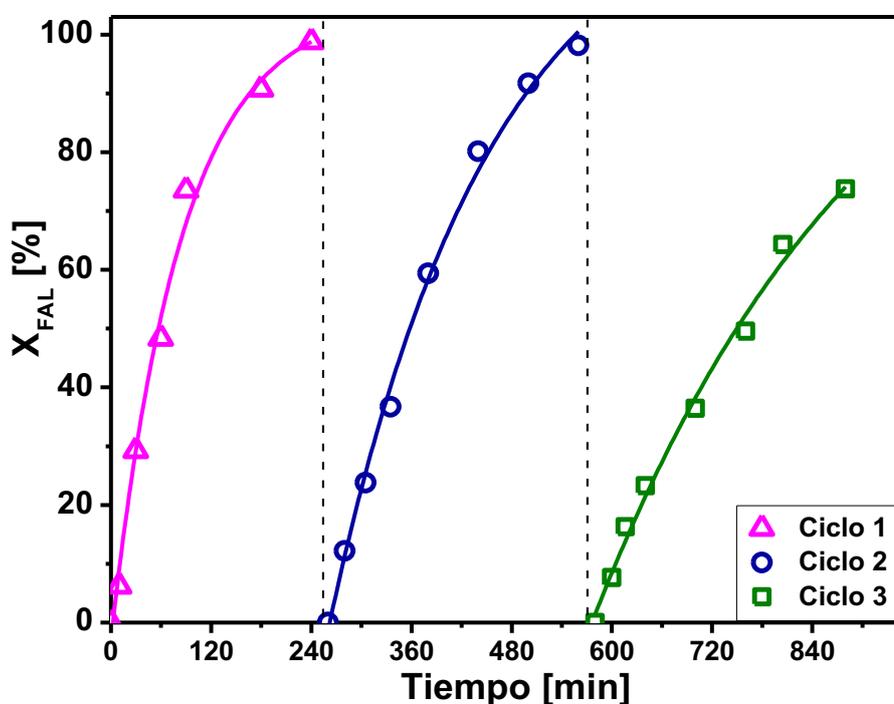


Figura IV-22. Prueba de estabilidad con Cu-Cr.
[$T = 110^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5 \text{ ml/g}$, $V_{\text{sol}} = 60 \text{ ml (IPA)}$]



Se puede ver que en los dos primeros ciclos se alcanzaron altas conversiones de FAL ($X_{FAL} > 99\%$) en las mismas condiciones de trabajo. En el primer ciclo, esta conversión se alcanzó al cabo de 4 horas mientras que en el segundo ciclo fueron necesarias 5 horas. En el tercer ciclo, sin embargo, se alcanzó una conversión menor al 80% al cabo de 5 horas de reacción. Comparando los tres ciclos a las 2 horas de reacción, se observó una disminución en la conversión de FAL debida a la desactivación progresiva del catalizador (Fig.IV-22 y Tabla IV-8). Esta disminución sería una evidencia de la desactivación de la fase activa probablemente debido a la quimisorción fuerte de los compuestos furánicos.

Tabla IV-8. Pruebas de estabilidad con Cu-Cr.
[T= 110°C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g]

Prueba	$X_{FAL}^{(a)}$ [%]	$S_{FOL}^{(b)}$ [%]	$t_{ciclo}^{(c)}$ [h]
Ciclo 1	79	100	4
Ciclo 2	59	99,6	5
Ciclo 3	37	99,4	>6

- (a) Conversión a las 2 horas de reacción;
- (b) Selectividad a tiempo final;
- (c) Tiempo de duración del ciclo.

En lo que respecta a la selectividad observada en los tres ciclos, se puede ver que en el primer ciclo el catalizador Cu-Cr es totalmente selectivo a FOL pero en el segundo y el tercer ciclo la selectividad a FOL disminuye levemente por formación de otros productos de reacción, THFOL y THFAL. Estos resultados indicarían que es posible que se produzca un cambio de la fase activa durante la reacción. Lo anterior podría favorecer otros modos de activación de FAL y/o FOL sobre la superficie del catalizador y por lo tanto la formación de otros productos, diferentes al producto deseado.

IV.7.2. Pruebas de estabilidad con el catalizador Cu-Mg-Al

La Figura IV-23 muestra las evoluciones de la conversión de FAL para tres ciclos consecutivos con el catalizador Cu-Mg-Al.

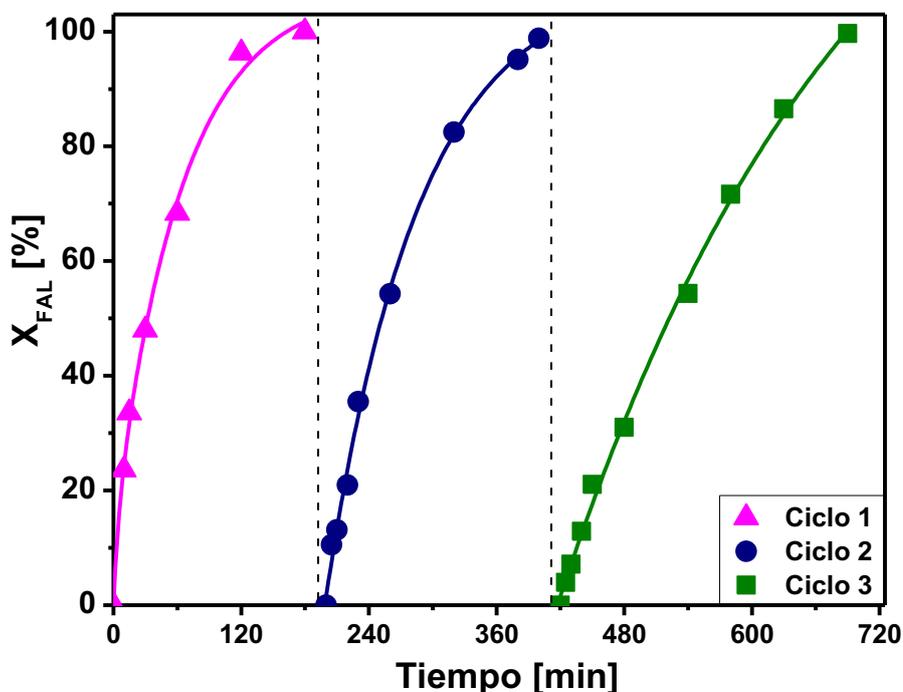


Figura IV-23. Prueba de estabilidad con Cu-Mg-Al.
[$T = 110^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 10\text{ bar}$, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5\text{ ml/g}$, $V_{\text{solv}} = 60\text{ ml (IPA)}$]

Es importante resaltar que en los tres ciclos se pudo alcanzar una conversión total de FAL en las mismas condiciones de trabajo, a diferencia de lo obtenido con el catalizador Cu-Cr. Los tiempos necesarios para alcanzar conversiones superiores al 99% fueron de 3 horas para los dos primeros ciclos y de 4,2 horas para el tercer ciclo (Tabla IV-9). Se observó además una disminución de la conversión de FAL para un mismo tiempo de reacción, debida a la desactivación progresiva del catalizador. Se puede ver que entre el primer y el segundo ciclo, y al cabo de una hora, la conversión disminuyó sólo un 5%, mientras que entre el segundo y el tercer ciclo la disminución fue cercana al 40% (Fig. IV-23 y Tabla IV-9). Es decir, que las evoluciones de la conversión de FAL del primer y segundo ciclo son similares, mientras que en el tercer ciclo existió mayor disminución de la

conversión. Esto podría deberse a la adsorción fuerte del reactivo y/o los productos, tal como fue propuesto anteriormente.

Tabla IV-9. Pruebas de estabilidad con Cu-Mg-Al.
[T= 110°C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g]

Prueba	X _{FAL} ^(a) [%]	S _{FOL} ^(b) [%]	t _{ciclo} ^(c) [h]
Ciclo 1	93	100	3
Ciclo 2	88	100	3
Ciclo 3	54	99,7	4,2

(a) Conversión a 1 hora de reacción;

(b) Selectividad a tiempo final;

(c) Tiempo de duración del ciclo.

Con respecto a la distribución de productos, luego de los dos primeros ciclos, el catalizador Cu-Mg-Al fue totalmente selectivo a FOL. En el tercer ciclo se produjo una leve disminución de la selectividad a FOL por formación de THFOL y THFAL. Como se propuso para Cu-Cr, es probable que durante los ciclos consecutivos se produzca un cambio en la fase activa que favorezca otros modos de activación de FAL y/o FOL. Si se comparan las selectividades obtenidas en los ciclos consecutivos para ambos catalizadores (Tablas IV-8 y 9), se puede ver que la superficie activa de Cu-Mg-Al se vio menos afectada que en el caso de Cu-Cr.

IV.7.3. Posibles causas de desactivación

Los procesos químicos y físicos que conducen a la desactivación de catalizadores pueden estar dados por: la transformación de la fase activa, pérdida de la estructura porosa del catalizador, el ensuciamiento (por formación de coque) y el envenenamiento por quimisorción irreversible del reactivo o productos de reacción o de venenos. Teniendo en cuenta las condiciones de reacción empleadas en este trabajo para la hidrogenación de FAL en fase líquida, podría despreciarse la degradación térmica de los catalizadores. Por lo



general los depósitos carbonosos están constituidos por los productos y reactivos de reacción no desorbidos, como fue propuesto anteriormente [22]. Por otra parte, no se descarta la posible lixiviación de la fase metálica en el seno del líquido. Sin embargo, es probable que la mayor causa de desactivación esté dada por la quimisorción de FAL y/o FOL, 2-MFAN y otros productos de reacción sobre la superficie del catalizador.

Varios autores han evaluado la posibilidad de reuso de los catalizadores para la hidrogenación de FAL en fase líquida sobre catalizadores de Cu [7], PtSn [23] y Pt/C [24]. Encontraron que las causas de disminución de la actividad fueron debidas a la adsorción fuerte de FAL y/o productos de reacción, en acuerdo con lo observado y sugerido en esta tesis. En general observaron que si bien disminuyó la velocidad inicial de hidrogenación de FAL, la selectividad a FOL no se vio fuertemente influenciada presentando una disminución inferior al 1% en algunos casos. Los catalizadores basados en Cu en particular mostraron alta estabilidad.

Por otra parte, resultados previos en el grupo de trabajo mostraron que existen compuestos fuertemente quimisorbidos sobre la superficie de un catalizador comercial de Cu-Cr [25]. Estos resultados provinieron de un experimento de Desorción a Temperatura Programada (DTP) en flujo de gas inerte de un catalizador Cu-Cr previamente utilizado en reacción. Se encontró que existían compuestos que se adsorben fuertemente durante la hidrogenación de FAL en fase líquida. Estos solo pueden ser desorbidos a temperaturas mayores a las que se lleva a cabo la reacción, lo que podría ser la causa de la desactivación del catalizador.

Se verificó que el catalizador Cu-Mg-Al es activo y altamente selectivo a FOL luego de tres ciclos consecutivos de reacción. Además, Cu-Mg-Al fue más activo y estable que Cu-Cr bajo las mismas condiciones de trabajo. Esto es muy importante porque el mismo podría reemplazar al catalizador comercial. Desde el punto de vista operativo, pueden lograrse mayores conversiones en menos tiempo con altas selectividades a FOL. La desactivación observada se debería a la adsorción fuerte del reactivo y/o productos de reacción.



IV.8. Resumen de la Selección de Catalizadores

Los resultados experimentales de las pruebas de actividad catalítica durante la hidrogenación de furfural en fase líquida mostraron que los catalizadores basados en Cu fueron los más activos, estables y selectivos al producto deseado, el alcohol furfurílico. Sobre Ni se observó la formación alcohol furfurílico mayoritariamente, así como también 2-metilfurano y productos de hidrogenación del anillo furánico como alcohol tetrahidrofurfurílico y tetrahidrofurfural. Sobre Co se obtuvo principalmente alcohol furfurílico y 2-metilfurano por hidrogenólisis del anterior.

Se encontró un catalizador basado en Cu preparado por coprecipitación que presenta una fase activa formada por pequeñas partículas de Cu^0 con alta capacidad de quimisorción de H_2 , altamente dispersas y que interaccionan fuertemente con una matriz tipo espinela de Mg-Al, que resultó el más activo y estable inclusive que el catalizador comercial de Cu-Cr.



Bibliografía

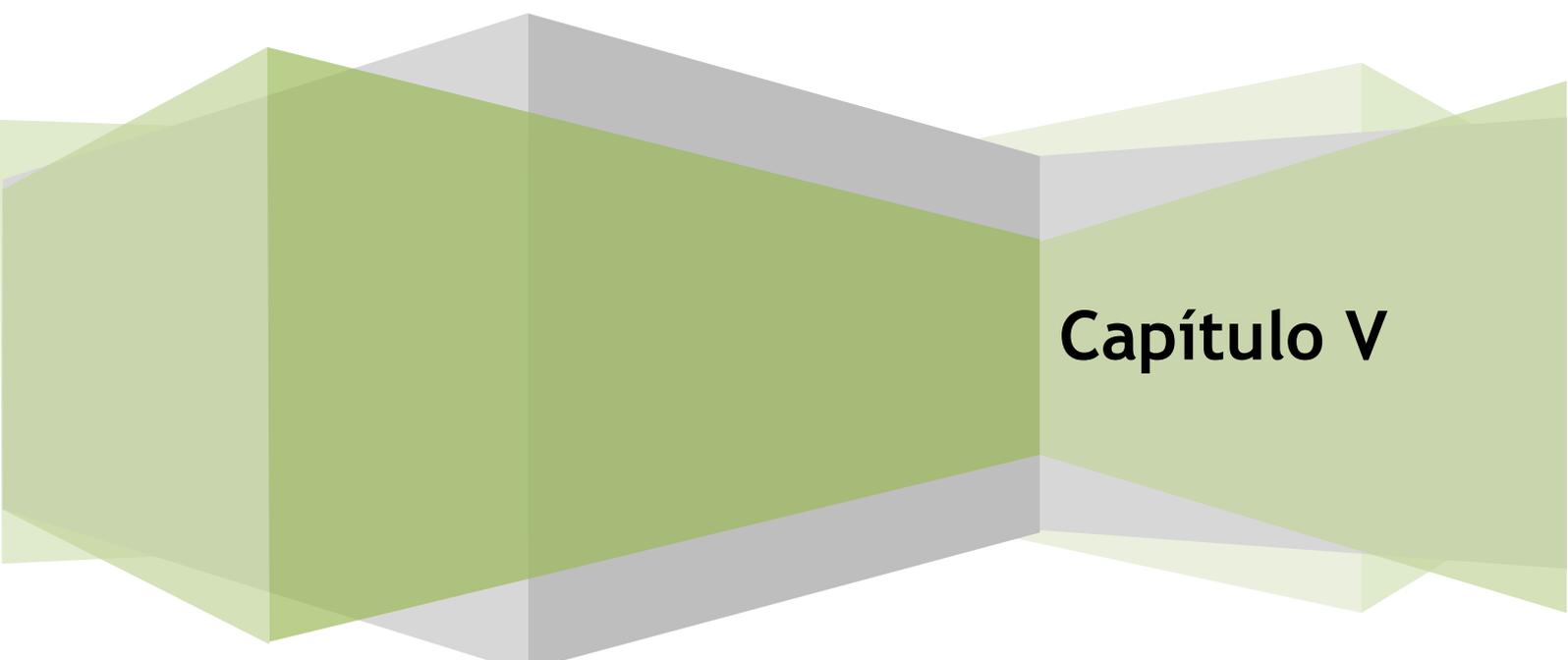
- [1] P. Claus, *Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds*, Top. Catal. 5 (1998) 51-62.
- [2] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. Balbuena and D. Resasco, *Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO₂ catalysts*, J. Catal. 277 (2011) 1-13.
- [3] S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. Mallinson and D. Resasco, *Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd-Cu/SiO₂ catalysts*, J. Catal. 280 (2011) 17-27.
- [4] H. Rojas, G. Borda, D. Rosas, J. Martínez and P. Reyes, *Hydrogenation of Furfural on Ir/Nb₂O₅ Catalyst. Kinetic Study*, Dyna 155 (2008) 115-122.
- [5] A. Vannice and B. Sen, *Metal-Support Effects on the Intramolecular Selectivity of Crotonaldehyde Hydrogenation over Platinum*, J. Catal. 115 (1989) 65-78.
- [6] A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals*, Chem. Rev. 107 (2007) 2411-2502.
- [7] R. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken and A. Dalai, *Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, Appl. Catal. A-Gen. 454 (2013) 127-136.
- [8] C. Xu, L. Zheng, D. Deng, J. Liu and S. Liu, *Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors*, Catal. Commun. 12 (2011) 996-999.
- [9] B. Nagaraja, V. Kumar, V. Shasikala, A. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju and K. Rama Rao, *A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, Catal. Commun. 4 (2003) 287-293.
- [10] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. David Raju and K. Rama Rao, *Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgO coprecipitated catalysts*, J. Mol. Catal. A-Chem. 265 (2007) 90-97.
- [11] K. Rama Rao, A. Dandekar, R. Baker and M. Vannice, *Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions*, J. Catal. 171 (1997) 406-419.
- [12] K. Rama Rao, R. Baker and M. Vannice, *Furfural hydrogenation over carbon-supported copper*, Catal. Lett. 60 (1999) 51-57.
- [13] X. Chen, H. Li, H. Luo and M. Qiao, *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts*, Appl. Catal. A, 233 (2002) 13-20.



- [14] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai and M. Qiao, *Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst*, J. Mol. Catal. A-Chem. 203 (2003) 267-275.
- [15] H. Li, S. Zhang and H. Luo, *A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol*, Mater. Lett. 58 (2004) 2741-2746.
- [16] S. Wei, H. Cui, J. Wang, S. Zhuo, W. Yi, L. Wang and Z. Li, *Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation*, Particuology 9 (2011) 69-74.
- [17] S. Lee and Y. Chen, *Selective Hydrogenation of Furfural on NiP, NiB, and NiPB Ultrafine Materials*, Ing. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2548-2556.
- [18] A. Marchi, D. Gordo, A. Trasarti, C. Apesteguía, *Liquid phase hydrogenation of cinnamaldehyde on Cu-based catalysts*, Appl. Catal. A - Gen. 249 (2003) 53-67.
- [19] M. Villaverde, N. Bertero, T. Garetto, A. Marchi, *Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts*, Catal. Today 213 (2013) 87-92.
- [20] I. Chorkendorff and J.W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH, Weinheim (2003) ISBN 3-527-30574-2.
- [21] A. Trasarti, N. Bertero, C. Apesteguía and A. Marchi, *Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent*, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 282-291.
- [22] J. Hajek, N. Kumar, V. Nieminen, P. Maki-Arvela, T. Salmi, D. Murzin and L. Cervený, *Deactivation in liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde over aluminosilicate-supported ruthenium and platinum catalysts*, Chem. Eng. J. 103 (2004) 35-43.
- [23] A. Merlo, V. Vetere, J. Ruggera and M. Casella, *Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase*, Catal. Commun. 10 (2009) 1665-1669.
- [24] P. Vaidya and V. Mahajani, *Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3881-3885.
- [25] T. Garetto, A. Marchi, Informe Técnico para la empresa Indunor, *Estudio de la regeneración de catalizadores de cromita de cobre*, INACPE-UNL, FIQ (2005-2006).

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Hidrogenación de Furfural con Catalizadores de Cu-Mg-Al



Capítulo V

ÍNDICE - CAPÍTULO V

V. Introducción	V-1
V.1. Catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al	V-2
V.1.1. Influencia de la concentración inicial de furfural	V-2
V.1.2. Influencia de la temperatura	V-3
V.1.3. Influencia del solvente	V-5
V.1.4. Resumen de resultados obtenidos con el catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al	V-8
V.2. Catalizadores Cu-Mg-Al con diferentes cargas de Cu	V-9
V.2.1. Influencia de la carga de Cu a diferentes temperaturas	V-9
V.2.1.1. Pruebas de actividad catalítica a 90 °C	V-9
V.2.1.2. Pruebas de actividad catalítica a 130 °C	V-12
V.2.1.3. Resumen de la Influencia de la Temperatura y de la Carga de Cu	V-15
V.2.2. Estimación de la Energía de Activación	V-18
V.2.2.1. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₂₀ -Mg-Al	V-19
V.2.2.2. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₃₀ -Mg-Al	V-20
V.2.2.3. Energía de Activación con el Catalizador Cu ₄₀ -Mg-Al	V-21
V.2.2.4. Análisis de los parámetros cinéticos obtenidos	V-22
V.3. Resumen de la Hidrogenación de FAL sobre Cu-Mg-Al	V-26
Bibliografía	V-28

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO V

Figuras

- Figura V-1.** Velocidad inicial vs Temperatura con Cu20-Mg-Al----- V-3
- Figura V-2.** Hidrogenación de FAL con diferentes solventes (IPA, ETA y nPA) sobre Cu20-Mg-Al -- V-5
- Figura V-3.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Cu-Mg-Al a 90° C----- V-10
- Figura V-4.** Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Cu-Mg-Al a 130° C----- V-13
- Figura V-5.** Resumen de resultados de actividad catalítica con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Tiempo necesario para alcanzar conversión total de furfural; B) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador----- V-16
- Figura V-6.** Resumen de resultados de actividad catalítica con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Velocidad inicial de reacción por gramo de cobre; B) Velocidad inicial de reacción por gramo de cobre expuesto----- V-17
- Figura V-7.** Efecto de la temperatura de reacción con Cu20-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]----- V-19
- Figura V-8.** Efecto de la temperatura de reacción con Cu30-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]----- V-21
- Figura V-9.** Efecto de la temperatura de reacción con Cu40-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]----- V-22

Tablas

- Tabla V-1.** Influencia de la concentración inicial de furfural sobre la actividad catalítica de Cu20-Mg-Al----- V-2
- Tabla V-2.** Influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu20-Mg-Al----- V-4
- Tabla V-3.** Solubilidad de H₂ y parámetros de polaridad de los solventes próticos empleados en la hidrogenación de furfural sobre Cu20-Mg-Al en fase líquida----- V-7
- Tabla V-4.** Actividad catalítica de muestras Cu-Mg-Al a 90° C----- V-11
- Tabla V-5.** Actividad catalítica de muestras Cu-Mg-Al a 130° C----- V-14
- Tabla V-6.** Energía de activación y factores de frecuencia obtenidos a partir de las regresiones lineales de la expresión de Arrhenius----- V-24



V. Introducción

Como se discutió en el Capítulo IV, los catalizadores de Cu fueron activos en la hidrogenación de FAL en fase líquida y más selectivos a FOL y estables que los catalizadores basados en Ni o Co. De los catalizadores de Cu ensayados, el catalizador Cu-Mg-Al fue el más activo de la serie. Además, resultó más estable que el catalizador comercial Cu-Cr durante tres ciclos consecutivos de reacción. Esto fue atribuido a la fuerte e íntima interacción entre las pequeñas partículas de cobre metálico y los iones Mg^{2+} y/o Al^{3+} de la matriz tipo espinela no estequiométrica. Este tipo de interacción metal-soporte y la presencia adicional de sitios ácidos tipo Lewis le confiere al catalizador Cu-Mg-Al propiedades fisicoquímicas que favorecen la adsorción lineal de la molécula de FAL y la quimisorción disociativa de la molécula de H_2 . Como consecuencia, la velocidad de hidrogenación de FAL es mayor que con los otros catalizadores basados en cobre y la hidrogenación selectiva del grupo funcional C=O, para dar FOL, se ve favorecida frente a la de los enlaces C=C. Por estos motivos, este catalizador fue seleccionado para un estudio cinético más detallado.

En este capítulo se analizará la influencia de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica de muestras Cu-Mg-Al en la hidrogenación de FAL. También se evaluarán catalizadores del tipo Cu-Mg-Al con diferente contenido metálico, hasta alcanzar valores cercanos a la carga metálica del catalizador comercial de cromita de cobre, Cu-Cr.



V.1. Catalizador Cu20-Mg-Al

En esta sección se realizó un estudio cinético variando la temperatura de reacción, la concentración inicial de reactivo y el solvente. La muestra utilizada para este análisis es un catalizador del tipo Cu-Mg-Al con un contenido de Cu cercano al 20% (Cu20-Mg-Al), el cual fue presentado previamente en el Capítulo IV (nombrado como Cu-Mg-Al). Se emplearon concentraciones iniciales de furfural de 0,1 a 0,15 M, en un rango de temperatura de 90 a 110°C, utilizando alcoholes lineales (etanol y n-propanol) y un alcohol secundario (isopropanol) como solventes.

V.1.1. Influencia de la concentración inicial de furfural

Se analizó en primer lugar el efecto de la concentración inicial de FAL sobre la actividad del catalizador Cu20-Mg-Al a 110°C y 10 bar de H₂. La concentración de FAL varió entre 0,1 y 0,15 M. La velocidad inicial de hidrogenación de FAL (r_G^0) fue expresada por gramo de catalizador, tal como se muestra en la Tabla V-1.

Tabla V-1. Influencia de la concentración inicial de furfural sobre la actividad catalítica de Cu20-Mg-Al. [T=110°C, p_{H2}=10 bar, V_{FAL}/W_{cat}=5-10ml/g, V_{IPA}= 60 ml]

C_{FAL}^0 [M]	$r_G^0 \times 10^4$ (a) [mol _{FAL} /g _{cat} ·min]	X _{FAL} (b) [%]	S _{FOL} (c) [%]
0,10	9,11	63,2	100
0,12	8,10	44,5	100
0,15	6,53	25,1	100

(a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;

(b) Conversión de FAL a 1 h de reacción;

(c) Selectividad a FOL a 4 h de reacción.

Los resultados obtenidos muestran que la actividad inicial y la conversión a un dado tiempo disminuyen con el aumento de la concentración inicial de FAL, lo cual está de acuerdo con lo informado y discutido previamente en el Capítulo IV (Sección IV.2.3). Lo anterior confirma que FAL interacciona fuertemente con la superficie activa del

catalizador bajo las condiciones utilizadas y que el orden de reacción con respecto a FAL sería negativo. Además, la selectividad a FOL no se vio afectada con los cambios de concentración inicial de FAL, siendo en todos los casos del 100%.

En la literatura se reportaron algunos trabajos en los que también se evaluó el efecto de la concentración de FAL sobre la actividad de catalizadores basados en Cu [1] e Ir [2]. Los autores observaron que un aumento de la concentración de FAL produjo una caída en la conversión sin afectar significativamente la selectividad a FOL, al igual que lo obtenido experimentalmente en esta tesis.

Por lo tanto, se puede decir que FAL interacciona fuertemente con la superficie tanto de metales nobles como no nobles.

V.1.2. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica fue estudiada entre 90 y 110°C a 10 bar de H₂ y una relación $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g. Teniendo en cuenta que FAL se adsorbe fuertemente sobre la superficie metálica y que la velocidad de hidrogenación aumenta mientras que la constante de adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, se espera que la temperatura tenga un fuerte impacto sobre la velocidad de hidrogenación de FAL. Precisamente, se verificó un notable aumento de r_G^0 con la temperatura, tal como se puede observar en la Figura V-1 y en la Tabla V-2.

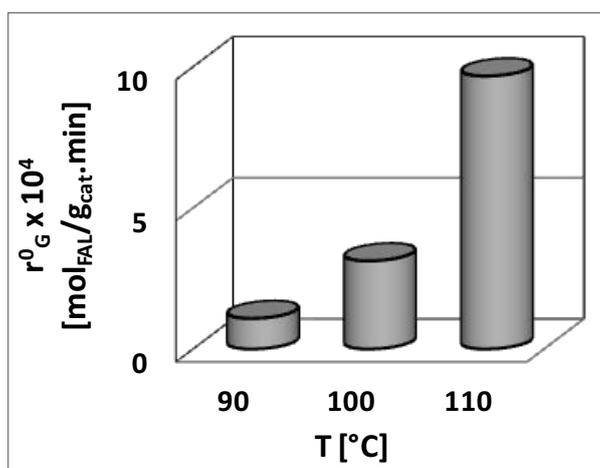


Figura V-1. Velocidad inicial vs Temperatura con Cu20-Mg-Al. [T=90-110°C, p_{H2}= 10 bar, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{solv} = 60$ ml (IPA)]



Se verificó que un aumento de temperatura de tan sólo 20°C produjo un aumento de la velocidad inicial de hidrogenación de un orden de magnitud. Considerando lo observado en la Figura V-1 y lo dicho en párrafos anteriores, a bajas temperaturas la adsorción de FAL es muy importante mientras que la velocidad de hidrogenación de FAL es muy baja. En otras palabras, los resultados experimentales obtenidos están en acuerdo con el hecho de que cuando la temperatura aumenta, la constante de adsorción de FAL disminuye mientras que la constante cinética de hidrogenación de FAL aumenta.

Tabla V-2. Influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu₂O-Mg-Al. [$p_{H_2}=10$ bar, $V_{FAL}/W_{cat}=5$ ml/g, $V_{IPA}=60$ ml]

T [°C]	$r_G^0 \times 10^4$ ^(a) [mol _{FAL} /g _{cat} .min]	X _{FAL} ^(b) [%]	S _{FOL} ^(c) [%]
90	1,08	9,4	100
100	3,12	17,4	100
110	9,11	63,2	100

- (a) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
- (b) Conversión de FAL a 1 hora de reacción;
- (c) Selectividad a FOL a 1 hora de reacción.

En resumen, se tendría un efecto positivo sobre la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura, debido a que por un lado disminuiría la adsorción irreversible de FAL que desactiva la superficie catalítica y por otro lado se favorece la cinética de hidrogenación de FAL. Tal como muestra la Figura V-1, existió un aumento importante de la velocidad de reacción a temperaturas mayores de 100°C. Además, la evolución observada en esta figura indica un aumento exponencial de la velocidad de reacción con la temperatura. Por otra parte, un aspecto muy importante observado fue que la selectividad a FOL no se vio afectada en el rango de temperaturas empleadas, siendo en todos los casos del 100%. En función de estos resultados, se determinó que es conveniente trabajar a temperaturas mayores a 100°C cuando se utiliza un catalizador Cu-Mg-Al para poder

alcanzar altas conversiones de FAL y reducir la desactivación debido a la fuerte adsorción del reactivo.

V.1.3. Influencia del solvente

Se estudió además la actividad y selectividad del catalizador Cu₂₀-Mg-Al en la hidrogenación de FAL a 110 °C empleando etanol (ETA), n-propanol (nPA) y 2-propanol (IPA) como solventes. Como es sabido, la naturaleza del solvente puede influir sobre el comportamiento catalítico en las reacciones en fase líquida, tal como fue informado previamente por varios autores [3-9]. En este caso, para verificar la existencia de esta influencia, se utilizaron los tres solventes práticos mencionados anteriormente. No fueron ensayados solventes no polares, como ciclohexano o tolueno, debido a la baja solubilidad del reactivo en este tipo de solventes en las condiciones de trabajo. Los resultados de los experimentos realizados con los distintos alcoholes se muestran en la Figura V-2.

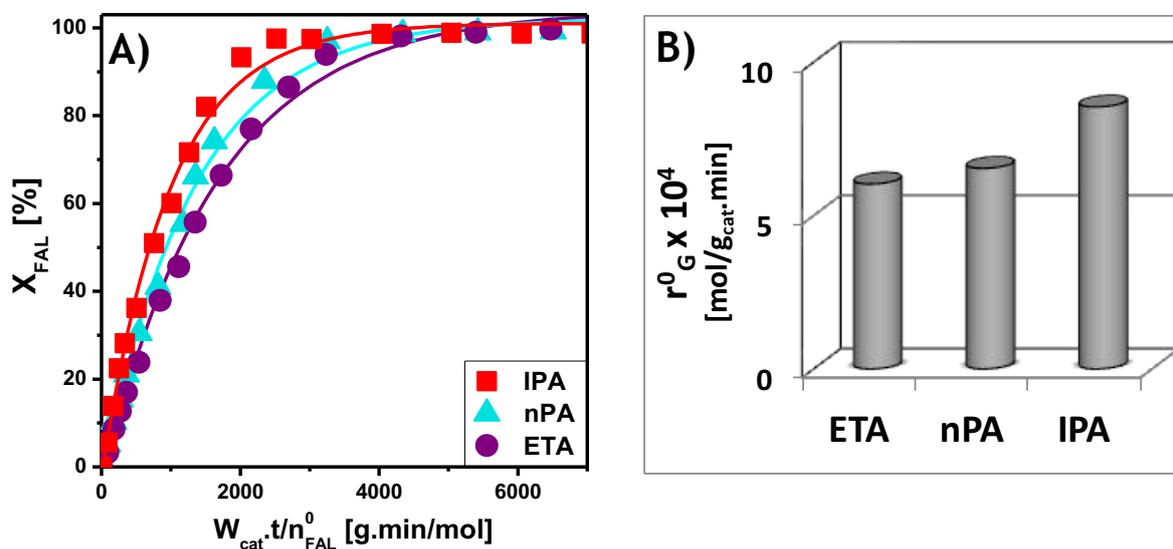


Figura V-2. Hidrogenación de FAL con diferentes solventes (IPA, ETA y nPA) sobre Cu₂₀-Mg-Al.

A) Conversión vs $W_{cat} \cdot t / n_{FAL}^0$; B) Velocidades iniciales de reacción.

[$T=110^\circ\text{C}$, $p_{H_2}=10$ bar, $V_{FAL}/W_{cat}=5$ ml/g, $V_{solv}=60$ ml]

Como se ve la Figura V-2.A, la conversión alcanzada con alcoholes primarios (nPA y ETA) fue algo menor que cuando se empleó el alcohol secundario (IPA) como solvente. Es claro también que si bien las velocidades iniciales de hidrogenación de FAL fueron



similares, resultó algo mayor con IPA que con nPA o ETA (Figura V-2.B). Por lo tanto, la velocidad de hidrogenación con los alcoholes ensayados varió de acuerdo al siguiente patrón: IPA > n-PA > ETA. En lo que respecta a la selectividad a FOL, tanto con IPA como con nPA se obtuvo solamente FOL, mientras que con ETA se observaron además pequeñas cantidades de THFOL ($S_{\text{TFOL}}:0,1\%$). Estos resultados son consistentes con los reportados en trabajos previos en la hidrogenación de otros aldehídos y cetonas [3,4,7,8].

Las diferencias observadas en la actividad catalítica cuando se emplearon estos solventes próticos podrían deberse a varios efectos, como: la solubilidad del H_2 en el solvente, la polaridad del solvente, la interacción solvente-FAL o solvente-catalizador o la transferencia de hidrógeno desde el solvente a la molécula de FAL.

De acuerdo con valores informados en la literatura [3,11,12], la solubilidad del H_2 en la serie de solventes próticos ensayados sigue el orden ETA > nPA > IPA (Tabla V-3), el cual es opuesto al patrón de actividad catalítica observado (Fig. V-2). Por lo anterior, se puede decir que la mayor velocidad de hidrogenación observada cuando se empleó IPA como solvente no se puede explicar en función de una mayor solubilidad del H_2 en el solvente.

Algunos parámetros de polaridad convencionales y solvatocrómicos de los solventes empleados se muestran en la Tabla V-3. Se observa que los alcoholes que tienen mayores valores de μ , ϵ , π^* y α , es decir ETA y nPA, fueron con los que menor velocidad de hidrogenación de FAL se alcanzó. Teniendo en cuenta que tanto estos alcoholes como el reactivo son compuestos polares, estos parámetros se pueden utilizar como una medida del grado de la interacción solvente-reactivo. Además, los solventes ensayados son próticos y, por lo tanto, tienen la capacidad de interaccionar con el reactivo formando puentes de hidrógeno a través del grupo funcional C=O de FAL y del grupo C-OH de cada alcohol. Entonces, es probable que a mayor polaridad y capacidad de formar puente de H del alcohol, mayor será la interacción entre FAL y el alcohol respectivo. Como consecuencia, es esperable que exista una menor interacción de FAL con la superficie catalítica debido al



efecto de solvatación de la molécula de reactivo. Lo anterior daría como resultado una menor velocidad de hidrogenación de FAL, lo cual podría explicar en parte los resultados obtenidos experimentalmente (Fig. V-2). Sin embargo, no se debe descartar un efecto de activación por polarización del enlace C=O debido a la interacción a través de enlaces de H entre las moléculas de solvente y reactivo.

Tabla V-3. Solubilidad de H₂ y parámetros de polaridad de los solventes próticos empleados en la hidrogenación de furfural sobre Cu₂O-Mg-Al en fase líquida [3,9-11].

Solvente	C _{H₂} × 10 ² (a) [mol/L]	μ (b)	ε (c)	π* (d)	α (e)
ETA	7,89	1,69	24,6	0,54	0,86
n-PA	5,52	1,68	20,1	0,52	0,84
IPA	3,21	1,66	19,9	0,48	0,76

- (a) Solubilidad del H₂ en el alcohol;
- (b) Momento dipolar;
- (c) Constante dieléctrica;
- (d) Coeficiente de polaridad/polarizabilidad del solvente;
- (e) Capacidad de actuar como dador de enlace de hidrógeno (HBD).

Además de los factores anteriormente discutidos, es probable que exista transferencia de hidrógeno desde el solvente a FAL, lo cual favorecería la hidrogenación del aldehído. Teniendo en cuenta que IPA es un alcohol secundario, es esperable que esta transferencia de hidrógeno sea más importante con este alcohol que con nPA y ETA [3]. Esto también permitiría explicar por qué la velocidad de hidrogenación de FAL sigue el patrón: IPA > nPA > ETA. En función de esto último, se plantea como una alternativa muy interesante verificar la posibilidad de emplear IPA, en ausencia de H₂(g), para llevar a cabo la hidrogenación de FAL a través de la transferencia de hidrógeno. Esto será discutido en mayor detalle en el Capítulo VI.

Considerando los resultados obtenidos con los diferentes solventes próticos empleados en esta tesis y lo discutido más arriba, la mayor velocidad de hidrogenación de



FAL se obtiene con IPA, probablemente a través de un triple efecto: menor efecto de solvatación de la molécula de reactivo, mayor polarización del enlace C=O de FAL y mayor velocidad de transferencia de hidrógeno desde IPA hacia FAL.

V.1.4. Resumen de resultados obtenidos con el catalizador Cu₂₀-Mg-Al

En síntesis, se verificó que existe una fuerte interacción del furfural con la superficie metálica. Lo anterior se pudo comprobar por el hecho de que la actividad inicial disminuye con el aumento de la concentración inicial del reactivo y analizando el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica. Se determinó también que es conveniente trabajar a temperaturas mayores a 100°C para poder alcanzar elevadas conversiones de furfural y reducir la desactivación debida a la fuerte adsorción de furfural. Además, la selectividad a alcohol furfurílico no se ve afectada ni por la concentración inicial de FAL ni por la temperatura en este rango de condiciones de trabajo, siendo siempre del 100%. Por otra parte, se investigó la influencia de distintos alcoholes, empleados como solventes, sobre la actividad catalítica de Cu₂₀-Mg-Al y se determinó que la conversión alcanzada con alcoholes primarios (ETA y nPA) fue algo menor que con un alcohol secundario (IPA). Por lo tanto, entre los alcoholes probados, la mayor velocidad de hidrogenación de FAL con el catalizador Cu₂₀-Mg-Al se obtuvo cuando el alcohol isopropílico (IPA) fue empleado como solvente. Esta mayor actividad podría explicarse teniendo en cuenta las interacciones solvente-reactivo y solvente-catalizador.



V.2. Catalizadores Cu-Mg-Al con diferentes cargas de Cu

Luego de analizar el efecto de determinadas condiciones de trabajo sobre el comportamiento del catalizador Cu₂₀-Mg-Al, se evaluaron catalizadores Cu-Mg-Al preparados por coprecipitación con diferentes contenidos metálicos. La carga de Cu se incrementó hasta valores cercanos al 40% en peso, que es aproximadamente el contenido de Cu que posee el catalizador comercial Cu-Cr usado actualmente para la producción de FOL a nivel industrial. Las muestras preparadas contienen 20% (Cu₂₀-Mg-Al), 30% (Cu₃₀-Mg-Al) y 40% (Cu₄₀-Mg-Al) en peso de Cu, respectivamente. Con estos catalizadores se analizó la influencia de la carga y la temperatura de reacción en la hidrogenación de furfural en fase líquida empleando isopropanol como solvente.

V.2.1. Influencia de la carga de Cu a diferentes temperaturas

Se realizaron experiencias de hidrogenación de FAL con los catalizadores Cu-Mg-Al de diferentes contenidos metálicos en el rango de temperatura de 90-150°C, manteniendo constantes los demás parámetros de reacción (p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml). A continuación se presentan los resultados obtenidos, con la serie de catalizadores preparados.

V.2.1.1. Pruebas de actividad catalítica a 90°C

La Figura V-3 y la Tabla V-4 muestran los resultados de las experiencias realizadas a 90°C con los catalizadores Cu-Mg-Al de diferente contenido metálico. Se puede ver que se alcanzó conversión prácticamente total con los catalizadores Cu₄₀-Mg-Al y Cu₃₀-Mg-Al luego de 8 horas de reacción, mientras que con Cu₂₀-Mg-Al la conversión fue 94,8% en el mismo tiempo (Fig.V-3.A). Se observa que la conversión de FAL para un mismo tiempo de reacción y la velocidad inicial de hidrogenación por gramo de catalizador aumentaron en forma proporcional a la carga de Cu, siendo por lo tanto el patrón de actividades obtenido: Cu₄₀-Mg-Al > Cu₃₀-Mg-Al > Cu₂₀Mg-Al (Tabla V-4).

Cuando se analizaron las evoluciones de manera de independizarlas del contenido metálico, es decir en función del parámetro $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$ (Fig.V-3.B), se vio que la conversión de FAL para un mismo valor del parámetro sigue, sobre todo a altas conversiones, la tendencia inversa: Cu20-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu40Mg-Al. Sin embargo, a bajos valores del parámetro, las evoluciones fueron similares para los tres casos y por lo tanto, los valores de velocidad inicial por gramo de Cu obtenidos también fueron aproximadamente iguales (Tabla V-4).

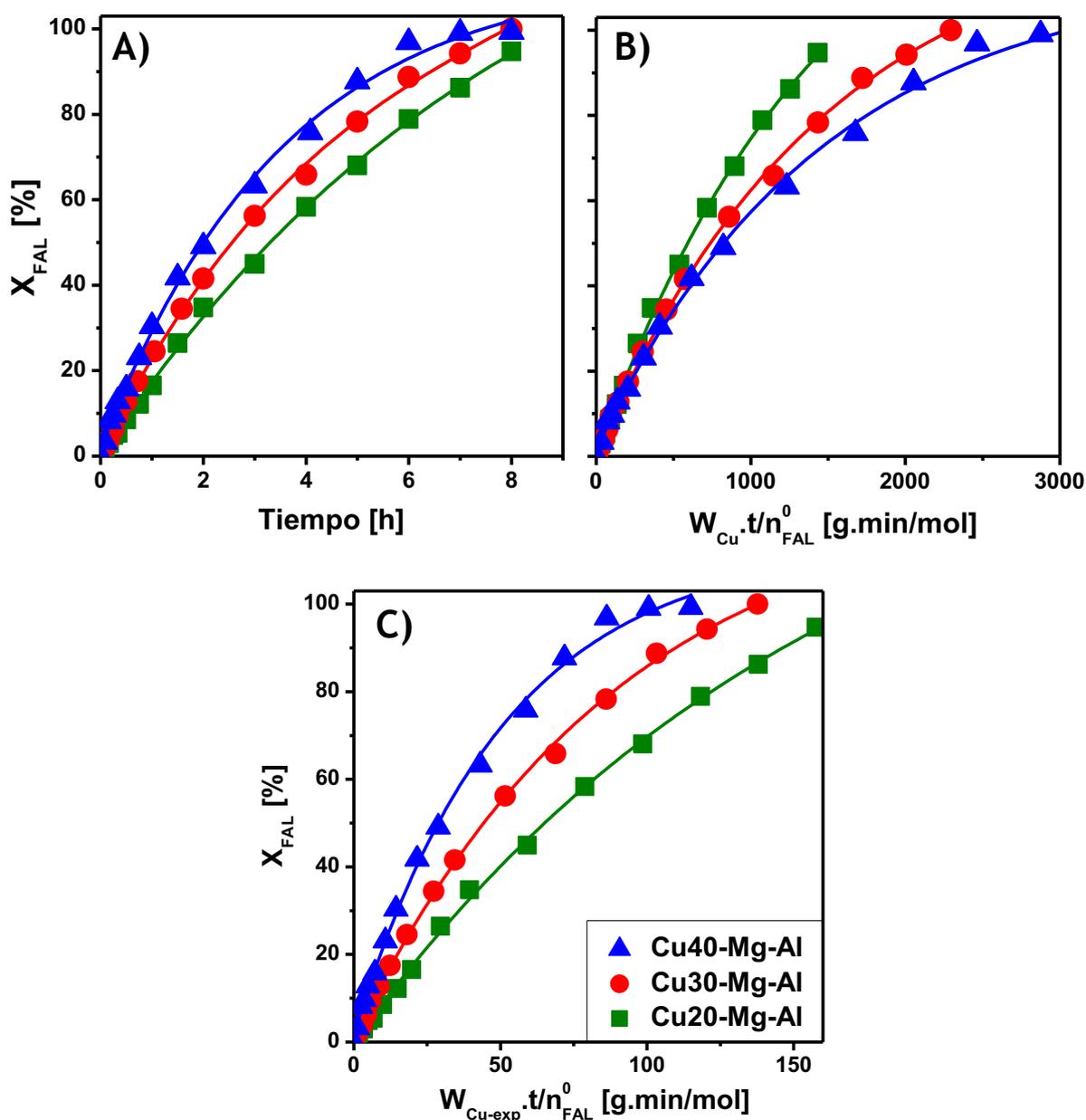


Figura V-3. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Cu-Mg-Al a 90°C.
 A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$.
 [T= 90°C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{solv} = 60 ml (IPA)]

Considerando la cantidad de Cu metálico expuesto superficialmente (W_{Cu-exp}), las evoluciones de X_{FAL} en función del parámetro $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ (Fig.V-3.C y Tabla V-4) y las velocidades iniciales de hidrogenación de FAL siguieron la misma tendencia que cuando se refirieron por gramo de catalizador, es decir: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20Mg-Al. Por lo tanto, a 90°C, la actividad intrínseca de la fase metálica sería algo mayor para los catalizadores en los que el contenido metálico es mayor.

Tabla V-4. Actividad catalítica de muestras Cu-Mg-Al a 90°C.
[T= 90°C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{solv} = 60 ml (IPA)]

Catalizador	$X_{FAL}^{(a)}$ [%]	$r_G^0 \times 10^4^{(b)}$ [mol _{FAL} /g _{cat} ·min]	$r_M^0 \times 10^3^{(c)}$ [mol _{FAL} /g _{Cu} ·min]	$r_S^0 \times 10^2^{(d)}$ [mol _{FAL} /g _{Cuexp} ·min]	$S_{FOL}^{(e)}$ [%]
Cu20-Mg-Al	44,8	1,85	1,03	0,94	100
Cu30-Mg-Al	56,1	2,96	1,00	1,74	100
Cu40-Mg-Al	63,7	4,00	0,97	2,67	100

- (a) Conversión de FAL a las 3 horas de reacción;
- (b) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
- (c) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu;
- (d) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu expuesto en la superficie;
- (e) Selectividad a FOL a las 8 horas de reacción

Por otra parte, en los tres casos, la selectividad al producto deseado fue del 100% en todo el rango de conversiones. Por lo tanto, se asume que los modos de adsorción que conducen a la hidrogenación selectiva del grupo funcional C=O de FAL no se ven afectados de manera importante ni por la carga de Cu ni por las modificaciones que la superficie activa sufre durante la reacción a 90°C.

En lo que respecta a la actividad catalítica por gramo de Cu, se puede inferir que a 90°C la misma es inicialmente independiente de la carga de Cu, pero disminuye más rápidamente con el tiempo de reacción en los catalizadores con 30 y 40% de Cu, indicando que la desactivación es más importante en estos dos últimos que en el caso de Cu20-Mg-Al.



Es probable que la adsorción fuerte de FOL a través del modo di- σ (C-O), una de las posibles causas de la desactivación de la fase activa como se sugirió anteriormente en el Capítulo IV, sea más factible sobre la superficie metálica de Cu₄₀-Mg-Al y Cu₃₀-Mg-Al, en ese orden. Por este motivo, la estabilidad de estos catalizadores se vería afectada durante la hidrogenación selectiva de FAL a FOL a 90°C. Por el contrario, cuando se comparan los resultados por gramo de Cu expuesto superficialmente, se ve que los sitios catalíticos de las muestras de alto contenido de Cu presentan mayor actividad que cuando el catalizador tiene sólo un 20% de Cu. Estos resultados indican que la actividad intrínseca a 90°C de los catalizadores de esta serie depende de la carga de Cu.

V.2.1.2. Pruebas de actividad catalítica a 130°C

En la Figura V-4 y la Tabla V-5 se presentan los resultados de las experiencias realizadas a 130°C con las tres muestras. A esta temperatura se alcanzó conversión total de FAL en menos de cuatro horas en todos los casos. Las tendencias observadas para la conversión de FAL a un dado tiempo y para la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador fueron similares a las obtenidas a 90°C, es decir: Cu₄₀-Mg-Al > Cu₃₀-Mg-Al > Cu₂₀-Mg-Al (Fig. V-4.A y Tabla V-5). Sin embargo, se verificó que las diferencias relativas en la velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador entre los tres catalizadores Cu-Mg-Al se hacen cada vez menores a medida que aumenta la temperatura.

El patrón de actividad catalítica se invierte respecto del anterior cuando se grafican los datos en función del parámetro $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$. Para la X_{FAL} a un dado tiempo, se obtiene la misma tendencia que se determinó a temperaturas menores para la velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu: Cu₂₀-Mg-Al > Cu₃₀-Mg-Al > Cu₄₀-Mg-Al (Fig. V-4.B). La velocidad inicial de reacción por gramo de Cu también disminuye con el aumento de la carga metálica, aunque ahora las diferencias son apenas del orden del 20% cuando la carga de Cu se varía en un 10% (Tabla V-5), siendo r_M^0 con Cu₂₀-Mg-Al aproximadamente 1,5 veces superior que con Cu₄₀-Mg-Al.

Cuando los resultados se expresaron por gramo de Cu expuesto (Fig. V-4.C y Tabla V-5), la tendencia fue la misma que cuando los resultados se expresaron en función del tiempo (Fig. V-4.A), al igual que lo que se observó a 90°C.

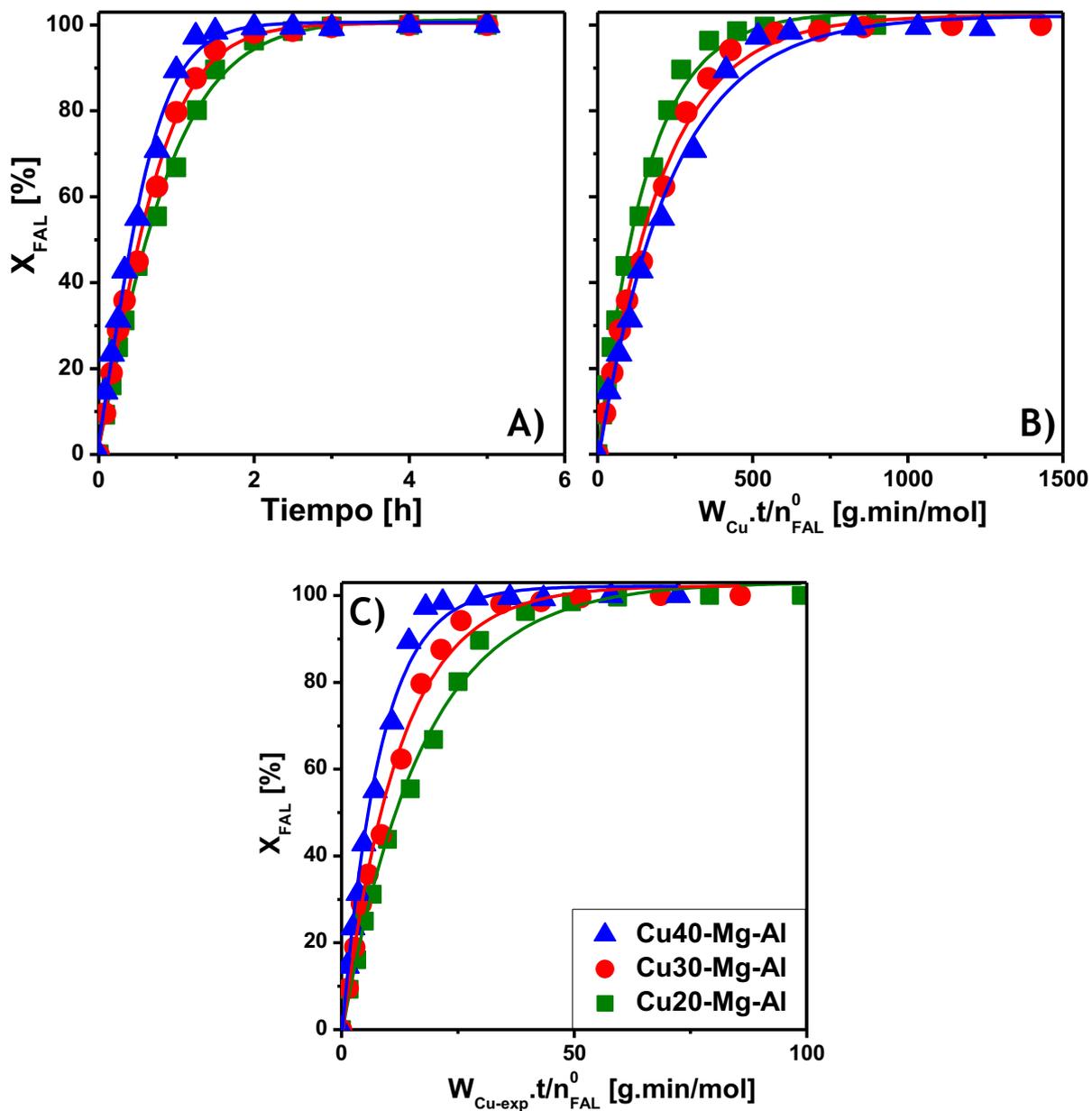


Figura V-4. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Cu-Mg-Al a 130°C.
 A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$.
 [T= 130°C, p_{H_2} = 10 bar, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{solv} = 60 ml (IPA)]

Por otra parte, se observa que para tiempos superiores a las 3 horas de reacción, cuando la conversión de FAL es del 100%, la selectividad de los catalizadores Cu30-Mg-Al y Cu40-Mg-Al disminuyó levemente (Tabla V-5), debido a la hidrogenación consecutiva de



FOL al alcohol tetrahidrofurfurílico (THFOL). Lo anterior ocurre probablemente debido a que a esta temperatura es factible la activación de los enlaces C=C de las moléculas de FOL adsorbidas sobre la superficie de Cu metálico, de manera tal que tiene lugar la hidrogenación a THFOL.

Tabla V-5. Actividad catalítica de muestras Cu-Mg-Al a 130 °C.
[T= 130 °C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}= 5 ml/g, V_{solv}= 60 ml (2-propanol)]

Catalizador	X _{FAL} ^(a) [%]	r _G ⁰ × 10 ³ (b) [mol _{FAL} /g _{cat} ·min]	r _M ⁰ × 10 ³ (c) [mol _{FAL} /g _{Cu} ·min]	r _S ⁰ × 10 ² (d) [mol _{FAL} /g _{Cuexp} ·min]	S _{FOL} ^(e) [%]	S _{FOL} ^(f) [%]
Cu20-Mg-Al	66,9	1,39	6,77	7,06	100	100
Cu30-Mg-Al	79,7	1,49	5,21	8,56	100	99,8
Cu40-Mg-Al	89,4	1,73	4,20	10,39	100	99,8

- (a) Conversión de FAL a 1 hora de reacción;
- (b) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador;
- (c) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu;
- (d) Velocidad inicial de reacción por gramo de Cu expuesto;
- (e) Selectividad a las 3 horas de reacción;
- (f) Selectividad a las 5 horas de reacción.

En síntesis, la interacción más efectiva de FAL con la superficie activa de Cu-Mg-Al es, como siempre, a través de uno de los pares de electrones disponibles del O del grupo C=O para formar enlaces dativos, dando lugar principalmente a la hidrogenación de este grupo y a la formación de FOL, tal como se discutió en el Capítulo IV. Sin embargo, a temperaturas iguales o superiores a 130°C, la interacción del FOL formado con la superficie activa sería lo suficientemente efectiva como para permitir en cierto grado la hidrogenación de los enlaces C=C del anillo furánico, produciéndose pequeñas cantidades de THFOL por hidrogenación de FOL. De cualquier manera, a 130°C esta interacción no fue tan significativa y por lo tanto la velocidad de hidrogenación de FOL a THFOL fue muy baja, siendo la selectividad al alcohol saturado con ambos catalizadores de sólo 0,2% luego de cinco horas de reacción. Un comportamiento similar respecto de la hidrogenación de



FOL a THFOL se observó a 150 °C, aunque la selectividad a THFOL fue siempre inferior al 0,3%, confirmándose entonces la tendencia de Cu-Mg-Al a hidrogenar en pequeñas cantidades FOL a THFOL cuando $T > 110$ °C.

En general, a 150 °C se alcanzó conversión total de FAL en menos de tres horas y media de reacción, observándose la misma tendencia que a menores temperaturas para la conversión de FAL a un dado tiempo, así como para la velocidad inicial de reacción con el aumento de la carga de Cu. Sin embargo, las diferencias entre las evoluciones de la conversión de FAL con el tiempo y las velocidades iniciales de reacción para los tres catalizadores Cu-Mg-Al fueron aún menores que en los casos anteriores.

V.2.1.3. Resumen de la Influencia de la Temperatura y de la Carga de Cu

En resumen, se verificó que la conversión de FAL y las velocidades iniciales de hidrogenación aumentaron con la temperatura de reacción con una tendencia aproximadamente exponencial.

En la Figura V-5 se comparan para cada catalizador y temperatura de trabajo, el tiempo necesario para alcanzar la conversión total del reactivo y los valores de velocidad inicial de reacción expresados por gramo de catalizador. Se observa que a todas las temperaturas de reacción, los tiempos fueron siempre mayores para el catalizador Cu20-Mg-Al, mientras que con los catalizadores de mayor contenido metálico se alcanzó conversión total más rápidamente (Fig.V-5.A). Se puede ver también que los valores de velocidad inicial de reacción fueron siempre superiores para las muestras de alto contenido de Cu (Fig.V-5.B). El patrón general de actividad por gramo de catalizador fue: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al.

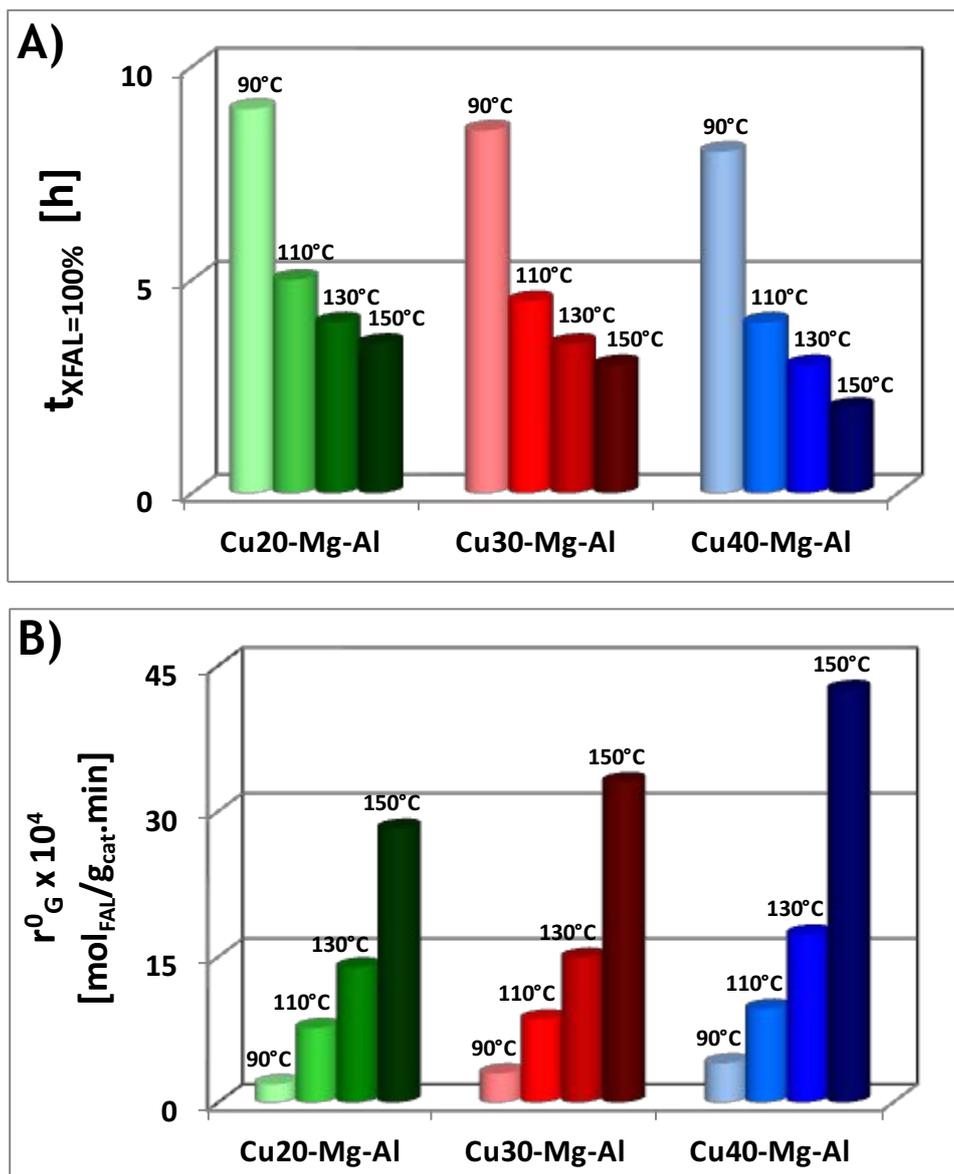


Figura V-5. Resumen de resultados de actividad catalítica con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Tiempo necesario para alcanzar conversión total de furfural; B) Velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador. [T=90-150°C, p_{H_2} =10 bar, V_{FAL}/W_{cat} =5 ml/g, V_{IPA} =60 ml]

Por otra parte, la Figura V-6 muestra que en todos los casos el patrón de actividad catalítica considerando la velocidad inicial de reacción por gramo de Cu fue la opuesta a la anterior: Cu20-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu40-Mg-Al. Es decir, que el catalizador Cu20-Mg-Al fue aparentemente más activo en el rango de temperaturas de trabajo cuando los resultados se expresaron por gramo de Cu (Fig.V-6.A). En cambio, considerando la velocidad de conversión de FAL por gramo de Cu expuesto, la tendencia observada fue la misma que la obtenida para r_G^0 , es decir: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al. Estos

resultados indican que la mayor actividad intrínseca respecto de la fase metálica se obtiene cuando el contenido de Cu es el mayor. Es decir, la superficie activa formada en Cu-Mg-Al varía con la carga de Cu, obteniéndose una fase metálica más activa a mayor concentración de Cu.

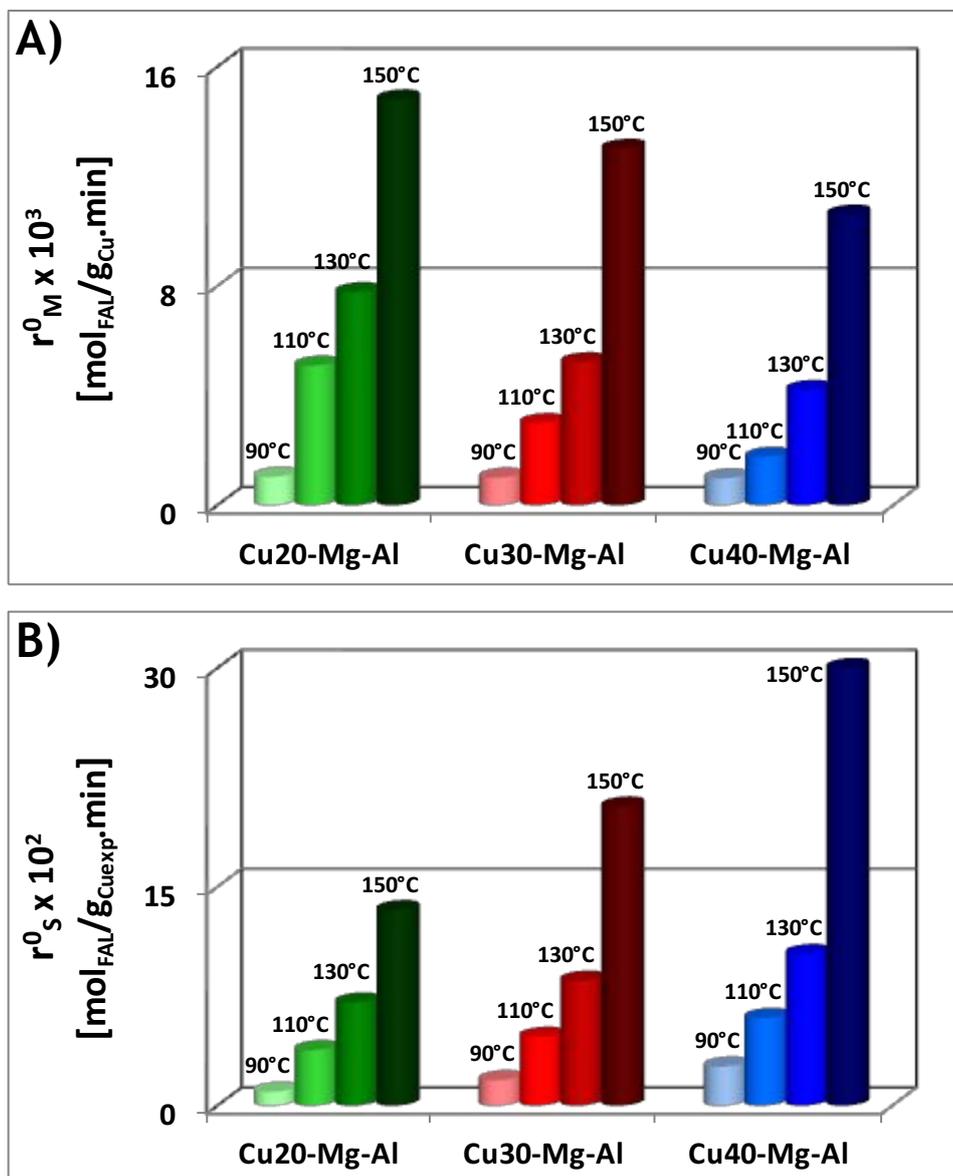


Figura V-6. Resumen de resultados de actividad catalítica con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Velocidad inicial de reacción por gramo de cobre; B) Velocidad inicial de reacción por gramo de cobre expuesto. [T=90-150°C, p_{H2}=10 bar, V_{FAL}/W_{cat}=5 ml/g, V_{IPA}=60 ml]

Se observó además que a partir de los 130°C existió una leve disminución de la selectividad hacia FOL con el aumento de la temperatura por formación del alcohol saturado, THFOL. Por lo tanto, a altas temperaturas las moléculas de FOL formadas se

activarían sobre la superficie a través de los enlaces C=C, lo que permitiría la hidrogenación de FOL a THFOL. Sin embargo, la velocidad de hidrogenación de FOL a THFOL fue significativamente inferior que la velocidad de hidrogenación de FAL a FOL, razón por la cual las selectividades a THFOL obtenidas fueron muy bajas ($S_{\text{THFOL}} \leq 0,3\%$).

V.2.2. Estimación de la Energía de Activación

Se estimó la energía de activación aparente (E_a) para cada catalizador Cu-Mg-Al. La misma fue determinada por regresión numérica asumiendo válida la *Ley de Arrhenius*:

$$k_{\text{FAL}}(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{Ec. V-1})$$

Donde:

k_{FAL} : constante cinética de hidrogenación de FAL;

A : factor de frecuencia;

E_a : energía de activación aparente;

R : constante universal de los gases ideales;

T : temperatura absoluta.

La expresión de la velocidad inicial de reacción viene dada por:

$$r_G^0(T) = k_{\text{FAL}}(T) \cdot (C_{\text{FAL}}^0)^a \cdot (P_{\text{H}_2})^b \quad (\text{Ec. V-2})$$

Teniendo en cuenta que C_{FAL}^0 es siempre la misma para todas las temperaturas de reacción y P_{H_2} se puede considerar constante a lo largo de cada experimento, la expresión anterior se reduce a:

$$r_G^0(T) = k_{\text{FAL}}^*(T) \quad (\text{Ec. V-3})$$

Reemplazando en la Ecuación V-3 y linealizando, se obtiene:

$$\ln(r_G^0) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. V-4})$$

La energía de activación aparente (E_a) se estimó por regresión lineal con la Ecuación V-4 y empleando los valores de velocidad inicial obtenidos numéricamente para cada temperatura de reacción. Igualmente, si se grafica el logaritmo natural de los valores

calculados para las velocidades iniciales de reacción en función de la inversa de la temperatura absoluta para cada catalizador, se puede estimar la energía de activación aparente a partir de la pendiente de la recta correspondiente. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada caso aplicando regresión lineal.

V.2.2.1. Energía de Activación con el Catalizador Cu20-Mg-Al

En la Figura V-7 se representan gráficamente los valores de velocidad inicial de hidrogenación de FAL obtenidos con el catalizador Cu20-Mg-Al para las distintas temperaturas y las regresiones lineales obtenidas aplicando la ecuación V-4 (líneas rectas). Se estimaron los valores de la energía de activación aparente empleando por separado las velocidades iniciales de reacción por gramo de catalizador (r_G^0), por gramo de Cu (r_M^0) y por gramo de Cu expuesto (r_S^0).

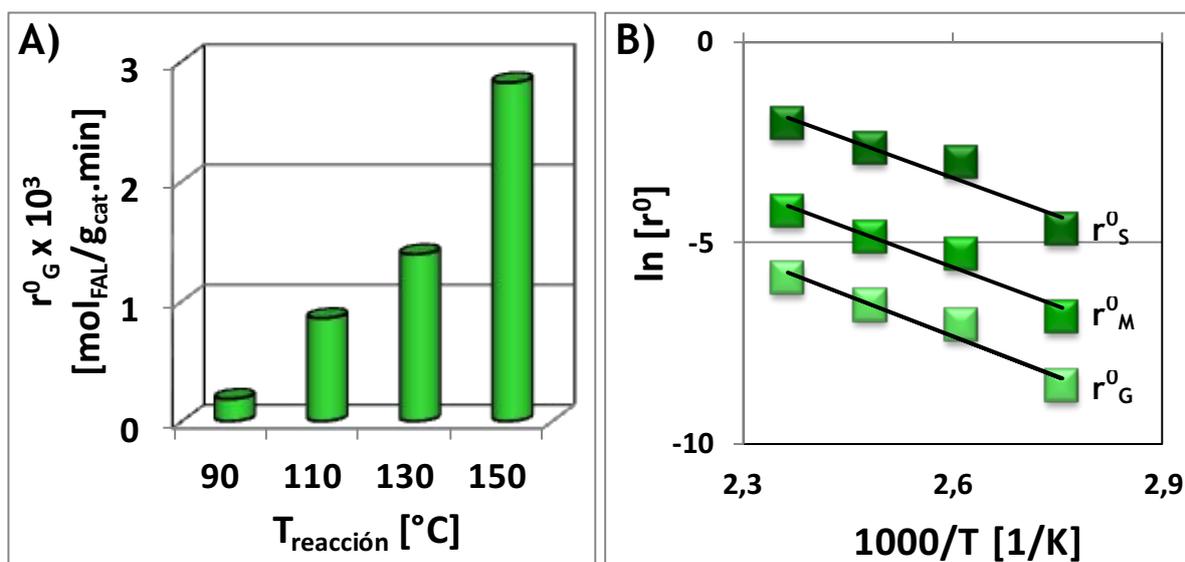


Figura V-7. Efecto de la temperatura de reacción con Cu20-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$], r_M^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu}} \cdot \text{min}$] y r_S^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu-exp}} \cdot \text{min}$].
[T=90-150 $^{\circ}\text{C}$, P_{H_2} =10 bar, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}$ =5 ml/g, V_{IPA} =60 ml]

La Figura V-7.A muestra que cuando la temperatura de reacción se varió de 90 a 150 $^{\circ}\text{C}$ empleando Cu20-Mg-Al como catalizador, la velocidad inicial de hidrogenación por gramo de catalizador aumentó de forma exponencial. Por otro lado, se pueden ver las gráficas de Arrhenius considerando las diferentes formas de expresar la velocidad inicial de



reacción. Los valores de R^2 de los ajustes lineales en las tres gráficas de Arrhenius variaron entre 0,92 y 0,96, lo cual se considera un ajuste satisfactorio (ver Tabla V-6). Comparando las diferentes formas de expresar la velocidad inicial de reacción, se determinó que el estimador de E_a no varió significativamente. La E_a estimada fue de 56 kJ/mol cuando la velocidad de reacción se expresó por gramo de catalizador, mientras que cuando se expresó por gramo de Cu y Cu expuesto superficialmente los valores de E_a fueron aproximadamente iguales a 54 kJ/mol (Tabla V-6). Además, comparando las tres rectas se observa que el factor de frecuencia sigue el orden: $A_s > A_M > A_G$.

V.2.2.2. Energía de Activación con el Catalizador Cu30-Mg-Al

En la Figura V-8 se muestran los resultados obtenidos para Cu30-Mg-Al. En base a los datos de las Tablas V-4 y V-5 y las Figuras V-7.A y V-8.A se puede decir que la variación de la velocidad inicial de reacción con la temperatura (Fig. V-8.A) fue algo menor a la observada con Cu20-Mg-Al, lo que indica que probablemente la energía de activación aparente con Cu30-Mg-Al sea también algo menor a la obtenida con Cu20-Mg-Al. Sin embargo, las diferencias entre los valores obtenidos para r_s^0 respecto de r_M^0 y r_G^0 se hicieron mayores con Cu30-Mg-Al que con Cu20-Mg-Al. Al mismo tiempo, las diferencias entre r_M^0 y r_G^0 resultaron menores con Cu30-Mg-Al que con Cu20-Mg-Al. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que al aumentar la carga de Cu, disminuye la dispersión metálica.

En las regresiones lineales realizadas con las tres velocidades de reacción se obtuvieron buenos ajustes con un $R^2 = 0,98-0,99$ (Tabla V-6). Se puede ver también que los estimadores de las E_a fueron algo inferiores, aproximadamente un 10%, a las obtenidos con Cu20-Mg-Al en acuerdo con los comentarios anteriores (Tabla V-6). Nuevamente, no existió una gran variación en el estimador de E_a , independientemente de cómo se expresaron las velocidades iniciales de reacción, estando comprendidos dichos estimadores entre 50 y 51

kJ/mol. También se observó la misma tendencia que en el caso de Cu20-Mg-Al para los estimadores del factor de frecuencia (A).

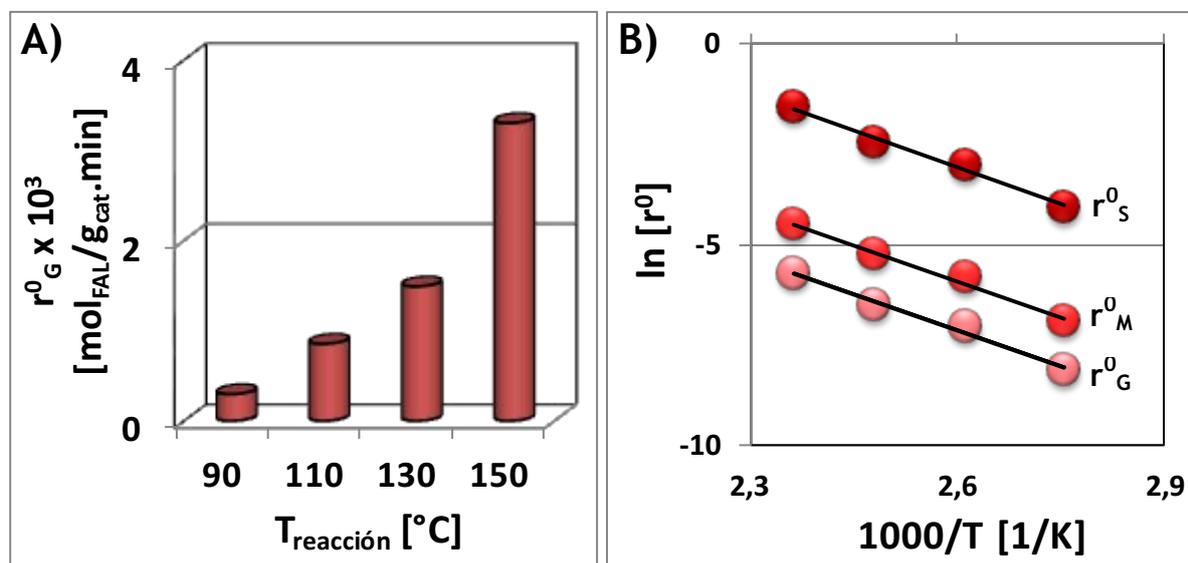


Figura V-8. Efecto de la temperatura de reacción con Cu30-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}·min], para r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}·min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}·min]. [T=90-150°C, P_{H2}=10 bar, V_{FAL}/W_{cat}=5 ml/g, V_{IPA}=60 ml]

V.2.2.3. Energía de Activación con el Catalizador Cu40-Mg-Al

En la Figura V-9 se muestran los resultados obtenidos para Cu40-Mg-Al. Se puede ver, igual que con Cu20-Mg-Al y Cu30-Mg-Al, un aumento de la velocidad inicial de hidrogenación con la temperatura del tipo exponencial (Fig.V-9.A). Además, se obtuvieron buenos ajustes para las tres regresiones lineales (Tabla V-8, $R^2 = 0,97-0,98$). Nuevamente se observó que a medida que se aumentó la carga de Cu, las diferencias entre las evoluciones de r_S^0 con $1/T$ se hicieron mayores respecto de las de r_M^0 y r_G^0 , mientras que las diferencias entre las evoluciones de r_M^0 y r_G^0 con $1/T$ resultaron menores. Esto otra vez está en acuerdo con la disminución de la cantidad de metal expuesto superficialmente a medida que se aumenta la carga de Cu.

Cuando la velocidad de hidrogenación se expresa por gramo de catalizador el valor de E_a estimado fue 48 kJ/mol, mientras que cuando se expresó por gramo de Cu o de Cu expuesto los valores fueron apenas algo mayores (51-52 kJ/mol). Además, los estimadores

de E_a obtenidos para Cu40-Mg-Al fueron similares a los obtenidos con Cu30-Mg-Al. Al igual que lo observado para las otras muestras, los valores del factor de frecuencia presentaron el patrón: $A_s > A_M > A_G$. Es esperable que A_s permita obtener un valor más representativo de lo que ocurre en la superficie, mientras que cuando se expresa A por gramo de Cu o por gramo de catalizador es posible que se esté subevaluando el estimador del factor de frecuencia. Por lo tanto, A_s sería un estimador más confiable de la probabilidad de interacción de los reactivos con la superficie que A_M o A_G .

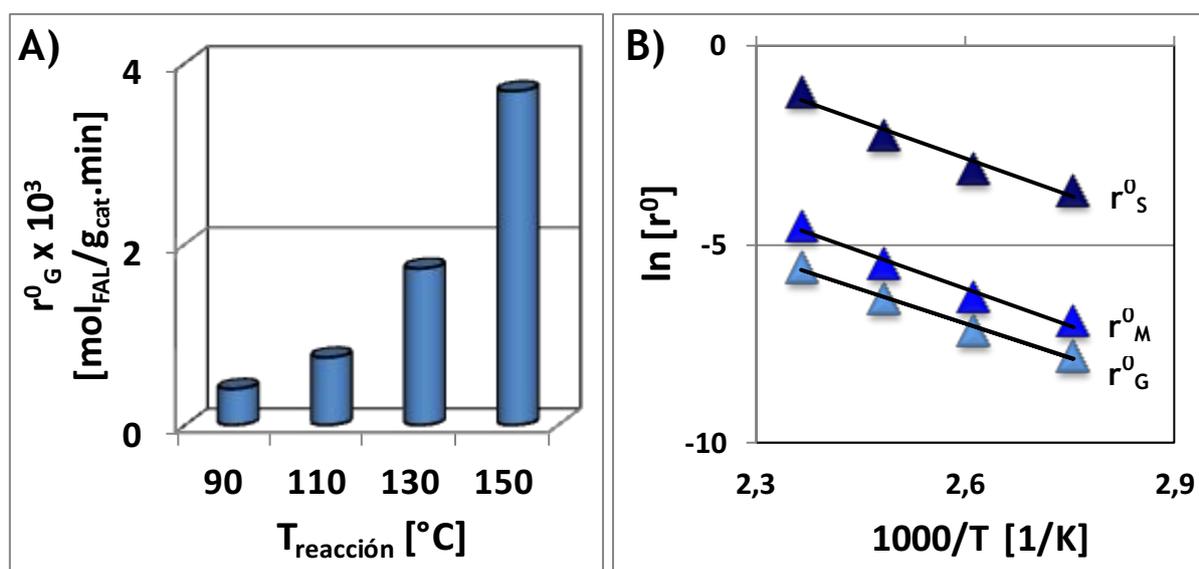


Figura V-9. Efecto de la temperatura de reacción con Cu40-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$], r_M^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{min}$] y r_S^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu-exp}}\cdot\text{min}$].
 $[T=90\text{-}150^{\circ}\text{C}, P_{\text{H}_2}=10 \text{ bar}, V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}}=5 \text{ ml/g}, V_{\text{IPA}}=60 \text{ ml}]$

V.2.2.4. Análisis de los parámetros cinéticos obtenidos

En general, los valores de E_a estimados estuvieron comprendidos entre 48 y 56 kJ/mol. Existen pocos datos publicados sobre la energía de activación para la hidrogenación de FAL en fase líquida empleando catálisis heterogénea. Vaida y Mahajani [13] reportaron una E_a de 28 kJ/mol para esta reacción usando un catalizador de Pt/C y 2-propanol como solvente. Este valor es sorprendentemente bajo considerando que los autores afirman haber verificado la ausencia de limitaciones difusionales. Rojas *et al.* [2] obtuvieron un valor de E_a de 38 kJ/mol para la hidrogenación de FAL sobre Ir/Nb₂O₅. Este



valor es más cercano a los 40 kJ/mol, que corresponde a los valores típicos de energía de activación para reacciones de hidrogenación por catálisis heterogénea cuando se trabaja bajo control químico. Por otra parte, Sharma *et al.* [1] estimaron una E_a de 102 kJ/mol sobre un catalizador basado en Cu (Cu:Zn:Cr:Zr), que es el doble de los valores obtenidos en esta tesis.

Se puede ver en general que los valores de E_a obtenidos con catalizadores basados en metales nobles son mucho menores que los estimados con catalizadores basados en Cu. Es decir, estos valores están en buen acuerdo con el hecho de que los metales nobles son más activos que los no nobles en la hidrogenación de compuestos carbonílicos. Es probable que la relativamente alta E_a sobre catalizadores de Cu se deba a la fuerte adsorción de FAL sobre la superficie de cobre metálico, lo cual confirmaría lo que se discutió en las secciones anteriores. Por otra parte, si se compara el valor de E_a reportado en bibliografía con los obtenidos en esta tesis, la energía de activación estimada sobre Cu:Zn:Cr:Zn [1] es el doble que sobre los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al. Por lo tanto, si se tiene en cuenta lo que se presentó más arriba, la quimisorción de FAL sobre la superficie de los catalizadores basados en Cu del tipo Cu-Mg-Al de esta tesis sería más efectiva que sobre Cu:Zn:Cr:Zn. Esta reducción en la E_a está indicando que los catalizadores Cu-Mg-Al (libres de Cr) preparados en esta tesis, son más activos que otros catalizadores conteniendo Cr en su formulación. Esto es muy importante ya que uno de los objetivos de esta tesis es el reemplazo de catalizadores basados en Cu conteniendo Cr por nuevos catalizadores libres de Cr que presenten una actividad y selectividad a FOL comparable.

Se puede ver que la energía de activación aparente y también los valores del factor de frecuencia fueron algo superiores en el caso de Cu₂₀-Mg-Al que para los demás catalizadores. Teniendo en cuenta que A está relacionado con la probabilidad de ocurrencia de los choques entre las moléculas y los sitios activos, este factor indicaría una mayor probabilidad de interacción de las moléculas de FAL con la superficie activa de Cu₂₀-Mg-Al respecto de los otros catalizadores. En función a lo expresado anteriormente,

Tabla V-6. Energía de activación y factores de frecuencia obtenidos a partir de las regresiones lineales de la expresión de Arrhenius. [T= 90-150° C, p_{H2}= 10 bar, V_{FAL}/W_{cat}=5 ml/g, V_{solv}= 60 ml]

Característica	Catalizador		
	Cu20-Mg-Al	Cu30-Mg-Al	Cu40-Mg-Al
Ea _G ^(a) [kJ/mol]	56	50	48
ln (A _G ^(a))	10,5	8,4	7,9
R ² (a)	0,96	0,99	0,99
Ea _M ^(b) [kJ/mol]	54	51	51
ln (A _M ^(b))	11,4	9,8	9,8
R ² (b)	0,94	0,99	0,98
Ea _S ^(c) [kJ/mol]	54	51	52
ln (A _S ^(c))	13,8	12,9	13,4
R ² (c)	0,92	0,99	0,96

Estimadores obtenidos aplicando la Ecuación V-4 con:

- (a) r_G⁰: velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador;
- (b) r_M⁰: velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de Cu;
- (c) r_S⁰: velocidad de hidrogenación de FAL por gramo de Cu expuesto.

teniendo en cuenta que esta muestra presenta una mayor dispersión, es probable que para Cu20-Mg-Al exista una mayor probabilidad de interacción entre los sitios activos superficiales y las moléculas de H₂ y FAL. Sobre Cu20-Mg-Al se favorecería también la activación de FAL sobre sitios ácidos tipo Lewis en íntima interacción con estos sitios metálicos, tal como fue planteado en el Capítulo IV. Los resultados de caracterización de las propiedades ácidas de las muestras del tipo Cu-Mg-Al presentados en el Capítulo III (Sección III.1.6) mostraron que efectivamente existe una mayor cantidad de sitios ácidos de Lewis sobre Cu20-Mg-Al que sobre las muestras con mayor contenido de Cu. En síntesis, ambos factores, mayor dispersión metálica y mayor concentración superficial de sitios ácidos de Lewis, aumentarían la probabilidad de interacción entre sitios activos y moléculas de reactivos. En cambio, la mayor relación de n_a/D_{Cu} (Cap. III, Sección III.1.6) se



Capítulo V: *Hidrogenación de FAL con catalizadores de Cu-Mg-Al*

obtuvo para Cu40-Mg-Al: es probable que la menor energía de activación aparente observada para muestras con carga de Cu > 30% esté relacionada con este parámetro. Es decir, una mayor concentración de sitios ácidos superficiales respecto de la cantidad de fase metálica expuesta permitiría obtener una superficie activa en la que las especies adsorbidas se encuentren algo más activadas que cuando n_a/D_{Cu} es menor.



V.3. Resumen de la Hidrogenación de FAL sobre Cu-Mg-Al

En este capítulo se analizó la influencia de la concentración de reactivo, la naturaleza del solvente y la temperatura sobre el comportamiento catalítico de la muestra Cu₂₀-Mg-Al. Se observó que el furfural interacciona fuertemente con la superficie de este catalizador y se determinó que, por lo tanto, sería favorable trabajar a temperaturas superiores a 100°C para poder alcanzar elevadas conversiones de FAL y reducir la desactivación debida a la fuerte adsorción del reactivo. Además, se analizó la influencia del solvente sobre la hidrogenación de FAL con Cu₂₀-Mg-Al empleando alcoholes primarios (nPA y ETA) y un alcohol secundario (IPA). Se observó que cuando se usó IPA como solvente la velocidad de hidrogenación de FAL fue mayor que con los alcoholes primarios, probablemente debido a un triple efecto: solvatación de la molécula de reactivo, polarización del enlace C=O de FAL y transferencia de hidrógeno desde IPA hacia FAL. Esta última posibilidad será analizada en mayor detalle en el Capítulo VI.

Se estudió además la influencia de la carga de Cu (20-40%) y de la temperatura (90-150°C) sobre el comportamiento catalítico de muestras del tipo Cu-Mg-Al. Se observó que es posible obtener mayores conversiones de FAL para un mismo tiempo de reacción si se trabaja con catalizadores con cargas metálicas cercanas a la del catalizador comercial y temperaturas elevadas. Se pudo ver que en general los tiempos necesarios para alcanzar conversión total de FAL fueron menores cuando la carga de cobre fue del 30 y el 40%. La conversión de FAL y las velocidades iniciales por gramo de catalizador y por gramo de Cu expuesto aumentaron con la temperatura de reacción, siguiendo el patrón: Cu₄₀-Mg-Al > Cu₃₀-Mg-Al > Cu₂₀-Mg-Al. Es decir que la actividad intrínseca de la fase activa fue superior en las muestras con mayor contenido de Cu. Por otra parte, por encima de los 110°C, los catalizadores Cu-Mg-Al no fueron totalmente selectivos a FOL por formación del alcohol saturado, THFOL. Se observó sin embargo que la velocidad de formación de THFOL es mucho menor que la de formación de FOL, por lo que las selectividades a FOL fueron siempre superiores al 99,6%, incluso a las temperaturas más altas que se emplearon en



este trabajo de tesis. Por lo tanto, el aumento de la temperatura de reacción no modificó de manera significativa la selectividad al producto de interés, FOL.

Se estimaron por otra parte las energías de activación aparentes de los catalizadores Cu-Mg-Al de diferente contenido de Cu, que siguieron el orden: Cu₂₀-Mg-Al > Cu₃₀-Mg-Al ≈ Cu₄₀-Mg-Al. Es decir, la E_a fue algo mayor para la muestra con menor contenido metálico, que fue la que presentó el mayor valor de factor de frecuencia (A). Se determinó que sobre la superficie de Cu₂₀-Mg-Al existiría una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción de los reactivos, H₂ y FAL. Además, se relacionó la menor E_a obtenida con Cu₃₀-Mg-Al y Cu₄₀-Mg-Al con los valores de la relación n_a/D_{Cu} . Se propuso que para estas muestras una mayor concentración de sitios ácidos superficiales respecto de la cantidad de fase metálica expuesta permitiría obtener una superficie activa en la que las especies adsorbidas se encuentren algo más activadas.

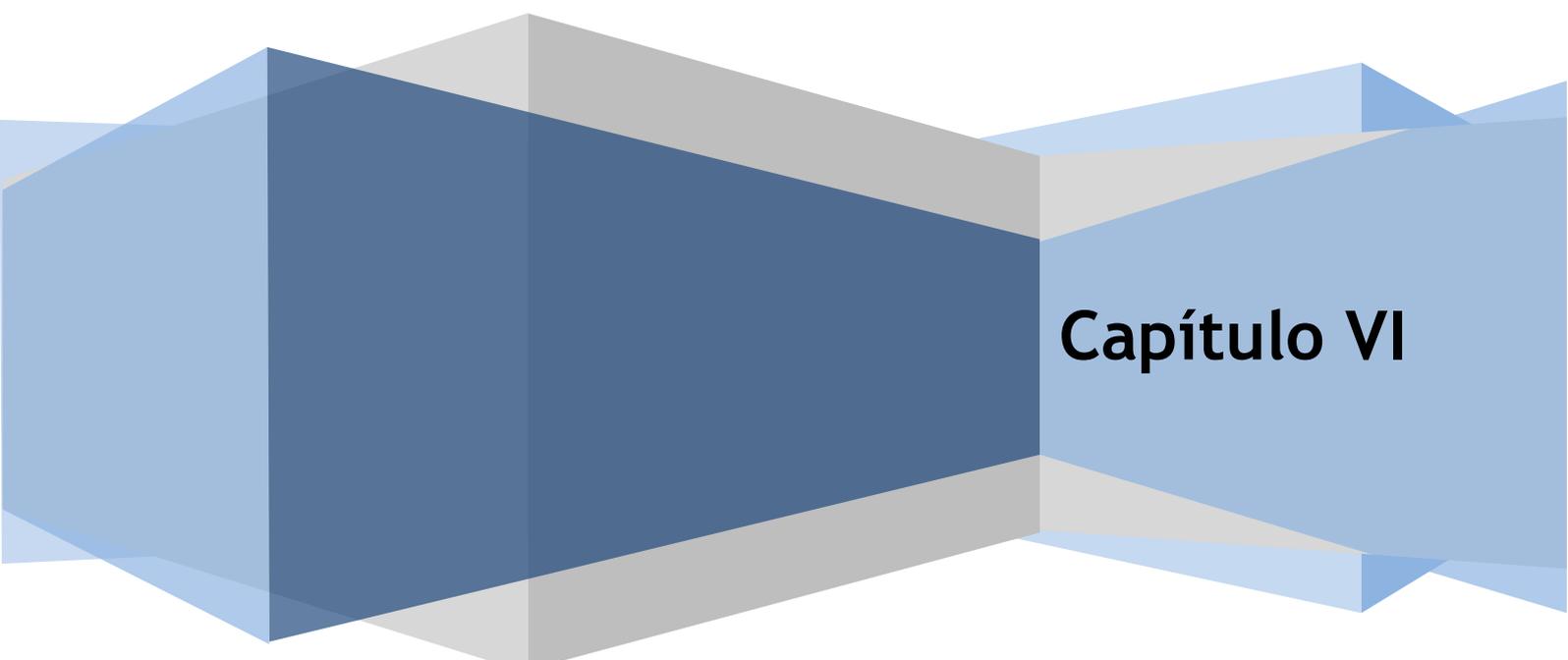


Bibliografía

- [1] R. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken and A. Dalai, *Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol*, Appl. Catal. A-Gen. 454 (2013) 127-136.
- [2] H. Rojas, G. Borda, D. Rosas, J. Martínez and P. Reyes, *Hydrogenation of Furfural on Ir/Nb₂O₅ Catalyst. Kinetic Study*, Dyna 155 (2008) 115-122.
- [3] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apesteguía and A. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A: Gen. 394 (2011) 228-238.
- [4] D. Scholz, C. Aellig and I. Hermans, *Catalytic transfer hydrogenation/ hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural*, ChemSusChem 7 (2014) 268-275.
- [5] U. Singh and M. Vannice, *Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts—a review*, Appl. Catal. A-Gen. 213 (2001) 1-24.
- [6] P. Gallezot and D. Richard, *Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes*, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81-126.
- [7] A. Trasarti, N. Bertero, C. Apesteguía and A. Marchi, *Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent*, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 282-291.
- [8] A. Merlo, V. Vetere, J. Ruggera and M. Casella, *Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase*, Catal. Commun. 10 (2009) 1665-1669.
- [9] M. Abraham and P. Grellier, *Solvent effects in organic chemistry - recent developments*, Can. J. Chem. 66 (1988) 2673-2686.
- [10] Y. Marcus, *The Properties of Organic Liquids that are Relevant to their Use as Solvating Solvents*, Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 409-416.
- [11] E. Brunner, *Solubility of Hydrogen in Alcohols*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83 (1979) 715-721.
- [12] P. Frolich, E. Tauch, J. Hogan, and A. Peer, *Solubilities of Gases in Liquids at High Pressure*, Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 548-550.
- [13] P. Vaidya and V. Mahajani, *Kinetics of Liquid-Phase Hydrogenation of Furfuraldehyde to Furfuryl Alcohol over a Pt/C Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3881-3885.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Hidrogenación de Furfural por Transferencia de Hidrógeno sobre Catalizadores de Cu



Capítulo VI

ÍNDICE - CAPÍTULO VI

VI. Introducción	VI-1
VI.1. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno	VI-2
VI.1.1. Efecto de la interacción metal-soporte	VI-2
VI.1.2. Efecto de la fase activa	VI-6
VI.1.3. Efecto del dador de hidrógeno	VI-8
VI.1.4. Efecto de la carga de Cu	VI-9
VI.1.4.1. Pruebas de actividad catalítica a 110 °C	VI-9
VI.1.4.2. Pruebas de actividad catalítica a 130 °C	VI-12
VI.1.4.3. Pruebas de actividad catalítica a 150 °C	VI-14
VI.1.4.4. Correlación de las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica	16
VI.1.5. Efecto de la temperatura	VI-18
VI.1.6. Efecto de la concentración inicial de furfural	VI-23
VI.2. Estudio de Adsorción de isopropanol sobre Cu ₄₀ -Mg-Al	VI-25
VI.2.1. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu ₄₀ -Mg-Al	VI-25
VI.2.2. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu ₄₀ MgAlO _x	VI-28
VI.3. Posible camino de reacción para la Transferencia de Hidrógeno	VI-31
VI.4. Estudio de estabilidad	VI-35
VI.5. Otros dadores de hidrógeno	VI-38
VI.6. Resumen y Conclusiones	VI-42
Bibliografía	VI-45

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - CAPÍTULO VI

Figuras

- Figura VI-1.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol sobre catalizadores de Cu----- **VI-2**
- Figura VI-2.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol con catalizadores de Cu----- **VI-4**
- Figura VI-3.** Efecto de la fase metálica sobre la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con Cu₃₀-Mg-Al----- **VI-7**
- Figura VI-4.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con isopropanol, n-propanol y etanol sobre Cu₃₀-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo. B) Velocidades iniciales de reacción----- **VI-8**
- Figura VI-5.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 110 °C con catalizadores Cu-Mg-Al----- **VI-10**
- Figura VI-6.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 130 °C con catalizadores Cu-Mg-Al----- **VI-12**
- Figura VI-7.** Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 150 °C con catalizadores Cu-Mg-Al----- **VI-15**
- Figura VI-8.** Actividad catalítica en función de la relación de sitios ácidos a sitios metálicos para catalizadores Cu-Mg-Al, r_G^0 vs n_a/D_{Cu} ----- **VI-17**
- Figura VI-9.** Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu₂₀-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]--- **VI-18**
- Figura VI-10.** Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu₃₀-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]--- **VI-19**
- Figura VI-11.** Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu₄₀-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]--- **VI-20**
- Figura VI-12.** Efecto de compensación en la serie de catalizadores Cu-Mg-Al. A) Para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}.min]; B) Para r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}.min]; C) Para r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}.min]----- **VI-22**
- Figura VI-13.** Influencia de la concentración inicial de furfural sobre la actividad catalítica de Cu₄₀-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo. B) Velocidades iniciales de reacción para cada concentración inicial de FAL. C) $\ln r_G^0$ vs. $\ln C_{FAL}^0$ ----- **VI-24**
- Figura VI-14.** Perfiles de desorción de IPA a temperatura programada con Cu₄₀-Mg-Al----- **VI-26**

Figura VI-15. Esquema de los mecanismos propuestos para la interacción de IPA con la superficie activa de Cu40-Mg-Al-----	VI-27
Figura VI-16. Perfiles de desorción de IPA a temperatura programada con Cu40-Mg-Al-Ox-----	VI-29
Figura VI-17. Mecanismos propuestos para la hidrogenación de acetofenona por transferencia de H desde isopropanol [21]. A) Mecanismo del monohidruro; B) Mecanismo del dihidruro-----	VI-31
Figura VI-18. Mecanismo MPV propuesto para la transferencia de H con catalizadores Mg-Al---	VI-34
Figura VI-20. Prueba de estabilidad en la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con Cu40-Mg-Al-----	VI-36
Figura VI-21. Esquema de la desactivación de la superficie de Cu40-Mg-Al por quimisorción fuerte de acetona en la hidrogenación de furfural-----	VI-38
Figura VI-22. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno sobre Cu40-Mg-Al. A) Ciclohexanol como dador de hidrógeno; B) 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno-----	VI-40
Figura VI-23. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde 1,4-butanodiol sobre Cu40-Mg-Al. A) $V_{FAL} = 1$ ml, $W_{cat} = 0,2$ g; B) $V_{FAL} = 0,5$ ml, $W_{cat} = 0,1$ g-----	VI-41

Tablas

Tabla VI-1. Actividad de los catalizadores basados en Cu en la transferencia de hidrógeno desde isopropanol-----	VI-3
Tabla VI-2. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 110°C--	VI-11
Tabla VI-3. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 130°C--	VI-13
Tabla VI-4. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 150°C--	VI-14
Tabla VI-5. Efecto de la temperatura de reacción sobre la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol-----	VI-21
Tabla VI-6. Ciclos de actividad catalítica en la TH desde IPA hacia FAL con Cu40-Mg-Al -----	VI-37



VI. Introducción

En el Capítulo V se sugirió que una de las causas de la mayor actividad catalítica obtenida con la muestra Cu₂₀-Mg-Al cuando se emplearon solventes alcohólicos de diferente naturaleza podía deberse a la transferencia de hidrógeno desde el alcohol al FAL. Además, en los Capítulos IV y V se mostró que los catalizadores basados en Cu, y en especial los del tipo Cu-Mg-Al, fueron los más activos, selectivos y estables para la hidrogenación de FAL trabajando a 10 bar de H₂ en un determinado rango de temperatura y concentraciones iniciales de dicho reactivo. Por tales motivos, se seleccionaron los mismos para estudiar la factibilidad de hidrogenar FAL por transferencia de hidrógeno (TH) desde alcoholes que actúan como dadores o fuentes de hidrógeno.

Como se presentó en el Capítulo I, existen trabajos publicados sobre la hidrogenación por catálisis heterogénea de un cierto número de compuestos carbonílicos por TH tanto en fase gas como en fase líquida [1-25]. En particular, se han reportado resultados sobre la hidrogenación de FAL por TH desde alcoholes. La mayoría de los mismos fueron ensayados en fase gas [1-5]. Esta reacción también fue estudiada en fase líquida por otros autores [6-9] pero con distintos objetivos. En algunos casos, el propósito fue obtener selectivamente 2-metilfurano. En otros casos, se utilizó HCOOK en solución acuosa en presencia de un catalizador Au/CeO₂ para llevar a cabo la transferencia de hidrógeno a la molécula de aldehído. El mecanismo propuesto implica que el HCOOK reaccione con el agua para dar HCO₃⁻ y H, el cual se quimisorbe sobre la CeO₂ y migra por *spill-over* hacia el Au⁰ para hidrogenar el FAL a FOL.

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la hidrogenación de FAL a FOL en fase líquida por TH desde IPA con diferentes catalizadores basados en Cu, haciendo hincapié en los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al. Se emplearon también etanol, n-propanol, ciclohexanol y 1,4-butanodiol como posibles dadores de hidrógeno. Por otra parte, se investigó la influencia del contenido de Cu de los catalizadores, la temperatura de reacción y la concentración inicial de FAL sobre la velocidad de TH.

VI.1. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno

La hidrogenación de FAL por TH desde un alcohol se ensayó sobre catalizadores basados en Cu con diferente interacción metal-soporte. Se analizó además el efecto de la naturaleza del alcohol usado como dador de hidrógeno, la fase activa, la carga de Cu, la temperatura de reacción y la concentración inicial de FAL sobre el desempeño del catalizador en la TH. A continuación se presentan los resultados correspondientes.

VI.1.1. Efecto de la interacción metal-soporte

Se utilizó en primer lugar la serie de catalizadores de Cu que se presentó en el Capítulo IV (Sección IV.2). Es decir: 1) catalizadores soportados sobre sílice, preparados por impregnación a humedad incipiente (Cu/SiO₂-I) y por precipitación-deposición (Cu/SiO₂-PD); 2) catalizadores con estructura tipo espinela (Cu-Zn-Al y Cu₂₀-Mg-Al), preparados por coprecipitación a pH constante. Con los mismos se estudió la hidrogenación

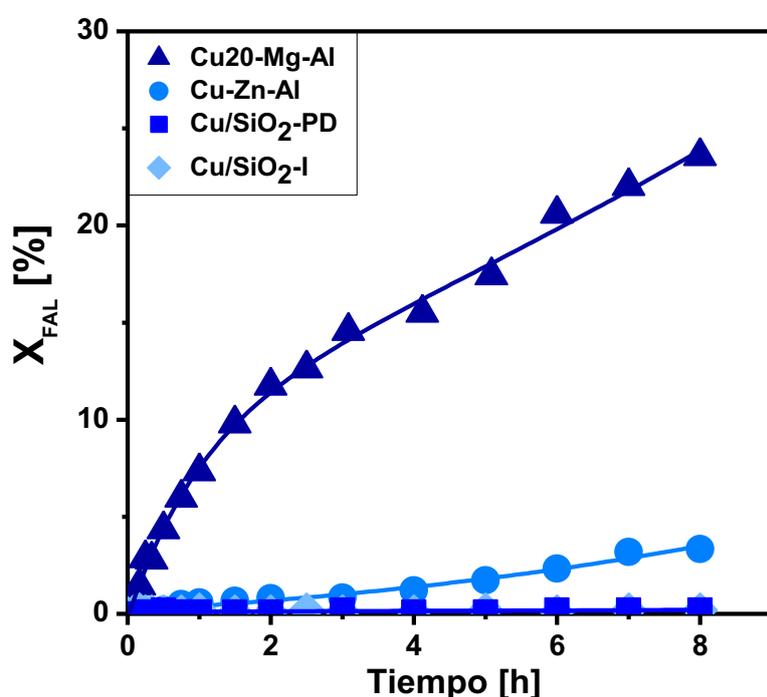


Figura VI-1. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol sobre catalizadores de Cu.
 [T = 110°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

de FAL por TH desde IPA a 110°C y presión igual a 3 bar de N₂, manteniendo las demás condiciones de trabajo que se utilizaron en los experimentos de hidrogenación en presencia de H₂(g) presentados en los Capítulos IV y V.

La Figura VI-1 y la Tabla VI-1 muestran que en los experimentos



llevados a cabo en esta primera parte, no se observó conversión de FAL cuando se emplearon los catalizadores Cu/SiO₂, preparados tanto por impregnación a humedad incipiente como por precipitación-deposición. Los valores correspondientes a la muestra Cu/SiO₂-I coinciden con los de Cu/SiO₂-PD y por lo tanto no se distinguen en la Figura VI-1. En cambio, Cu-Zn-Al resultó activo en la reducción del enlace C=O de FAL, pero la conversión del reactivo fue menor al 3,5% aún después de 8 horas de reacción. La hidrogenación de FAL por TH fue significativamente mayor cuando se usó Cu₂₀-Mg-Al que cuando se emplearon los demás catalizadores, alcanzándose una conversión de 24% luego de 8 horas. Asimismo, la velocidad inicial de hidrogenación con Cu₂₀-Mg-Al fue dos órdenes de magnitud superior que con Cu-Zn-Al tanto considerando moles de FAL convertidos por gramo de Cu como por gramo de Cu expuesto (Tabla VI-1). Con ambos catalizadores, el único producto detectado fue FOL. En resumen, la tendencia en la velocidad de hidrogenación de FAL por TH para la serie de catalizadores basados en Cu fue: Cu₂₀-Mg-Al >> Cu-Zn-Al >> Cu/SiO₂-PD, Cu/SiO₂-I.

Tabla VI-1. Actividad de los catalizadores basados en Cu en la transferencia de hidrógeno desde isopropanol. [T = 110 °C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

Catalizador	r ⁰ _G × 10 ⁵ (a) [mol _{FAL} /g _{cat} .min]	r ⁰ _M × 10 ⁵ (b) [mol _{FAL} /g _{Cu} .min]	r ⁰ _S × 10 ⁴ (c) [mol _{FAL} /g _{Cuexp} .min]	S _{FOL} (d) [%]
Cu-Zn-Al	0,05	0,42	0,18	100
Cu ₂₀ -Mg-Al	10,2	57,0	51,8	100
Cu-Cr	0,03	0,07	0,25	100
Cu ₃₀ -Mg-Al	11,1	48,8	75,5	100

- (a) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador total;
- (b) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu metálico;
- (c) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu expuesto superficialmente;
- (d) Selectividad a FOL a las 8 horas de reacción.

Estos resultados muestran que una fase formada por partículas metálicas de Cu interaccionando con una matriz tipo espinela de Mg-Al o Zn-Al, es activa en la TH desde

IPA. Lo anterior podría estar relacionado con la presencia adicional de sitios ácidos tipo Lewis (Zn^{2+} , Mg^{2+} y/o Al^{3+}) vecinos a los sitios metálicos Cu^0 en la superficie expuesta de estos catalizadores, que favorecerían la adsorción de FAL a través del enlace $C=O$ y/o de IPA a través del enlace $O-H$. Además, la velocidad de reacción sería marcadamente superior cuando los cationes expuestos en la superficie son Mg^{2+} y Al^{3+} que cuando se tiene Zn^{2+} . Por otra parte, los resultados informados en el Capítulo IV mostraron que la presencia de sitios Cu^0 en íntimo contacto con sitios ácidos de Lewis (Al^{3+} y Mg^{2+}) parecen ser determinantes para activar la molécula de FAL y facilitar su hidrogenación en presencia de $H_2(g)$. Por lo tanto, se puede inferir que una fase activa formada por pequeñas partículas de cobre metálico altamente dispersa en una matriz tipo espinela de Mg-Al puede favorecer la hidrogenación de FAL por TH desde IPA en fase líquida.

Teniendo en cuenta lo presentado anteriormente, se propuso evaluar también catalizadores de diferente interacción Cu^0 -soporte pero con un contenido de Cu superior. Se utilizaron los catalizadores Cu_{30}/SiO_2-I , $Cu_{30}-Mg-Al$ y el catalizador comercial de Cu-Cr bajo las mismas condiciones de trabajo.

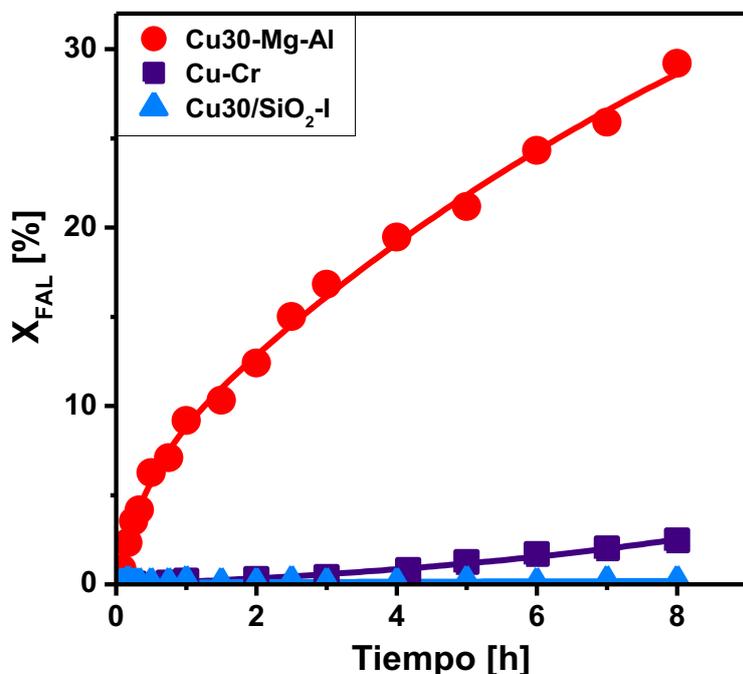


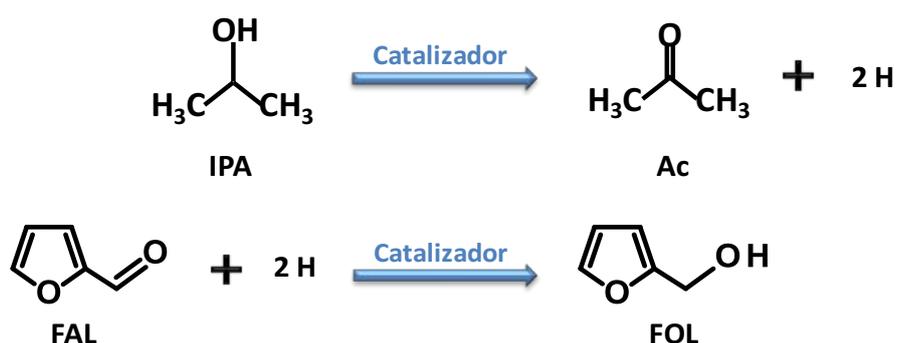
Figura VI-2. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol con catalizadores de Cu. [T = 110 °C, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

En la Figura VI-2 se puede ver que Cu_{30}/SiO_2-I , igual que Cu/SiO_2-I , tampoco presentó actividad en la hidrogenación de FAL por TH desde IPA. Además, el catalizador comercial Cu-Cr fue poco activo, con una conversión menor al 2,5% a las 8 horas. Por el contrario, se obtuvo alrededor de un 30% de

conversión de FAL luego de 8 horas de reacción con Cu₃₀-Mg-Al. En todos los casos, la selectividad a FOL fue de 100% (Tabla VI-1). Este comportamiento concuerda con la tendencia observada para la serie de catalizadores de Cu de menor contenido metálico.

En trabajos previos se propuso que el IPA se adsorbe disociativamente sobre las partículas de Ni metálico haciendo posible la hidrogenación por TH a compuestos carbonílicos [10,11]. Es probable que los pequeños *clusters* de Cu, que interaccionan fuertemente con la matriz tipo espinela de Mg-Al, puedan activar las moléculas de IPA de un modo similar a lo propuesto para el caso de las partículas de Ni metálico y por lo tanto favorecer la TH al grupo carbonilo de FAL, que se activaría sobre sitios Mg²⁺ y/o Al³⁺ vecinos. Por el contrario, las partículas grandes de Cu⁰ que interaccionan débilmente con el soporte, no tienen la capacidad de activar a la molécula de IPA y por lo tanto la transferencia de hidrógeno no es posible [11].

En los casos en los que existió actividad para la hidrogenación de FAL desde IPA, se tomaron muestras a tiempos finales de reacción en las que se analizó la concentración de acetona. Se verificó que la hidrogenación de FAL fue por transferencia de hidrógeno ya que la cantidad de moles de FOL formados estuvo en buen acuerdo con la cantidad de moles de acetona (Ac) provenientes de la deshidrogenación de IPA, según las siguientes reacciones:



Además de lo anterior, se verificó la ausencia de H₂ en la fase gas del sistema de reacción. Para ello, se extrajeron muestras gaseosas a la salida del reactor y las mismas se inyectaron en un cromatógrafo de gases equipado con un detector TCD. Esto permitió inferir que la hidrogenación de FAL sería únicamente a través del H proveniente de IPA por



transferencia. Los productos de esta reacción son por lo tanto FOL, que se forma por hidrogenación de FAL, y Ac, como producto de la deshidrogenación de IPA sobre la superficie del catalizador.

VI.1.2. Efecto de la fase activa

Como se vio más arriba, para que se produzca la hidrogenación por TH desde IPA a FAL sobre los catalizadores Cu-Mg-Al serían necesarios tantos los sitios metálicos Cu^0 como los sitios ácidos tipo Lewis Mg^{2+} y/o Al^{3+} . Sin embargo, algunos autores [12-15] plantean que la TH desde IPA podría producirse en presencia exclusivamente de los sitios ácidos y básicos sin aporte de sitios metálicos. Por ejemplo, Aramendía *et al.* [12] trabajaron con óxidos mixtos de Mg-Al en la TH en fase líquida desde IPA a ciclohexanona. Ellos explican que la reacción ocurre sobre pares de sitios ácido-base, en los que el IPA interaccionaría con los sitios básicos, mientras que la ciclohexanona lo haría con los sitios ácidos. Por otra parte, Szöllosi *et al.* [16,17] propusieron que sobre MgO los pares de sitios básicos (O^{2-}) y ácidos adyacentes (OH) juegan un rol decisivo en la hidrogenación por TH en fase gas. La reducción de algunos compuestos carbonílicos, como: aldehído cinámico, 4-terc-butilciclohexanona y citral, usando IPA como fuente de hidrógeno, fue reportada sobre óxidos mixtos Mg-Al [18-20]. Los autores plantearon un mecanismo del tipo MPV (Meerwein-Ponndorf-Verley), que ocurriría sobre los pares de sitios ácido-base de los mismos y que involucraría la formación de una especie superficial isopropóxido y de un átomo de H que atacaría al grupo carbonilo y daría lugar a la hidrogenación del mismo. Asimismo, Jiménez-Sanchidrián *et al.* [9] estudiaron el comportamiento de óxidos mixtos Mg-Al y Mg-Al-Zr en la hidrogenación por TH de varios aldehídos heterocíclicos entre los cuales el FAL estuvo incluido. Plantearon también un mecanismo del tipo MPV que ocurriría a través de un intermediario cíclico de seis miembros con el dador y el aceptor de hidrógeno adsorbidos superficialmente sobre pares de sitios ácido-base, como se muestra más adelante en la Figura VI-17 en la Sección VI.3. Los investigadores determinaron que el

paso limitante de la reacción sería la interacción del dador de hidrógeno con la superficie sobre un par de sitios ácido-base (Mg^+ y O^{2-}) que da lugar a la disociación del mismo al alcóxido correspondiente y a un átomo de H. El último atacaría al enlace $C=O$ adsorbido sobre un sitio ácido (Al^{3+}) vecino. Por otro lado, cuando trabajaron con FAL obtuvieron altas conversiones luego de 24 horas de reacción usando muy bajas relaciones reactivo a catalizador ($V_{FAL}/W_{cat}=0,25$ ml/g) en comparación con las empleadas en esta tesis ($V_{FAL}/W_{cat}=5$ ml/g). Considerando esto, se propuso estudiar la reacción de TH desde IPA a FAL con el fin de ver si bajo las condiciones empleadas en esta tesis existe actividad catalítica en ausencia de la fase metálica. Para ello, se utilizó el precursor óxido Cu30-Mg-Al-Ox, es decir, la muestra después de la descomposición térmica en N_2 sin tratamiento en H_2 , utilizando las mismas condiciones de reacción con las que se ensayaron los catalizadores metálicos basados en Cu.

En la Figura VI-3 se comparan los resultados de la reacción de hidrogenación de FAL por transferencia desde IPA a $110^\circ C$ sobre el catalizador Cu30-Mg-Al y su precursor óxido.

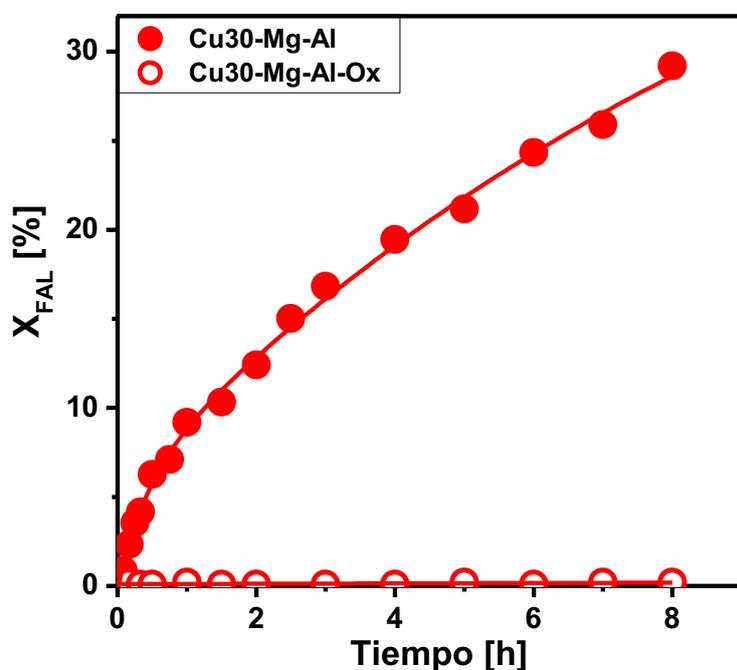


Figura VI-3. Efecto de la fase metálica sobre la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con Cu30-Mg-Al. [T = $110^\circ C$, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

Se puede ver claramente que sobre el precursor óxido Cu30-Mg-Al-Ox no existió conversión de FAL a lo largo del tiempo, mientras que la conversión alcanzada con el catalizador Cu30-Mg-Al fue cercana al 30% a las 8 horas. Por lo tanto, esto indicaría que los sitios ácido-base presentes en el óxido mixto no tendrían

capacidad por sí solos de activar las moléculas de IPA y/o FAL para que se produzca la TH bajo las condiciones de trabajo utilizadas en esta tesis. Se concluye entonces que en este caso la fase Cu^0 es necesaria para que se produzca dicha reacción.

VI.1.3. Efecto del dador de hidrógeno

En función a los resultados anteriores se decidió trabajar con $\text{Cu}_{30}\text{-Mg-Al}$, que fue más activo que $\text{Cu}_{20}\text{-MgAl}$ para la hidrogenación de FAL por TH (Tabla VI-1). Se estudió el comportamiento del mismo a 110°C usando diferentes dadores de hidrógeno, como etanol (ETA), n-propanol (nPA) e isopropanol (IPA).

Como se muestra en la Fig.VI-4.A, la conversión alcanzada a las 8 horas de reacción empleando los alcoholes primarios ETA y nPA como dadores de hidrógeno fue cercana al 5% y al 10% respectivamente, mientras que con el alcohol secundario (IPA) se obtuvieron conversiones de FAL de 3 a 6 veces mayores ($X_{\text{FAL}} \approx 30\%$). Por otra parte, la selectividad a FOL fue de 100% en todos los experimentos.

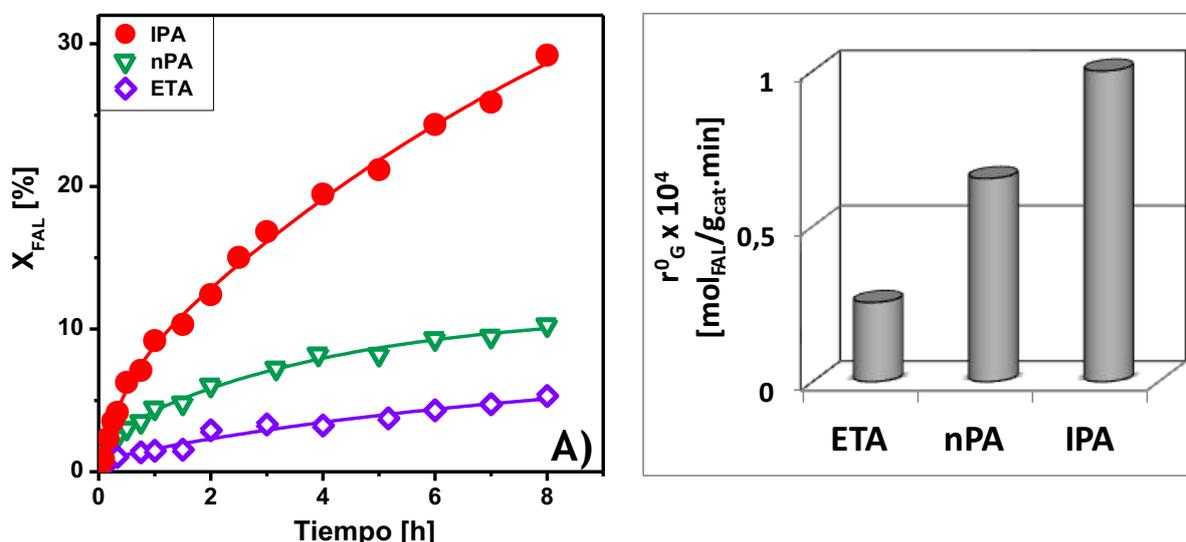


Figura VI-4. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con isopropanol, n-propanol y etanol sobre $\text{Cu}_{30}\text{-Mg-Al}$. A) Conversión vs. Tiempo. B) Velocidades iniciales de reacción. [T = 110°C , $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5 \text{ ml/g}$, $V_{\text{alcohol}} = 60 \text{ ml}$]

La velocidad inicial de reacción con los diferentes alcoholes se muestra en la Fig.VI-4.B. Se puede ver que la velocidad inicial de TH con el alcohol secundario (IPA) fue un



orden de magnitud superior que la obtenida cuando se usó ETA y casi el doble que con el alcohol primario nPA. Por lo tanto, el patrón para la velocidad de hidrogenación de FAL por TH con los alcoholes estudiados fue: IPA > nPA > ETA. Una tendencia similar fue reportada en trabajos previos para la hidrogenación de FAL a 2-MFAN por TH [6,7] y para la hidrogenación de acetofenona con catalizadores de Ni [11]. En todos los casos la actividad de hidrogenación por TH fue mayor cuando se emplearon alcoholes secundarios, como IPA. Por lo tanto, IPA fue elegido como dador de hidrógeno entre los alcoholes probados.

VI.1.4. Efecto de la carga de Cu

Como se discutió anteriormente en Sección VI.1.1, los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al fueron los más activos para la hidrogenación de FAL por TH, probablemente debido a un efecto sinérgico de los sitios metálicos de Cu⁰ y los sitios ácidos de Lewis (Mg²⁺, Al³⁺) en íntimo contacto. Por este motivo, se decidió estudiar el efecto de la carga de Cu a distintas temperaturas sobre el desempeño catalítico de los mismos. Se ensayó la misma serie de catalizadores Cu-Mg-Al presentada en el Capítulo V, es decir, muestras que contienen 20% (Cu20-Mg-Al), 30% (Cu30-Mg-Al) y 40% (Cu40-Mg-Al) en peso de Cu. Con ellos se llevaron a cabo experimentos a 110, 130 y 150 °C en la hidrogenación de FAL por TH empleando IPA como dador de hidrógeno.

VI.1.4.1. Pruebas de actividad catalítica a 110 °C

La Figura VI-5 y la Tabla VI-2 muestran los resultados de las experiencias de hidrogenación por TH a 110 °C con los catalizadores Cu-Mg-Al. Las evoluciones de la conversión de FAL se graficaron en función del tiempo y de los parámetros $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$ y $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. Como se puede ver en la Figura VI-5.A, en todos los casos se observó actividad catalítica en las condiciones de reacción utilizadas, siendo las conversiones alcanzadas con las tres muestras siempre inferiores al 30% luego de 8 horas. El patrón de conversión en función del tiempo para la serie de catalizadores fue: Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-

Al \cong Cu40-Mg-Al. Sin embargo, los valores de velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador (r_G^0) fueron similares en los tres casos (Tabla VI-2). Es probable que las diferencias observadas a altos tiempos se deban al diferente grado de desactivación de la superficie activa en cada caso.

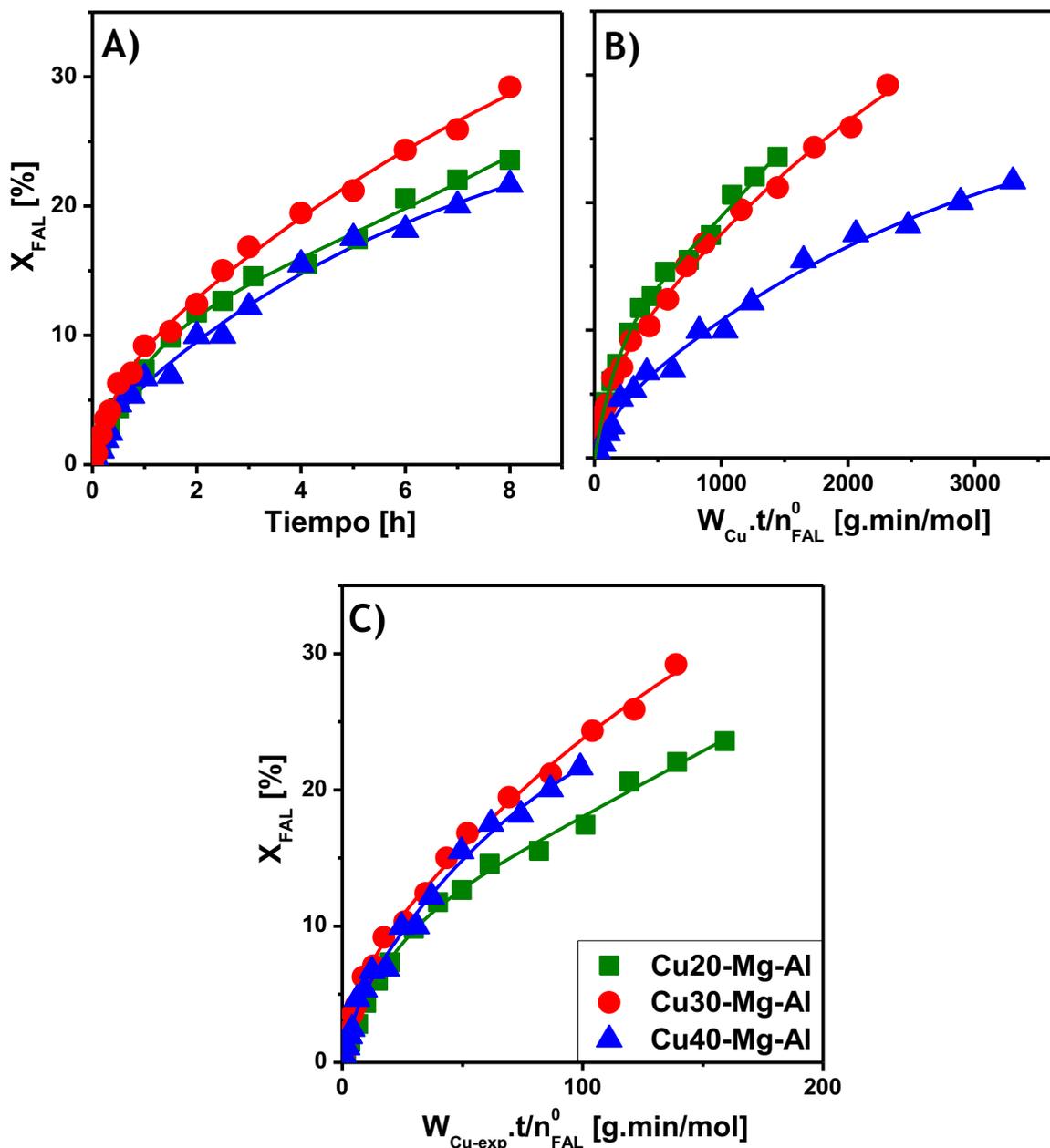


Figura VI-5. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 110°C con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. [T = 110°C, $V_{FAL} / W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

La representación de la conversión en función del parámetro $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$ muestra que en este caso la tendencia fue: Cu20-Mg-Al \cong Cu30-Mg-Al > Cu40-Mg-Al (Figura VI-5.B).

Además, la velocidad inicial de reacción por gramo de Cu (r_M^0) siguió el mismo orden, disminuyendo con el aumento de la carga metálica.

Por otra parte, las conversiones de FAL en función del parámetro $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ fueron similares para los tres catalizadores, siendo algo superior para Cu30-Mg-Al. Para calcular la velocidad inicial en función del número de sitios ácidos superficiales (r_A^0 , Tabla VI-2), se consideró que en los experimentos de DTP-NH₃ cada molécula de NH₃ interactúa con un sitio ácido superficial, es decir la estequiometría NH₃ quimisorbido a sitio ácido superficial es 1:1. Se determinó que los valores de r_A^0 siguieron el orden: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al.

Tabla VI-2. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 110 °C. [T = 110°C, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

Característica	Catalizador		
	Cu20-Mg-Al	Cu30-Mg-Al	Cu40-Mg-Al
X_{FAL} [%] ^(a)	23,7	29,1	21,7
$r_G^0 \times 10^4$ [mol _{FAL} /g _{cat} ·min] ^(b)	1,02	1,11	0,97
$r_M^0 \times 10^4$ [mol _{FAL} /g _{Cu} ·min] ^(c)	5,70	4,88	3,09
$r_S^0 \times 10^3$ [mol _{FAL} /g _{Cu-exp} ·min] ^(d)	5,18	7,55	6,73
$r_A^0 \times 10^3$ [mol _{FAL} /μmol _{NH3} ·min] ^(e)	5,31	6,31	8,15
S_{FOL} [%] ^(f)	100	100	100

(a) Conversión de FAL a las 8 horas de reacción;

(b) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador total;

(c) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu metálico;

(d) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu expuesto superficialmente;

(e) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por número de sitios ácidos superficiales;

(f) Selectividad a FOL a las 8 horas de reacción.

En los tres casos el único producto detectado fue FOL, por lo que los catalizadores Cu-Mg-Al resultaron altamente selectivos al producto deseado en la hidrogenación de FAL por TH desde IPA a una temperatura de reacción de 110 °C.

VI.1.4.2. Pruebas de actividad catalítica a 130 °C

Los resultados de actividad catalítica de la hidrogenación de FAL por TH con las muestras Cu-Mg-Al realizados a 130 °C se muestran en la Figura VI-6 y en la Tabla VI-3.

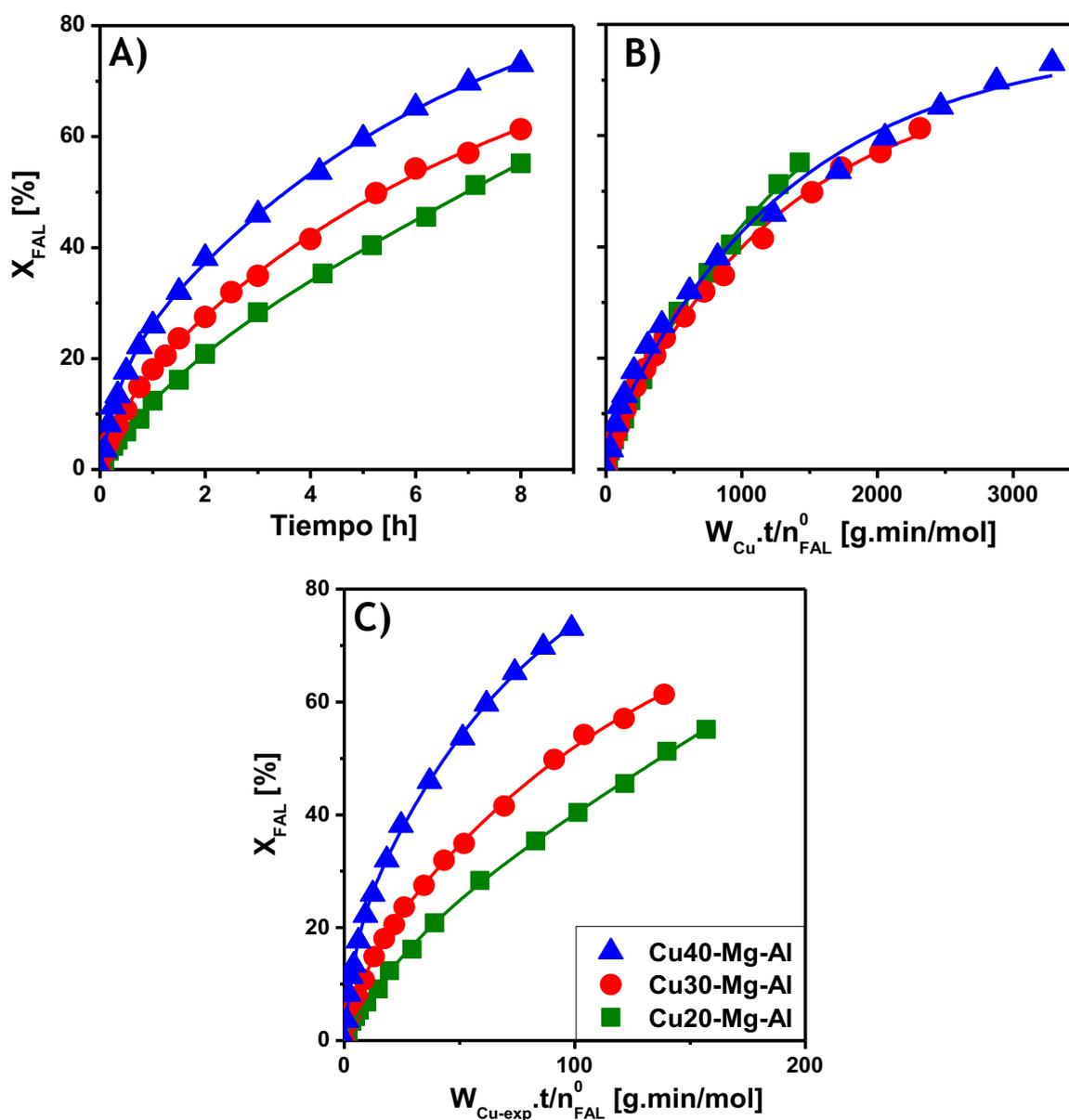


Figura VI-6. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 130 °C con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. [T = 130°C, $V_{FAL} / W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

En todos los casos, las conversiones de FAL luego de 8 horas de reacción fueron entre dos y tres veces mayores que las obtenidas a 110 °C: 73% para Cu40-Mg-Al, 61% para Cu30-Mg-Al y 55% para Cu20-Mg-Al (Fig.VI-6.A). Asimismo, cuando la carga de Cu aumentó de 20 a 40%, la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador aumentó casi

linealmente con el contenido de Cu (Tabla VI-3). Además, los tres catalizadores Cu-Mg-Al fueron totalmente selectivos a FOL a 130°C, a diferencia de lo observado en los experimentos llevados a cabo a la misma temperatura en presencia de H₂(g) (Capítulo V, Sección V.2.1.3).

Tabla VI-3. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 130°C. [T = 130°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

Característica	Catalizador		
	Cu20-Mg-Al	Cu30-Mg-Al	Cu40-Mg-Al
X _{FAL} [%] ^(a)	55,2	61,3	73,1
r ⁰ _G × 10 ⁴ [mol _{FAL} /g _{cat} .min] ^(b)	1,90	2,89	4,30
r ⁰ _M × 10 ⁴ [mol _{FAL} /g _{Cu} .min] ^(c)	0,95	0,96	1,10
r ⁰ _S × 10 ³ [mol _{FAL} /g _{Cu-exp} .min] ^(d)	0,96	2,08	3,52
r ⁰ _A × 10 ² [mol _{FAL} /μmol _{NH3} .min] ^(e)	0,99	1,64	3,16
S _{FOL} [%] ^(f)	100	100	100

(a) Conversión de FAL a las 8 horas de reacción;

(b) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador total;

(c) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu metálico;

(d) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu expuesto superficialmente;

(e) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por número de sitios ácidos superficiales;

(f) Selectividad a FOL a las 8 horas de reacción.

Se puede ver que la variación de la conversión de FAL con el parámetro W_{Cu}.t/n⁰_{FAL} y los valores de velocidad inicial por gramo de Cu fueron ahora similares para todos los catalizadores Cu-Mg-Al (Fig.VI-6.B y Tabla VI-3). Por otro lado, la tendencia considerando moles de FAL convertidos por gramo de Cu expuesto (Fig.VI-6.C y Tabla VI-3) fue la misma que la obtenida por gramo de catalizador, es decir que la actividad intrínseca de la fase metálica activa sería mayor para Cu40-Mg-Al que para los demás catalizadores Cu-Mg-Al cuando la reacción se lleva a cabo a 130°C. Además, se observó el mismo patrón en la velocidad inicial de hidrogenación por número de sitios ácidos (r⁰_A). Esto está en acuerdo

con que la presencia de sitios ácidos también sería determinante para la activación de los reactivos en la superficie catalítica. Al comparar estos resultados con los observados a 110°C, se puede ver además que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción fue mayor para el catalizador Cu40-Mg-Al que para las demás muestras. Es probable que esto se deba que se tiene una mayor energía de activación aparente para la hidrogenación de FAL por TH con Cu40-Mg-Al que con Cu30-Mg-Al y Cu20-Mg-Al.

VI.1.4.3. Pruebas de actividad catalítica a 150°C

En la Tabla VI-4 y en la Figura VI-7 se muestran los resultados de las experiencias realizadas a 150°C con los catalizadores Cu-Mg-Al.

Tabla VI-4. Hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 150°C. [T = 150°C, $V_{FAL}/W_{cat} = 5 \text{ ml/g}$, $V_{IPA} = 60 \text{ ml}$]

Característica	Catalizador		
	Cu20-Mg-Al	Cu30-Mg-Al	Cu40-Mg-Al
$X_{FAL} [\%]^{(a)}$	80,0	91,2	96,0
$r_G^0 \times 10^4 [\text{mol}_{FAL}/\text{g}_{cat} \cdot \text{min}]^{(b)}$	2,84	3,90	6,98
$r_M^0 \times 10^4 [\text{mol}_{FAL}/\text{g}_{Cu} \cdot \text{min}]^{(c)}$	1,59	1,36	1,70
$r_S^0 \times 10^3 [\text{mol}_{FAL}/\text{g}_{Cu\text{-exp}} \cdot \text{min}]^{(d)}$	1,37	3,02	4,87
$r_A^0 \times 10^2 [\text{mol}_{FAL}/\mu\text{mol}_{NH_3} \cdot \text{min}]^{(e)}$	1,48	2,22	5,87
$S_{FOL} [\%]^{(f)}$	100	100	100

(a) Conversión de FAL a las 5 horas de reacción;

(b) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de catalizador total;

(c) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu metálico;

(d) Velocidad inicial de hidrogenación de FAL por gramo de Cu expuesto superficialmente;

(e) Selectividad a FOL a las 8 horas de reacción.

La velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador y las conversiones de FAL en función del tiempo (Figura VI-7.A) aumentaron con el contenido de Cu siguiendo la misma tendencia que a 130°C, es decir: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al (Tabla VI-

4). Se puede ver además que se alcanzó conversión total de FAL con los tres catalizadores luego de 8 horas de reacción y que los mismos fueron totalmente selectivos a FOL. Lo anterior es de destacar por el hecho de que no fueron publicados en la literatura valores tan altos de conversión en las condiciones de trabajo utilizadas en esta tesis empleando catalizadores de Cu.

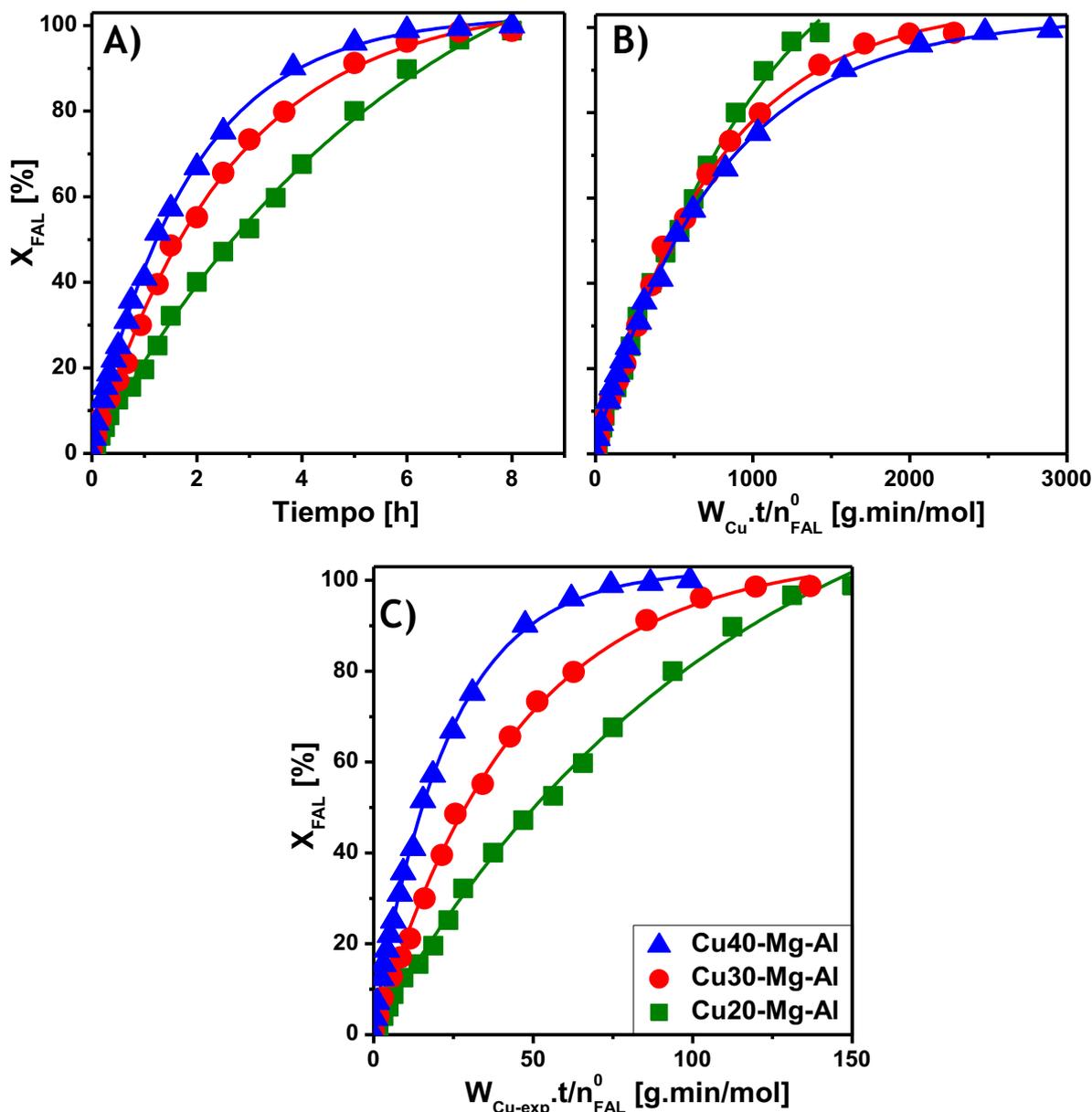


Figura VI-7. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol a 150°C con catalizadores Cu-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo; B) Conversión vs. $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$; C) Conversión vs. $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$. [T = 150°C , $V_{FAL} / W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]



Por otra parte, la selectividad a FOL fue del 100% con los tres catalizadores, a diferencia de lo ocurrido a 150°C durante la hidrogenación de FAL en presencia de H₂(g) (Capítulo V, Sección V.2.1.4). Cuando las experiencias se realizaron a 10 bar de H₂(g) y a 150°C, se favoreció la activación de FOL a través de los enlaces C=C dando lugar a la formación de THFOL. Esto no ocurrió en los casos en que se utilizó IPA como fuente de H.

Las velocidades iniciales por gramo de Cu y las conversiones de FAL a bajos tiempos de reacción en función del parámetro $W_{Cu} \cdot t / n_{FAL}^0$ fueron similares para los tres catalizadores pero para altos valores de dicho parámetro siguieron el patrón: Cu20-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu40-Mg-Al. Es decir, que la actividad catalítica por gramo de Cu a 150°C es inicialmente independiente de la carga de Cu, pero esta actividad catalítica disminuye más rápidamente en los catalizadores con mayor carga metálica.

Por otra parte, la conversión de FAL en función del parámetro $W_{Cu-exp} \cdot t / n_{FAL}^0$ siguió el mismo patrón que las evoluciones por gramo total de catalizador en función del tiempo. Asimismo, la tendencia en los valores de r_A^0 fue la misma que para r_G^0 y r_S^0 . Por consiguiente, con Cu40-Mg-Al se obtuvo la mayor velocidad inicial de hidrogenación por TH por gramo de catalizador, por gramo de Cu expuesto y por número de sitios ácidos superficiales (Tabla VI-4). Por lo tanto, el catalizador Cu40-Mg-Al fue el más activo de la serie y presentó mayor velocidad intrínseca de reacción cuando las experiencias fueron realizadas a 130 y a 150°C.

VI.1.4.4. Correlación de las propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica

Con el fin de poder explicar el comportamiento catalítico de la serie de muestras Cu-Mg-Al, se decidió comparar la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador con la relación entre el número de sitios ácidos (n_a [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{cat}}$]) y la dispersión metálica (D_{Cu} [%]). Para este análisis se utilizaron los valores de r_G^0 a la temperatura central del rango estudiado, es decir 130°C. La evolución observada se representa en Figura VI-8.

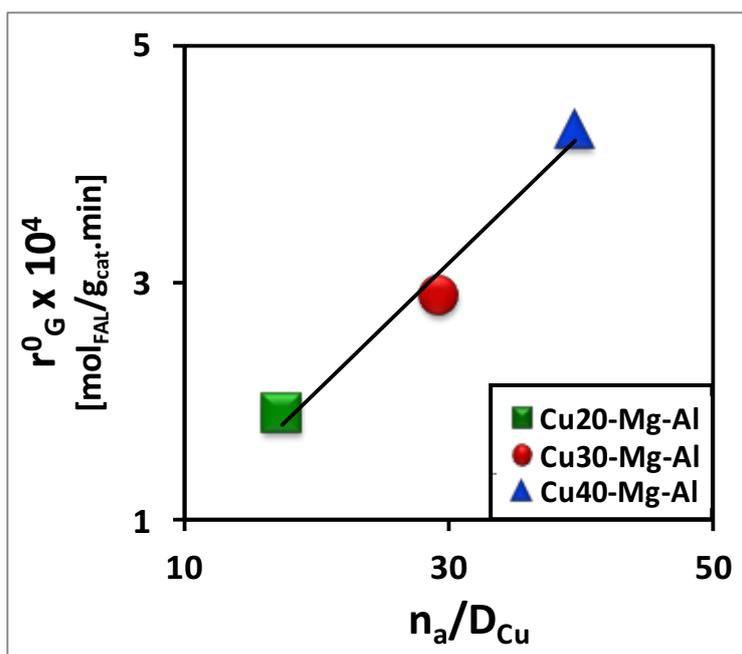


Figura VI-8. Actividad catalítica en función de la relación de sitios ácidos a sitios metálicos para catalizadores Cu-Mg-Al, r_G^0 vs n_a/D_{Cu} . [T = 130°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

Se puede ver que existe una relación lineal entre la velocidad de hidrogenación por TH y el cociente n_a/D_{Cu} : a medida que aumenta el cociente entre el número de sitios ácidos y metálicos superficiales, mayor es la actividad catalítica. Esto indicaría que r_G^0 depende de la relación entre ambos tipos de sitios y esta relación n_a/D_{Cu} varía según el patrón: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al. Esto está de acuerdo con lo propuesto en las secciones previas (Secciones VI.1.1 y VI.1.2) acerca de que la presencia de sitios ácidos de Lewis superficiales en íntima interacción con nanopartículas de Cu^0 sería determinante para la activación de IPA y FAL. Por lo tanto, se podría atribuir la mayor actividad de Cu40-Mg-Al a la presencia de un alto número de sitios ácidos respecto de los sitios metálicos en íntimo contacto con estos.

VI.1.5. Efecto de la temperatura

Con los datos de actividad catalítica a distintas temperaturas entre 110 y 150°C, se estimó la energía de activación aparente (E_a) para la hidrogenación de FAL por TH desde IPA con cada muestra Cu-Mg-Al. Se consideraron por separado las velocidades iniciales de reacción expresadas por gramo de catalizador, por gramo de Cu o por gramo de Cu expuesto. Los valores de E_a se estimaron por regresión lineal asumiendo una dependencia tipo Arrhenius de la velocidad inicial de reacción con la temperatura (Ec.V-4, Capítulo V).

En la Figura VI-9 y en la Tabla VI-5 se muestran los resultados obtenidos con Cu20-Mg-Al. Se puede ver que la velocidad inicial de hidrogenación por gramo de catalizador aumentó con el incremento de la temperatura de reacción entre 110 y 150°C (Fig.VI-9.A). Por otro lado, se presentan las gráficas de Arrhenius considerando las diferentes formas en las que se expresó la velocidad inicial de reacción (Fig. VI-9.B). En los tres casos se obtuvieron buenas correlaciones con un $R^2 = 0,98-0,99$. Se observa que las pendientes de las rectas fueron similares y por lo tanto los valores de E_a se encontraron en el mismo orden, entre 33 y 37 KJ/mol (Tabla VI-5).

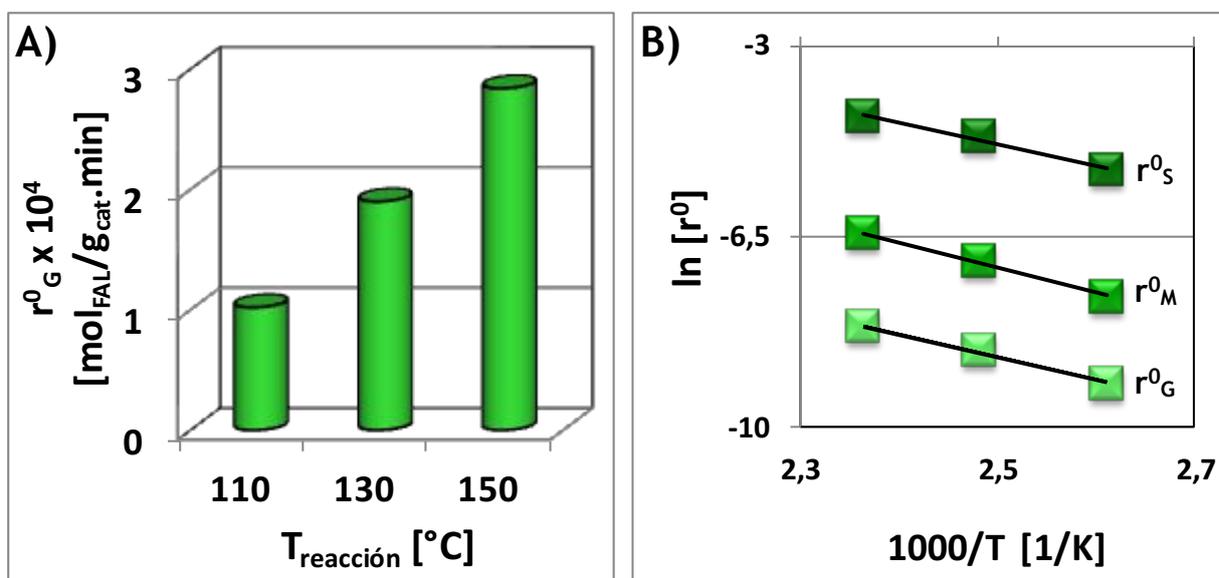


Figura VI-9. Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu20-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}·min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}·min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}·min]. [T = 100-150°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

Los resultados obtenidos con el catalizador Cu30-Mg-Al se presentan en la Figura VI-10 y en la Tabla VI-5. Cuando se analizó la variación de la velocidad inicial de reacción con la temperatura se pudo ver una mayor variación que lo que ocurrió con Cu20-Mg-Al (Fig.VI-10.A), lo que indicaría que la energía de activación con Cu30-Mg-Al sería mayor que con Cu20-Mg-Al. Los valores de R^2 determinados en la regresión lineal estuvieron ahora entre 0,93 y 0,98, es decir que fueron algo menores que para el caso de Cu20-Mg-Al. Se verificó además que los estimadores de E_a fueron realmente mayores a los obtenidos con Cu20-Mg-Al (Tabla VI-5 y Figura VI-10.B), ya que cuando r_{FAL}^0 se expresó por gramo de catalizador o por gramo de Cu expuesto dichos estimadores de E_a estuvieron entre 43 y 47 KJ/mol. Sin embargo, la E_a obtenida con la velocidad inicial de reacción por gramo de Cu resultó algo inferior (35 KJ/mol).

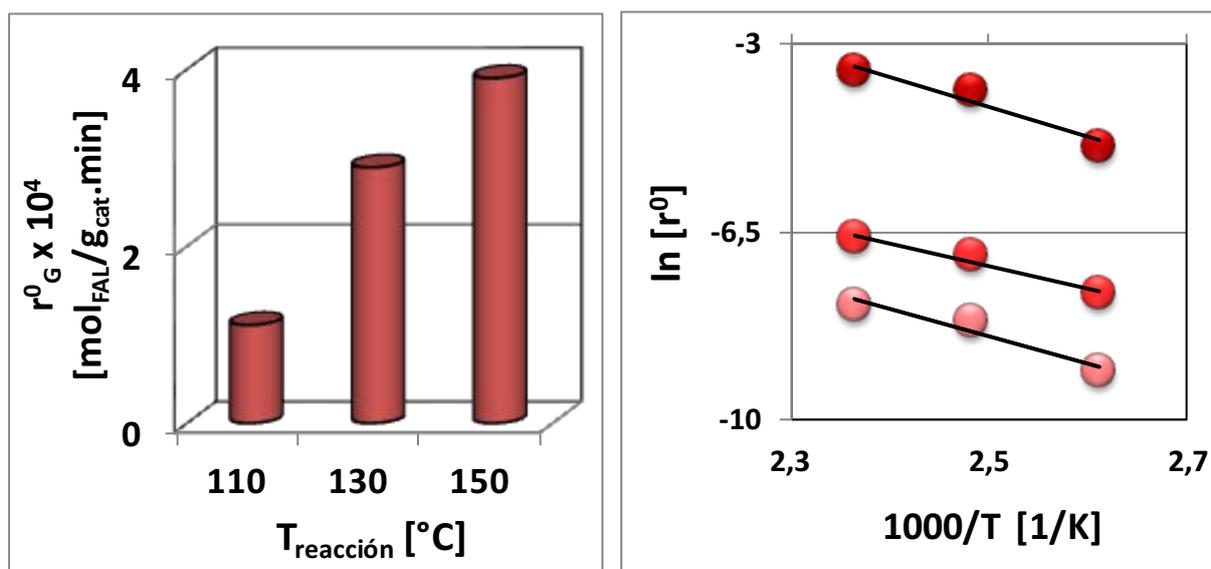


Figura VI-10. Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu30-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}·min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}·min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}·min]. [T = 100-150°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

En la Figura VI-11 se pueden ver las gráficas correspondientes a Cu40-Mg-Al. La variación de la velocidad inicial de reacción por gramo de catalizador fue aún mayor con Cu40-Mg-Al que con los otros dos catalizadores (Fig.VI-11.A). Por otra parte, los estadísticos R^2 obtenidos a partir de las regresiones lineales con la ecuación de Arrhenius

fueron algo menores que los casos anteriores y se encontraron entre 0,92 y 0,94. Las energías de activación aparentes con Cu40-Mg-Al estuvieron entre 60 y 67 KJ/mol, siendo superiores en todos los casos a las E_a obtenidas con las muestras con menor contenido de Cu (Tabla VI-5 y Figura VI-11.B). Tal como fue sugerido en secciones anteriores (Sección VI.1.4.2), el catalizador Cu40-Mg-Al presenta una mayor sensibilidad a la temperatura, lo que se vio reflejado en el mayor incremento de r^0 con el aumento de T. Por encima de los 110°C, la tendencia en los valores de r^0 se daría porque Cu40-Mg-Al tiene mayor E_a y por lo tanto el aumento de la temperatura tiene mayor efecto sobre la actividad catalítica de esta muestras que sobre la de los otros catalizadores.

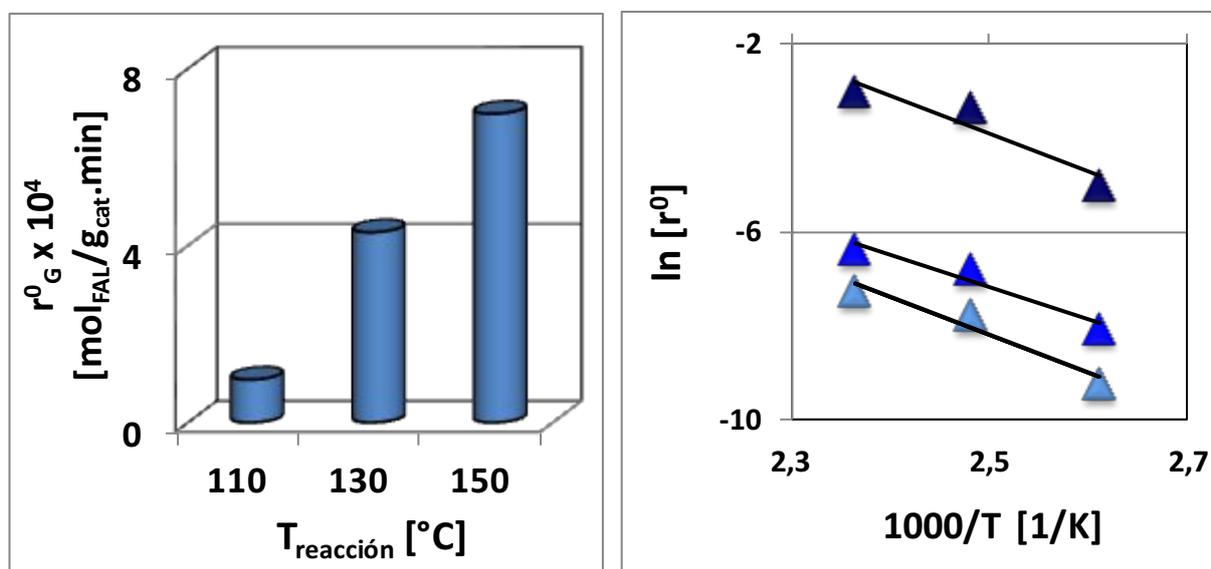


Figura VI-11. Efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de Cu30-Mg-Al. A) r_G^0 vs T; B) Gráfica de Arrhenius para r_G^0 [mol_{FAL}/g_{cat}·min], r_M^0 [mol_{FAL}/g_{Cu}·min] y r_S^0 [mol_{FAL}/g_{Cu-exp}·min].
[T = 100-150°C, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{IPA} = 60$ ml]

En general, los valores estimados con los catalizadores Cu-Mg-Al se encuentran en el rango de E_a reportados en trabajos previos en los que se utilizaron otros catalizadores. Por ejemplo, Scholz *et al.* [6] determinaron una $E_a = 47$ KJ/mol para la hidrogenación de FAL a FOL por TH con un catalizador Pd(2%)/Fe₂O₃.

Tabla VI-5. Efecto de la temperatura de reacción sobre la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde isopropanol. [T=100-150°C, $V_{FAL}/W_{cat}=5$ ml/g, $V_{IPA}=60$ ml]

Característica	Catalizador		
	Cu20-Mg-Al	Cu30-Mg-Al	Cu40-Mg-Al
$Ea_G^{(a)}$ [kJ/mol]	35	43	67
$\ln(A_G^{(a)})$	1,7	4,4	11,9
R^2 (a)	0,99	0,93	0,94
$Ea_M^{(b)}$ [kJ/mol]	37	35	60
$\ln(A_M^{(b)})$	4,5	3,4	10,2
R^2 (b)	0,99	0,98	0,94
$Ea_S^{(c)}$ [kJ/mol]	33	47	67
$\ln(A_S^{(c)})$	5,1	9,9	16,3
R^2 (c)	0,98	0,95	0,92

(a) Resultados de la regresión lineal con r_G^0 por gramo de catalizador;

(b) Resultados de la regresión lineal con para r_M^0 por gramo de Cu;

(c) Resultados de la regresión lineal con r_S^0 por gramo de Cu expuesto.

Resumen, el orden para los estimadores de las energías de activación aparentes fue: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al, que sorprendentemente coincide con el patrón de actividades presentado anteriormente en la Sección VI.1.4. El hecho de que el catalizador más activo (Cu40-Mg-Al) presente una mayor energía de activación que las otras muestras con menor contenido de Cu podría explicarse si se analizan en detalle los resultados obtenidos en las regresiones con la expresión linealizada de Arrhenius (Tabla VI-5). Luego de comparar los estimadores de los factores de frecuencia A, se puede concluir que los valores obtenidos para Cu40-Mg-Al son órdenes superiores a los de los demás catalizadores, independientemente de cómo se exprese la velocidad inicial de reacción (Tabla VI-5 y Figura VI-12). La mayor actividad catalítica obtenida con Cu40-Mg-Al a pesar de la alta Ea estimada podría explicarse entonces considerando una mayor probabilidad de interacción de las moléculas de IPA y de FAL con la superficie activa. Esta mayor

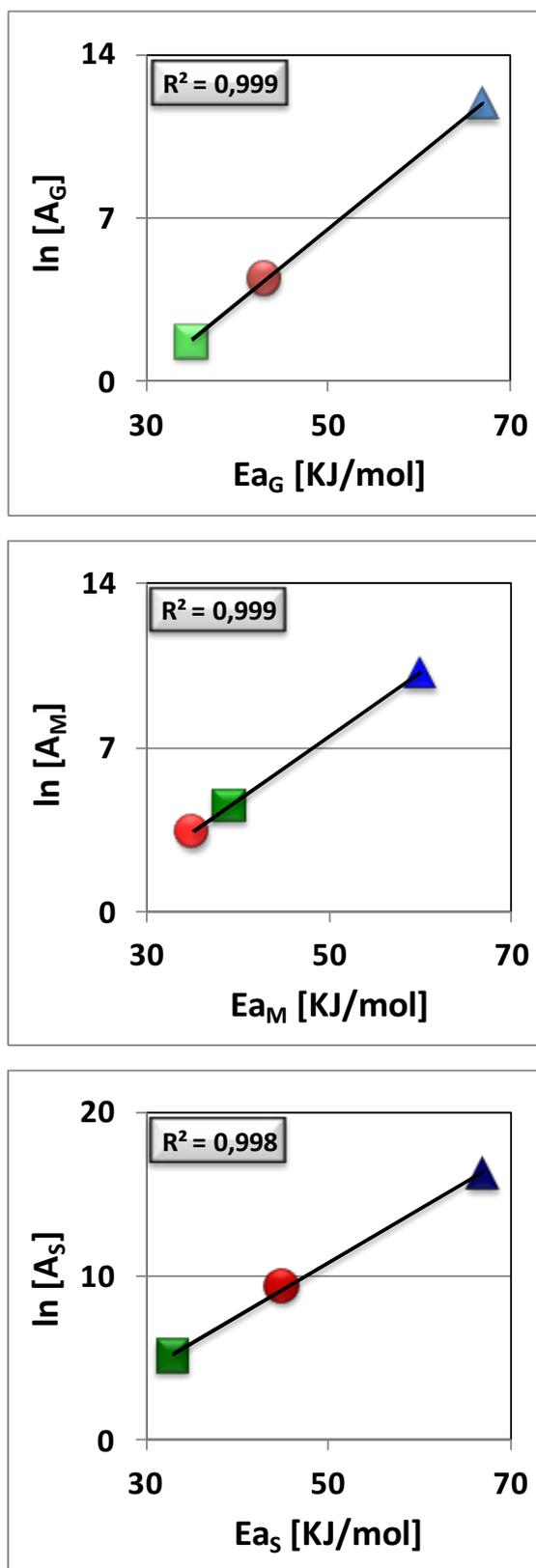


Figura VI-12. Efecto de compensación en la serie de catalizadores Cu-Mg-Al. A) Para r_G^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{min}$]; B) Para r_M^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu}}\cdot\text{min}$]; C) Para r_S^0 [$\text{mol}_{\text{FAL}}/\text{g}_{\text{Cu-exp}}\cdot\text{min}$]. [T = 100-150°C, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5$ ml/g, $V_{\text{IPA}} = 60$ ml]

probabilidad de interacción podría estar relacionada con el íntimo contacto en una relación óptima de sitios ácidos de Lewis superficiales (Mg^{2+} y/o Al^{3+}) con sitios de Cu^0 superficiales. Esta observación está de acuerdo con lo sugerido en la Sección VI.1.4.4, acerca de que la alta actividad observada con Cu40-Mg-Al se puede atribuir a una mayor relación de sitios superficiales n_a/D_{Cu} . En síntesis, estos resultados indican que existe por lo tanto un efecto de compensación, el cual también fue observado en otros sistemas catalíticos heterogéneos [10,26-28].

Los resultados presentados en el Capítulo V mostraron que la adsorción de FAL y de H_2 tendrían mayor probabilidad sobre la superficie de Cu20-Mg-Al que sobre los demás catalizadores Cu-Mg-Al. Por el contrario, la hidrogenación de FAL por TH desde IPA fue superior con la muestra Cu40-Mg-



Al. Por consiguiente, es probable que sobre la superficie de este catalizador se favorezca la adsorción de IPA para que pueda actuar como fuente de hidrógeno y facilitar la reducción del enlace C=O de FAL.

VI.1.6. Efecto de la concentración inicial de furfural

Se analizó también la influencia de la concentración inicial de FAL sobre el comportamiento del catalizador más activo de la serie (Cu40-Mg-Al) a una temperatura intermedia (130°C) y manteniendo la misma relación inicial reactivo/catalizador ($V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g). La concentración de FAL varió entre 0,1 y 0,4 M, mientras que la masa de catalizador varió entre 100 y 400 mg respectivamente.

Los resultados de la Figura VI-13 muestran que la actividad catalítica disminuye con el aumento de la concentración inicial de FAL. Lo anterior es coincidente con los resultados observados en las reacciones de hidrogenación en presencia de H₂(g) sobre catalizadores Cu-Mg-Al, presentados en los Capítulos IV y V. En las evoluciones de la Figura VI-13.A se puede ver que para una concentración inicial de FAL de 0,1 M se obtuvo conversión total del reactivo luego de 8 horas. Cuando C_{FAL}^0 fue el doble (0,2 M), la conversión alcanzada fue aproximadamente del 70%, mientras que cuando C_{FAL}^0 fue cuatro veces superior (0,4 M), la conversión no superó el 30% a las 8 horas de reacción. Además, la velocidad inicial de hidrogenación cuando la concentración de FAL fue 0,1 M fue casi el doble y casi cuatro veces superior que cuando C_{FAL}^0 fue 0,2 y 0,4 M respectivamente (Fig. VI-13.B). Estos resultados indican que el orden de reacción con respecto a FAL sería negativo.

Se estimó el orden de reacción en la hidrogenación de FAL por TH desde IPA con Cu40-Mg-Al a 130°C. Para ello, se propuso un modelo cinético pseudohomogéneo basado en una ecuación de velocidad tipo ley de potencia, en la que se consideró que IPA se encuentra en exceso debido a su alta concentración con respecto a FAL.

$$r_G^0 = k \cdot (C_{FAL}^0)^a \cdot (C_{IPA})^b = k' \cdot (C_{FAL}^0)^a \quad (\text{Ec. VI-1})$$

El orden de reacción con respecto a FAL (α) fue estimado por regresión lineal aplicando la forma linealizada de la Ecuación VI-1:

$$\ln(r_G^0) = \ln(k') + a \cdot \ln(C_{FAL}^0) \quad (\text{Ec. VI-2})$$

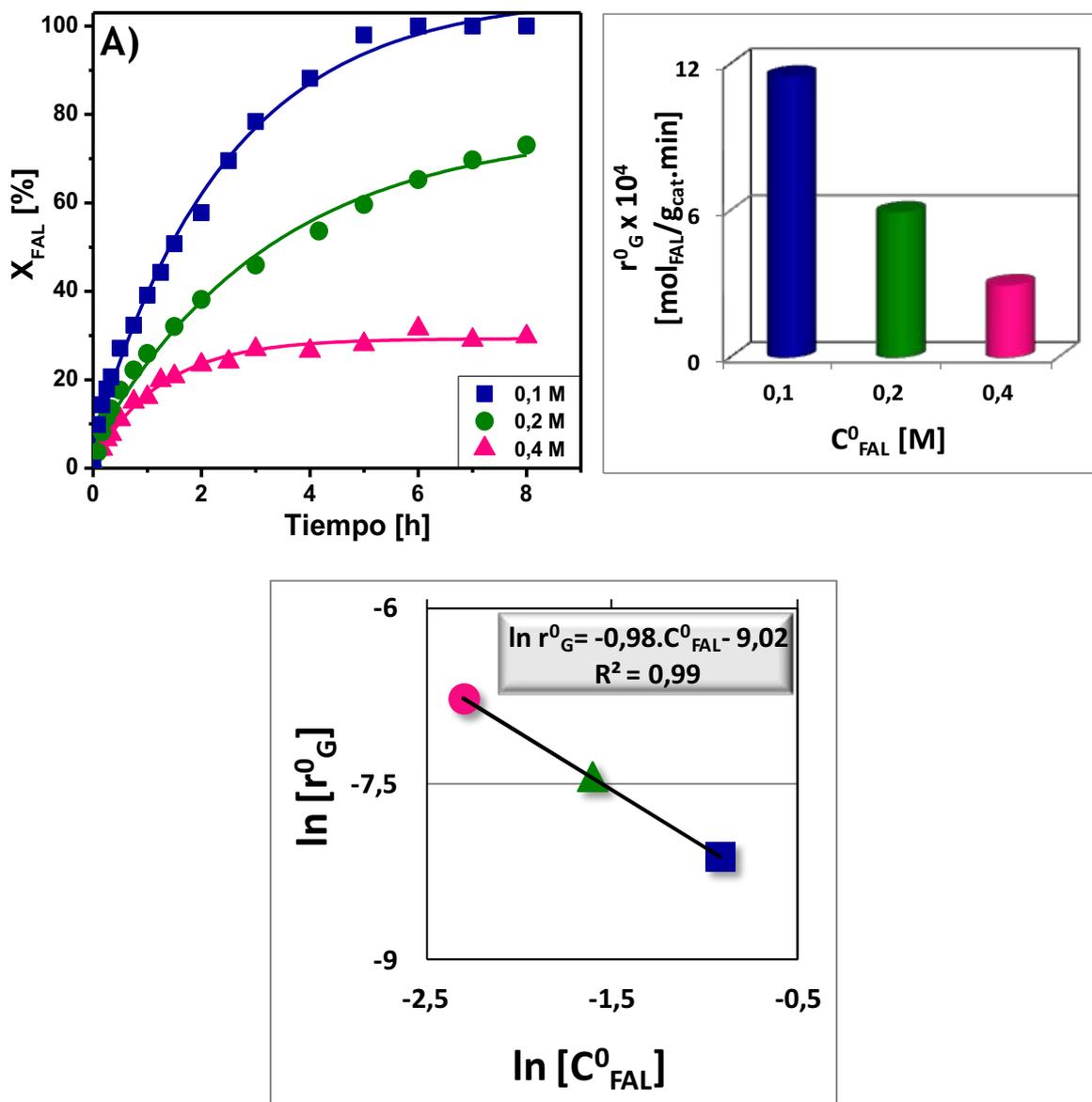


Figura VI-13. Influencia de la concentración inicial de furfural sobre la actividad catalítica de Cu40-Mg-Al. A) Conversión vs. Tiempo. B) Velocidades iniciales de reacción para cada concentración inicial de FAL. C) $\ln r_G^0$ vs. $\ln C_{FAL}^0$. [T = 130 °C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{IPA} = 60 ml]

El valor de a se calculó aplicando regresión lineal a la Ecuación VI-2 y se estimó un orden aproximadamente igual a -1 con un $R^2 = 0,99$ (Fig. VI-13.C). Estos resultados confirman que FAL interacciona fuertemente con los sitios ácidos y/o metálicos



superficiales y/o con la monocapa de IPA quimisorbido sobre la superficie del catalizador bajo las condiciones utilizadas, tal como se explicará más adelante (ver Sección VI.3).

VI.2. Estudio de Adsorción de isopropanol sobre Cu40-Mg-Al

Los resultados presentados en las secciones anteriores mostraron que el IPA actúa como fuente de H en la hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno en fase líquida. Teniendo en cuenta esto y en vías de dilucidar un posible mecanismo para esta reacción, se propuso estudiar la interacción del dador de H con la superficie catalítica. Para ello, se realizaron experiencias adicionales con el catalizador más activo de la serie (Cu40-Mg-Al) y con su precursor óxido (Cu40-Mg-Al-Ox). Las mismas consistieron en ensayos de desorción a temperatura programada (DTP) de IPA, luego de saturar la superficie con este alcohol a temperatura ambiente.

VI.2.1. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu40-Mg-Al

Se estudió en primer lugar la interacción de IPA sobre la muestra de Cu40-Mg-Al reducida *in-situ* en flujo de H₂ a 300°C durante 2 h. Se monitoreó, por espectrometría de masas, la evolución en función de la temperatura de los fragmentos siguientes:

- $m/z = 2$: corresponde al H₂;
- $m/z = 15, 39, 41, 42$ y 43 : pueden provenir de Ac o de IPA;
- $m/z = 58$: corresponde al ion molecular de Ac, C₃H₆O;
- $m/z = 45$: corresponde al fragmento principal de IPA, C₂H₅O⁺;
- $m/z = 44$: corresponde a fragmentos C₃;
- $m/z = 28$: corresponde a fragmentos C₂;
- $m/z = 16$: corresponde a fragmentos C₁.

La evolución de las señales correspondientes a los diferentes fragmentos en función de la temperatura se ilustra en la Figura VI-14. Se observó que a bajas temperaturas, alrededor de 110-130°C, se detectaron las señales $m/z = 43, 15, 39, 41, 42$ y 45 . Los primeros cinco fragmentos pueden provenir tanto de IPA como de Ac, pero el último de ellos ($m/z = 45$) es característico del IPA. Además, no se vio la evolución de la señal $m/z =$

2, correspondiente a H_2 , a $T < 130^\circ C$. Por lo tanto, los fragmentos detectados a bajas temperaturas corresponderían a la desorción de IPA, lo que indicaría la quimisorción reversible del mismo sobre la superficie del catalizador Cu40-Mg-Al.

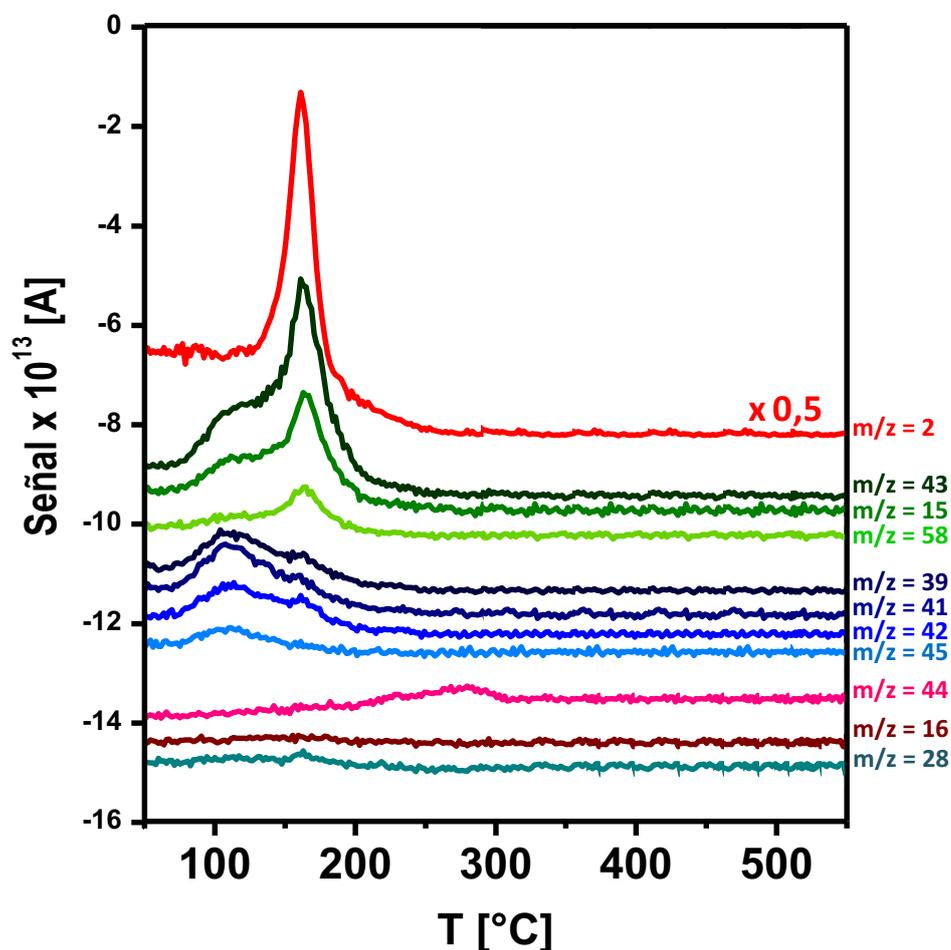


Figura VI-14. Perfiles de desorción de IPA a temperatura programada con Cu40-Mg-Al. [$W_{cat} = 150$ mg, Velocidad de calentamiento = $10^\circ C/min$]

A temperaturas cercanas a los $160^\circ C$ se detectaron las señales máximas de los fragmentos $m/z = 2, 43, 15, 58, 39, 41$ y 42 . El primero de ellos indica la formación de hidrógeno, probablemente por la deshidrogenación de IPA quimisorbido sobre la superficie del catalizador. El fragmento $m/z = 58$, junto con los fragmentos $43, 15, 39, 41$ y 42 indican la formación de Ac. Las evoluciones de las señales del H_2 y de Ac se producen conjuntamente, lo que está en acuerdo con la hipótesis anterior de la quimisorción o desorción disociativa de IPA. Es decir, que ambos son productos de la deshidrogenación de

IPA que se encontraría interaccionando fuertemente con la superficie catalítica a través del grupo -C-OH. Esta deshidrogenación ocurre según la reacción:



Se proponen dos mecanismos mediante los cuales se produciría la reacción anterior, los que se muestran esquemáticamente en la Figura VI-15. El primero de ellos (marcado con ① en la Figura VI-15) implicaría que IPA se quimisorbe no disociativamente sobre un par Cu^0 -ácido de Lewis, para desorberse posteriormente dando H_2 y Ac, en simultáneo. El otro mecanismo propuesto (marcado con ② en la Figura VI-15) comenzaría con la quimisorción disociativa de IPA sobre un par Cu^0 -ácido de Lewis, generando $\text{H}_{(\text{sup})}$ y un alcóxido superficial. Ambas especies interaccionarían luego para dar H_2 y Ac, los cuales se desorberían simultáneamente. Por lo tanto, los dos mecanismos explicarían la formación de H_2 y Ac al mismo tiempo.

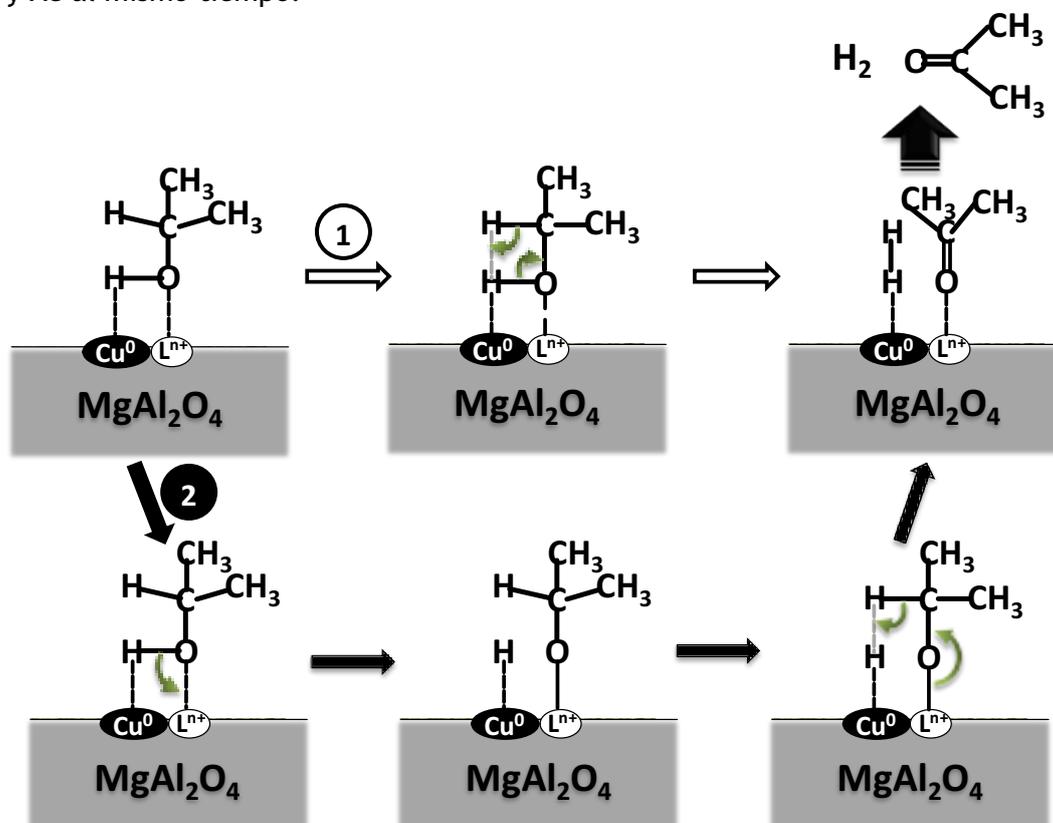


Figura VI-15. Esquema de los mecanismos propuestos para la interacción de IPA con la superficie activa de Cu-Mg-Al.



Existirían entonces, sobre la superficie de Cu40-Mg-Al una significativa cantidad de sitios Cu⁰-ácido de Lewis sobre los cuales se produciría la quimisorción reversible y la deshidrogenación del IPA, dando lugar a Ac y a hidrógeno. Estos sitios superficiales serían los más abundantes en esta muestra, si se compara su magnitud con la de las señales atribuidas a los otros tipos de desorción.

Se puede ver además la evolución de la señal $m/z = 44$ a mayores temperaturas ($\approx 275^\circ\text{C}$) atribuida a fragmentos de especies C₃. Esto estaría indicando la desorción disociativa de IPA fuertemente adsorbido, posiblemente sobre sitios ácidos de la matriz tipo espinela de Mg-Al. La magnitud de esta señal es sin embargo baja en comparación con la de los demás fragmentos. Por otra parte, no se observó evolución de las señales correspondientes a fragmentos C₁ o C₂.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica y en los experimentos de DTP de IPA, se sugiere que la principal interacción de IPA con la superficie de Cu40-Mg-Al sería sobre pares Cu⁰-ácido de Lewis en los cuales se produce su quimisorción y deshidrogenación para dar Ac y H₂. Estos resultados pueden considerarse una evidencia de que las moléculas de IPA serían la fuente de H para la hidrogenación de FAL sobre catalizadores Cu-Mg-Al.

VI.2.2. Desorción a Temperatura Programada de isopropanol sobre Cu40MgAlOx

Como se presentó en la Sección VI.1.2, los ensayos de actividad catalítica mostraron que no existió hidrogenación de FAL por TH sobre la superficie del precursor óxido de Cu-Mg-Al (muestra identificada con Cu40-Mg-Al-Ox). Se propuso por lo tanto estudiar la interacción del IPA con la superficie de Cu40-Mg-Al-Ox con el propósito de ver qué tipo de adsorción o interacción se produce en ausencia de la fase metálica Cu⁰. Durante esta experiencia se siguieron los mismos fragmentos que en el caso anterior, tal como se muestra en la Figura VI-16.

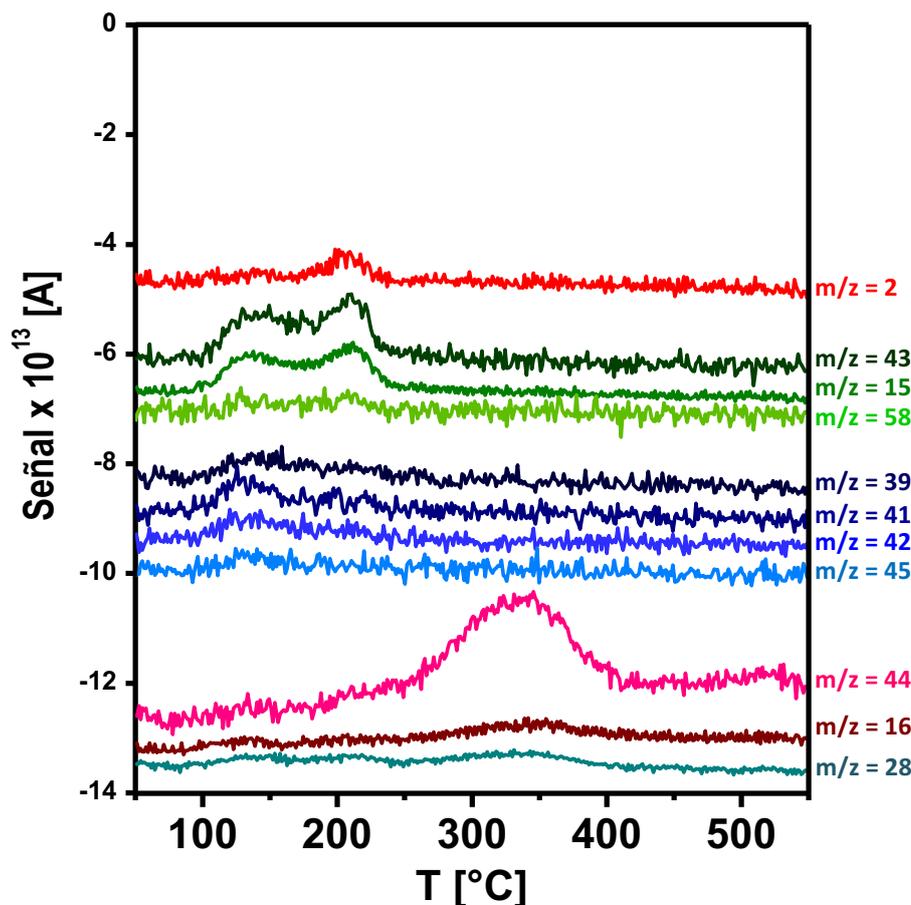


Figura VI-16. Perfiles de desorción de IPA a temperatura programada con Cu40-Mg-Al-Ox. [$W_{\text{cat}} = 150 \text{ mg}$, Velocidad de calentamiento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$]

Alrededor de 140°C se puede ver una evolución similar pero algo menos intensa de los fragmentos correspondientes a la desorción de IPA a bajas temperaturas ($m/z = 43, 15, 39, 41, 42$ y 45), lo que indicaría la presencia de sitios sobre los cuales IPA se adsorbería reversiblemente. También se detectaron a temperaturas cercanas a los 200°C los fragmentos que corresponderían a la desorción disociativa de Ac y de H_2 ($m/z = 2, 43, 15, 39, 41, 42$ y 45). Esto está mostrando que la deshidrogenación de IPA también es posible sobre el precursor óxido de Cu-Mg-Al. Sin embargo, se deben tener en cuenta dos factores importantes: 1) la temperatura a la que se observa el máximo de las señales correspondientes a H_2 y Ac es aproximadamente $40\text{-}50^\circ\text{C}$ mayor que en el caso de la muestra activada en flujo de H_2 a 300°C ; 2) la intensidad de estas señales es mucho menor que cuando está presente la fase metálica, especialmente la intensidad de la señal de H_2 . Estos resultados muestran que la actividad catalítica de los sitios ácidos para la



deshidrogenación de IPA es menor que la de los sitios metálicos o la dupla $\text{Cu}^0/\text{M}^{n+}$, donde M^{n+} : Mg^{2+} , Al^{3+} . En otras palabras, se infiere que para una transferencia óptima de H desde IPA hacia FAL es necesaria la presencia de una fase de Cu metálico altamente dispersa.

Se detectaron por otra parte señales correspondientes a especies C_1 ($m/z=16$), C_2 ($m/z=28$) y C_3 ($m/z=44$) a temperaturas mayores ($\approx 340^\circ\text{C}$) que las observadas con Cu40-Mg-Al (Fig. VI-15). Estas especies se deberían a la desorción disociativa de IPA fuertemente quimisorbido sobre sitios ácidos presentes en la superficie del precursor óxido Cu40-Mg-Al-Ox, en acuerdo a lo sugerido a partir del DTP de IPA con la muestra reducida en H_2 a 300°C (Fig. VI-14). La magnitud de las señales de los fragmentos C_1 y C_2 , así como las correspondientes a H_2 y Ac, es mucho menor que la intensidad de la señal de las especies C_3 . Por consiguiente, sobre la superficie del precursor óxido Cu40-Mg-Al-Ox existe una concentración importante de sitios sobre los cuales IPA se adsorbe fuertemente e irreversiblemente, por lo que su adsorción va acompañada del craqueo de las moléculas de alcohol. Este tipo de sitios serían los más abundantes sobre la superficie del precursor óxido Cu40-Mg-Al-Ox.

Si se comparan ambas experiencias se puede ver claramente que cuando está ausente la fase metálica, como es el caso de Cu40-Mg-Al-Ox, la reacción de deshidrogenación de IPA está menos favorecida que en el caso de Cu40-Mg-Al. En estas condiciones la molécula de IPA estaría menos activada sobre la superficie para actuar como fuente de hidrógeno. Lo anterior permitiría explicar los resultados de actividad catalítica en los que se empleó el precursor óxido y no se observó conversión de FAL por transferencia de hidrógeno desde IPA, en las condiciones experimentales empleadas en esta tesis. Esto confirmaría una vez más que es necesaria la fase metálica para que se produzca la reacción de hidrogenación de FAL por TH desde IPA.

Sin embargo, es importante notar que aún en ausencia de fase metálica, es posible abstraer H de la molécula de IPA, por lo que la posibilidad de la activación de esta molécula por interacción con sitios $\text{Cu}^0/\text{M}^{n+}$ en íntimo contacto también sería factible.

VI.3. Posible camino de reacción para la Transferencia de Hidrógeno

Como se discutió más arriba, se propone que la hidrogenación de FAL ocurre por TH desde el IPA, el que actuaría como única fuente de hidrógeno en ausencia de $H_2(g)$.

En los trabajos publicados se plantearon varios mecanismos para las reacciones de transferencia de hidrógeno tanto en fase líquida como en fase gas. En la Figura VI-17 se muestra un mecanismo que fue propuesto en la literatura, que involucra la formación de intermediarios del tipo hidruros metálicos y ocurriría sobre metales de transición [21,25]. Este tipo de mecanismo puede ser de monohidruro y de dihidruro. En el mecanismo monohidruro tanto el átomo de hidrógeno del enlace C-H como el del enlace O-H del dador conservan su identidad (Fig.VI-17.A), es decir, el átomo de hidrógeno de C-H es el que forma el hidruro del metal y el del OH interacciona con el enlace carbonílico del compuesto a hidrogenar. En el mecanismo del dihidruro, sin embargo, los dos átomos de hidrógeno transferidos a la molécula que se hidrogena pierden su identidad (Fig.VI-17.B). Alonso *et al.* [21,22] demostraron que sobre nanopartículas de Ni la hidrogenación de acetofenona por TH desde IPA en fase líquida ocurriría mediante un mecanismo dihidruro.

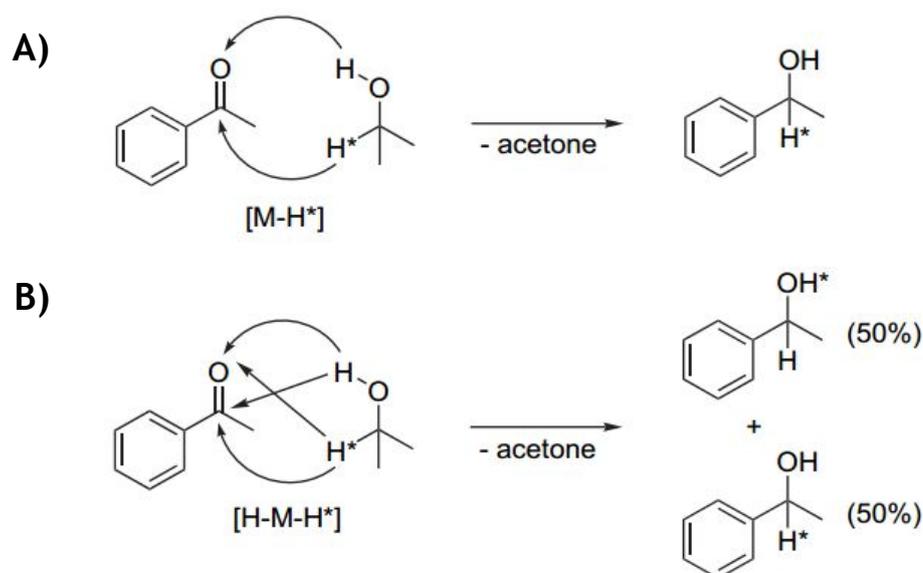


Figura VI-17. Mecanismos propuestos para la hidrogenación de acetofenona por transferencia de H desde isopropanol [21].

A) Mecanismo del monohidruro; B) Mecanismo del dihidruro.

Otro tipo de mecanismo planteado en la bibliografía se presentó anteriormente en la Sección VI.1.2, el cual se produciría sobre catalizadores basados en óxidos mixtos y sería del tipo MPV (Fig.VI-18). El mismo ocurriría a través de un intermediario cíclico de seis miembros con el dador y el aceptor de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie, que está remarcado en la figura. Este intermediario se formaría sobre pares de sitios ácido-base exclusivamente, sin el aporte de sitios metálicos. Según los resultados obtenidos en esta tesis, los sitios ácidos serían importantes en la quimisorción de FAL e IPA, y en su potencial aplicación pero los sitios metálicos son indispensables para alcanzar un alta actividad catalítica en la hidrogenación de FAL por TH desde IPA.

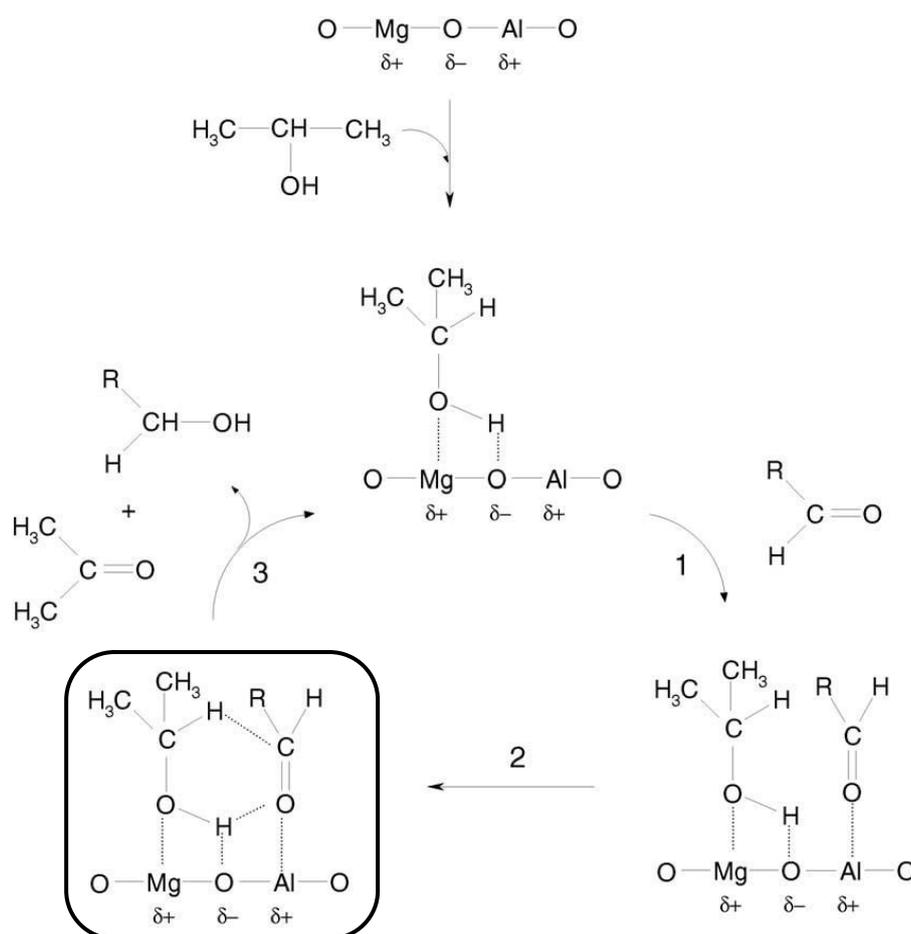
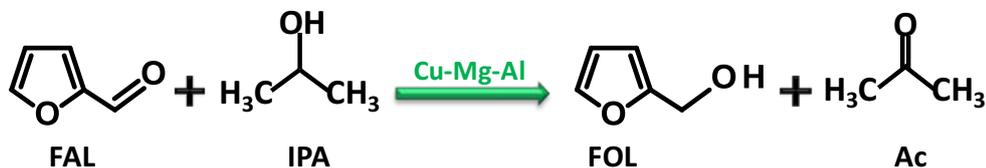


Figura VI-18. Mecanismo MPV propuesto para la transferencia de H con catalizadores Mg-Al [9].

Teniendo en cuenta los resultados de actividad catalítica y los ensayos de DTP de IPA se plantean varias posibilidades para la reacción de estudio, la cual implicaría varias

etapas. En primer lugar se propone la quimisorción tanto de FAL como IPA. La quimisorción de IPA se daría principalmente sobre los sitios ácidos en íntimo contacto con los sitios metálicos, como se mostró anteriormente en la Figura VI-15. La misma podría ser molecular o disociativa. Por otra parte, la quimisorción de FAL estaría favorecida sobre los sitios ácidos de Lewis de la matriz tipo espinela de Mg-Al y también podría interactuar con la fase metálica Cu⁰. La misma sería a través del par de electrones del oxígeno del enlace C=O, como se propuso en el Capítulo IV (Sección IV.2.5). En el caso de que ambos reactivos interactúen con sitios de diferente naturaleza, sería necesario además que la misma se produzca en sitios superficiales vecinos y en íntimo contacto. Luego, existirían varias alternativas para que los H provenientes del IPA ataquen al enlace C=O de FAL, dando lugar a FOL por un lado y a Ac por otro lado. La formación de Ac se verificó por el balance de masa en el reactor, donde se vio que las relaciones mol a mol entre el FAL convertido, el FOL formado y la Ac detectada estuvieron en buen acuerdo. Por lo tanto, la reacción global que ocurriría sería la siguiente:



Por otro lado, puede darse el caso de que la interacción de los átomos de H de IPA se produzca sin la quimisorción disociativa del alcohol. Para que se de lo anterior, tanto IPA como FAL podrían estar quimisorbidos en sitios vecinos en íntimo contacto, tal como se muestra en forma esquemática en la Figura VI-19.A. Otra posibilidad es que se forme una monocapa de IPA quimisorbido sobre la superficie de catalizadores del tipo Cu-Mg-Al y que las moléculas de FAL interactúen desde la fase líquida con estas moléculas de IPA fuertemente adsorbidas, produciéndose la TH tal como se muestra en Fig. VI-19-B. Esta última alternativa considera que la monocapa de IPA se formaría debido a que existe una mayor probabilidad de interacción de IPA con la superficie catalítica. Esta mayor interacción estaría dada por un lado por el hecho de que existe una mayor proporción de

IPA con respecto a FAL en la mezcla líquida y por otro lado, IPA interaccionaría fuertemente con los sitios superficiales, como se vio en la Sección VI.2. Debido a lo anterior, se considera que los sitios activos Cu^0 -ácidos de Lewis se encuentran casi totalmente cubiertos con IPA quimisorbido. En estas condiciones, FAL interaccionaría desde la fase líquida, según un mecanismo heterogéneo tipo Eley-Rideal.

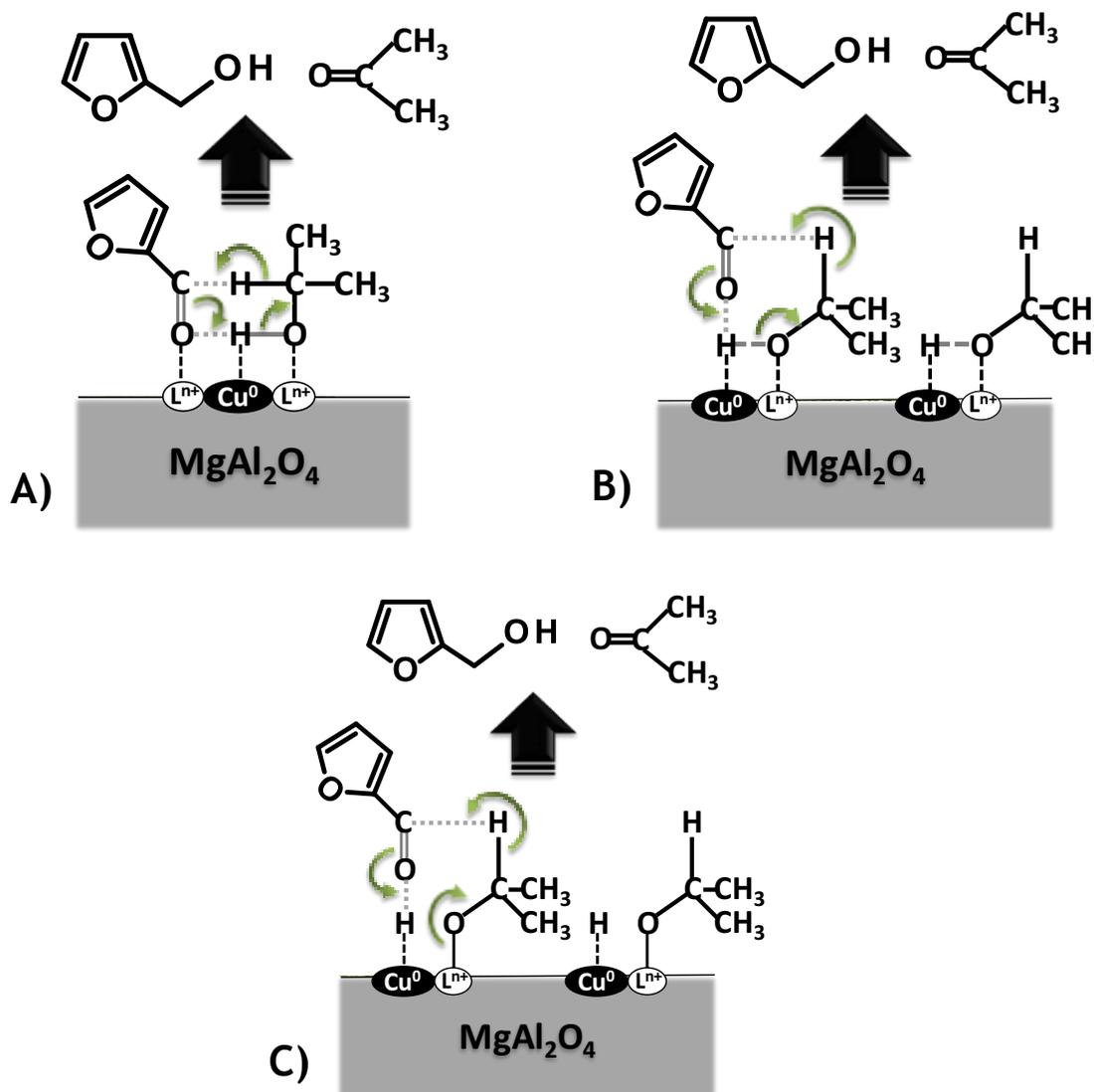


Figura VI-19. Esquemas propuestos para la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno sobre Cu-Mg-Al.

Como se sugirió a partir de los ensayos de Desorción a Temperatura Programada, cuando el IPA interacciona efectivamente con la superficie catalítica entonces puede producirse su quimisorción disociativa para dar $\text{H}_{(\text{sup})}$ y un alcóxido superficial. Ambas



especies superficiales podrían interactuar con moléculas de FAL que se encuentren en la fase líquida a través de un mecanismo del tipo Eley-Rideal, como se propone en el esquema C de la Figura VI-19.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el orden de reacción con respecto a FAL es negativo (Sección VI.1.6), se pueden dar dos posibilidades considerando los mecanismos planteados más arriba: a) interacción fuerte de FAL con los sitios ácidos de Lewis según el mecanismo de la Figura VI-19.A y b) interacción fuerte de FAL con la monocapa de IPA quimisorbido según los mecanismos de las Figuras VI-19.B y C.

Existirían por lo tanto varias alternativas para esta reacción. Una posibilidad para encontrar más evidencia acerca del modo más probable de TH podría ser un análisis con mayor detalle a través del modelado cinético de la hidrogenación de FAL por TH empleando modelos heterogéneos. Por otra parte, sería de utilidad el estudio de especies quimisorbidas por FTIR o DRIFT, lo que podría ayudar a determinar el tipo de quimisorción (disociativa vs no disociativa) de IPA sobre la superficie de muestras Cu-Mg-Al.

VI.4. Estudio de estabilidad

Al igual que en el caso de la hidrogenación de FAL en presencia de $H_2(g)$, se realizaron pruebas de desactivación *in-situ* con el objetivo de evaluar la factibilidad de la reutilización de los catalizadores en ciclos consecutivos de reacción. Para este estudio, se seleccionó el catalizador más activo para la hidrogenación de FAL por TH (Cu40-Mg-Al) y se utilizaron las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los mejores resultados: $150^\circ C$ y $V_{FAL}/W_{cat} = 5 \text{ ml/g}$. Además, se buscó trabajar con ciclos cortos de reacción con el fin de poder efectuar los experimentos en forma consecutiva. Teniendo en cuenta que se determinó que el orden para esta reacción es negativo (Sección VI.1.6), se utilizó un volumen de reactivo de 0,5 ml y una masa de catalizador de 100 mg para lograr altas conversiones en tiempos relativamente cortos de trabajo.

En la Figura VI-20 se puede ver que se alcanzó una conversión de FAL de casi el 100% en el primer ciclo en 4,5 horas, mientras que la X_{FAL} alcanzada en el segundo ciclo fue inferior al 90% luego de 8,5 horas. Para un mismo tiempo de reacción, se observó que la conversión en el primer ciclo siempre fue mayor que en el segundo ciclo. Por ejemplo, para $t=3$ h la conversión de FAL cae de 82 a 28% entre el primer y el segundo ciclo (Tabla VI-6). En resumen, los resultados obtenidos indican que se produjo una desactivación importante del catalizador entre el primer y el segundo ciclo. La actividad catalítica en el tercer ciclo fue aún menor debida a la desactivación del catalizador, ya que se obtuvieron conversiones de FAL menores al 35% luego de 6 horas.

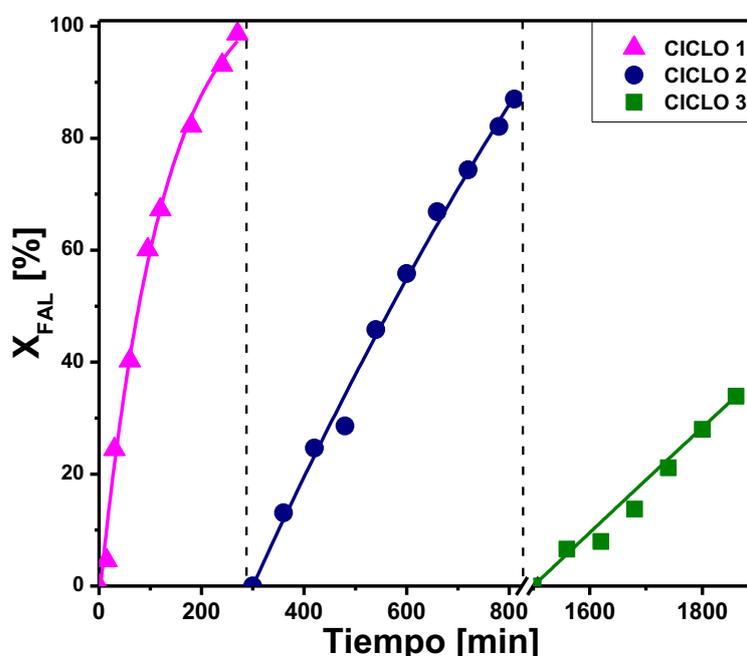


Figura VI-20. Prueba de estabilidad en la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno con Cu40-Mg-Al. [$T = 150^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{FAL}} = 0,5$ ml, $W_{\text{cat}} = 100$ mg, $V_{\text{IPA}} = 60$ ml]

Por otra parte, si se comparan estos resultados con los experimentos de estabilidad correspondientes a la hidrogenación de FAL en presencia de $\text{H}_2(\text{g})$ mostrados en el Capítulo IV (Sección IV.7), existió mayor desactivación en la hidrogenación por TH. En un principio, estos resultados están de acuerdo con el orden negativo de reacción respecto de FAL, es decir, con una muy fuerte adsorción del reactivo en las condiciones empleadas en esta tesis. Otra posibilidad es que la Ac formada por deshidrogenación de IPA quede



fuertemente adsorbida en la superficie, envenenando los sitios activos. Cuando se trabaja con $H_2(g)$ a presión, la hidrogenación de la Ac fuertemente adsorbida para dar IPA y su posterior desorción sería factible y entonces la desactivación sería menor. En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo por TH con IPA, la cantidad de H disponible sería menor que en los experimentos en presencia de $H_2(g)$. Por otro lado, podría darse el caso de que tanto FAL como Ac se quimisorban irreversiblemente sobre la superficie del catalizador.

Tabla VI-6. Ciclos de actividad catalítica en la TH desde IPA hacia FAL con Cu40-Mg-Al. [T = 150 °C, V_{FAL} = 5 ml, W_{cat} = 100 mg, V_{IPA} = 60 ml]

Prueba	$X_{FAL}^{(a)}$ [%]	$S_{FOL}^{(b)}$ [%]	$t_{ciclo}^{(c)}$ [h]
Ciclo 1	82,2	100	4,5
Ciclo 2	28,6	100	8,5*
Ciclo 3	13,7	100	>> 6

(a) Conversión a las 3 horas de reacción;

(b) Selectividad a tiempo final del ciclo;

(c) Tiempo de duración del ciclo.

* Sólo se alcanzó una $X_{FAL}=87\%$ en el ciclo 2.

En lo que respecta a la selectividad a FOL, la misma se mantuvo para los tres ciclos de reacción y fue siempre del 100% (Tabla VI-6). Es decir, que inclusive para largos tiempos y altas temperaturas de reacción (150 °C) el único producto detectado fue siempre FOL, lo que no ocurrió en las pruebas de estabilidad en la hidrogenación de FAL en presencia de $H_2(g)$, en las que se observó una leve disminución de S_{FOL} por formación de THFOL y THFAL.

VI.5. Posibles modos de desactivación

Analizando los resultados de la Sección VI.4 se puede decir que la principal diferencia en cuanto a la desactivación de los catalizadores durante las pruebas de estabilidad en presencia y en ausencia de $H_2(g)$ sería la quimisorción fuerte de Ac sobre los sitios activos. Cuando se hicieron las pruebas con 10 bar de $H_2(g)$ se vio menos

desactivación, eso podría ser porque la velocidad de hidrogenación de Ac a IPA es alta en presencia de dicho gas. Lo anterior no ocurriría en las pruebas de transferencia de hidrógeno. Por lo tanto, se puede inferir que una vez que Ac se quimisorbe, la superficie resultante tiene un comportamiento diferente al del catalizador fresco. Lo anterior se vio reflejado en la caída de la actividad catalítica durante los ciclos consecutivos de reacción mostrados en la Figura VI-20.

En la Figura VI-21 se muestra en forma esquemática un probable mecanismo de desactivación de la superficie de muestras del tipo Cu-Mg-Al durante la hidrogenación de FAL por TH desde IPA. Se sugiere entonces que, una vez que se produce la TH, Ac quedaría fuertemente quimisorbida sobre la superficie envenenando los sitios activos.

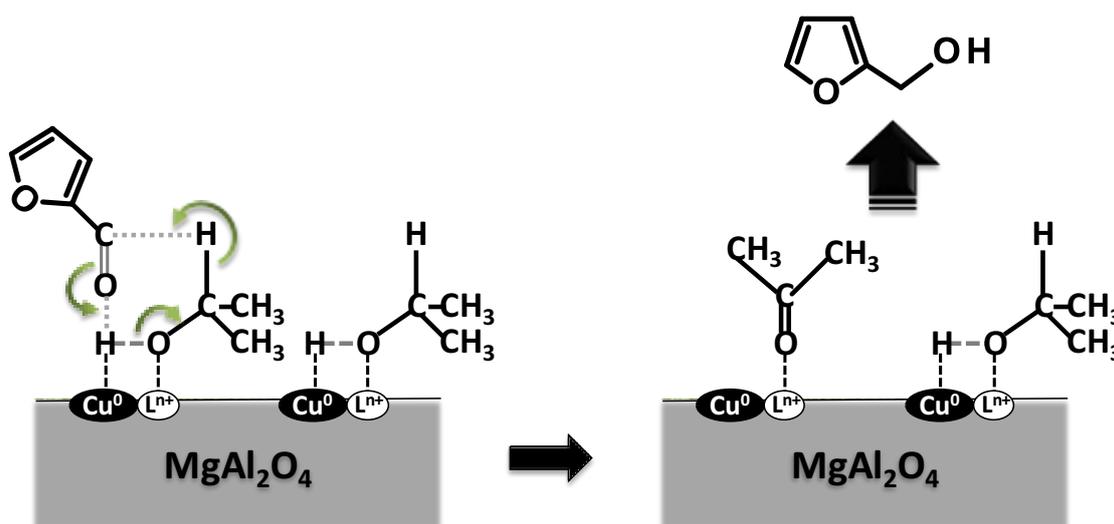


Figura VI-21. Esquema de la desactivación de la superficie de Cu40-Mg-Al por quimisorción fuerte de acetona en la hidrogenación de furfural.



VI.5. Otros dadores de hidrógeno

Se utilizaron también otras fuentes de hidrógeno además de IPA, como ciclohexanol (CHXOL) y 1,4-butanodiol (BDIOL). En trabajos previos en los que se estudió la hidrogenación de FAL en fase gas, se verificó que es posible la TH con ambos alcoholes [1-5]. Una ventaja del uso de BDIOL, al igual que en el caso de IPA, es que el mismo puede obtenerse sin el uso de hidrógeno en su proceso de fabricación. Una de las rutas para producir este alcohol consiste en un proceso biotecnológico, en el cual el BDIOL es el metabolito de una bacteria (*Escherichia coli*) [29]. Esto es muy importante, ya que lo que se busca es justamente disminuir el consumo global de hidrógeno para la reducción de compuestos carbonílicos empleando métodos alternativos. La desventaja que presentan CHXOL y BDIOL es su alta viscosidad, lo cual dificulta la manipulación, la toma de muestras y la cuantificación de las especies. Por este motivo, una vez que las muestras fueron extraídas, se procedió a diluir las mismas con IPA, con el fin de facilitar su inyección en el cromatógrafo de gases.

Las primeras pruebas con CHXOL y con BDIOL se realizaron a 130°C, con el catalizador más activo de la serie ensayada (Cu40-Mg-Al) y manteniendo las demás condiciones que se utilizaron cuando IPA fue la fuente de hidrógeno. En la Figura VI-22 se pueden ver las evoluciones de X_{FAL} a lo largo del tiempo usando ambos alcoholes como dadores de H. Las conversiones de FAL fueron inferiores al 40% a las 8 horas. Si se comparan estos resultados con los obtenidos cuando IPA fue la fuente de hidrógeno bajo las mismas condiciones de trabajo y con el mismo catalizador (Fig.VI-6.A), la actividad fue considerablemente menor. Debe tenerse en cuenta además que tanto CHXOL como BDIOL son alcoholes primarios, los cuales en general tienen menor capacidad para actuar como fuentes de hidrógeno que los alcoholes secundarios como IPA, tal como se discutió en la Sección VI.1.3.

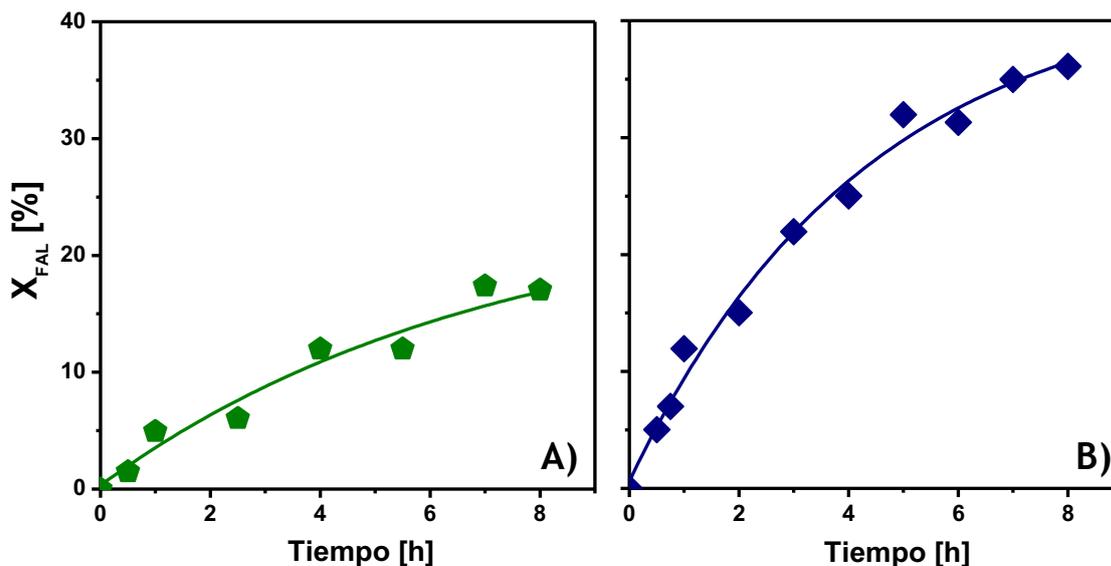


Figura VI-22. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno sobre Cu40-Mg-Al.
 A) Ciclohexanol como dador de hidrógeno; B) 1,4-butanodiol como dador de hidrógeno.
 [T = 130°C, V_{FAL} = 1ml, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{dador de H} = 60 ml]

Se realizaron experimentos adicionales con la fuente de hidrógeno que mejores resultados presentó a 130°C, es decir, BDIOL. Se aumentó en primer lugar la temperatura de reacción a 150°C, usando Cu40-Mg-Al y manteniendo las demás condiciones constantes. La evolución en función del tiempo se muestra en la Figura VI-23.A. Se puede ver que se obtuvo mayor actividad que a 130°C, alcanzando una conversión de FAL desde BDIOL a 150°C cercana al 70%. Además, la reacción fue totalmente selectiva a FOL. Luego, se modificaron nuevamente las condiciones con el fin de evaluar su impacto sobre la actividad catalítica y encontrar las condiciones bajo las cuales se pueden aumentar los rendimientos al producto deseado. Por tal motivo y sabiendo que el orden de reacción con respecto a FAL en esta reacción es negativo, se decidió disminuir la concentración inicial del reactivo manteniendo constante la relación $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g. Para ello, tanto el volumen inyectado de FAL como la masa de catalizador empleada fueron de la mitad de las que se utilizaron en los casos anteriores, manteniendo constante el volumen de solvente. Los resultados obtenidos se muestran en Figura VI-23.

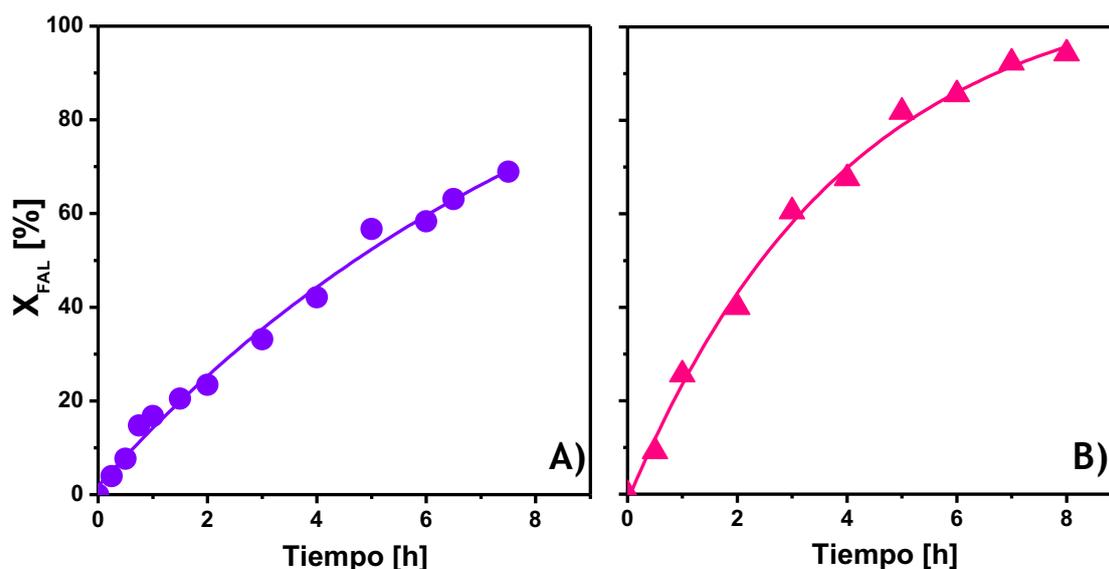


Figura VI-23. Hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno desde 1,4-butanodiol sobre Cu40-Mg-Al. A) $V_{FAL} = 1$ ml, $W_{cat} = 0,2$ g; B) $V_{FAL} = 0,5$ ml, $W_{cat} = 0,1$ g. $[T = 150^{\circ}C, V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{BDIOL} = 60$ ml]

En la Figura VI-23 se observa la evolución de la conversión de FAL a lo largo del tiempo en los experimentos de actividad catalítica de hidrogenación de FAL por TH desde BDIOL sobre Cu40-Mg-Al a $150^{\circ}C$. Cuando se empleó un volumen de FAL de 1 ml ($V_{FAL}/V_{BDO} = 1/60$), se alcanzó una conversión de FAL de aproximadamente 70% luego de 8 h de reacción (Fig. VI-23.A). En cambio, cuando la masa de catalizador fue de 100 mg y el volumen de FAL inyectado fue de 0,5 ml ($V_{FAL}/V_{BDO} = 1/120$), se obtuvo una conversión de casi 95% luego de 8 h de reacción (Fig. VI-23.B). Lo anterior es de resaltar debido a que se pudo convertir casi totalmente FAL sin el aporte de $H_2(g)$ usando un catalizador del tipo Cu-Mg-Al preparado por coprecipitación a pH constante empleando un diol. Es decir, que no sólo se pudo lograr la hidrogenación de FAL por TH usando IPA como fuente de hidrógeno, sino que también se encontró un alcohol primario que actúa como dador de H y que puede ser obtenido sin el empleo de $H_2(g)$ en su proceso de elaboración, aunque con una menor capacidad para la TH que IPA.



VI.6. Resumen y Conclusiones

Los resultados de este capítulo muestran que los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al, preparados por coprecipitación a pH constante, son activos para la hidrogenación de FAL a FOL por transferencia de hidrógeno (TH) desde isopropanol como dador de hidrógeno. Por otro lado, los otros catalizadores basados en Cu (Cu/SiO₂, Cu-Cr y Cu-Zn-Al) tienen poca o ninguna actividad en la misma reacción bajo idénticas condiciones. Esto se atribuyó a la influencia que el tamaño de partícula metálica, la interacción metal-soporte y la presencia de sitios adicionales (Mg²⁺ y/o Al³⁺) para la adsorción de los reactivos tienen sobre la capacidad de la superficie activa para favorecer la transferencia de hidrógeno desde el IPA al FAL. Por lo tanto, las partículas metálicas pequeñas con fuerte interacción con la matriz tipo espinela de Mg-Al son muy activas para transferir hidrógeno desde el IPA al FAL. Por el contrario, las partículas grandes con baja interacción con el soporte no son capaces de activar el isopropanol, etapa fundamental en esta reacción.

Cuando se emplearon diferentes alcoholes como dadores de hidrógeno, se verificó que la velocidad de hidrogenación de FAL por transferencia de hidrógeno con un alcohol secundario como isopropanol fue mayor que con alcoholes primarios como etanol, n-propanol, ciclohexanol y butanodiol.

Se evaluaron catalizadores con diferentes cargas de Cu en el rango de temperatura de 110 a 150 °C y se pudo ver que la actividad aumentó con el aumento del contenido metálico, siendo Cu40-Mg-Al el más activo de la serie. En todos los casos, los catalizadores fueron totalmente selectivos al producto deseado, aún a altas temperaturas y para largos periodos de reacción. Se observó que existe una relación lineal entre la velocidad inicial de reacción y el cociente entre los sitios ácidos de Lewis y los sitios metálicos superficiales (n_a/D_{Cu}). Por lo tanto, se atribuyó la mayor actividad catalítica de la muestra Cu40-Mg-Al a la alta relación entre ambos tipos de sitios, lo que aumentaría la probabilidad de interacción de los reactivos (IPA y/o FAL) con la superficie activa. Se determinó además que los mayores valores de energía de activación aparente y factores de frecuencia



estimados para la serie de catalizadores Cu-Mg-Al se obtuvieron con Cu40-Mg-Al. Lo anterior permitió inferir que existiría un efecto de compensación el cual fue explicado considerando la mayor relación de sitios ácidos a sitios metálicos expuestos en la superficie.

Se determinó además que existe una fuerte interacción del FAL con la superficie activa, debido a que el aumento de la concentración inicial de este reactivo produjo una disminución de la actividad catalítica inicial. Considerando un modelo pseudo-homogéneo, se obtuvo un orden de reacción con respecto a FAL negativo e igual a -1 para la hidrogenación por TH desde IPA.

Los ensayos de Desorción a Temperatura Programada de IPA sobre la fase activa permitieron explicar la causa por la que la muestra Cu40-Mg-Al, reducida en H₂ a 300°C, es más activa en la deshidrogenación del alcohol que el correspondiente precursor óxido, dando como productos H₂ y acetona. Este resultado indicó que para que el IPA sea activado por la interacción con la superficie de Cu-Mg-Al es necesaria la presencia de nanopartículas de Cu metálico. De esta manera, IPA sería la fuente de hidrógeno para la reducción del enlace C=O de FAL. Se verificó además, mediante un balance de masa y análisis de la fase gaseosa, que la hidrogenación de FAL es únicamente por transferencia de H desde IPA. Por un lado, el balance de masa en el reactor mostró que la cantidad de moles de FOL y de Ac serían coincidentes en acuerdo con la estequiometría de la reacción (esquema pág. VI-33). Por otro lado, no se detectó H₂(g) en la fase gas del sistema de reacción. En base a los resultados obtenidos, se plantearon varios caminos para la interacción de los reactivos, IPA y FAL, con la superficie activa. Se propuso por un lado la quimisorción tanto de IPA como de FAL sobre sitios vecinos y por otro lado la formación de una monocapa de IPA quimisorbido sobre la superficie activa. En este último caso, FAL interaccionaría desde la fase líquida, según un mecanismo heterogéneo tipo Eley-Rideal.

Se realizaron pruebas de estabilidad del catalizador más activo, Cu40-Mg-Al, en tres ciclos consecutivos de reacción. Se observó una importante desactivación de la fase activa



que podría ser consecuencia de la adsorción irreversible de los productos de reacción y/o de los reactivos. Se sugirió que la principal causa de desactivación sería la quimisorción fuerte de Ac, formada en la TH por deshidrogenación de IPA.

También se estudiaron otras posibles fuentes de hidrógeno, como ciclohexanol y 1,4-butanodiol. Se determinó que 1,4-butanodiol fue mejor dador de hidrógeno que ciclohexanol a 130°C. Las pruebas adicionales realizadas a 150°C mostraron que se pudo alcanzar una alta conversión de FAL a las 8 horas empleando 1,4-butanodiol. Sin embargo, en todos los casos y para iguales condiciones de trabajo, los resultados obtenidos muestran que isopropanol fue el mejor dador de hidrógeno.

Estos resultados son de gran importancia debido a que no se reportaron hasta el momento en la literatura catalizadores basados en cobre que permitan alcanzar altas conversiones de FAL y selectividades a FOL por transferencia de H desde un alcohol secundario o un diol bajo condiciones suaves de reacción y en tiempos relativamente cortos. El desarrollo de este tipo de procesos catalíticos puede llegar a ser muy importante en la industria química, debido a los aspectos económicos, operativos, de seguridad y ambientales favorables que presentan.



Bibliografía

- [1] B. Nagaraja, A. Padmasri, B. David Raju and K. Rama Rao, *Production of hydrogen through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation for the synthesis of cyclohexanone and furfuryl alcohol over different promoters supported on Cu-MgO catalysts*, Int. J. Hydrogen Energ. 36 (2011) 3417-3425.
- [2] B. Nagaraja, A. Padmasri, P. Seetharamulu, K. Reddy, B. David Raju and K. Rama Rao, *A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation*, J. Mol. Catal. A-Chem. 278 (2007) 29-37.
- [3] K. Rama Rao, B. David Raju, N. Sankarasubbier, B. Nagaraja, A. Padmasri, S. Vasireddy, S. Veldurthi, S. Podila and S. Reddy, *Vapor phase catalytic process for simultaneous furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation*, U. S. Patent 7.015.359 (2006).
- [4] H. Zheng, Y. Zhu, L. Huang, Z. Zeng, H. Wan and Y. Li, *Study on Cu-Mn-Si catalysts for synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran through the coupling process*, Catal. Commun. 9 (2008) 342-348.
- [5] J. Yang, H. Zheng, Y. Zhu, G. Zhao, C. Zhang, B. Teng, H. Xiang and Y. Li, *Effects of calcination temperature on performance of Cu-Zn-Al catalyst for synthesizing γ -butyrolactone and 2-methylfuran through the coupling of dehydrogenation and hydrogenation*, Catal. Commun. 5 (2004) 505-510.
- [6] D. Scholz, C. Aellig and I. Hermans, *Catalytic transfer hydrogenation/ hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural*, ChemSusChem 7 (2014) 268-275.
- [7] P. Panagiotopoulou, N. Martin, D. Vlachos, *Effect of hydrogen donor on liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/RuO₂/C catalyst*, J. Mol. Catal. A: Chem. 392 (2014) 223-228.
- [8] L. He, J. Ni, L. Wang, F. Yu, Y. Cao, H. He and K. Fan, *Aqueous Room-Temperature Gold-Catalyzed Chemoselective Transfer Hydrogenation of Aldehydes*, Chem. Eur. J. 15 (2009) 11833-11836.
- [9] C. Jiménez-Sanchidrián, J. Hidalgo, J. Ruiz, *Reduction of heterocyclic carboxaldehydes via Meerwein-Ponndorf-Verley reaction*, Appl. Catal. A-Gen. 303 (2006) 23-28.



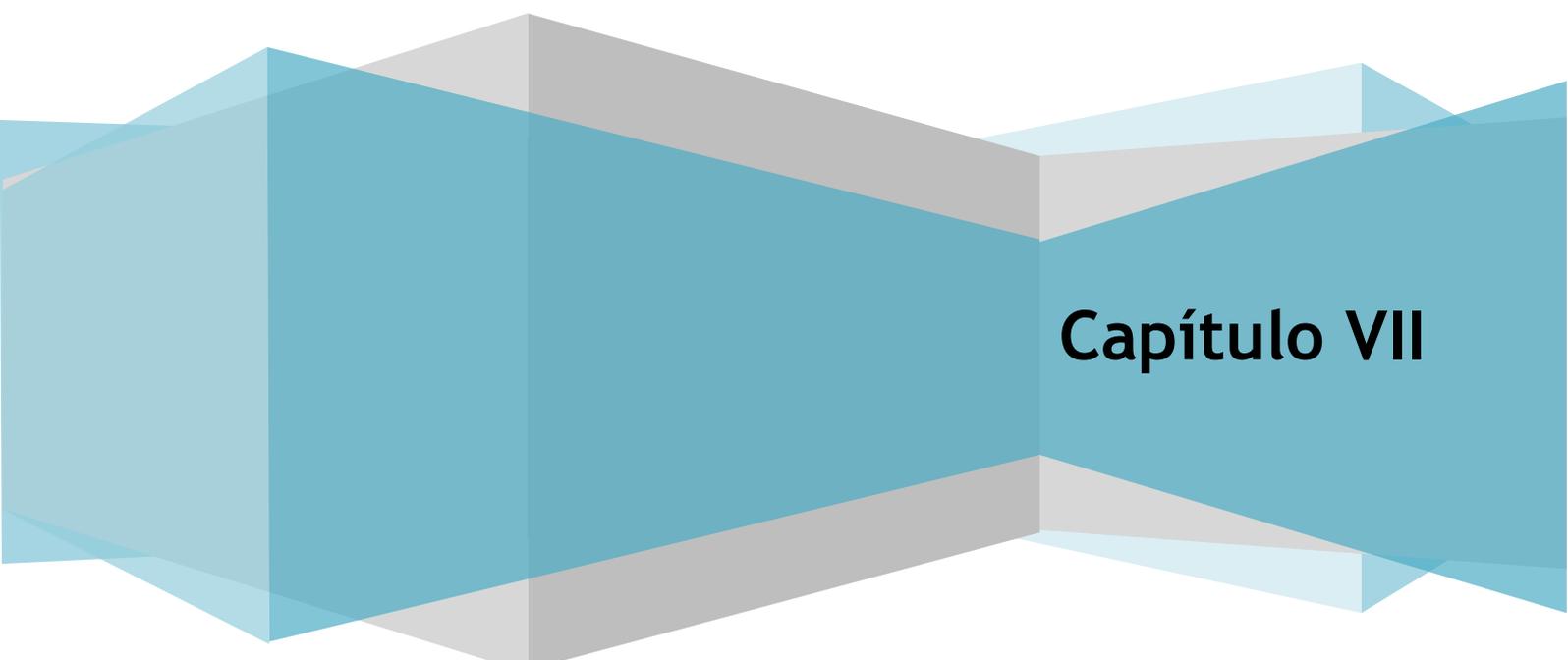
- [10] N. Bertero, A. Trasarti, C. Apesteguía and A. Marchi, *Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon*, Appl. Catal. A: Gen. 394 (2011) 228-238.
- [11] A. Trasarti, N. Bertero, C. Apesteguía and A. Marchi, *Liquid-phase hydrogenation of acetophenone over silica-supported Ni, Co and Cu catalysts: Influence of metal and solvent*, Appl. Catal. A: Gen. 475 (2014) 282-291.
- [12] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. Marinas, J. Ruiz and F. Urbano, *Catalytic hydrogen transfer from 2-propanol to cyclohexanone over basic Mg-Al oxides*, Appl. Catal. A: Gen. 255 (2003) 301-308.
- [13] M. Glinski, *Catalytic hydrogen transfer over magnesia vapour and liquid phase reduction of various aralkyl ketones*, Appl. Catal. A: Gen. 349 (2008) 133-139.
- [14] M. Glinski, U. Ulkowska, *Reactivity of Alcohols in Chemoselective Transfer Hydrogenation of Acrolein over Magnesium Oxide as the Catalyst*, Catal. Lett. 141 (2011) 293-299.
- [15] C. Pramod, M. Suresh, V. Mohan, B. Sridevi, B. Raju and K. Rama Rao, *Coupling of Cyclohexanol Dehydrogenation-nitrobenzene Hydrogenation Over MgO-Al₂O₃ Hydrotalcite Supported Cu Catalysts: Effect of Cu Loading*, Curr. Catal. 1 (2012) 140-148.
- [16] G. Szöllosi and M. Bartók, *Catalytic transfer hydrogenation of 2-butanone on MgO. New active surface sites generated by treatment with chloroform*, Catal. Lett. 59 (1999) 179-185.
- [17] G. Szöllosi and M. Bartók, *Role of basic and acidic centers of MgO and modified MgO in catalytic transfer hydrogenation of ketones studied by infrared spectroscopy*, J. Mol. Struct. 482-483 (1999) 13-17.
- [18] J. Lopez, J. Sanchez Valente, J. Clacens and F. Figueras, *Hydrogen Transfer Reduction of 4-tert-Butylcyclohexanone and Aldol Condensation of Benzaldehyde with Acetophenone on Basic Solids*, J. Catal. 208 (2002) 30-37.
- [19] P. Kumbhar, J. Sanchez-Valente, J. Lopez and F. Figueras, *Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of carbonyl compounds catalysed by Mg-Al hydrotalcite*, Chem. Commun. 5 (1998) 535-536.
- [20] M. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. Marinas, J. Ruiz, F. Urbano, *Catalytic transfer hydrogenation of citral on calcined layered double hydroxides*, Appl. Catal. A-Gen. 206 (2001) 95-101.



- [21] F. Alonso, P. Riente and M. Yus, *Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles*, *Tetrahedron* 64 (2008) 1847-1852.
- [22] F. Alonso, P. Riente, J. Sirvent and M. Yus, *Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst*, *Appl. Catal. A: Gen.* 378 (2010) 42-51.
- [23] C. Pramond, M. Suresh, V. Mohan, B. Sridevi, B. David Raju and K. Rama Rao, *Concept and progress in coupling of dehydrogenation and hydrogenation reactions through catalysts*, *J. Chem. Sci.* Vol. 126 (2014) 311-317.
- [24] C. Spahn, *Transfer Hydrogenation: Emergence of the Metal-Ligand Bifunctional Mechanism*, Literature Seminar, 2002.
- [25] J. Samec, J. Backvall, P. Andersson and P. Brandt, *Mechanistic aspects of transition metal-catalyzed hydrogen transfer reactions*, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 237-248.
- [26] F. Constable, *The Mechanism of Catalytic Decomposition*, *Proc. R. Soc. Lond. A* 108 (1925) 355-378.
- [27] T. Bligaard, K. Honkala, A. Logadottir, J. Nørskov, S. Dahl and C. Jacobsen, *On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis*, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9325-9331.
- [28] A. Andreasen, T. Vegge and A. Pedersen, *Compensation Effect in the Hydrogenation/Dehydrogenation Kinetics of Metal Hydrides*, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3340-3344.
- [29] H. Yim, R. Haselbeck, W. Niu, C. Pujol-Baxley, A. Burgard, J. Boldt, J. Khandurina, J. Trawick, R. Osterhout, R. Stephen, J. Estadilla, S. Teisan, H. Brett Schreyer, S. Andrae, T. Yang, S. Lee, M. Burk and S. Van Dien, *Metabolic engineering of Escherichia coli for direct production of 1,4-butanediol*, *Nat. Chem. Biol.* 7 (2011) 445-452.

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Conclusiones y Actividades Futuras



Capítulo VII



VII.1. Conclusiones

En esta tesis doctoral se investigó la hidrogenación de furfural en fase líquida sobre catalizadores basados en los metales no-nobles Cu, Ni y Co. Estos catalizadores fueron preparados por los métodos de impregnación a humedad incipiente, precipitación-deposición y coprecipitación. Se determinó que las propiedades fisicoquímicas de las muestras dependieron fuertemente del método de preparación utilizado. Los resultados de caracterización indicaron que la fase metálica de las muestras preparadas por coprecipitación y precipitación-deposición está formada por partículas altamente dispersas, con alta capacidad de quimisorción de H_2 y fuerte interacción metal-soporte. En cambio, la fase metálica de las muestras preparadas por impregnación está formada por partículas grandes, con baja capacidad de quimisorción de H_2 y poca o ninguna interacción con el soporte.

En los experimentos de hidrogenación de furfural en fase líquida, se utilizó $H_2(g)$ así como también alcoholes primarios y secundarios como reactivos dadores de hidrogeno. En todos los casos el objetivo fue obtener selectivamente el alcohol insaturado, es decir el alcohol furfurílico.

Se desarrolló un catalizador libre de Cr que permite hidrogenar selectivamente furfural a alcohol furfurílico en fase líquida y a 10 bar de presión de H_2 , con un rendimiento comparable al de un catalizador comercial de cromita de cobre, Cu-Cr. El catalizador de Cu-Mg-Al preparado por coprecipitación a pH constante fue más activo y estable durante tres ciclos consecutivos de reacción que el catalizador Cu-Cr. La alta actividad catalítica de Cu-Mg-Al se atribuyó a la presencia de partículas de Cu^0 altamente dispersas, que interaccionan fuertemente con la matriz tipo espinela de Mg-Al y que tienen una alta capacidad de quimisorción de H_2 . En síntesis, se obtuvo un catalizador libre de Cr que puede reemplazar al catalizador comercial en la hidrogenación de furfural en fase líquida y en presencia de $H_2(g)$.



Luego de analizar el efecto del metal sobre la actividad catalítica en la hidrogenación de furfural a 10 bar de $H_2(g)$ con los diferentes metales no-nobles, se vio que los catalizadores de Cu fueron los más activos, estables y selectivos al producto deseado. Sobre Ni, si bien se obtuvieron mayores velocidades iniciales de reacción, se observó desactivación en todos los casos y por lo tanto, las conversiones a altos tiempos fueron menores que las obtenidos sobre Cu. Además, con los catalizadores de Ni se obtuvieron, junto con el alcohol furfurílico, 2-metilfurano y productos de hidrogenación del anillo furánico como alcohol tetrahidrofurfurílico y tetrahidrofurfural. En el caso de los catalizadores basados en Co, solo fue activa la muestra preparada por impregnación a humedad incipiente y se detectaron como productos principalmente alcohol furfurílico y 2-metilfurano por hidrogenólisis del anterior.

Haciendo una comparación general según el método de preparación, se observó que la actividad catalítica siguió el orden: Me-Mg-Al > Me/SiO₂-PD > Me-Zn-Al > Me/SiO₂-I (siendo Me: Cu, Ni o Co). En general, los catalizadores compuestos de pequeñas partículas metálicas con alta interacción con el soporte fueron más activos y estables para la hidrogenación de furfural en fase líquida que los que están formados por grandes partículas de Me⁰ con baja interacción metal-soporte.

Cuando se evaluó la influencia de la concentración inicial de furfural sobre catalizadores basados en Cu, se observó que el furfural interacciona fuertemente con la superficie de los mismos y se determinó que, por lo tanto, sería favorable trabajar a temperaturas superiores a 100°C para poder alcanzar elevadas conversiones y reducir la desactivación debida a la fuerte adsorción del reactivo.

Los ensayos realizados con diferentes solventes mostraron que cuando se usó un alcohol secundario, como isopropanol, la velocidad de hidrogenación de furfural fue mayor que con los alcoholes primarios, probablemente debido a un triple efecto: por solvatación de la molécula de reactivo, por una activación del grupo carbonilo de furfural a través de la polarización del enlace C=O y por transferencia de hidrógeno desde el isopropanol hacia



furfural. Esto abre la posibilidad de usar alcoholes como potenciales reactivos dadores de hidrógeno, para reemplazar al H_2 como reactivo de hidrogenación.

Los experimentos llevados a cabo en distintas condiciones de reacción mostraron que la conversión de furfural y las velocidades iniciales aumentaron con la temperatura de reacción, siguiendo el patrón: Cu40-Mg-Al > Cu30-Mg-Al > Cu20-Mg-Al, tanto cuando la velocidad de reacción se expresó por gramo de catalizador como por gramo de Cu expuesto superficialmente. Es decir, la actividad intrínseca de la fase activa fue superior en las muestras con mayor contenido de Cu. Por otra parte, por encima de los $110^\circ C$, se observó una leve disminución de la selectividad al alcohol furfurílico por formación del alcohol tetrahidrofurfurílico. Sin embargo, la velocidad de formación del último es mucho menor que la de formación del alcohol furfurílico y por lo tanto la selectividad al producto de interés no se vio tan afectada.

Otro hallazgo importante en este trabajo de tesis es que los catalizadores del tipo Cu-Mg-Al son activos en la hidrogenación selectiva de furfural a alcohol furfurílico por transferencia de hidrógeno empleando alcoholes como reactivos. La actividad de los catalizadores de Cu-Mg-Al se relacionó con el tamaño de partícula metálica, con la interacción metal-soporte y con la presencia de sitios tipo ácido de Lewis (Mg^{2+} y/o Al^{3+}) que pueden interaccionar con los reactivos. Se verificó además que en las reacciones en ausencia de $H_2(g)$ la única fuente de hidrógeno fue el alcohol isopropílico. Cabe resaltar la importancia de estos resultados debido a que no se reportaron hasta el momento en la literatura catalizadores basados en Cu que permitan alcanzar altas conversiones de furfural y selectividades a alcohol furfurílico por transferencia de hidrógeno desde un alcohol secundario bajo condiciones suaves de reacción y en tiempos relativamente cortos.

Se verificó además que la actividad catalítica aumentó con el contenido de Cu, desde 20 a 40% en peso y en el rango de temperatura de 110 a $150^\circ C$, siendo Cu40-Mg-Al el más activo de la serie. En todos los casos, los catalizadores fueron totalmente selectivos al producto deseado, aún a altas temperaturas y para largos periodos de reacción. La mayor



actividad catalítica de la muestra Cu₄₀MgAl se atribuyó a la alta relación entre los sitios ácidos de Lewis y los sitios metálicos superficiales en íntimo contacto, lo que aumentaría la probabilidad de interacción de los reactivos con la superficie activa.

Se determinó por desorción a temperatura programada de isopropanol que existen sitios superficiales sobre los cuales se produce la activación del alcohol de manera tal que el mismo pueda actuar como dador de hidrógeno. Las posibles interacciones entre reactivos y catalizador planteadas son: a) quimisorción del alcohol y del reactivo sobre sitios vecinos y b) formación de una monocapa de isopropanol quimisorbido. En este último caso, el furfural interaccionaría desde la fase líquida, según un mecanismo heterogéneo tipo Eley-Rideal.

Asimismo, la muestra Cu₄₀-Mg-Al mostró actividad para la hidrogenación de furfural por transferencia de hidrógeno en tres ciclos consecutivos de reacción. Se propuso que una posible causa de desactivación sería la quimisorción fuerte de la acetona, formada a partir de la deshidrogenación de isopropanol.

También se estudiaron otras fuentes de hidrógeno, siendo 1,4-butanodiol el alcohol que mayor actividad mostró entre los alcoholes primarios. Sin embargo en todos los casos, para iguales condiciones de trabajo, los resultados obtenidos mostraron que isopropanol fue mejor dador de hidrógeno que el diol.

Se puede ver que los resultados obtenidos en esta tesis doctoral permitieron alcanzar los objetivos planteados y que la implementación de los conocimientos adquiridos puede llegar a ser muy importantes para la industria química. Por un lado, la posibilidad de reemplazar el uso de catalizadores de cromita de cobre por muestras libres de cromo disminuiría en gran medida el impacto que este tipo de catalizadores tiene sobre el medio ambiente. Por otro lado, el desarrollo de un proceso catalítico en el que se evite el uso de un gas como el H₂(g), así como también un diseño más sencillo para el sistema de reacción puede traer beneficios desde el punto de vista económico, operativo, de seguridad y ambiental.

VII.2. Actividades Futuras

A partir del desarrollo de esta tesis surgieron una serie de actividades para realizar a futuro que se detallan a continuación:

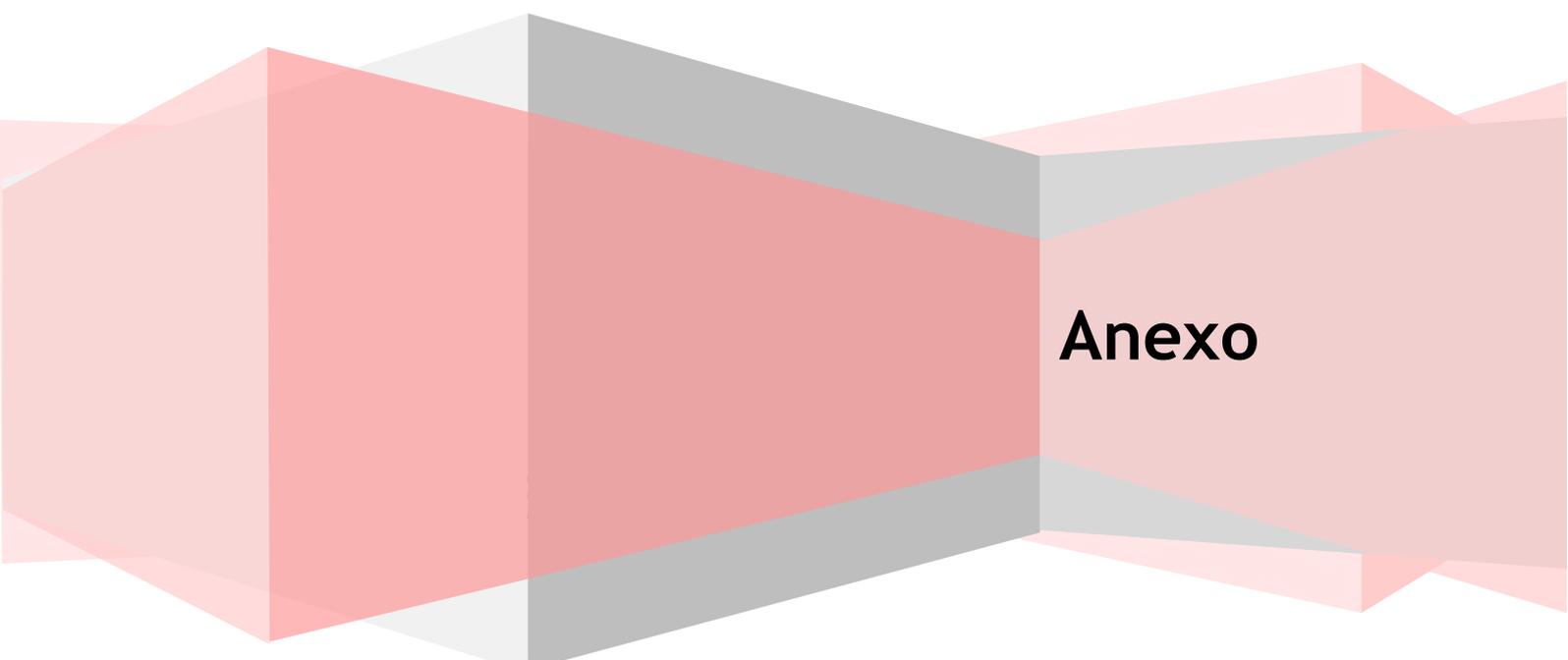
- a) Evaluar el comportamiento de sistemas bimetálicos Cu-Ni, Cu-Co o Ni-Co preparados por los diferentes métodos. El objetivo es alcanzar mejores rendimientos que los obtenidos con los sistemas monometálicos y optimizar las condiciones para favorecer la formación de otros productos de interés, además de alcohol furfurílico, como son el 2-metilfurano y alcohol tetrahidrofurfurílico.
- b) Analizar en mayor detalle las causas de desactivación y el posible reúso de los catalizadores empleados en reacción.
- c) Estudiar por desorción a temperatura programada la interacción del isopropanol con los catalizadores Cu-Mg-Al de menor contenido de Cu con el fin de comparar estos resultados con los obtenidos con Cu₄₀-Mg-Al.
- d) Complementar los estudios de desorción a temperatura programada empleando FTIR y/o DRIFT de isopropanol adsorbido.
- e) Analizar la interacción del furfural y de la mezcla de reacción con la superficie catalítica en presencia y ausencia de la fase metálica, lo cual permitiría dilucidar el mecanismo mediante el cual se produce la reacción de transferencia de hidrógeno.
- f) Efectuar la regeneración de los catalizadores usados en reacción en corriente de H₂(g) y por hidrogenación a temperatura programada.
- g) Estudiar la interacción de otros donadores de hidrógeno, como 1,4-butanodiol, con la superficie catalítica así como también un estudio de desactivación *in-situ* luego de varios ciclos consecutivos de reacción.
- h) Realizar el modelado cinético de los datos experimentales empleando modelos pseudohomogéneos y heterogéneos tanto en la reacción con H₂ como en la de transferencia de hidrogeno.



- i) Llevar a cabo la reacción en fase gas y comparar los resultados obtenidos en la hidrogenación en fase líquida con $H_2(g)$ y por transferencia de hidrógeno

Tesis doctoral: Desarrollo de catalizadores metálicos eco-compatibles para la hidrogenación selectiva de furfural obtenido de biomasa

Limitaciones Difusionales



Anexo

ÍNDICE - ANEXO

A.1. Introducción	A-1
A.2. Etapas controlantes de las reacciones de hidrogenación	A-1
A.2.1. Características de las reacciones en catálisis heterogénea	A-1
A.2.2. Influencia de la temperatura.....	A-3
A.3. Limitaciones difusionales	A-4
A.3.1. Criterios experimentales.....	A-4
A.3.2. Criterios analíticos	A-4
A.4. Resultados obtenidos	A-10
A.4.1. Criterios experimentales.....	A-10
A.4.2. Criterios analíticos	A-11
A.5. Resumen.....	A-14
Bibliografía.....	A-15

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS - ANEXO

Figuras

Figura A-1. Esquema de las etapas de transporte.....	A-2
Figura A-2. Energía de activación aparente en diferentes regiones.....	A-3
Figura A-3. Variación de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación.....	A-10

Tablas

Tabla A-1. Cálculo de parámetros en la interfase gas-líquido.....	A-11
Tabla A-2. Cálculo de parámetros en la interfase líquido-sólido.....	A-12
Tabla A-3. Cálculo de difusividades de los reactivos.....	A-13
Tabla A-4. Cálculo de parámetros en el interior de la partícula.....	A-14



A.1. Introducción

En este anexo se presentan los criterios empleados para determinar los fenómenos que gobiernan la velocidad global de reacción. Se busca determinar las condiciones bajo las cuales existe control químico, lo que permite obtener parámetros cinéticos puros.

A.2. Etapas controlantes de las reacciones de hidrogenación

Para las reacciones de hidrogenación en fase líquida, los procesos de transferencia de masa pueden afectar la velocidad de reacción y deben estar ausentes para garantizar que la reacción esté gobernada por parámetros cinéticos y no de transferencia de masa. Esto implica que la velocidad de los procesos físicos sea mayor que la velocidad de las reacciones químicas.

En el caso de sistemas catalíticos trifásicos [1-7], los procesos de transferencia que tienen efecto sobre la velocidad de reacción y sobre la selectividad son los siguientes:

- Transferencia de masa gas/líquido;
- Difusión de los reactivos y de los productos en la fase líquida hacia y desde la partícula de catalizador (difusión externa);
- Difusión de reactivos y productos en el interior de los poros del catalizador (difusión interna).

A.2.1. Características de las reacciones en catálisis heterogénea

Para que un reactivo gaseoso pueda ser convertido catalíticamente en productos en un sistema trifásico, en general debe ocurrir una secuencia dada. En primer lugar es necesario que el mismo sea transferido desde la fase gaseosa a la fase líquida, luego a la interfase catalítica, que sea adsorbido sobre la superficie del catalizador y que reaccione para formar el producto adsorbido. El producto debe luego ser desorbido y transferido desde la interfase a la fase líquida. La Figura A-1 muestra un esquema de las etapas de

transporte. Las mismas pueden clasificarse de la siguiente manera, considerando un catalizador de estructura porosa:

1. Difusión del reactivo gaseoso hacia la interfase gas-líquido;
2. Difusión del reactivo líquido y el reactivo gaseoso disuelto hacia la partícula de catalizador (difusión externa);
3. Difusión de los reactivos en los poros del catalizador (difusión interna);
4. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador;
5. Reacción química en la superficie activa del catalizador;
6. Desorción de los productos;
7. Difusión de los productos al exterior de la partícula de catalizador;
8. Difusión de los productos desde la partícula a la corriente líquida.

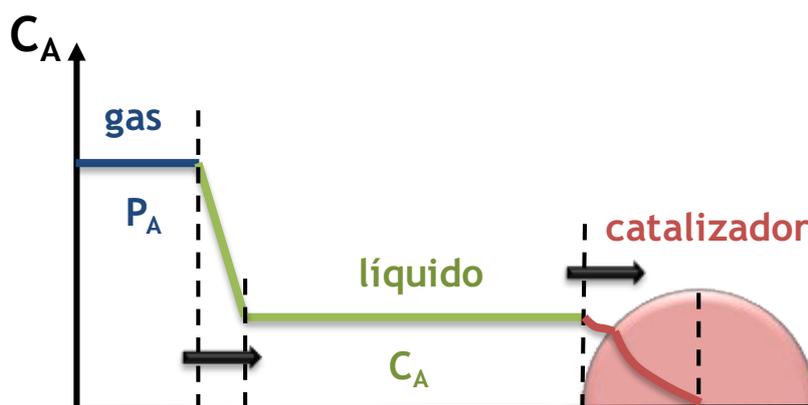


Figura A-1. Esquema de las etapas de

Las etapas 1, 2, 3, 7 y 8 son físicas, mientras que las restantes son químicas. La velocidad de la corriente de fluido, el tamaño de las partículas y las características difusionales del fluido afectan las etapas 1, 2 y 8. Las etapas 3 y 7 son determinadas por el grado de porosidad del catalizador, las dimensiones de los poros, el tamaño de las partículas, las características difusionales del sistema y la velocidad a la que transcurre la reacción. Las etapas 4 y 6 dependen de las energías requeridas para la adsorción y la desorción de cada uno de los componentes del fluido y por la magnitud de la superficie. En

tanto la etapa 4 está determinada por la extensión de la superficie activa y por la energía de activación requerida para reacción superficial.

Debido a que una expresión cinética única que involucre todas las etapas sería muy compleja, las expresiones cinéticas se refieren a las etapas 4, 5 y 6, que ocurren en serie, y constituyen lo que se denomina cinética química intrínseca de la reacción catalítica, para indicar que son excluidos los aspectos físicos (etapas de transferencia de masa) del proceso.

A.2.2. Influencia de la temperatura

La velocidad de las reacciones químicas se encuentra fuertemente influenciada por la temperatura, mientras que los fenómenos de transferencia de masa disminuyen significativamente la energía de activación aparente. Los valores experimentales de energía de activación próximos a 40 KJ/mol son obtenidos para reacciones catalíticas heterogéneas bajo control químico. Energías de activación del orden de 20 KJ/mol implican posibles limitaciones de transferencia de masa [4-6].

En la siguiente figura se puede observar la variación de la energía de activación aparente en diferentes regiones de control de la velocidad.

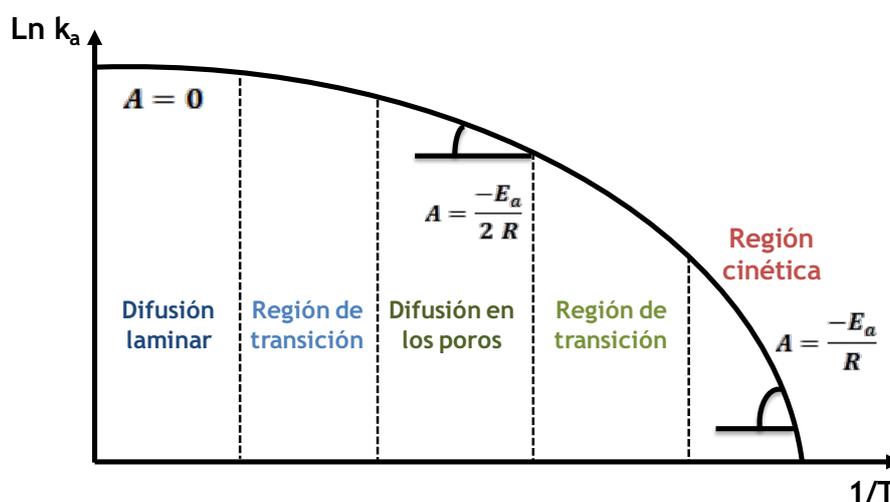


Figura A-2. Energía de activación aparente en diferentes regiones.



A.3. Limitaciones difusionales

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

A.3.1. Criterios experimentales

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

- velocidad de agitación, con el fin de analizar la transferencia de masa en la interfase gas/líquido (extra-partícula).
- velocidad de flujo de mezcla reaccionante, con el fin de analizar la transferencia de masa inter-partícula o externa (TME).
- tamaño de partícula, con el fin de analizar la transferencia de masa intra-partícula o interna (TMI).

A.3.2. Criterios analíticos

Cuando se emplean criterios analíticos se compara la velocidad inicial de reacción con las velocidades máximas de transporte en las etapas físicas. En el caso de reacciones de hidrogenación en fase líquida se evalúa la difusión de reactivos y/o productos en la interfase gas/líquido, en la interfase líquido/sólido y en el interior de la partícula. A continuación se presentan las expresiones utilizadas para el cálculo de los diferentes coeficientes.

A.3.2.1. Limitaciones difusionales en la interfase gas/líquido

Para asegurarse de que no exista resistencia al transporte del reactivo gaseoso (H_2) en la interfase gas/líquido (G-L) se debe cumplir la siguiente relación:

$$\alpha_{1-H_2} = \frac{(r_{H_2})_{obs}}{k_L \cdot a_G \cdot C_{H_2}^*} < 0,1 \quad (\text{Ec. A-1})$$

Donde:

- $(r_{H_2})_{obs}$: velocidad inicial de reacción obtenida experimentalmente;
- k_L : coeficiente de transferencia de materia en la interfase G-L;
- a_G : área interfacial por unidad de volumen del equipo Parr 4656;
- $C_{H_2}^*$: concentración de H_2 en la fase líquida calculada con la ecuación de Henry:

$$P_{H_2} = H_{H_2} \cdot C_{H_2}^* \quad (\text{Ec. A-2})$$

- H_{H_2} : constante de Henry para el H_2 ;
- P_{H_2} : presión parcial de hidrógeno en la fase gas.

Para el cálculo del coeficiente $k_L \cdot a_G$ se empleó la expresión propuesta por Chaudhari *et al.* [8] para sistemas trifásicos en reactores del mismo tipo al que se empleó en este trabajo de tesis. Los autores proponen una expresión que es función de algunas variables operativas y de las dimensiones constructivas del equipo de reacción, que se presenta a continuación:

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

Donde:

- N : velocidad de agitación [Hz];
- V_G : volumen de gas en el reactor [m^3];
- V_L : volumen de líquido en el reactor [m^3];
- d_I : diámetro del agitador [m];
- d_T : diámetro del interior del tanque [m];
- h_1 : altura de la turbina al fondo [m];
- h_2 : altura del nivel de líquido [m].

A.3.2.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido/sólido

Para determinar que no exista resistencia a la transferencia de los reactivos en la interfase líquido/sólido (L-S) la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte debe ser inferior al 10%, por lo que se debe cumplir para ambos reactivos (H₂ y FAL) que:

$$\alpha_{2,i} = \frac{(r_i)_{obs}}{k_{C,i} \cdot a_C \cdot m_C \cdot C_i^*} < 0,1 \quad (\text{Ec. A-4})$$

Donde:

- $(r_i)_{obs}$: velocidad inicial de reacción obtenida experimentalmente;
- $k_{C,i}$: coeficiente de transferencia de materia en la interfase L-S;
- a_C : área externa del catalizador por unidad de masa del mismo, calculado mediante la expresión:

$$a_C = \frac{6}{d_p \cdot \rho_p} \quad (\text{Ec. A-5})$$

Donde:

- d_p : diámetro de partícula del catalizador;
- ρ_p : densidad del catalizador;
- m_C : concentración del catalizador;
- C_i^* : concentración del reactivo en la fase líquida (calculada con la ecuación de Henry para H₂).

Para el cálculo del coeficiente de transferencia $k_{C,i}$ se empleó la expresión propuesta por Sano *et al.* [9] para partículas suspendidas en reactores tipo tanque agitado:

$$Sh_p = \frac{k_C \cdot d_p}{D_{m/M}} = \left[2 + 0,4 \cdot \left(\frac{\varepsilon \cdot d_p^4}{\nu_M^3} \right)^{1/4} \cdot \left(\frac{\mu_M}{\rho_M \cdot D_{m/M}} \right)^{1/3} \right] \cdot \psi \quad (\text{Ec. A-6})$$

Donde:

- $D_{m/M}$: difusividad molecular de los reactivos en la mezcla de reacción;
- ε : energía suministrada al líquido por agitación mecánica, calculada mediante la expresión:

$$\varepsilon = \frac{8 \cdot N^3 \cdot d_l^5 \cdot \psi}{d_T^{2*} h_2} \quad (\text{Ec. A-6})$$

- ψ : factor de forma, generalmente se adopta $\psi=1$;

- ν_M : viscosidad fluidodinámica de la mezcla de reacción (M);
- ρ_M : densidad de la mezcla de reacción;
- μ_M : viscosidad de la mezcla de reacción. Se calcula mediante la expresión [10,11]:

$$\mu_M = (\mu_{FAL})^{X_{FAL}} \cdot (\mu_{IPA})^{X_{IPA}} \quad (\text{Ec. A-7})$$

- X_{FAL} ó X_{IPA} : fracción molar de los compuestos en la mezcla de reacción.

Para determinar el valor de $D_{H_2/M}$, se calculan en primer lugar las difusividades del H_2 en el solvente (IPA) y en el reactivo (FAL), para lo cual se empleó la correlación de Wilke y Chang. [12]:

$$D_{H_2/IPA} = 1,1728 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{T \cdot \sqrt{X_{IPA} \cdot M_{IPA}}}{\mu_{IPA} \cdot V_{H_2}^{0,6}} \quad (\text{Ec. A-8})$$

$$D_{H_2/FAL} = 1,1728 \cdot 10^{-16} \cdot \frac{T \cdot \sqrt{X_{FAL} \cdot M_{FAL}}}{\mu_{FAL} \cdot V_{H_2}^{0,6}} \quad (\text{Ec. A-9})$$

Donde:

- T : temperatura [K];
- X_{IPA} ó X_{FAL} : parámetro de asociación del solvente o reactivo;
- M_{IPA} ó M_{FAL} : peso molecular del solvente o reactivo;
- μ_{IPA} ó μ_{FAL} : viscosidad del líquido [Pa.s];
- V_{H_2} : volumen molar del gas en su punto de ebullición normal [$m^3/Kmol$].

Luego se calcula la difusividad del H_2 en la mezcla de reacción, mediante la siguiente expresión propuesta por Tang y Himmelblau [13] para un soluto en una mezcla binaria:

$$D_{H_2/M} = \frac{X_{FAL} \cdot (D_{H_2/FAL} \cdot \mu_{FAL}^{0,5})^{X_{FAL}} \cdot (D_{H_2/IPA} \cdot \mu_{IPA}^{0,5})^{X_{IPA}}}{\mu_M^{0,5}} \quad (\text{Ec. A-10})$$

Por otra parte se calcula la difusividad de FAL en la mezcla de reacción, usando la expresión desarrollada por King *et al.* [14] para soluciones diluidas (<10%mol) en solventes distintos del agua.

$$D_{FAL/M} = 4,4 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{T}{\mu_{IPA}} \cdot \left(\frac{V_{IPA}}{V_{FAL}}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\lambda_{IPA}^{vap}}{\lambda_{FAL}^{vap}}\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. A-11})$$

Donde:

- T : temperatura [K];
- μ_{IPA} : viscosidad del solvente [Pa.s];
- V_{IPA} ó V_{FAL} : volumen molar del líquido en su punto de ebullición normal [m^3/kmol];
- λ_{IPA}^{vap} ó λ_{FAL}^{vap} : entalpía de vaporización del líquido [J/kmol].

A.3.2.3. Limitaciones difusionales intrapartícula

Para verificar si existen resistencias a la transferencia de materia en el interior de la partícula de catalizador se utilizó el Criterio de Weisz-Prater para ambos reactivos. Según este criterio, las limitaciones al transporte de materia son despreciables si se satisface que:

$$\Phi = \frac{(r_i)_{obs} \cdot L^2}{D_i^e \cdot C_i^s} \ll 1 \quad (\text{Ec. A-12})$$

Donde:

- L : relación entre el volumen de partícula de catalizador y la superficie externa de la misma, que para partícula esférica es:

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3} \pi r_p^3}{4 \pi r_p^2} = \frac{r_p}{3} = \frac{d_p}{6} \quad (\text{Ec. A-13})$$

- D_i^e : difusividad efectiva de los reactivos en el interior de los poros del catalizador, calculada mediante la expresión:

$$D_i^e = \frac{D_{i/M} \cdot \epsilon_p}{\tau} \quad (\text{Ec. A-14})$$

Donde:

- ϵ_p : porosidad de la partícula de catalizador;
- τ : tortuosidad de la partícula de catalizador;
- C_i^s : Concentración de los reactivos en la superficie del catalizador.



Además, se debe cumplir que el Módulo de Thiele (ϕ_{exp}) debe satisfacer:

$$\phi_{exp} = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{\rho_p \cdot (r_A)_{obs}}{m_C \cdot D_i^e \cdot C_i^*}} < 0,2 \quad (\text{Ec. A-15})$$

$$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{Ec. A-16})$$

$$\Phi = \eta \cdot \phi^2 \ll 1 \quad (\text{Ec. A-17})$$

Por lo tanto, si se cumplen las condiciones anteriores, se puede determinar que no existen limitaciones a la transferencia de materia en el interior de la partícula de catalizador.

A.4. Resultados obtenidos

El análisis de las condiciones fue efectuado con un catalizador comercial de cromita de cobre (Cu-Cr) y las condiciones fueron extrapoladas a los demás catalizadores utilizados en este trabajo de tesis. Se utilizaron tanto criterios experimentales como analíticos para determinar la existencia de limitaciones difusionales.

A.4.1. Criterios experimentales

Con el fin de verificar la ausencia de limitaciones a la transferencia de masa en la interfase gas-líquido y en el líquido se estudió el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción. Se trabajó en un rango de velocidades de agitación de 390-650 rpm. Como se muestra en la Figura A-3, para velocidades de agitación superiores a las 550 rpm la velocidad inicial de hidrogenación de FAL se encuentra en la zona constante. En estas condiciones el transporte de reactivos en la interfase gas-líquido y en la fase líquida no presentaría limitaciones. Por lo tanto, se seleccionó como valor de trabajo 650 rpm.

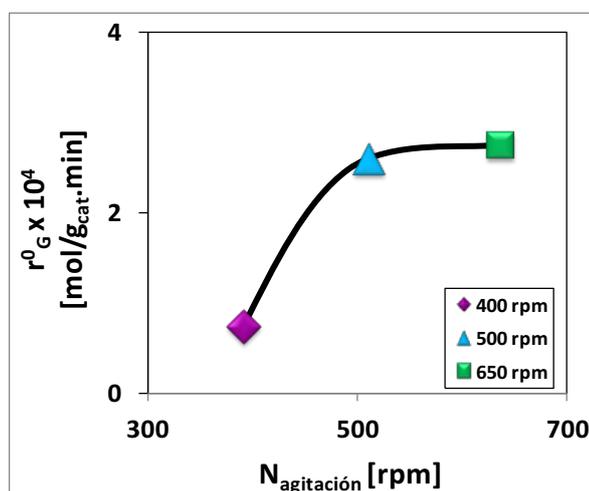


Figura A-3. Variación de la velocidad de reacción con la velocidad de agitación.

No fueron analizados otros parámetros experimentales, como el tamaño de partícula, debido a que por las condiciones fluidodinámicas de trabajo y la fricción el tamaño de los pellets no se mantiene constante durante los ensayos catalíticos. Los

catalizadores empleados fueron utilizados en polvo, con un tamaño de partícula menor a 177 μm (mesh 80).

A.4.2. Criterios analíticos

A.4.2.1. Limitaciones difusionales en la interfase gas/líquido

Para determinar el valor de $k_L \cdot a_G$ mediante la Ecuación V-3, se utilizaron los siguientes datos del reactor PARR 4565 de 100 ml de capacidad que es utilizado en los experimentos de actividad catalítica:

- N : 10,8 [1/s];
- V_G : 40 m^3 ;
- V_L : 60 m^3 ;
- d_I : 0,04 m;
- d_T : 0,05 m;
- h_1 : 0,02 m;
- h_2 : 0,03 m.

Los resultados de la Tabla A-1 muestran que en las condiciones de trabajo no existen limitaciones para el transporte de H_2 en la interfase gas/líquido y en el seno del volumen de reacción. Es decir, que la velocidad de reacción de H_2 no supera el 10% de la velocidad de transporte del reactivo debido a que se cumple que $\alpha_{1-\text{H}_2} < 0,1$ (Ec. V-1).

Tabla A-1. Cálculo de parámetros en la interfase gas-líquido.
[Catalizador: Cu-Cr, $T = 110^\circ\text{C}$, $V_{\text{FAL}}/W_{\text{cat}} = 5 \text{ ml/g}$, $V_{\text{solv}} = 60 \text{ mL (IPA)}$]

Parámetro	$k_L \cdot a_G \times 10^2$ [1/s]	$C_{\text{H}_2} \times 10^2$ [mol/L]	$r_{\text{H}_2-\text{V}}^0 \times 10^5$ (a) [mol/L.s]	$\alpha_{1-\text{H}_2}$
Valor	2,81	3,21	1,54	$1,43 \times 10^{-2}$

(a) Velocidad inicial de reacción por unidad de volumen.

A.4.2.2. Limitaciones difusionales en la interfase líquido/sólido

El análisis del transporte de materia en la interfase líquido sólido fue realizado teniendo en cuenta ambos reactivos, es decir H₂ y FAL. A continuación se presentan los datos utilizados para el cálculo de los parámetros que se muestran en la Tabla A-2, que fueron calculados con las Ecuaciones A-4 a A-7.

- $d_p \cdot 10^7$: < 88 m;
- ρ_p : 1300 kg/m³;
- ε : 6,76 m²/s³;
- X_{IPA} : 0,02;
- X_{FAL} : 0,98;
- $\mu_{IPA} \cdot 10^4$: 2,60;
- $\mu_{FAL} \cdot 10^4$: 7,08;
- $\mu_M \cdot 10^4$: 2,64;
- $v_L \cdot 10^7$: 3,85 m²/s;
- ρ_M : 686,34 kg/m³;
- a_C : 5333,3 m²/kg;
- m_C : 1,64 kg/m³;
- V_L : 61,4 ml.

Como se puede ver en la Tabla A-2 los valores de α_2 (Ec. A-4) para los dos reactivos fueron inferiores a 0,1. Esto implica que la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de transporte es inferior al 10% y por lo tanto no existen tampoco resistencias al transporte de reactivos en la interfase líquido/sólido.

Tabla A-2. Cálculo de parámetros en la interfase líquido-sólido.
[Catalizador: Cu-Cr, T = 110°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{solv} = 60 mL (IPA)]

Parámetro	$k_{C-H_2} \times 10^4$ [m/s]	$k_{C-FAL} \times 10^6$ [m/s]	α_{2-H_2}	α_{2-FAL}
Valor	8,91	1,56	$4,76 \times 10^{-5}$	$2,71 \times 10^{-2}$

Los datos utilizados para calcular las difusividades de los reactivos H₂ y FAL mediante las Ecuaciones A-8 a A-11 fueron:

- X_{IPA} : 1,3;
- X_{FAL} : 1,0;
- M_{IPA} : 60,10 kg/kmol;
- M_{FAL} : 96,09 kg/kmol;
- $V_{H_2} \cdot 10^2$: 14,3 m³/kmol;
- $V_{IPA} \cdot 10^2$: 8,20 m³/kmol;
- $V_{FAL} \cdot 10^2$: 9,99 m³/kmol;
- λ_{IPA}^{vap} : 39,9 J/kmol;
- λ_{FAL}^{vap} : 44,1 J/kmol.

En la Tabla A-3 se pueden ver los valores obtenidos de las difusividades de ambos reactivos. Estos a su vez fueron utilizados para el cálculo de los coeficientes de transferencia de materia en la interfase L-S mostrados más arriba en la Tabla A-2.

Tabla A-3. Cálculo de difusividades de los reactivos.
[Catalizador: Cu-Cr, T = 110°C, V_{FAL}/W_{cat} = 5 ml/g, V_{solv} = 60 mL (IPA)]

Parámetro	$D_{H_2/IPA} \times 10^4$ [cm ² /s]	$D_{H_2/FAL} \times 10^5$ [cm ² /s]	$D_{H_2/M} \times 10^6$ [cm ² /s]	$D_{FAL-M} \times 10^9$ [cm ² /s]
Valor	2,00	8,16	3,02	6,25

A.4.2.3. Limitaciones difusionales internas

Por último, se estudió el transporte de reactivos en el interior de la partícula de catalizador. Se puede ver que tanto para H₂ como para FAL se cumplió el criterio de Weisz-Prater (Ec. A-12) debido a que para ambos casos se obtuvo $\Phi \ll 1$, como se puede ver en la Tabla A-4. Estos resultados indican por lo tanto que bajo las condiciones de reacción empleadas en los experimentos, no existen limitaciones al transporte de materia en el interior de la partícula de catalizador.

Tabla A-4. Cálculo de parámetros en el interior de la partícula.
[Catalizador: Cu-Cr, T = 110°C, $V_{FAL}/W_{cat} = 5$ ml/g, $V_{solv} = 60$ mL (IPA)]

Parámetro	ϕ_{H_2}	ϕ_{FAL}	η_{H_2}	η_{FAL}	Φ_{H_2}	Φ_{FAL}
Valor	0,01	0,09	0,999	0,997	$9,37 \times 10^{-5}$	$8,75 \times 10^{-3}$

A.5. Resumen

Se pudo determinar que bajo las condiciones utilizadas en los ensayos de actividad catalítica no existen resistencias al transporte de materia de los reactivos tanto en el seno del líquido como en las diferentes interfases y en el interior de la partícula de catalizador Cu-Cr. En función a lo anterior se seleccionaron las condiciones de reacción para evaluar los diferentes catalizadores y poder obtener datos cinéticos puros.



Bibliografía

- [1] P. Ramachandran and R. Chaudhari, *Three phase catalytic reactors*, Gordon and Breach, New York, 1983.
- [2] M. Rajashekharam, I. Bergault, P. Fouilloux, D. Schweich, H. Delmas and R. Chaudhari, *Hydrogenation of acetophenone using a 10% Ni supported on zeolite Y catalyst: kinetics and reaction mechanism*, Catal. Today 48 (1999) 83-92.
- [3] R. Malyala, C. Rode, M. Arai, S. Hegde and R. Chaudhari, *Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives*, Appl. Catal. A: Gen. 193 (2000) 71-86.
- [4] J. Hájek and D. Murzin, *Liquid-Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde over a Ru-Sn Sol-Gel Catalyst. 1. Evaluation of Mass Transfer via a Combined Experimental/Theoretical Approach*, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2030-2038.
- [5] P. Gallezot and D. Richard, *Selective Hydrogenation of α - β -Unsaturated Aldehydes*, Catal. Rev. Sci. Eng. 40 (1998) 81-126.
- [6] G. Neri, L. Bonaccorsi, L. Mercadante and S. Galvagno, *Kinetic Analysis of Cinnamaldehyde Hydrogenation over Alumina-Supported Ruthenium Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 3554-3562.
- [7] Th. Vergunst, F. Kapteijn and J. Moulijn, *Kinetics of Cinnamaldehyde Hydrogenation-Concentration-Dependent Selectivity*, Catal. Today 66 (2001) 381-387.
- [8] R. Chaudhari, R. Golap, G. Eming and H. Hoffman, *Gas-liquid mass transfer in dead end autoclaves*, Can. J. Chem. Eng. 65 (1987) 774-751.
- [9] Y. Sano, N. Yamaguchi and T. Adachi, *Mass Transfer Coefficients for Suspended Particles in Agitated Vessels and Bubble Columns*, J. Chem. Eng. Japan 7 (1974) 255-261.
- [10] S. Mukherjee and M. Vannice, *Solvent effects in liquid-phase reactions I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects*, J. Catal. 243 (2006) 108-130.
- [11] V. Bloomfield and R. Dewan, *Viscosity of Liquid Mixtures*, J. Phys. Chem. 76 (1971) 3113-3119.
- [12] C. Wilke and P. Chang, *Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*, AIChE J. 1 (1955) 264-270.



Anexo: *Limitaciones Difusionales*

- [13] Y. Tang and D. Himmelblau, *Effective binary diffusion coefficients in mixed solvents*, AIChE J. 11 (1965) 54-58.
- [14] C. King, L. Hsueh and K. Mao, *Liquid Phase Diffusion of Non-electrolytes at High Dilution*, J. Chem. Eng. Data 10 (1965) 348-350.