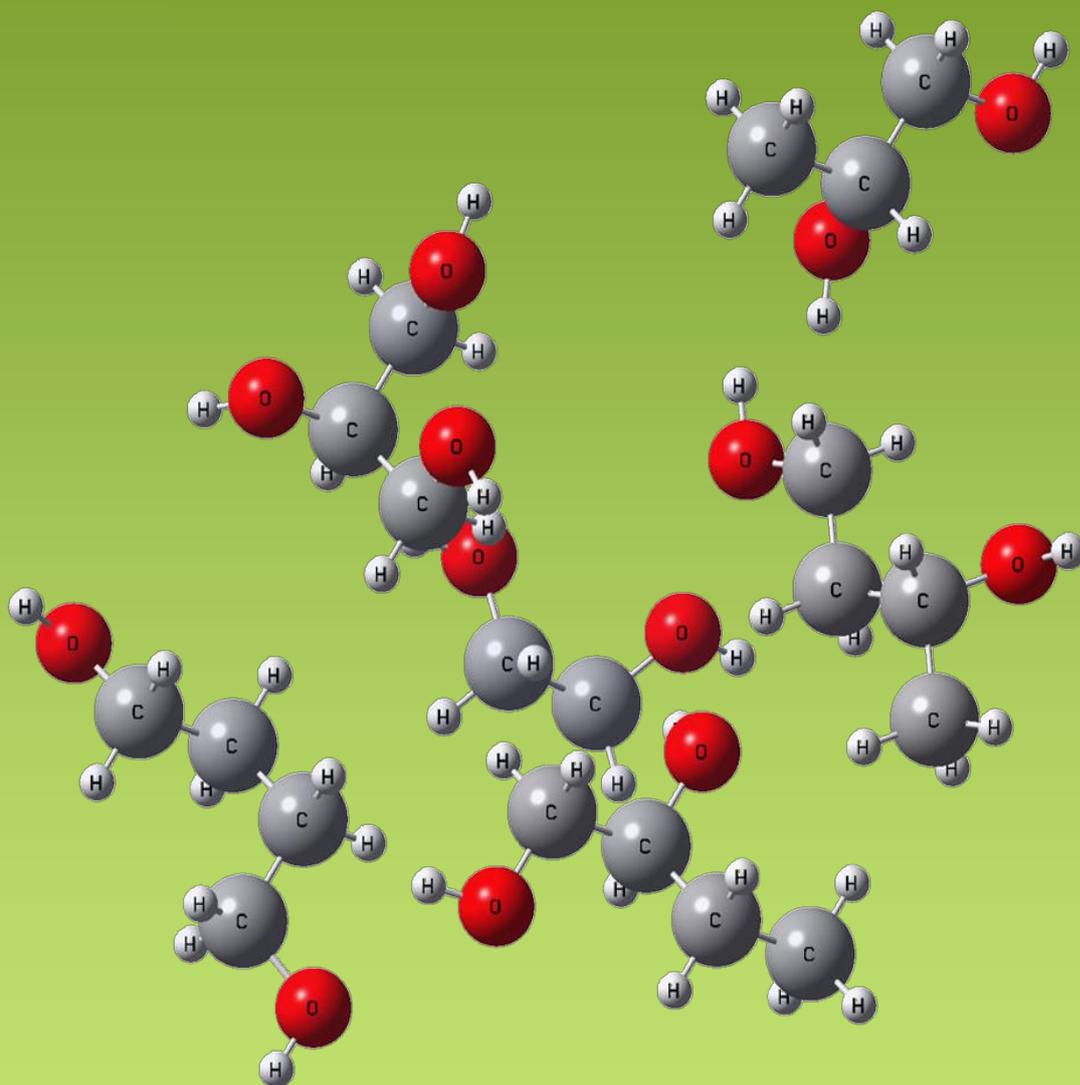


“Valorización de polioles mediante reacciones de deshidrogenación y deshidratación”



INCAPE



Pablo Antonio Torresi

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

Tesis

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

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de:

Catálisis Heterogénea

Título de Tesis:

“VALORIZACION DE POLIOLES MEDIANTE REACCIONES DE DESHIDROGENACION Y DESHIDRATACION”

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

Autor:

Pablo Antonio Torresi

**Directora de Tesis: Dra. J. Isabel Di Cosimo
Co-Director de Tesis: Dra. Verónica K. Díez**

Año de presentación: 2013

2013

A mis padres, Jorge y Graciela, por su contención y continuo buen ejemplo

A mi hermano, Juan, por su cariño y amistad

A mi mujer, Laura, por ser mi mejor apoyo y estímulo

A mis hijos, Celeste y Nicolás, por ser la luz de mis ojos

A la memoria de mis abuelos

Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo a las doctoras J. Isabel Di Cosimo y Verónica K. Díez por la excelente predisposición, dedicación y paciencia que han tenido conmigo y con mi forma de trabajo a lo largo de estos años. Sus sugerencias, consejos y correcciones han sido esenciales para el desarrollo de esta Tesis.

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

Un especial agradecimiento al Biotecnólogo Pablo Luggren, por su colaboración en la realización de la parte final de los ensayos de esta Tesis. También, agradezco al Dr. Cristián Ferretti, por su contribución en el desarrollo de la presente investigación, por su amistad, consejos y en especial por darme ánimo en los momentos difíciles, en los que parecía que la Tesis no tenía fin.

Muchas gracias a toda la gente del INCAPE (personal de apoyo, administrativos, becarios e investigadores) por hacer del ambiente de trabajo un lugar agradable y de amistad. En particular, agradezco al personal de los diversos talleres (mecánico y de vidriería) y de los laboratorios de análisis (químico, de propiedades físicas y de espectroscopía), tanto de INCAPE como de la FIQ e INTEC.

Por último, quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a los principales responsables de que haya conseguido concretar esta etapa de mi vida, a mis padres y a Laura, mi compañera de vida y madre de mis hijos. Les doy las gracias por haber confiado en mí y haber estado siempre presentes, tanto en los buenos momentos como en los malos.

Muchas gracias a todos.

Pablo Antonio Torresi

Indice general de contenidos

CAPITULO I: Introducción y objetivos

Indice de contenidos

I.1.	Introducción.....	3
I.2.	Polioles.....	3
I.3.	Valorización de la biomasa.....	9
I.4.	Producción de combustibles a partir de la biomasa	11
I.4.1.	Producción de hidrógeno	13
I.4.2.	Gasificación y pirólisis de la biomasa.....	15
I.4.3.	Producción de bioetanol.....	17
I.4.4.	Producción de biodiesel	19
I.4.4.1.	Producción de biodiesel en Argentina.....	21
I.4.4.2.	Características del glicerol	25
I.4.4.3.	Clases de glicerina.....	26
I.5.	Obtención de productos químicos a partir de la biomasa.....	27
I.5.1.	Fermentación de la glucosa	28
I.5.2.	Transformaciones químicas de carbohidratos.....	31
I.5.2.1.	Deshidratación de carbohidratos.....	32
I.5.2.2.	Oxidación de carbohidratos.....	33
I.5.2.3.	Reducción catalítica de carbohidratos.....	34
I.5.3.	Transformaciones químicas de aceites vegetales y grasas animales	36
I.5.3.1.	Reacciones que involucran la cadena grasa de aceites y grasas	37

Indice General

I.5.3.2. Reacción del grupo carbonilo	39
I.6. Objetivos de la tesis	41
I.7. Referencias	42

Indice de figuras

Figura I.1: Deshidratación y deshidrogenación de un 1,3-diol genérico	3
Figura I.2: Obtención de biodiesel por transesterificación de triglicéridos.....	20
Figura I.3: Evolución de la capacidad instalada de producción de biodiesel en Argentina.....	21
Figura I.4: Evolución anual de la participación global de los principales países productores de biodiesel.	22
Figura I.5: Productos obtenidos por fermentación de la glucosa.....	28
Figura I.6: Deshidratación de carbohidratos.....	32
Figura I.7: Oxidación de la glucosa	33
Figura I.8: Hidrogenación de la glucosa para generar sorbitol	35
Figura I.9: Hidrogenación de la fructosa para generar manitol.....	35
Figura I.10: Hidrogenación de la xilosa para generar xilitol.....	36
Figura I.11: Epoxidación de grasas insaturadas	37
Figura I.12: Hidrólisis de triglicéridos.....	39
Figura I.13: Preparación de aminas grasas.....	40
Figura I.14: Preparación de alcoholes grasos	41

Indice de tablas

Indice General

Tabla I.1: Ejemplos de polioles empleados en la industria.....	5
Tabla I.2: Producción mundial de biodiesel.....	21
Tabla I.3: Producción mundial de soja período 2010-2011	22

CAPITULO II: Antecedentes bibliográficos

Indice de contenidos

II.1. Introducción.....	3
II.2. Valorización de polioles.....	3
II.3. Valorización del glicerol.....	5
II.3.1. Polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles	6
II.3.2. Hidrogenólisis a 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol	8
II.3.3. Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos	9
II.3.4. Esterificación o transesterificación a monoglicéridos	10
II.3.5. Deshidratación a acroleína o acetol	12
II.4. Valorización de dioles mediante reacciones de deshidratación y reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación	13
II.4.1. Reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación..	14
II.4.2. Reacciones de deshidratación	17
II.5. Conclusiones.....	19
II.6. Referencias	21

Indice de figuras

Indice General

Figura II.1: Isómeros de diglicerol.....	6
Figura II.2: Preparación de ésteres de poliglicerol.....	7
Figura II.3: Subproductos de la hidrogenólisis del glicerol	7
Figura II.4: Oxidación del glicerol	10
Figura II.5: Esterificación de ácidos grasos.....	11
Figura II.6: Transesterificación de triglicéridos (TG) o de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).	12
Figura II.7: Deshidratación del glicerol	13
Figura II.8: Esquema de reacción simplificado para la deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación de 1,3-BDO.	15
Figura II.9: Esquema de reacción simplificado para la deshidratación de 1,3-BDO.....	18

CAPITULO III: Experimental

Indice de contenidos

III.1.	Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados.....	6
III.1.1.	Gases	6
III.1.2.	Solventes.....	6
III.1.3.	Precursores metálicos	6
III.1.4.	Reactivos empleados en reacción.....	7
III.1.5.	Otros reactivos	7
III.1.6.	Soportes y catalizadores comerciales	8
III.2.	Preparación de catalizadores	8
III.2.1.	Método de precipitación y coprecipitación.....	9
III.2.1.1.	Descripción del equipo empleado en la preparación de catalizadores por el	

Indice General

método de precipitación	11
III.2.1.2. Descripción de la metodología empleada en la preparación de los catalizadores	14
III.2.2. Método de quimisorción-hidrólisis	15
III.2.2.1. Descripción experimental del método de quimisorción-hidrólisis	17
III.2.3. Método de impregnación a humedad incipiente	18
III.2.3.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente	19
III.2.4. Preparación de MgO de alta superficie específica	21
III.2.4.1. Descripción experimental de la preparación.....	21
III.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	22
III.3.1. Descripción del equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores	24
III.3.2. Descripción experimental de la descomposición y estabilización de los precursores catalíticos	26
III.4. Caracterización de los catalizadores.....	26
III.4.1. Análisis de la composición química.....	27
III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica	28
III.4.1.2. Descripción experimental del método	30
III.4.2. Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores por adsorción física de N ₂	31
III.4.2.1. Fundamentos del método BET	31
III.4.2.2. Descripción experimental del método	34
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X	35
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de XRD.....	35
III.4.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD	38
III.4.3.3. Identificación de especies cristalinas: Método de Fink.....	39

Indice General

III.4.3.4.	Cálculo del tamaño aparente del cristal	40
III.4.3.5.	Cálculo del parámetro de red	41
III.4.4.	Reducción a temperatura programada (TPR)	42
III.4.4.1.	Descripción experimental de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR)	43
III.4.5.	Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico.....	45
III.4.5.1.	Fundamentos de la técnica	45
III.4.5.2.	Descripción experimental del método	47
III.4.5.3.	Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica.....	51
III.4.5.4.	Cálculo del tamaño de partícula del cobre metálico	52
III.4.6.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	52
III.4.6.1.	Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por espectroscopía infrarroja de CO ₂ adsorbido (FTIR de CO ₂)	53
III.4.6.1.1.	Fundamentos de la espectroscopía FTIR de CO ₂	54
III.4.6.1.2.	Descripción experimental de la técnica de FTIR de CO ₂	56
III.4.6.2.	Determinación de la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina)	58
III.4.6.2.1.	Fundamentos de la técnica de FTIR de piridina	58
III.4.6.2.2.	Descripción experimental de la técnica de FTIR de piridina.....	60
III.4.7.	Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	61
III.4.7.1.	Fundamentos de la técnica UV-Vis DRS.....	61
III.4.7.2.	Descripción experimental de la técnica UV-Vis DRS	64
III.4.8.	Desorción a temperatura programada (TPD)	65
III.4.8.1.	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂): Determinación del número de sitios básicos superficiales	66
III.3.8.1.1.	Descripción del equipo de TPD de CO ₂	66

Indice General

III.4.8.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	68
III.4.8.2. Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃): Determinación del número de sitios ácidos superficiales	71
III.4.8.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH ₃	71
III.4.8.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	73
III.5. Referencias	76

Indice de tablas

Tabla III.1: Catalizadores preparados por el método de precipitación.....	13
Tabla III.2: Catalizadores de cobre soportado sobre sílice preparados por el método de quimisorción-hidrólisis	18
Tabla III.3: Catalizadores de cobre soportados preparados por impregnación a humedad incipiente	21
Tabla III.4: Tratamientos térmicos de MgO y Al ₂ O ₃	22
Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.	44
Tabla III.6: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N ₂ O.....	50
Tabla III.7: Especies superficiales de adsorción de CO ₂ sobre un sólido básico.....	55
Tabla III.8: Especies superficiales de adsorción de piridina sobre un sólido ácido	59
Tabla III.9: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH ₃	73

Indice de figuras

Indice General

Figura III.1: Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación. ...	12
Figura III.2: Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.	16
Figura III.3: Dispositivo utilizado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de impregnación a humedad incipiente.	20
Figura III.4: Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.	25
Figura III.5: Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.	37
Figura III.6: Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción.....	40
Figura III.7: Equipo para la realización de TPR.....	44
Figura III.8: Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu^0	48
Figura III.9: Cálculo de la dispersión de cobre metálico	51
Figura III.10: Geometría de la partícula de cobre metálico.....	52
Figura III.11: Celda para experiencias de FTIR.....	56
Figura III.12: Fenómeno de reflectancia difusa	62
Figura III.13: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO_2	67
Figura III.14: Curva de calibrado del TPD de CO_2	69
Figura III.15: Perfil de TPD de CO_2	70
Figura III.16: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH_3	72
Figura III.17: Curva de calibrado del TPD de NH_3	74
Figura III.18: Perfil de TPD de NH_3	75

CAPITULO IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

Indice de contenidos

IV.1. Equipo de ensayos catalíticos. Detalles constructivos	3
IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica.....	4
IV.1.2. Descripción experimental.....	5
IV.2. Análisis cromatográfico	8
IV.2.1. Condiciones cromatográficas.....	8
IV.2.2. Cuantificación cromatográfica.....	9
IV.2.3. Determinación de la conversión, rendimiento y selectividad en los ensayos de actividad catalítica.....	12
IV.3. Problemas encontrados	15
IV.4. Ensayos en blanco. Reacción térmica	17
IV.5. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales	18
IV.5.1. Transferencia de masa externa (TME) en la partícula	19
IV.5.2. Transferencia de masa interna (TMI) en la partícula	29
IV.5.3. Corroboración utilizando el método semiempírico de Weisz-Prater.....	35
IV.6. Referencias.....	38

Indice de figuras

Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica.....	3
Figura IV.2: Esquema del equipo de actividad catalítica	4
Figura IV.3: Reactor de flujo empleado en los ensayos de actividad catalítica.....	6
Figura IV.4: Programación de temperatura del pretratamiento térmico de los catalizadores ensayados.....	7

Indice General

Figura IV.5: Programación de temperatura del horno cromatográfico.....	8
Figura IV.6: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores basados en cobre.....	9
Figura IV. 7: Controladores de temperatura empleados en la regulación de temperatura del sistema catalítico.....	16
Figura IV.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y HYB (X_{HYB}) en función del tiempo de reacción.....	18
Figura IV. 9: Fenómenos difusivos presentes en una reacción química heterogénea	19
Figura IV.10: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TME	23
Figura IV.11: Verificación de ausencia de limitaciones difusionales por TME.....	24
Figura IV.12: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TMI	31
Figura IV.13: Verificación de la ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa interna.....	32

Indice de tablas

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al 2-propanol de las sustancias identificadas.	10
Tabla IV.2: Condiciones experimentales para el estudio de la existencia de fenómenos de TME.....	23
Tabla IV.3: Diámetros medios de partícula del catalizador $4.1CuMg_{10}Al_7O_x$	32

CAPITULO V: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales metálicos Cu-SiO₂

Indice de contenidos

V.1. Introducción	4
V.2. Preparación de los catalizadores monofuncionales $ZCuSiO_2$	4
V.3. Caracterización de los catalizadores monofuncionales $ZCuSiO_2$	5
V.3.1. Caracterización textural y estructural	6
V.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores monofuncionales $ZCuSiO_2$	9
V.3.3. Análisis de especies de cobre por medio de UV-Vis-DRS	13
V.4. Ensayos catalíticos sobre catalizadores $ZCuSiO_2$	16
V.4.1. Estudio del camino de reacción para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores $ZCuSiO_2$	19
V.4.2. Efecto del contenido de cobre sobre el desempeño catalítico. Identificación del sitio activo	24
V.4.3. Ensayos catalíticos empleando HYB como reactivo	32
V.4.4. Efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico de los catalizadores $ZCuSiO_2$	37
V.5. Conclusiones	41
V.6. Referencias	42

Indice de figuras

Figura V.1: Catalizadores monofuncionales $ZCuSiO_2$ preparados por CH. Z: carga de Cu en % en peso	8
Figura V.2: Difractogramas obtenidos para los catalizadores $ZCuSiO_2$	9

Indice General

Figura V.3: Perfiles TPR para el CuO y los catalizadores $ZCuSiO_2$	10
Figura V.4: Espectros UV-vis-DRS de catalizadores $ZCuSiO_2$ seleccionados.....	14
Figura V.5: Deconvolución de espectros UV-Vis-DRS de la muestra $1.1CuSiO_2$	14
Figura V.6: Reacciones de deshidrogenación y deshidratación del 1,3-BDO	17
Figura V.7: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y selectividad a los productos de reacción observados en función del tiempo de reacción para el catalizador $25.0CuSiO_2$	18
Figura V.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador $5.6CuSiO_2$	20
Figura V.9: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador $25.0CuSiO_2$	20
Figura V.10: Esquema de reacción para la conversión del 1,3-BDO sobre catalizadores de $ZCuSiO_2$	21
Figura V.11: Variación de X_{BDO} y S_i en función del tiempo de reacción para el catalizador $5.6CuSiO_2$	25
Figura V.12: Variación de X_{BDO} y S_j en función del tiempo de reacción para el catalizador $25CuSiO_2$	25
Figura V.13: Velocidad de reacción, r_{BDO} , y superficie específica de Cu^0 (A_{Cu}), en función del contenido de cobre (Z) para los catalizadores $ZCuSiO_2$ y el CuO puro.	27
Figura V. 14: Velocidad de reacción en función del área expuesta de cobre para los catalizadores $ZCuSiO_2$	28
Figura V.15: Turnover rates (TOR) para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores $ZCuSiO_2$	28
Figura V.16: Mecanismo superficial propuesto para la conversión del 1,3-BDO por reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación sobre catalizadores $ZCuSiO_2$	29

Indice General

Figura V.17: Mecanismo superficial propuesto para la deshidratación directa del 1,3-BDO a MEK sobre catalizadores ZCuSiO ₂	29
Figura V.18: Selectividad hacia los productos de reacción del 1,3-BDO y tamaño medio de partícula de cobre en función del contenido de cobre de los catalizadores ZCuSiO ₂	30
Figura V.19: Espectros FTIR luego de la adsorción de piridina a 298 K y evacuación a 423 K sobre SiO ₂ y catalizadores ZCuSiO ₂ sin reducir	33
Figura V.20: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 5.6CuSiO ₂	38
Figura V.21: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 25.0CuSiO ₂	38

Indice de tablas

Tabla V.1: Preparación de catalizadores ZCuSiO ₂	5
Tabla V.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuSiO ₂ ensayados.....	6
Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión de los catalizadores ZCuSiO ₂ y del CuO puro..	13
Tabla V.4: Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de HYB sobre catalizadores ZCuSiO ₂	36

CAPITULO VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MO_x

Indice de contenidos

VI.1. Introducción	3
--------------------------	---

Indice General

VI.2.	Preparación de los catalizadores MOx	3
VI.3.	Caracterización de los óxidos simples	3
VI.3.1.	Caracterización textural y estructural	4
VI.3.2.	Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx.	5
VI.3.2.1.	Determinación de las propiedades básicas superficiales	7
VI.3.2.2.	Determinación de las propiedades ácidas superficiales	9
VI.4.	Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de 1,3-butanodiol empleando óxidos simples MOx como catalizadores.....	10
VI.5.	Conclusiones	21
VI.6.	Referencias	22

Indice de figuras

Figura VI.1:	Difractogramas obtenidos para los óxidos MOx.	5
Figura VI.2:	Perfiles de TPD de CO ₂ de los óxidos simples MOx.....	8
Figura VI.3:	Perfiles de TPD de NH ₃ de los óxidos simples MOx.....	9
Figura VI.4:	Esquema de reacción sobre catalizadores de óxidos simples MOx.	11
Figura VI.5:	Variación de la conversión de 1,3-BDO y de las selectividades con el tiempo de reacción sobre MgO.	13
Figura VI.6:	Variación de la conversión de 1,3-BDO con el tiempo de reacción sobre los óxidos MOx.....	13
Figura VI.7:	Velocidad de conversión de 1,3-BDO a t=0 en función de la electronegatividad de Pauling de los óxidos simples	15
Figura VI.8:	Velocidades de deshidrogenación y deshidratación a t=0 referidas a la velocidad de reacción de 1,3-BDO, en función de la Electronegatividad de Pauling. ..	18

Indice General

Figura VI.9: Velocidad de formación a t=0 del grupo i, referida a la velocidad de deshidratación total, en función de la Electronegatividad de Pauling.....	19
Figura VI.10: Mecanismo de deshidratación del 1,3-BDO sobre CeO ₂ propuesto por Sato y col	20

Indice de tablas

Tabla VI.1: Caracterización textural y estructural de los óxidos simples MOx ensayados.....	4
Tabla VI.2: Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx.	7
Tabla VI.3: Conversión de 1,3-BDO a t=0 obtenidos en los ensayos catalíticos.....	14
Tabla VI.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores MOx	16

CAPITULO VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo ZCuM_IM_{II}Ox y ZCuMOx

Indice de contenidos

VII.1. Introducción	4
VII.2. Preparación de los catalizadores bifuncionales ZCuMOx y ZCuM _I M _{II} Ox	4
VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox	5
VII.3.1. Caracterización textural y estructural.....	5
VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	7

Indice General

VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	10
VII.4. Caracterización de los óxidos ZCuMOx.....	12
VII.4.1. Caracterización textural y estructural.....	12
VII.4.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuMOx.....	14
VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMOx.....	16
VII.5. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMOx y ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	17
VII.5.1. Rol del sitio metálico, efecto de las propiedades ácido-básicas y del método de preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMOx.....	18
VII.5.2. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox. Efecto del contenido de Cu.....	24
VII.6. Conclusiones.....	31
VII.7. Referencias.....	33

Indice de figuras

Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	6
Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	8
Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu ⁰ (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T _M) con el contenido de cobre (Z).....	9
Figura VII.4: Perfiles de TPD CO ₂ para los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	11
Figura VII.5: Difractogramas obtenidos para los óxidos ZCuMOx.....	14
Figura VII.6: Perfiles de TPR de las muestras ZCuMgO y ZCuAl ₂ O ₃	15

Indice General

Figura VII.7: Perfiles de TPD CO ₂ de los catalizadores ZCuMOx.	16
Figura VII.8: Esquema de reacción sobre catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox y ZCuMOx.....	18
Figura VII.9: Distribución de productos de deshidratación sobre catalizadores ZCuMOx.....	21
Figura VII.10: Distribución de productos de deshidrogenación sobre catalizadores ZCuMOx.....	21
Figura VII.11: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre 1.8CuMg ₁₀ Al ₇ Ox.	25
Figura VII.12: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre 61.2CuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	25
Figura VII.13: Velocidades de conversión del 1,3-BDO y de formación de los grupos de productos de reacción en función del contenido de cobre de los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	29
Figura VII.14: Distribución de productos de deshidratación sobre catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	30
Figura VII.15: Distribución de productos de deshidrogenación sobre catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	30

Indice de tablas

Tabla VII.1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	6
Tabla VII.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuMOx.....	13
Tabla VII.3: Resultados catalíticos obtenidos para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuMOx.....	19

Indice General

Tabla VII.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores ZCuMOx.	22
Tabla VII.5: Conversión de 1,3-BDO a t=0 obtenidos en los ensayos catalíticos con ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.....	25
Tabla VII.6: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ Ox.	27

CAPITULO VIII: Conclusiones y tareas futuras

Indice de contenidos

VIII.1. Conclusiones finales	2
VIII.2. Tareas futuras.....	5

CAPITULO I: Introducción y objetivos

Indice de contenidos

I.1.	Introducción.....	3
I.2.	Poliolés.....	3
I.3.	Valorización de la biomasa.....	9
I.4.	Producción de combustibles a partir de la biomasa	11
I.4.1.	Producción de hidrógeno	13
I.4.2.	Gasificación y pirólisis de la biomasa.....	15
I.4.3.	Producción de bioetanol.....	17
I.4.4.	Producción de biodiesel	19
I.4.4.1.	Producción de biodiesel en Argentina.....	21
I.4.4.2.	Características del glicerol	25
I.4.4.3.	Clases de glicerina.....	26
I.5.	Obtención de productos químicos a partir de la biomasa.....	27
I.5.1.	Fermentación de la glucosa	28
I.5.2.	Transformaciones químicas de carbohidratos.....	31
I.5.2.1.	Deshidratación de carbohidratos.....	32
I.5.2.2.	Oxidación de carbohidratos.....	33
I.5.2.3.	Reducción catalítica de carbohidratos.....	34
I.5.3.	Transformaciones químicas de aceites vegetales y grasas animales	36
I.5.3.1.	Reacciones que involucran la cadena grasa de aceites y grasas	37
I.5.3.2.	Reacción del grupo carbonilo.....	39
I.6.	Objetivos de la tesis	41
I.7.	Referencias	42

Índice de figuras

Figura I.1: Deshidratación y deshidrogenación de un 1,3-diol genérico	3
Figura I.2: Obtención de biodiesel por transesterificación de triglicéridos.....	20
Figura I.3: Evolución de la capacidad instalada de producción de biodiesel en Argentina.....	21
Figura I.4: Evolución anual de la participación global de los principales países productores de biodiesel.	22
Figura I.5: Productos obtenidos por fermentación de la glucosa.....	28
Figura I.6: Deshidratación de carbohidratos.....	32
Figura I.7: Oxidación de la glucosa	33
Figura I.8: Hidrogenación de la glucosa para generar sorbitol	35
Figura I.9: Hidrogenación de la fructosa para generar manitol.....	35
Figura I.10: Hidrogenación de la xilosa para generar xilitol.....	36
Figura I.11: Epoxidación de grasas insaturadas	37
Figura I.12: Hidrólisis de triglicéridos.....	39
Figura I.13: Preparación de aminas grasas.....	40
Figura I.14: Preparación de alcoholes grasos	41

Índice de tablas

Tabla I.1: Ejemplos de polioles empleados en la industria.....	5
Tabla I.2: Producción mundial de biodiesel.....	21
Tabla I.3: Producción mundial de soja período 2010-2011	22

I.1. Introducción

En este capítulo se describen los conceptos introductorios relacionados con el tema de tesis, con el objeto de alcanzar una visión más clara del tema de estudio. Adicionalmente, y como paso previo al análisis crítico de la principal bibliografía relacionada con la valorización catalítica de polioles mediante reacciones de deshidrogenación y deshidratación, se realiza un relevamiento de los procesos tecnológicos de mayor importancia que permiten obtener polioles a partir de la biomasa. Finalmente, se presentan los objetivos de la presente tesis en relación al tema planteado en la introducción.

I.2. Polioles

Los polioles son alcoholes polihídricos que poseen varios grupos oxidrilos (-OH)

unidos a una cadena carbonada.

Estos alcoholes pueden tener dos, tres o más grupos -OH en sus moléculas, por lo que se clasifican en dioles, trioles, etc.

De forma general,

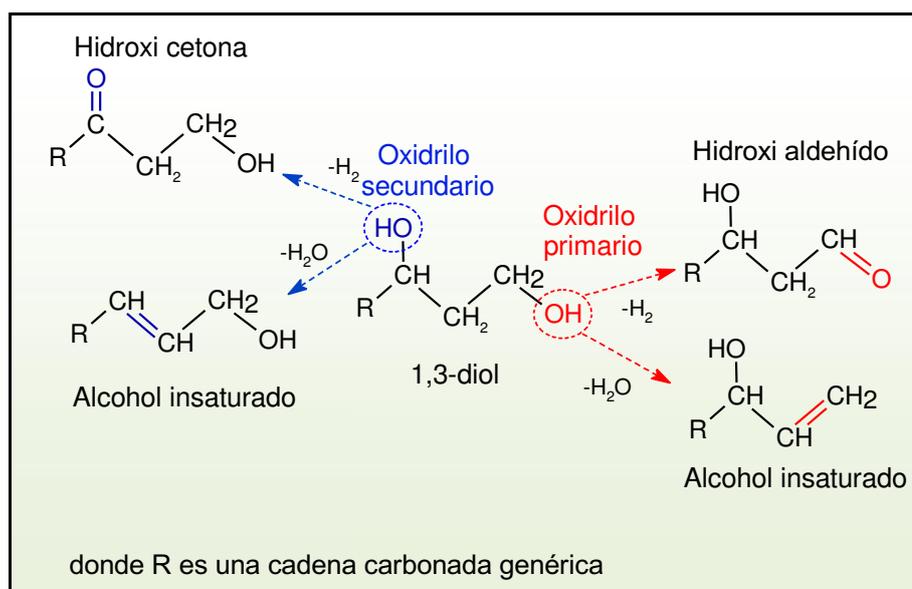


Figura I.1: Deshidratación y deshidrogenación de un 1,3-diol genérico

los grupos oxidrilos pueden estar asociados a un carbono terminal, o a uno interno de la cadena carbonada.

En el marco en que se desarrollará la tesis, las reacciones químicas relevantes que presentan estos alcoholes pueden agruparse en dos categorías: aquellas en las cuales interviene el enlace C–OH (hidratación/deshidratación) y aquellas que involucran al enlace O–H (hidrogenación/deshidrogenación). A modo de ejemplo, en la Figura I.1 se presentan las reacciones de deshidrogenación y deshidratación que puede experimentar un 1,3-diol genérico. La deshidratación de los grupos oxidrilos genera insaturaciones en la cadena carbonada, lo que permite obtener alcoholes insaturados. Por otro lado, la deshidrogenación de los grupos oxidrilos produce compuestos carbonílicos, entre los que se encuentran hidroxicetonas (deshidrogenación del oxidrilo secundario de la cadena carbonada) e hidroxialdehídos (deshidrogenación de oxidrilos terminales).

Algunos ejemplos de polioles, se presentan en la Tabla I.1. En dicha Tabla también se describen la forma en que se obtiene cada alcohol y sus principales usos.

Las principales aplicaciones industriales de los polioles se presentan a continuación:

i) Polioles como principios activos farmacológicos

Las primeras indicaciones médicas de polioles como principios activos fueron para el tratamiento de constipaciones. Aún hoy, se utilizan soluciones de polioles en enemas para realizar estudios del colon. Actualmente, las principales aplicaciones de polioles como fármacos son para reducir la hinchazón del cerebro y para la insuficiencia renal aguda. En estos casos, los polioles actúan como diuréticos osmóticos removiendo el exceso de agua en el cuerpo.

Tabla I.1: Ejemplos de polioles empleados en la industria

Nombre	Fórmula	Obtención	Principales usos
Etilenglicol (1,2-etanodiol)		Hidratación de óxido de etileno	Anticongelante, elaboración de poliésteres, pinturas y plásticos
Propilenglicol (1,2-propanodiol)		Hidratación de óxido de propileno	Humectante, saborizante y anticongelante en fármacos, cosméticos, alimentos y tabaco
Glicerol (1,2,3-propanotriol)		Saponificación de grasas y como subproducto en producción de biodiesel	Elaboración de cosméticos, medicamentos, explosivos, anticongelantes, pinturas, textiles y cueros
1,3-butanodiol		Procesos biocatalíticos	Disolvente de condimentos en alimentos y es un co-monomero empleado en determinadas resinas de poliuretano y poliéster
Eritritol (<i>(2R,3S)</i> -butano-1,2,3,4-tetraol)		Fermentación de glucosa	Edulcorante en la industria alimenticia
Xilitol (<i>(2R,4S)</i> -pentano-1,2,3,4,5-pentol)		Reducción de xilosa	Sustituto de la sacarosa en los alimentos para diabéticos
Sorbitol (<i>(2S,3R,4R,5R)</i> -hexano-1,2,3,4,5,6-hexol)		Reducción de glucosa	Edulcorante dietético, elaboración de alimentos, cosméticos, fármacos y productos químicos.
Manitol (<i>(2R,3R,4R,5R)</i> -hexano-1,2,3,4,5,6-hexol)		Hidrogenación de fructosa o manosa	Edulcorante dietético, elaboración de fármacos y resinas
Maltitol (4-O- α -D-glucopiranosil-D-glucitol)		Hidrogenación de maltosa (obtenida de almidón)	Edulcorante bajo en calorías para productos de panadería y confitería

ii) Polioles como excipientes

Los polioles se utilizan más ampliamente como excipientes que como principios activos farmacológicos, debido a que otorgan sabores agradables a las formulaciones modernas. Además, por ser los polioles menos reactivos que los azúcares tradicionales empleados como excipientes, se emplean como sustitutos de estos azúcares en las formulaciones que contienen principios activos medicinales de gran reactividad química. Asimismo, en los casos donde los principios activos son sensibles al agua se emplean polioles higroscópicos.

Como excipientes, los polioles también se utilizan en la industria del cuidado personal y cosmética. Sus propiedades humectantes, dermatológicas y organolépticas propician su creciente utilización en la preparación de dentífricos, enjuagues bucales, cremas, lociones, perfumes, desodorantes y maquillajes.

iii) Polioles como endulzantes de alimentos

Los polioles presentan características funcionales y organolépticas que los hacen aptos para su utilización en productos alimenticios comerciales como endulzantes bajos en calorías. Debido a que los polioles pueden reemplazar las funciones de la sacarosa en los alimentos, se pueden emplear para la formulación de productos finales conservando sus características sensoriales tales como el sabor, color y textura. Comúnmente estos polioles se denominan alcoholes del azúcar.

Los alcoholes del azúcar son carbohidratos de digestión lenta, que a diferencia del azúcar tradicional, se absorben poco en el intestino delgado. Una parte significativa de los polioles consumidos ingresan en el intestino grueso, donde las bacterias de la flora intestinal lo fermentan contribuyendo al incremento de la salud intestinal [1]. Los alcoholes del azúcar más comúnmente utilizados en los alimentos comerciales son:

Eritritol: Con 0,2 calorías por gramo y un 60 a 80 % tan dulce como el azúcar se presenta principalmente en frutas y alimentos fermentados y es apropiado para una variedad de alimentos bajo en calorías y sin azúcar.

Isomaltitol: Con 2,0 calorías por gramo y un 45 a 65 % tan dulce como el azúcar este endulzante hecho de sucralosa, se emplea en una gran variedad de alimentos que incluyen helados, bebidas, productos horneados, confitería, etc.

Maltitol: Con 2,1 calorías por gramo y un 90 % tan dulce como el azúcar es usado especialmente en la producción de dulces sin azúcar, goma de mascar, chocolates, productos horneados y helados.

Manitol: Con 1,6 calorías por gramo y un 50 a 70% tan dulce como el azúcar es empleado como suplemento dietético y endulzante dietético. Además tiene aplicaciones en dulces de “aliento refrescante”. Su sabor agradable y textura hacen del manitol un ingrediente popular para las tabletas masticables.

Sorbitol: Con 2,6 calorías por gramo y un 50 a 70% tan dulce como el azúcar es usado en alimentos de dieta y varios productos libres de azúcar que incluyen gomas de mascar y mentas. En la industria de cosméticos es comúnmente utilizado como hidratante y concentrado.

Xilitol: Con 2,4 calorías por gramo y tan dulce como el azúcar es empleado para producir dulces sin azúcar, goma de mascar y mentas.

La gran variedad de polioles disponibles permite su uso como sustitutos de la mayoría de los azúcares tradicionales empleados en la producción de dulces y golosinas, sin modificar su sabor o calidad. La diversidad de las propiedades funcionales de cada poliol, permite el diseño de productos de excelente calidad que cumplen con requerimientos específicos del mercado, en particular los referidos a la dulzura, sabor y textura. Por ejemplo, mediante el empleo de polioles se logró el desarrollo de chocolate de excelente calidad reducido en calorías sin el agregado de

azúcar. Los polioles también se emplean en la elaboración de jarabes, mermeladas, salsas y preparados a base de frutas.

Los polioles también se pueden emplear como sustitutos del azúcar en numerosos productos de panadería (masitas, facturas, tortas, cereales, rellenos, etc.) y en productos lácteos. Los productos finales poseen características similares o superiores que los que contienen azúcar. Además de modificar la textura, la consistencia y el sabor, el empleo de polioles reduce el punto de fusión de productos congelados, como por ejemplo helados.

iv) Polioles en química de polímeros

Debido a que los polioles son compuestos con múltiples grupos funcionales oxidrilos disponibles para reacciones orgánicas, se emplean en la industria de polímeros. Los polímeros son macromoléculas orgánicas formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros, los cuales le confieren un alto peso molecular.

Un gran número de polioles poliméricos importantes se pueden sintetizar a partir de aminas ya que el grupo funcional empleado como punto de partida para un poliol polimérico no requiere que sea un grupo oxidrilo. Sin embargo, los polioles monoméricos como la glicerina, etilenglicol y la sacarosa, se emplean ampliamente como punto de partida para la producción de polioles poliméricos. Por ejemplo, algunos poliésteres se producen mediante la condensación de dioles y ácidos dicarboxílicos (o sus derivados), como dietilenglicol con ácido ftálico [2].

Los polioles también se emplean para la producción de poliuretanos, que son polímeros que se obtienen mediante la condensación de di-bases oxidríticas combinadas con di-isocianatos (moléculas que contienen el anión NCO^-). La formulación y características de los poliuretanos dependen mucho de la aplicación final

que se les dará y en general se diferencian en poliuretano flexible y rígido. La reacción de formación del polímero, consiste en una policondensación que da lugar a cadenas poliméricas unidas mediante grupos uretano. De forma general, los poliuretanos se clasifican como, flexibles o rígidos, dependiendo del número de grupos -OH que posean. Los rígidos se obtienen cuando el di-isocianato se hace reaccionar con polioles que poseen varios grupos oxidrilos; mientras que los poliuretanos flexibles se consiguen utilizando trioles obtenidos a partir del glicerol y del óxido de propileno.

Los poliuretanos flexibles se emplean, sobre todo, en la fabricación de espumas blandas, de elastómeros y también de pinturas. Sus propiedades mecánicas pueden variar en gran medida por el empleo de diferentes isocianatos o dioles como, por ejemplo, el etilenglicol o el glicerol. Además, mediante la adición de cantidades variables de agua se regula la generación de dióxido de carbono, el cual reduce la densidad del producto a valores entre 10-15 Kg/m³ formando burbujas [3].

Por otro lado, los poliuretanos rígidos se usan en la industria de la refrigeración, aislamientos, muebles, etc. Debido a que presentan una densidad elevada (30–50 Kg/m³), son aptos para ser empleados en revestimientos sujetos a la fuerza de gravedad, tales como aislamientos de edificios, tanques de almacenamiento, e incluso tubos o cañerías. También se encuentran en el mercado poliuretanos de mayor densidad (100-1000 Kg/m³) destinados a la manufactura de piezas rígidas de automóviles, yates, mobiliario, etc.

Además de las aplicaciones anteriores, en forma de copolímero, los poliuretanos también se encuentran en fibras como la lycra, en pinturas y recubrimientos.

I.3. Valorización de la biomasa

La biomasa comprende la totalidad de la materia generada a partir de los organismos vegetales y animales, incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. Los principales componentes son celulosa, hemicelulosa, lignina, lípidos, proteínas, azúcares simples, agua, hidratos de carbono, almidón y cenizas.

La biomasa vegetal es generada a partir del CO_2 y H_2O , utilizando como fuente de energía a la luz solar y produciendo oxígeno como subproducto. Los compuestos primarios que se producen son azúcares, de 5 y 6 átomos de carbono que conforman la celulosa (por polimerización de la glucosa) y hemicelulosa (un polímero de la glucosa y la xilosa). También hay un tercer componente, la lignina, que es un polímero reticulado constituido por fenoles sustituidos, que junto con la celulosa y la hemicelulosa, confieren rigidez a las plantas. Además de estos componentes, los vegetales elaboran reservas energéticas en forma de lípidos, azúcares y almidón, así como otros productos relativamente ricos en hidrógeno y carbono (terpenos) los cuales se pueden encontrar en aceites esenciales que componen resinas, esteroides y cauchos.

Junto al protocolo de Kyoto, el deseo de la sociedad de reducir la dependencia del petróleo, ha motivado a los investigadores a focalizarse en el desarrollo de combustibles y fuentes de energía renovables a partir de la biomasa [4,5]. Analizando el contenido energético de los compuestos que constituyen la biomasa, los terpenos lideran la lista seguidos por los aceites vegetales, la lignina y los azúcares. Sin embargo, debido a que la producción de terpenos es muy baja para ser empleados como biocombustibles y que el volumen de aceites vegetales disponibles es limitado, se ha direccionado el desarrollo de tecnologías de producción masiva hacia el aprovechamiento de la lignocelulosa como fuente alternativa de energía. Esta tendencia permitirá que los componentes de la biomasa de mayor valor, como los

azúcares, aceites vegetales y terpenos sean empleados en la síntesis de compuestos químicos finos. En efecto, un análisis de la composición de la biomasa revela un gran potencial para la obtención de productos químicos de interés industrial que actualmente son obtenidos como derivados de la industria petroquímica. No obstante, la utilidad industrial de cada proceso está sujeta a un balance de costos-beneficios basados en el precio, disponibilidad de la materia prima, volumen del mercado y costos de producción [6].

Resumiendo, existen dos caminos definidos para el aprovechamiento de la biomasa. Por un lado, se busca desarrollar procesos tecnológicos que la conviertan en biocombustibles y de esta manera atenuar sustancialmente la utilización de los hidrocarburos fósiles no renovables. Por otro lado, se busca transformarla en productos químicos de interés industrial, mediante el desarrollo de procesos eficientes.

En este trabajo de tesis se busca valorizar polioles derivados del procesamiento de la biomasa para la producción de compuestos químicos de mayor valor agregado que puedan ser utilizados como intermediarios de síntesis de compuestos químicos valiosos empleados en la producción de polímeros, cosméticos, fármacos y fragancias.

I.4. Producción de combustibles a partir de la biomasa

Antes del descubrimiento de los combustibles fósiles, nuestra sociedad dependía de la biomasa vegetal para cubrir sus necesidades energéticas. El descubrimiento del petróleo, en el siglo XIX, estableció la creación de combustibles líquidos de bajo costo que impulsaron el desarrollo industrial contribuyendo al incremento del estándar de vida de la sociedad. Actualmente, el crecimiento en la demanda de combustibles por parte de las economías emergentes, ha motivado el desarrollo de procesos

sustentables para la generación de fuentes de energía renovables. En este sentido, la biomasa vegetal es la única fuente de carbono disponible para la producción sustentable de combustibles líquidos [7].

Debido a que los combustibles son *commodities* de bajo costo que se producen a gran escala, requieren procesos productivos económicos, grandes inversiones de dinero y tiempo para su producción. Antes de la implementación práctica económicamente viable de los procesos de conversión de biomasa en combustibles para la sustitución de los procesos existentes, se requieren estudios científicos previos debido a que la química fundamental de la mayoría de las reacciones que involucran a la biomasa no se comprende en su totalidad. Entre otros aspectos, es importante el desarrollo de catalizadores eficientes para dichas reacciones.

La lignocelulosa es la forma de biomasa más barata y abundante, y desde el punto de vista energético, es significativamente más barata que el petróleo crudo. Sin embargo, aún no se ha desarrollado un proceso tecnológico que la convierta eficientemente y de forma económica en combustibles líquidos. Los materiales lignocelulósicos están compuestos por celulosa y hemicelulosa (polímeros del azúcar) y lignina. Su transformación en combustibles líquidos involucra la remoción del oxígeno, CO₂ y H₂O. Existen tres tecnologías básicas para la conversión de la lignocelulosa en combustibles líquidos: gasificación a gas de síntesis seguido de la conversión de dicho gas en combustibles; producción de aceites por pirólisis o licuefacción seguido del refinado de dichos aceites; hidrólisis ácida para la producción de unidades monoméricas de azúcares seguida de su conversión en combustibles. Esta última requiere el desarrollo de metodologías eficientes que faciliten la conversión de la biomasa en unidades monoméricas [8]. Los azúcares obtenidos pueden ser utilizados para producir etanol [9], alcanos [10], aromáticos [11] o H₂ [12].

En lo que respecta a los azúcares fermentables libres (glucosa, sacarosa, etc.), obtenidos de la biomasa (caña de azúcar, maíz, etc.), como se dijo anteriormente, se pueden emplear en la producción de bioetanol por medio de procesos biotecnológicos. Este biocombustible puede utilizarse como combustible solo o mezclado en cantidades variadas con gasolina, y su uso se ha extendido principalmente para remplazar el consumo de derivados del petróleo. También se utiliza cada vez más como aditivo para oxigenar la gasolina estándar, sustituyendo al éter metil terbutílico (MTBE), uno de los responsables de la contaminación del suelo y del agua subterránea.

Otros componentes de la biomasa que han cobrado gran importancia en la producción de biocombustibles líquidos son las grasas y los aceites vegetales extraídos de plantas oleaginosas. Por ejemplo, el biodiesel se produce a partir de la transesterificación de aceites vegetales u otros materiales ricos en triglicéridos.

A pesar que el hidrógeno no es un combustible líquido, se lo considera una fuente de energía ecológica de gran potencial para el futuro. Su producción a partir de derivados de la biomasa y su versatilidad para ser empleado en reacciones químicas lo transforma en un compuesto de gran interés.

Durante la producción de estos biocombustibles, se generan subproductos, que en la mayoría de los casos se eliminan como desperdicios. Sin embargo, debido al gran volumen de producción con que se trabaja, la valorización de dichos residuos industriales cobra interés por cuanto contribuyen a la mejora económica del sistema. De esta forma, a continuación se describirán los principales procesos de producción de biocombustibles que generan entre sus subproductos polioles y otros compuestos de potencial gran valor.

I.4.1. Producción de hidrógeno

A pesar de que actualmente el hidrógeno no es empleado como combustible y se lo destina principalmente a la industria química y al reformado de combustibles, el interés que reviste su potencial para ser empleado como fuente renovable de energía, lo convierte en un candidato interesante a ser tenido en cuenta para un futuro cercano.

Actualmente, el 48% del hidrógeno es obtenido a través de procesos de gasificación termocatalíticos empleando gas natural, el 30% a partir de cortes pesados de petróleo, el 18% con carbón y el 4% por electrólisis [13]. El H₂ puede utilizarse en motores de combustión interna [14] y en celdas de combustible [15]. Sin embargo, se lo utiliza principalmente para la preparación de fertilizantes (49%) y en la industria petroquímica (37%) [16]. Los métodos disponibles para producir hidrógeno a partir de la biomasa se pueden dividir en dos categorías: métodos termoquímicos y métodos microbiológicos.

El hidrógeno se puede obtener a través de métodos termoquímicos mediante la pirólisis [17] o gasificación [18] de la biomasa. Para transformar en hidrógeno el gas de reformado producido en dichas transformaciones, se emplea el proceso de *water gas shift (WGS)* [19]. Sin embargo, la principal desventaja que presentan estas tecnologías es la formación de coque [20] y la desactivación de los catalizadores.

La obtención de H₂ por medios microbiológicos involucra procesos biotecnológicos, los cuales son muy eficientes y poco contaminantes pero de difícil implementación a gran escala [21]. Esto lo convierte en una alternativa interesante a los procesos tradicionales, y se estima que será una fuente de H₂ muy importante en un futuro cercano. Mediante estos procesos, además de H₂ se obtienen subproductos orgánicos tales como polioles, cetonas, aldehídos, proteínas, lípidos, ácidos orgánicos, entre otros [22], que pueden ser valorizados para incrementar la economía del sistema.

I.4.2. Gasificación y pirólisis de la biomasa

La gasificación de la biomasa para la producción de gas de síntesis y su subsiguiente conversión en combustibles líquidos es un proceso conocido pero costoso que podría implementarse económicamente en un futuro cercano. En dicho proceso, un material carbonoso sólido o líquido, como el carbón o un aceite, reacciona con aire, oxígeno y/o vapor para producir un producto gaseoso denominado gas de síntesis, conformado por CO, H₂, CO₂, metano y N₂ en diversas proporciones [23]. Este proceso termoquímico se puede optimizar para producir productos sólidos, líquidos o gaseosos dependiendo del tiempo de residencia empleado, velocidad de calentamiento y de la composición de la biomasa [24]. Uno de los desafíos tecnológicos para la implementación comercial de dichos procesos es la eliminación del coque formado [25] ya que representa una de las principales limitaciones económicas. Una forma de reducir la formación de coque en los reactores de gasificación es mediante el empleo de catalizadores sólidos del tipo Rh/CeO₂/SiO₂ [26] o mezclas de los mismos con sales ácidas [27], aunque el empleo de dichas mezclas reducen notablemente el rendimiento del proceso, incrementando los costos operativos.

Entre las tecnologías constituidas que emplean la gasificación de la biomasa se encuentran la producción de H₂ (por reacciones de WGS), metanol y alcanos líquidos (por reacciones de Fischer-Tropsch). El metanol puede ser convertido en gasolina, olefinas o H₂. Una de las principales desventajas de las tecnologías existentes es que durante la gasificación de la biomasa, se pierde alrededor del 23% de la energía del material utilizado. Por esta razón, la producción de combustibles líquidos por este medio no es competitiva económicamente respecto a la producción de combustibles a partir del petróleo [28].

A pesar de las dificultades económicas que presenta la producción de *commodities* (H₂, metanol, combustibles, etc.), se han desarrollado procesos destinados a la producción de compuestos químicos de mayor valor agregado, como polioles, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y alcoholes por gasificación de fracciones de biomasa (azúcares, alcoholes, lignocelulosa, entre otras) [29]. Estos productos obtenidos a partir de fuentes renovables, pueden transformarse convenientemente en productos de gran valor.

La pirólisis es la descomposición térmica de diversos materiales carbonosos en productos químicos gaseosos, líquidos y sólidos, sin el empleo de oxígeno o vapor. La pirólisis lenta produce grandes cantidades de coque, el cual se puede emplear como combustible sólido, mientras que la pirólisis rápida produce principalmente aceites (80% en peso). La producción de aceites por pirólisis rápida es una tecnología comercial que no se utiliza para la producción de combustibles líquidos, sino para la producción de compuestos químicos. Los aceites se pueden obtener por procesos de licuefacción a altas presiones, aunque la pirólisis rápida es una tecnología más barata [30]. La eficiencia térmica del proceso de producción de aceites por pirólisis rápida varía entre un 61 a 68%. Estos aceites se degradan con el tiempo y por esta razón no se pueden emplear directamente como combustibles. Es necesario refinarlos mediante procesos de hidrodeshidrogenación [31] para producir hidrocarburos y aromáticos, o mediante el empleo de zeolitas (craqueo catalítico) [32]. Por otro lado, el refinado de estos aceites reduce el contenido energético del mismo en un 50% y por dicha razón se requiere el desarrollo de tecnologías que incrementen la eficiencia energética del proceso. Recientemente Bridgewater y Peacocke, han realizado un estudio minucioso sobre los aspectos más relevantes de pirólisis rápida y la evolución de las tecnologías disponible para su aplicación industrial [33] a lo largo de las últimas décadas.

A partir de los aceites obtenidos de la pirólisis de algunas fracciones de la biomasa lignocelulósica, es posible producir H₂, alcanos livianos y polioles (etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol) [34].

I.4.3. Producción de bioetanol

El etanol es el biocombustible más utilizado en el mundo. El bioetanol tiene las mismas características y composición química que el etanol ya que se trata del mismo compuesto, la diferencia radica en su proceso de obtención. En 2010 la producción total mundial de etanol fue de 87.1 mil millones de litros [35]. Los principales productores son Estados Unidos y Brasil, que juntos producen el 85% del etanol, seguidos por China, India y Francia.

Actualmente, el bioetanol se produce por fermentación de carbohidratos obtenidos de la biomasa. Se obtiene principalmente a partir de cultivos de maíz (principalmente en Estados Unidos), trigo (Canadá y Europa), remolacha (Europa) y caña de azúcar (Brasil y Argentina). Los costos de producción dependen en gran medida de la materia prima utilizada. La más barata es la lignocelulosa, le sigue el grano de maíz y finalmente la caña de azúcar [36].

Brasil es considerado como la primera economía que logró un uso sostenible del etanol, y el modelo a seguir por otros países. Comparado con el etanol producido en Estados Unidos con base en el maíz, la productividad del insumo energético en Brasil es ocho veces mayor que la estadounidense, y la productividad por hectárea es casi el doble: mientras en Estados Unidos se producen entre 3800 a 4000 litros de etanol por hectárea plantada de maíz, en Brasil se producen entre 6800 y 8000 litros por hectárea plantada de caña de azúcar.

El primer paso para la producción de bioetanol es convertir la biomasa en azúcares fermentables, los cuales posteriormente son convertidos en bioetanol por procesos fermentativos. En este sentido, la selección del proceso dependerá de la materia prima utilizada para la producción del biocombustible.

Industrialmente, se prefiere el grano de maíz como materia prima ya que contiene almidón, el cual es fácilmente convertible en monómeros de azúcar. El almidón se hidroliza previamente para convertirlo en azúcares fermentables. Para ello se mezcla el grano molido con agua y con una enzima (o en su lugar con ácido), y se calienta la papilla obtenida a 393-423K. Posteriormente se filtra la masa, en un proceso llamado escarificación, y se envía a los reactores de fermentación. La lignocelulosa que se obtiene del maíz, no se utiliza para la producción de etanol, sin embargo se están desarrollando tecnologías para utilizarla como materia prima [37].

El proceso tradicional para la producción de bioetanol a partir de la caña de azúcar involucra la utilización de la melaza obtenida como subproducto en la producción de azúcar. Debido a que gran parte de los carbohidratos se destinan a la producción de sacarosa, el rendimiento hacia bioetanol es de 11 litros por tonelada de caña de azúcar. Por otro lado, existen otros procesos más eficientes destinados a producir etanol directamente de la caña de azúcar, sin producir sacarosa. De esta forma se obtienen rendimientos de 85 litros de etanol por tonelada de caña de azúcar.

La producción de bioetanol a partir de celulosa es aún más compleja, ya que primero hay que pretratar la materia vegetal para que la celulosa pueda ser luego atacada por las enzimas hidrolizantes. El pretratamiento consiste en procesos consecutivos de trituración, pirólisis y ataque con ácidos. Este es uno de los factores que explican por qué los rendimientos en etanol son altos para la caña de azúcar, mediocres para el maíz y bajos para la madera.

Los actuales métodos de producción de bioetanol utilizan una cantidad significativa de energía en comparación con la energía obtenida del combustible producido. Por esta razón, no es posible sustituir enteramente el consumo actual de combustibles fósiles por bioetanol. Sin embargo, por medio de estos procesos se obtienen altos rendimientos a etanol, y se producen pequeñas cantidades de subproductos tales como glicerol, ácido acético, ácido láctico, ácido succínico, entre otros. No obstante, el incremento de la producción de bioetanol a nivel mundial, incita al desarrollo de nuevos procesos destinados a la valorización de dichos subproductos.

El bioetanol, una vez obtenido, es purificado mediante destilación azeotrópica de mezclas con agua hasta alcanzar una pureza del 99.5–99.9%. De esta forma, el etanol puede ser empleado como suplemento para oxigenar la gasolina estándar, en remplazo del metil terbutiléter (MTBE) o se puede mezclar con gasolina en diversas proporciones. Dos mezclas comunes son E10 y E85, con contenidos de etanol del 10% y 85%, respectivamente.

I.4.4. Producción de biodiesel

Los triglicéridos obtenidos a partir de derivados de la biomasa, principalmente a partir de aceites vegetales, son compuestos con un gran contenido energético. Aunque los triglicéridos son más costosos que la biomasa lignocelulósica, pueden ser convertidos eficientemente en combustibles líquidos.

La reacción de transesterificación es la más utilizada a nivel industrial para la producción de biodiesel. En esta reacción los triglicéridos reaccionan con un alcohol (metanol o etanol) para dar como resultado mono alquil ésteres (MAE) y glicerol. El metanol se adiciona en exceso a fin de permitir la formación de una fase glicerol inferior y desplazar el equilibrio de la reacción hacia la producción de MAE (biodiesel)

(Figura I.2). Por lo general, el proceso es realizado por catálisis básica, utilizando soluciones de bases fuertes, tales como NaOH o metóxido de sodio en concentraciones de 0.5–3.0% en peso en relación a la masa inicial del triglicérido empleado [38]. La reacción se lleva a cabo de forma discontinua, en un reactor tanque agitado a temperaturas de 303–353K [39].

Luego de la reacción, el biodiesel crudo presenta un alto contenido de MAE, pero además presenta impurezas tales como glicerato de sodio, jabones de sodio, catalizador, agua, alcohol y glicerol libre, que deben ser eliminados en etapas posteriores de purificación [40] destinadas a satisfacer las normas de calidad vigentes. El proceso de purificación consiste en el lavado del biodiesel obtenido, con el objeto de eliminar las impurezas presentes. Se utilizan soluciones ácidas que neutralizan el catalizador y evitar la saponificación y formación de emulsiones por acción de los jabones formados en la etapa de transesterificación. Finalmente, el biodiesel es separado de la mezcla reaccionante por evaporación y el glicerol es recuperado para su posterior purificación. Durante el proceso de síntesis, por cada 9 kg de biodiesel se obtiene como subproducto alrededor de 1 kg de glicerol crudo [41].

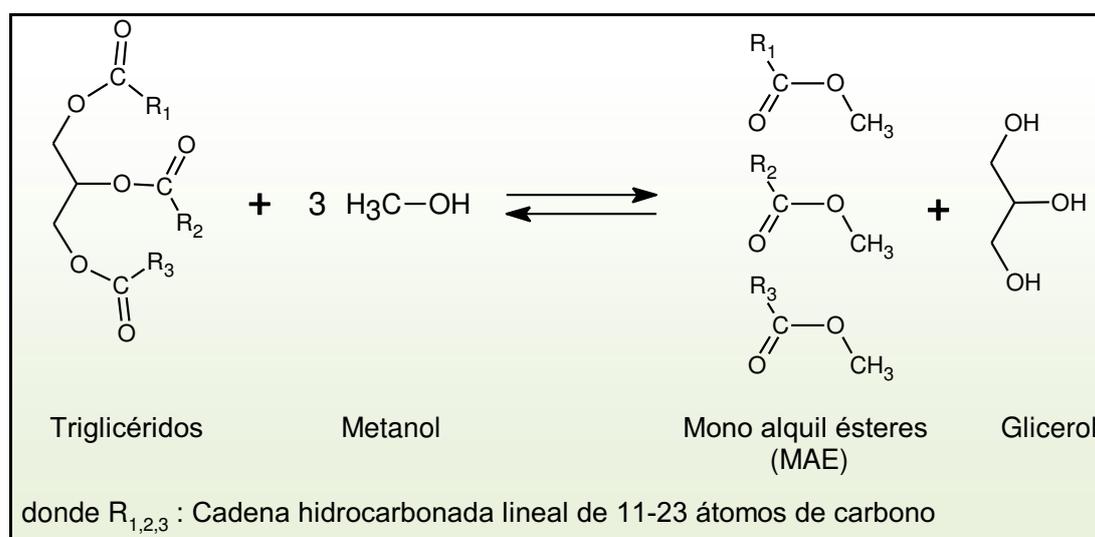


Figura I.2: Obtención de biodiesel por transesterificación de triglicéridos

I.4.4.1. Producción de biodiesel en Argentina

Los mercados internacionales de biodiesel mostraron un crecimiento sostenido durante los últimos años [42], como se muestra en la Tabla I.2. Sin embargo, hacia finales del 2010 comenzó un proceso de reestructuración regional en la producción mundial de biodiesel debido a varios factores. Por un lado, en Estados Unidos se retiraron los subsidios destinados a su producción y comercialización, lo que redujo su nivel de producción a un 10% de su capacidad instalada. Por otro lado, Europa atenuó su nivel de producción por debajo del 40% de su capacidad instalada debido en parte a la falta de disponibilidad de materias primas y principalmente debido al incremento de las importaciones de biocombustibles provenientes de países de América del Sur tales como Argentina y Brasil. En Asia y Oceanía, donde la industria oleoquímica se encuentra muy desarrollada, se produjo una reorganización física de las principales empresas productoras de biodiesel destinadas a reducir su capacidad de producción.

Tabla I.2: Producción mundial de biodiesel

Año	Producción (miles de toneladas)
2000	774.4
2001	999.1
2002	1299.4
2003	1737.3
2004	2232.7
2005	3630.0
2006	6349.8
2007	9111.5
2008	13354.0
2009	15715.7
2010	17103.7

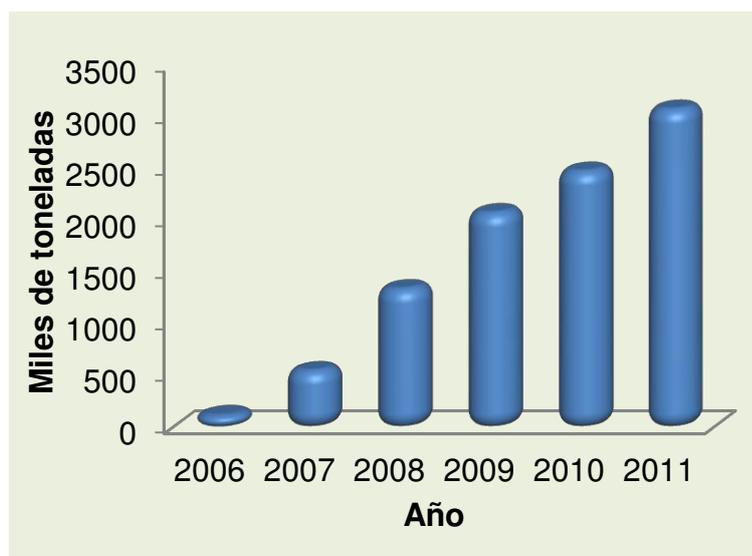


Figura I.3: Evolución de la capacidad instalada de producción de biodiesel en Argentina

De este modo, los países sudamericanos, especialmente Brasil y Argentina, y en menor medida Colombia, incrementaron notablemente su producción de biodiesel, aportando el 25% de la producción mundial.

La capacidad instalada para la producción de biodiesel en Argentina creció monótonicamente durante la última década [43], como puede apreciarse en la Figura I.3. Este crecimiento llevó al posicionamiento de Argentina como quinto productor mundial en 2009, y cuarto en 2010 detrás de Alemania, Francia y Brasil (Figura I.4). Este rápido crecimiento se debe a varios factores. Por un lado, a la política tarifaria en materia de exportación, la cual mantiene una gran brecha impositiva entre el aceite de soja (32%) y el biodiesel (20%), y por otro, a la gran disponibilidad de materias primas en la región. En este sentido, Argentina se encuentra entre los primeros tres productores de soja del mundo (Tabla I.3), y es el mayor exportador de aceite de soja con un volumen de 5.7 millones de toneladas anuales, seguido por Brasil con 2.3 millones de toneladas y Estados Unidos, con 0.6 millones de toneladas.

Tabla I.3: Producción mundial de soja período 2010-2011

País	Producción (miles de toneladas)
USA	83.2
Brasil	74.0
Argentina	50.5
China	13.5
India	11.0
Paraguay	7.6
Canadá	4.4

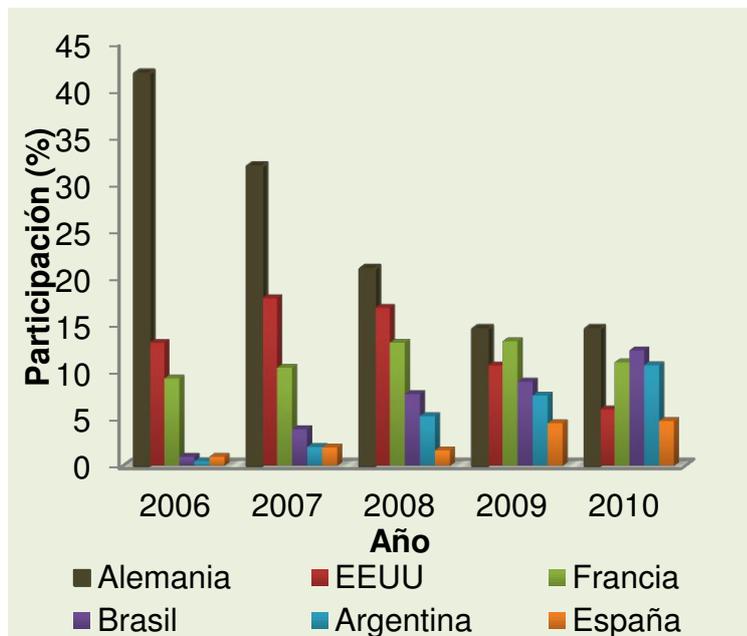


Figura I.4: Evolución anual de la participación global de los principales países productores de biodiesel.

La mayor parte de la producción de biodiesel en Argentina está localizada a orillas del río Paraná en el sur de la provincia de Santa Fe, donde se encuentra, entre otras empresas, Renova S.A., una de las mayores plantas productoras del mundo con una capacidad de 480000 toneladas anuales. A esta empresa le siguen Ecofuel

de Terminal 6 (AGD y Bunge), con 480000 toneladas; Dreyfus, en Gral. Lagos, con

305000 toneladas y otras 305000 en implementación; Patagonia Bioenergía, en San Lorenzo (Cazenave & Asociados y Energía & Soluciones), con 250000 toneladas y por último UnitecBio, con 240000 toneladas, pero con un plan de inversión para alcanzar las 480000 en 2012. Durante el 2010 la provincia de Santa Fe aportó alrededor del 10% de la producción mundial de biodiesel y el 80% de la producción argentina de este biocombustible. La razón de la ubicación preferencial de las compañías productoras de biodiesel en nuestra provincia, está en el hecho de que esta región es la mayor productora de soja de la Argentina y existe una gran concentración de molienda de granos y puertos navegables.

Actualmente, la mayor parte del biodiesel producido en Argentina se exporta. Sin embargo, en el año 2006, se creó la Ley Nacional N° 26093, sobre “Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles”, la cual establece que a partir del 2010 se debe incorporar al menos un 5% de biodiesel en la formulación de los diesel comercializados en el país (corte de B5). Antes de la entrada en vigencia del llamado Cupo Nacional, la Argentina continuaba importando gasoil fósil para abastecer al mercado nacional debido a la falta de inversión en nuevas refinerías. El volumen de biodiesel representado por el corte de B5 era equivalente al volumen de gasoil que se importaba a precios poco atractivos.

En julio del 2010 la Secretaría de Energía publicó la Resolución N° 554/20105 por la cual se ampliaba el porcentaje de biodiesel a incorporar en los diesel comercializados a un 7%, o sea un B7. Este incremento en el corte (B7) obedece al objetivo del Estado Nacional de avanzar en la promoción de la elaboración de biocombustibles, impulsando la actividad agroindustrial, generando valor agregado en las materias primas producidas en el territorio nacional y diversificando la matriz energética. La ampliación a un B7 dejó en claro al mercado el compromiso nacional de continuar reduciendo las importaciones de gasoil y de incrementar el uso de energías

renovables en general. Siguiendo esta premisa, a comienzos del 2011, el gobierno nacional conjuntamente con las empresas elaboradoras de biodiesel, refinadoras de petróleo y terminales automotrices se reunieron para analizar la posibilidad de incrementar el corte obligatorio al 10% (B10).

Por otro lado, en el 2010 el gobierno nacional llamó a licitación para generar 1015 megawatts (MW) a partir de fuentes renovables como la eólica, solar, biomasa, geotérmica, mini-hidroeléctrica. La licitación original buscaba oferentes por un total de 150 MW generados a partir de equipos térmicos que funcionaran con biodiesel (en vez de gasoil o gas natural). Inicialmente el gobierno aceptó a cuatro empresas que suministrarían un total de 110 MW de energía térmica a partir de biodiesel. Estos cuatro proyectos requerirán de un total estimado de casi 150000 toneladas/año de biodiesel para generar los 110 MW, abriendo una puerta nueva a los productores en el territorio nacional.

La producción creciente de biodiesel, genera una sobreabundancia mundial de glicerol (Gly), que a finales del 2010 alcanzó los 2100 millones de litros por año. Este hecho provocó la caída del precio del Gly crudo hasta 0.04 US\$/kg. La mayoría de las empresas eliminaban esta glicerina con alta concentración de sales disueltas, como desperdicio sin aprovecharlo en procesos posteriores, ya que el costo de purificación resultaba muy elevado [44]. Por otro lado, los precios de la glicerina refinada han permanecido casi sin cambios durante los últimos años, alcanzando los 0.80 US\$/kg. Por esto, últimamente han estado aumentando los usos alternativos para la glicerina cruda y la capacidad para refinarla, por lo cual su costo se incrementó. Actualmente Argentina exporta la totalidad del glicerol crudo obtenido como subproducto del biodiesel a China, Alemania, India, Malasia y Estados Unidos, a 0.14 US\$/kg [45].

El exceso de producción de Gly es un problema que suscita gran interés para la Argentina y muy especialmente para la provincia de Santa Fe ya que en esta provincia

se produjo durante el 2010 alrededor de 2000 toneladas de biodiesel, y se espera que su volumen de producción aumente debido a las políticas económicas que se están adoptando. El bajo costo y el aumento de la disponibilidad del glicerol, lo convierten en punto de partida para la producción de numerosos compuestos [46]. Por tal motivo, actualmente se encuentran es estudio diversos procesos de conversión del glicerol en productos valiosos. Estos procesos se describen en el Capítulo II.

I.4.4.2. Características del glicerol

El glicerol o glicerina es un líquido higroscópico, viscoso, inodoro e incoloro obtenido principalmente como coproducto en la industria oleoquímica, mientras que la glicerina es el nombre comercial que reciben las mezclas con alto contenido de glicerol. En 1779, el químico sueco Karl W. Scheele descubrió esta molécula, la cual probó encontrándole un sabor muy dulce. Sin embargo, el descubrimiento de “el dulce



Karl W. Scheele

de Scheele” no tuvo gran impacto en la comunidad científica e industrial durante años. En el año 1811, Michel Eugene Chevreul, un químico francés denominó a este líquido como “glicerol”, que tiene su origen en la palabra griega *glykos*, que significa dulce.

El glicerol es un poliol (triol) que posee dos grupos oxidrilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción y son la base de la versatilidad de la glicerina como materia prima. En este sentido, la glicerina es una de las sustancias químicas conocidas más versátiles, con más de 1500 aplicaciones y usos [47]. La primera aplicación práctica que tuvo el glicerol fue en 1866 en la producción de nitroglicerol, que se utilizaba en la obtención de dinamita.

La glicerina posee propiedades antimicrobianas, emolientes, humectantes y plastificantes y se utiliza como solvente, edulcorante y como agente de tonicidad.

Estas características permiten su utilización como ingrediente o intermediario en la formulación de productos farmacéuticos, cosméticos y detergentes, en la preparación de productos alimenticios, en la producción de tabaco, resinas, explosivos y anticongelantes, entre otros.

El glicerol es un componente muy estable bajo las condiciones típicas de almacenamiento, no es irritante, tiene bajo grado de toxicidad sobre el medio ambiente y, además, es compatible con muchos otros productos químicos.

El glicerol se presenta naturalmente en forma de triglicéridos en todas las grasas animales y aceites vegetales, constituyendo en promedio alrededor del 10% de estos materiales. Dicho compuesto se obtiene a partir de las grasas y aceites durante la producción de ácidos grasos y jabón, así como en los procesos de transesterificación con alcoholes, por medio de los cuales se produce biodiesel.

I.4.4.3. Clases de glicerina

En el mercado se pueden encontrar tres clases principales de glicerina en función de su grado de pureza: glicerina cruda, glicerina grado técnico y glicerina refinada (grado USP o FCC).

La glicerina cruda contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales. El contenido de glicerol varía entre 40-80% en peso. Esta glicerina es el coproducto natural obtenido durante el proceso de producción de biodiesel.

La glicerina grado técnico es un producto de alta pureza donde la mayoría de sus contaminantes fueron completamente removidos. Esta glicerina está libre de metanol, jabones, sales y otros componentes extraños.

La glicerina refinada es un producto de grado farmacológico, adecuada para usarla en cosméticos, cuidado personal, alimentos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones especiales. Para ser denominada glicerina grado USP las empresas están

estrictamente reguladas en lo que respecta a sus instalaciones de fabricación, métodos de pruebas, inspección, distribución y almacenamiento.

En la actualidad, se adopta extremo cuidado y responsabilidad en la manipulación y la calidad de las glicerinas para uso farmacéutico o alimenticio debido a una serie de tragedias por envenenamiento masivo que han ocurrido con dietilenglicol, un componente tóxico presente en la glicerina industrial y cuya dosis letal en humanos es de 0.014 a 0.170 mg/kg de peso. En Argentina, en el año 1992, murieron 25 personas por tomar un tónico a base de propóleos contaminado con dietilenglicol.

I.5. Obtención de productos químicos a partir de la biomasa

En la naturaleza se producen anualmente alrededor de 170 mil millones de toneladas de biomasa por fotosíntesis, de los cuales el 75% corresponden a carbohidratos. De modo sorprendente, sólo entre 3-4% de dichos componentes son utilizados por el hombre para la producción de alimentos [48]. En este sentido, los carbohidratos derivados de la biomasa, son la fuente más abundante de recursos renovables disponibles, y se los considera como la materia prima de la química verde del futuro [49].

Existen dos tipos de azúcares presentes en la biomasa: las hexosas (azúcares de 6 átomos de carbono), donde la glucosa es la más común, y las pentosas (azúcares de 5 átomos de carbono), siendo la xilosa la más representativa. La conversión de estos azúcares en otros productos químicos puede realizarse mediante procesos biofermentativos o por diferentes transformaciones químicas. A continuación se describirán estos procesos y los principales productos obtenidos a partir de los

azúcares más importantes de la biomasa, especialmente los que tienen relación con la producción de polioles.

I.5.1. Fermentación de la glucosa

La glucosa puede ser obtenida a partir de almidón, celulosa, sacarosa y lactosa. Industrialmente, se produce a partir del almidón mediante hidrólisis enzimática siendo el maíz la principal fuente de glucosa. Durante el año 2011 la producción mundial de maíz alcanzó los 868 millones de toneladas, de los

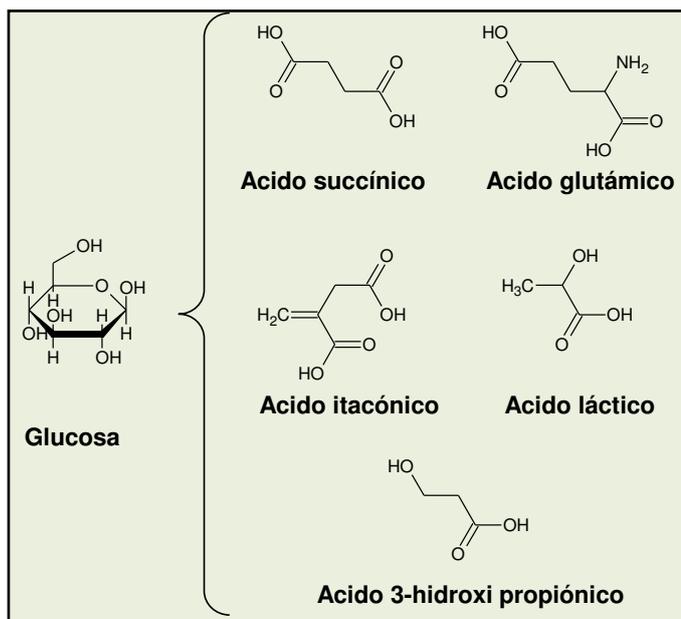


Figura I.5: Productos obtenidos por fermentación de la glucosa.

cuales 26 millones de toneladas fueron aportados por Argentina. Otra fuente importante de glucosa es la celulosa vegetal, la cual tiene un costo mucho menor que el maíz. Actualmente, se están desarrollando tecnologías destinadas a procesar dicha celulosa con el fin de obtener una fuente renovable y económica de glucosa para la síntesis de productos químicos. En efecto, la fermentación de la glucosa (Figura I.5) permite obtener una gran variedad de productos químicos de interés industrial, entre los que pueden mencionarse:

i) Acido láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico) puede obtenerse por síntesis química o por fermentación de diversos carbohidratos tales como glucosa, maltosa, sacarosa,

lactosa, etc. En la actualidad se produce industrialmente por fermentación de la glucosa. Su producción estimada es de 500000 toneladas/año, y se cree que la misma crece entre un 12-15% por año.

El ácido láctico es un compuesto bifuncional que contiene un grupo oxidrilo y una función ácida, lo que le permite ser empleado en numerosas transformaciones químicas. En efecto, la función ácida puede reducirse a polioles, mientras que la función alcohol puede deshidratarse para formar compuestos insaturados. La química y los usos del ácido láctico han sido reportados en literatura [50,51].

El ácido láctico y sus derivados como sales y ésteres son ampliamente utilizados en la industria alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, la agricultura, y la alimentación animal, entre otros.

En la preparación de cosméticos, se lo emplea como químico anti-edad útil para suavizar contornos, reducir el daño producido por la luz solar y para mejorar la textura y el tono de la piel. En la industria alimenticia se usa como acidulante y conservante. Las industrias químicas lo utilizan como solvente y como agente controlador de pH. En la industria de plásticos es utilizado como precursor del ácido poliláctico (PLA), un polímero biodegradable con interesantes usos en la industria y la medicina. Esta es la principal aplicación del ácido y la causa por la cual ha aumentado considerablemente su demanda.

ii) Acido succínico

El ácido succínico (ácido 1,4-butanodiólico) es un compuesto versátil, que puede emplearse en la producción de varios compuestos químicos valiosos. Su producción, usos y reacciones de interés han sido extensamente revisadas en la literatura [52,53].

Los derivados más importantes del ácido succínico son butirolactona, 1,4 – butanodiol (1,4-BDO) y tetrahidrofurano (THF). La hidrogenación de ácido succínico

conlleva a la formación de butirolactona, producto utilizado como intermediario de agroquímicos y productos farmacéuticos. El 1,4-BDO es un compuesto de gran interés como material de partida para la producción de polímeros tales como poliésteres, poliuretanos y poliéteres. El THF es un solvente para policloruro de vinilo (PVC) y se utiliza como monómero en la fabricación de politetrahidrofurano, que constituye un producto intermedio en la obtención de fibras y poliuretanos.

Se estima que el mercado potencial de los productos derivados del ácido succínico, como el 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano, butirolactona y ésteres alifáticos lineales, superan las 300000 toneladas anuales.

iii) Acido 3-hidroxipropiónico

Como el ácido láctico, el ácido 3-hidroxipropiónico posee en su estructura dos grupos funcionales que le permiten participar en múltiples reacciones químicas. El grupo ácido puede reducirse a polioles o a una variedad de ésteres, amidas y derivados. La función alcohol puede deshidratarse generando compuestos insaturados. Esta bifuncionalidad también le permite al ácido 3-hidroxipropiónico participar en reacciones de polimerización, por lo que se lo emplea en la producción de poliésteres, oligómeros y en la ciclización a beta-propiolactona.

iv) Acido itacónico

La propiedad que hace del ácido itacónico un compuesto excepcional es la presencia del grupo metileno en su estructura, junto a dos funciones carboxílicas. El doble enlace permite participar de reacciones de polimerización, siendo su potencial para sustituir al ácido acrílico en los polímeros muy alto. Actualmente, el tamaño del mercado del ácido itacónico ronda las 10000-15000 toneladas anuales, donde el mayor porcentaje del mismo corresponde a polímeros, y la otra pequeña porción se

distribuye entre aditivos, detergentes, insumos para la industria farmacéutica y la agricultura [54].

v) Acido glutámico

El ácido glutámico es un aminoácido no esencial (el cuerpo humano es capaz de producirlo) que se encuentra de forma abundante en las proteínas de plantas y animales. Se utiliza en alimentos, drogas, suplementos dietarios, cosméticos, fertilizantes, plásticos, etc. [55]. Sus posibles transformaciones termoquímicas, tales como ciclización, decarboxilación y desaminación, permiten su empleo en la producción de numerosos compuestos químicos valiosos. Sin embargo, existen pocos procesos tecnológicos que involucren la valorización del ácido glutámico. En este sentido, es necesario profundizar en el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la valorización del ácido glutámico con la finalidad de implementarlos industrialmente. Al respecto se destacan los aportes de Antons y col. [56] en el desarrollo de un proceso para reducir el ácido glutámico a glutaminol empleando catalizadores de Rutenio y alcanzando rendimientos del 58% a 0,2 bares de presión y 418K. El glutaminol se utiliza en la preparación de fármacos y agroquímicos.

I.5.2. Transformaciones químicas de carbohidratos

Debido a que los azúcares (mono y disacáridos) son productos primarios de la biomasa, la valorización química de sus principales componentes (glucosa, fructosa y xilosa) son de gran importancia.

I.5.2.1. Deshidratación de carbohidratos

La deshidratación termoquímica de pentosas y hexosas en medio ácido (Figura I.6), produce la formación de dos compuestos químicos muy importantes: el furfural, que proviene de la deshidratación de pentosas, y el 5-hidroximetilfurfural, que proviene de la deshidratación de hexosas.

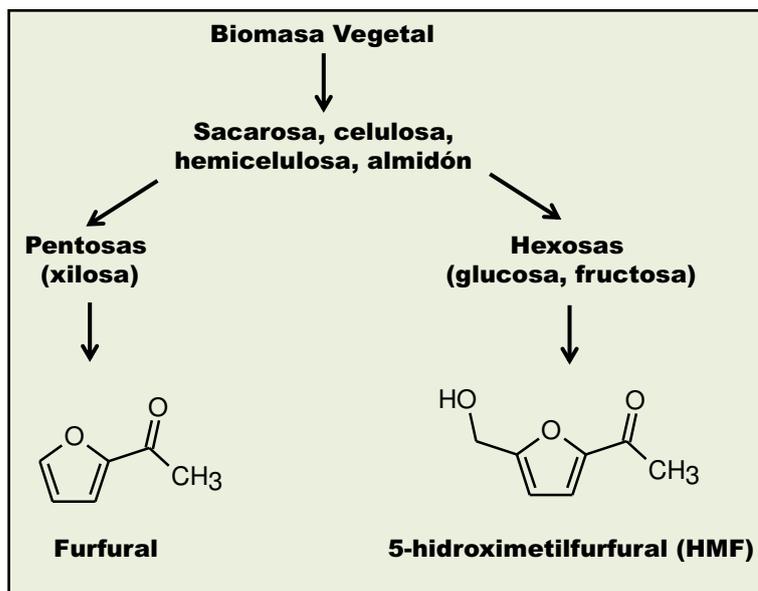


Figura I.6: Deshidratación de carbohidratos

i) Deshidratación a 5-hidroximetilfurfural.

En los últimos años, se realizaron varios estudios sobre la química del 5-hidroximetilfurfural (HMF) y sus derivados [57]. La síntesis del HMF se basa en una triple deshidratación de hexosas (principalmente glucosa y fructosa) mediante catálisis ácida [58]. Sin embargo, aún no se ha implementado industrialmente un proceso de producción utilizando azúcares y actualmente se prepara por hidroximetilación del furfural con formaldehído.

El HMF se utiliza para la producción de resinas fenólicas especiales y otros monómeros de polimerización de propiedades prometedoras [59], sin embargo actualmente ninguno es competitivo comercialmente. En tal sentido, es necesario profundizar en el desarrollo de nuevas tecnologías destinadas a la reducción de los costos operativos del proceso.

ii) Deshidratación de carbohidratos a furfural.

El furfural es un químico de gran importancia obtenido de la biomasa. Este compuesto orgánico insaturado se produce en grandes volúmenes a partir de carbohidratos, y es utilizado como sustituto de importantes compuestos obtenidos en la industria petroquímica [60]. La reacción involucra la hidrólisis ácida de materiales ricos en pentosas (fracción de la hemicelulosa) para generar principalmente xilosa, la cual a altas temperaturas (473-523K) y en presencia de un catalizador ácido (ácido sulfúrico) conlleva una deshidratación triple, generando furfural [61]. Se estima que su producción mundial supera las 300000 toneladas anuales.

I.5.2.2. Oxidación de carbohidratos.

Mediante la oxidación de carbohidratos es posible obtener compuestos de gran valor agregado con propiedades fisicoquímicas muy interesantes, que son empleados en alimentos, cosméticos, detergentes y productos farmacéuticos. A modo de ejemplo, en la Figura I.7 se

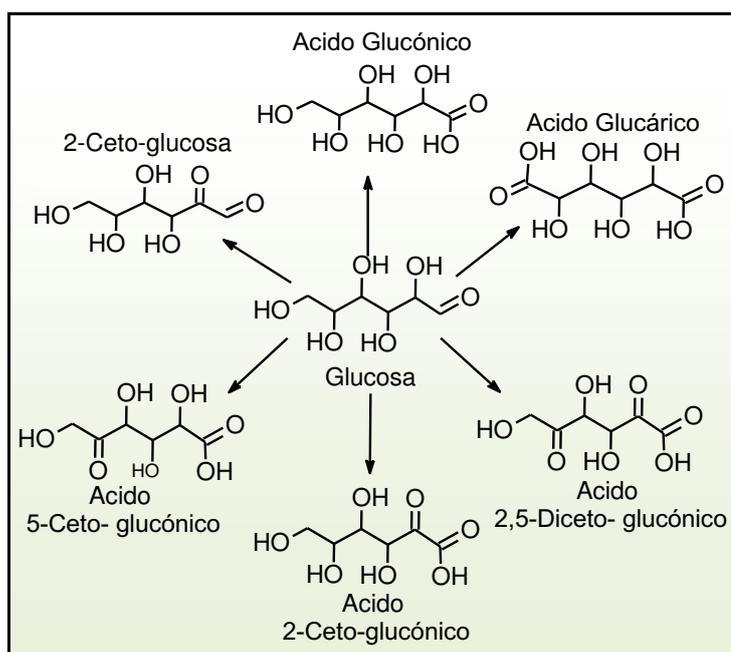


Figura I.7: Oxidación de la glucosa

observan los productos más importantes de oxidación de la glucosa. Para la oxidación de moléculas de azúcares se ha empleado catálisis homogénea y heterogénea [62].

La oxidación catalítica heterogénea de azúcares es llevada a cabo principalmente con aire u oxígeno, en medio acuoso, bajo condiciones suaves de reacción y en presencia de catalizadores basados en metales nobles soportados. Sin embargo, bajo

condiciones muy básicas ($\text{pH}=11-13$) y en presencia de catalizadores metálicos, también puede ocurrir la deshidrogenación de los azúcares aún en ausencia de oxígeno, generando los correspondientes ácidos aldónicos [63]. Las condiciones suaves de reacción junto al hecho de que los reactivos constituyen una fuente renovable y no contaminante, hacen que la oxidación catalítica de carbohidratos sean un paradigma de la química verde.

Hace unas décadas, Heyns y col. [64] postularon que la oxidación de carbohidratos con oxígeno y catalizadores metálicos procede mediante un mecanismo de deshidrogenación, seguida por la oxidación del átomo de hidrógeno con el átomo de oxígeno disociado adsorbido sobre el catalizador.

Recientemente Rossi y col. [65,66] estudiaron la conversión de glucosa en ácido glucónico empleando catalizadores de oro soportado sobre carbón obteniendo resultados comparables con los obtenidos por medio de catálisis enzimática. A partir de dichos estudios, Pratti y col. [67] estudiaron el efecto del agregado de Pd o Pt a los catalizadores de Au-Carbón sobre la oxidación de sorbitol. Sus resultados demostraron que los catalizadores de oro soportado pueden ser empleados efectivamente en la oxidación de varias clases de azúcares. Por otro lado, actualmente se realizan estudios destinados a reducir la desactivación de los catalizadores de Pd y Pt soportados durante la oxidación catalítica de azúcares [68].

I.5.2.3. Reducción catalítica de carbohidratos

La hidrogenación de los grupos carbonilos presentes en los carbohidratos, conduce a la formación de polioles. Los procesos destinados a hidrogenar carbohidratos revisten un gran interés industrial, y se llevan a cabo por medios catalíticos [69]. De esta forma, desde el punto de vista industrial, se prefieren los métodos que involucren el empleo de hidrógeno y de catalizadores metálicos tales

como Ni, Pd, Pt o Ru [70]. Los polioles son compuestos muy utilizados en la industria alimenticia, ya que son edulcorantes de bajo contenido calórico y además son precursores de síntesis de compuestos importantes como los surfactantes o la vitamina C.

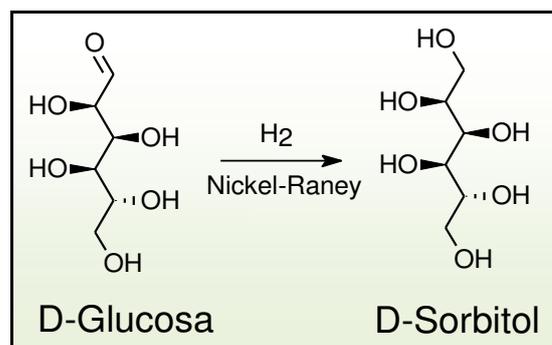


Figura I.8: Hidrogenación de la glucosa para generar sorbitol

i) Hidrogenación de la glucosa: Sorbitol

El sorbitol es un poliol que se obtiene por hidrogenación catalítica del grupo carbonilo de la glucosa (Figura I.8). Para su producción industrial se pueden utilizar varios metales como catalizadores, no obstante, se emplea principalmente Ni-Raney. Es un compuesto que se produce a nivel mundial en grandes cantidades (700000 toneladas/año) y se aplica principalmente en alimentos, cosméticos y en la producción de ácido ascórbico (vitamina C).

ii) Hidrogenación de la fructosa: Manitol

El manitol es el segundo poliol más importante y se lo emplea mayoritariamente en la industria farmacéutica. El manitol se obtiene industrialmente por hidrogenación catalítica de la fructosa (Figura I.9) o jarabes de glucosa-fructosa, generando una

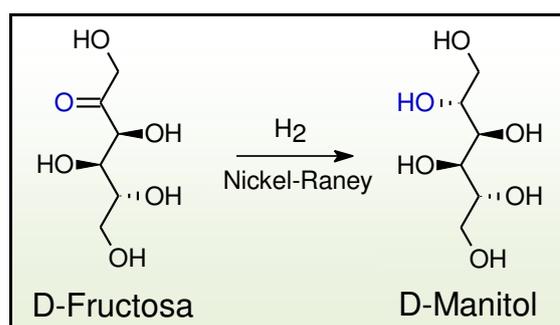


Figura I.9: Hidrogenación de la fructosa para generar manitol

mezcla de manitol y sorbitol. Debido a su baja reactividad química e higroscopicidad y a sus excelentes propiedades de compresibilidad mecánica, se lo emplea en la producción de polvos granulados en forma de excipiente inerte y como edulcorante

para agentes orgánicos e inorgánicos [71]. En la industria alimenticia, la principal aplicación del manitol es la de endulzar gomas de mascar libres de azúcares.

iii) Hidrogenación de la xilosa: Xilitol

El xilitol es un poliol natural de cinco átomos de carbono cuyo poder edulcorante es semejante al de la sacarosa pero con un menor contenido calórico. Su consumo como alimento no requiere de insulina y además tiene propiedades anti caries. Estas características lo convierten en un interesante endulzante sustituto del azúcar.

El xilitol, se produce en gran escala por reducción química de la xilosa (Figura I.10), obtenida principalmente de la madera hidrolizada. La hidrogenación de la xilosa se realiza usualmente en solución acuosa utilizando reactores discontinuos y

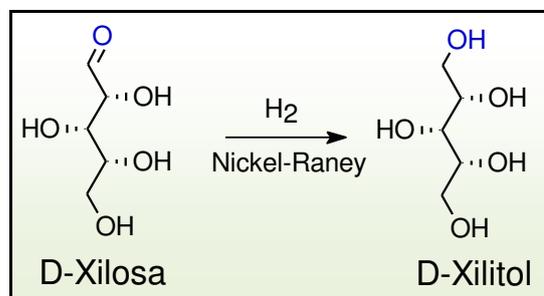


Figura I.10: Hidrogenación de la xilosa para generar xilitol

empleando catalizadores de Ni-Raney, temperaturas entre 373-413K y presiones superiores a 50 atm [72].

I.5.3. Transformaciones químicas de aceites vegetales y grasas animales

Las grasas y los aceites poseen cualidades que los hacen muy interesantes como materia prima industrial, ya que son de bajo costo, disponibles mundialmente y poseen gran funcionalidad química, la cual no difiere mucho de fracciones del petróleo con alto contenido parafínico u olefínicos. Es por esta razón, que se han desarrollado procesos destinados a su transformación en biocombustibles.

Las grasas y aceites obtenidos a partir de plantas y animales, están compuestos principalmente por triglicéridos que contienen ácidos grasos como grupos funcionales.

Una gran proporción de aceites vegetales, tales como el aceite de coco y de palma provienen de países con climas tropicales, mientras que el de soja, canola y girasol de climas moderados. La fuente más abundante de grasa animal proviene de la industria cárnica, y el aceite de pescado de la industria pesquera. A partir de estas grasas y aceites se producen biodiesel, lubricantes,

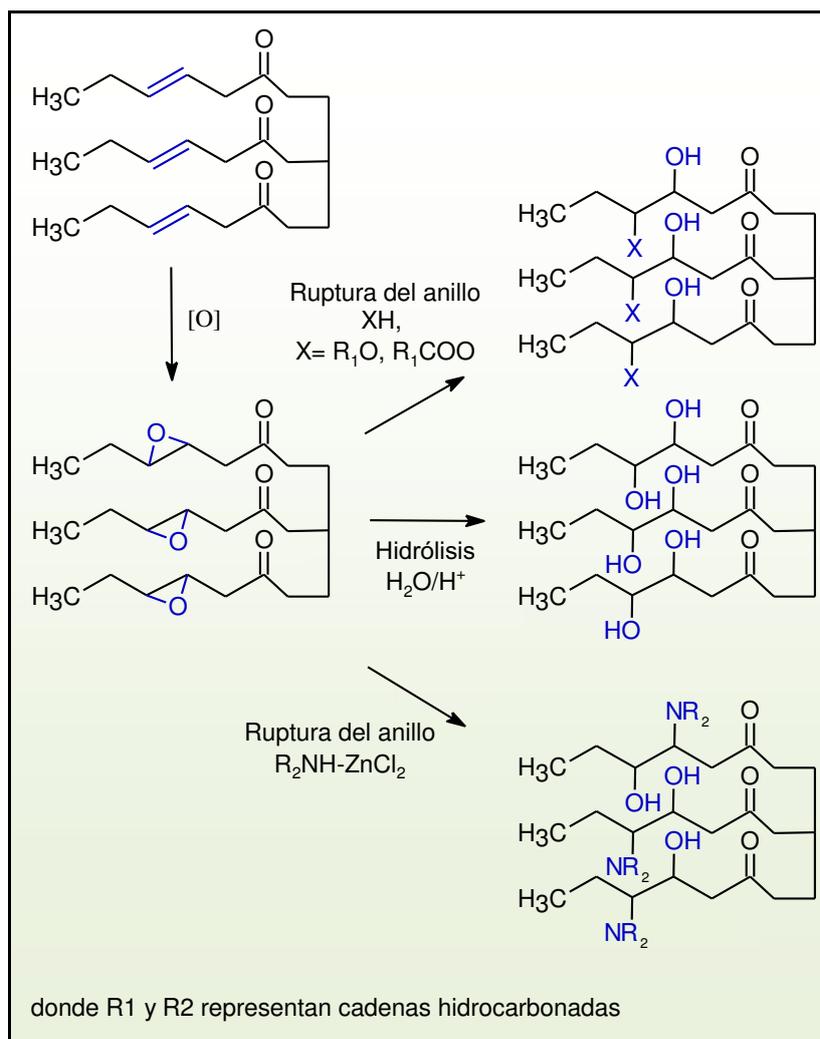


Figura I.11: Epoxidación de grasas insaturadas

surfactantes, recubrimientos, polímeros, fármacos, cosméticos, etc.

I.5.3.1. Reacciones que involucran la cadena grasa de aceites y grasas

Los aceites vegetales y las grasas animales presentan un claro interés industrial, debido a su gran biodegradabilidad, seguridad, precio y potencial para competir con productos petroquímicos en el desarrollo de compuestos de mayor valor agregado.

Las grasas y los aceites están compuestos principalmente por triglicéridos, formados por una molécula de glicerol, que tiene esterificados sus tres grupos oxidrilos por tres ácidos grasos, los cuales pueden ser saturados o insaturados.

Los ácidos grasos insaturados poseen cadenas alquílicas que contienen una o más insaturaciones. Los monoinsaturados se encuentran principalmente en aceites vegetales provenientes de la soja, oliva, canola y maní, y que debido a su gran estabilidad química, son utilizados para cocinar. Por otro lado, los ácidos grasos polinsaturados se encuentran en nueces y aceites vegetales provenientes de soja, girasol, cártamo y aceites de pescado.

Los triglicéridos son utilizados ampliamente en la industria oleoquímica [73]. Se emplean en la preparación de productos tensoactivos (alcanoamidas, alquiloaminas, derivados sulfónicos), jabones, detergentes (ácidos alifáticos glicéridos, monoglicéridos sulfonados), revestimientos, cosméticos, textiles e industria farmacéutica. También algunos de sus derivados se utilizan como plastificantes y estabilizantes en la producción de PVC [74].

Entre las principales reacciones de interés industrial que involucran transformaciones de las insaturaciones presentes en los triglicéridos se encuentran la epoxidación y consecutiva apertura del anillo; la oxidación básica y ozonólisis; la hidroformilación e hidrocarboxilación, entre otras. Sin embargo, la que reviste mayor relevancia para nuestro tema de tesis es la epoxidación y consecutiva apertura del anillo (Figura I.11).

El proceso de epoxidación consiste en la oxidación del doble enlace con peroxiácidos, para generar epóxidos. Los ácidos peroxycarboxílicos más utilizados son el ácido peracético, ácido pertrifluoracético, ácido perbenzóico y ácido meta-cloro perbenzóico. La reacción de epoxidación, combinada con la apertura con agua en medio ácido del epóxido, es un buen método para obtener polioles [75] de gran interés en la producción de espumas, dispersantes y resinas de poliuretano. El anillo también puede romperse empleando ácidos carboxílicos o alcoholes, generando compuestos de interés para polímeros, fármacos, cosméticos, etc. La apertura del anillo empleando

dietilaminas en presencia de un ácido de Lewis ($ZnCl_2$) origina aminas empleadas en la preparación de antioxidantes, fármacos, lubricantes, etc.

I.5.3.2. Reacción del grupo carbonilo

A continuación se describirán brevemente algunas de las principales transformaciones químicas en las que interviene el grupo carbonilo presente en los aceites vegetales y grasas animales.

i) Síntesis de ácidos grasos

El proceso principal para transformar aceites vegetales y grasas animales en oleoquímicos es mediante la hidrólisis de triglicéridos naturales, bajo la influencia de agua, temperatura y presión, para generar glicerina y una mezcla de ácidos grasos (Figura I.12).

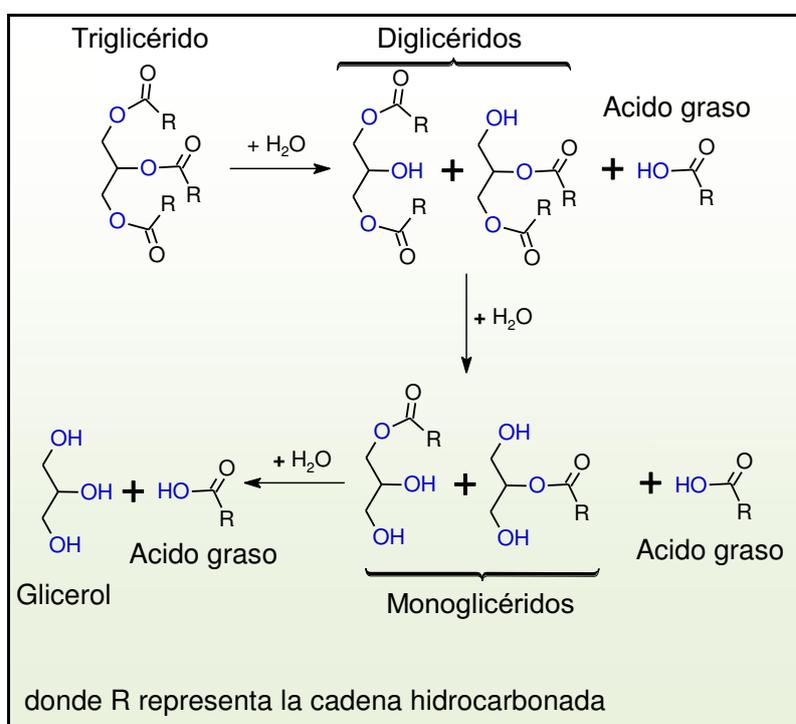


Figura I.12: Hidrólisis de triglicéridos

Por ejemplo, en los procesos no catalíticos, la temperatura de reacción suele exceder los 673K, y el aceite usualmente es mantenido bajo presión por 20-30 minutos. Estas condiciones extremas se deben a que a bajas temperaturas, la solubilidad de los aceites en agua es muy reducida, y por ello, la reacción es muy lenta mientras que a mayores temperaturas, la solubilidad de los aceites se incrementa y la hidrólisis se produce rápidamente [76]. Por otro lado, mediante el empleo de

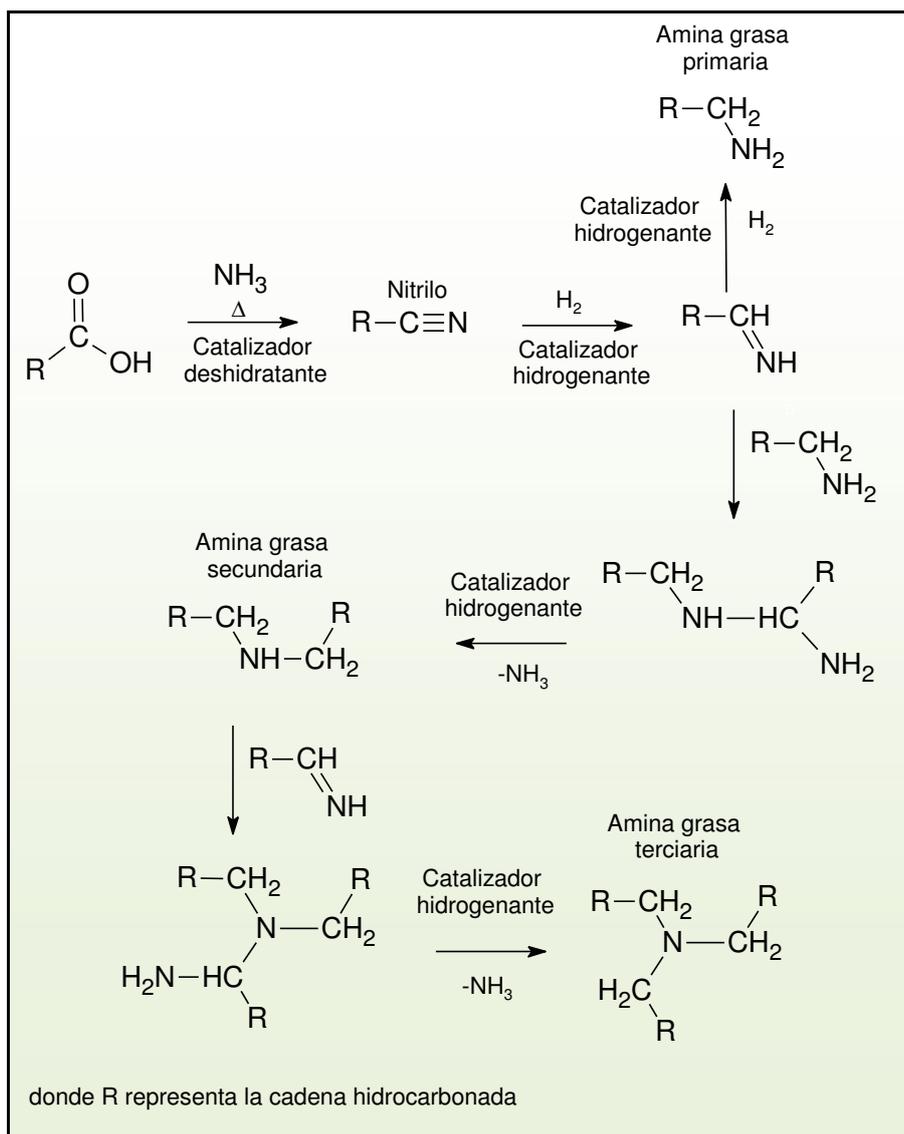


Figura I.13: Preparación de aminas grasas

las catalizadores y temperaturas y presiones de trabajo son mucho menores (200-523K) y por esta razón, estos procesos son los más atractivos.

Industrialmente, por su sencillez y bajo costo operativo, se emplea el proceso Twitchell [77], el cual utiliza catalizadores ácidos y bajas temperaturas. Por otro lado, también se

desarrollaron procesos que emplean catalizadores a presiones moderadas [78] y otros no catalíticos que utilizan altas presiones y temperaturas [79].

ii) Síntesis de aminas grasas

Las aminas grasas son un componente importante de la industria oleoquímica. Los intermediarios principales para la producción de aminas grasas son los nitrilos, los cuales se obtienen a partir de la reacción de ácidos grasos y amoníaco a presión atmosférica y temperaturas de 553-633K [80]. Debido a que los nitrilos no tienen

aplicaciones industriales directas, son hidrogenados a aminas primarias [81], secundarias y terciarias [82] (Figura I.13).

iii) Síntesis de alcoholes grasos

Los alcoholes grasos son obtenidos directamente a partir de grasas y aceites

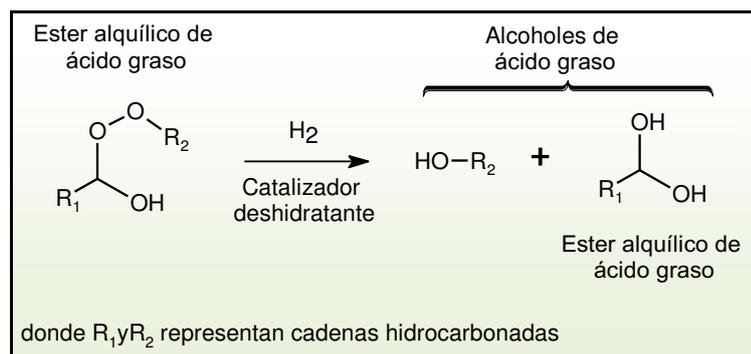


Figura I.14: Preparación de alcoholes grasos

naturales, o mediante la hidrogenólisis catalítica de sus ésteres alquílicos de ácidos grasos (Figura I.14). Los alcoholes de cadena corta son utilizados en cosméticos, alimentos y como solventes

industriales o en plastificantes. Por otro lado, los alcoholes de cadena larga se emplean como biocombustibles, surfactantes o emulsionantes no iónicos, y como emolientes y aglutinantes en las industrias cosmética y alimenticia.

Industrialmente, los alcoholes grasos se producen por hidrogenólisis catalítica, utilizando catalizadores de deshidrogenación sólidos tales como cromita de cobre, empleando presiones entre 250 y 300 atm y temperaturas en el rango entre 523-573K [83]. Se estima que su producción anual es superior al millón de toneladas.

I.6. Objetivos de la tesis

En base a lo discutido anteriormente, el objetivo general de esta tesis es valorizar la biomasa para generar, de manera sustentable, compuestos químicos de interés industrial. Para la realización de dicho objetivo se analizaron las fortalezas y

debilidades del sistema productivo nacional y su relación con los mercados internacionales.

En este contexto, dentro de los productos que pueden obtenerse del procesamiento de la biomasa se encuentran los polioles de cadena corta o larga. En particular, polioles de entre 3-4 átomos de carbono que combinan en la molécula dos o más grupos alcohol pueden ser obtenidos a partir de alcoholes o polioles derivados directamente de la biomasa como el glicerol o bioetanol.

Específicamente, el objetivo de esta tesis es convertir polioles derivados de la biomasa en productos de mayor valor agregado mediante catálisis heterogénea, en fase gaseosa, utilizando reactores de flujo y empleando como molécula modelo de polirol el 1,3-butanodiol. El proceso elegido para valorizar dicha molécula es el de reacciones secuenciales de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación, focalizando en el grupo OH secundario de la molécula de 1,3-butanodiol. De este modo, los productos a obtener contienen uno o más grupos funcionales, lo que les otorga gran potencialidad en su posterior conversión mediante otros procesos de síntesis. Entre los compuestos que se desea obtener se incluyen entonces a los alcoholes insaturados, aldoles del tipo hidroxicetonas y compuestos carbonílicos saturados e insaturados, entre otros productos de diversa aplicabilidad y gran valor comercial.

I.7. Referencias

-
- [1] Livesey, G., *Nutrition Research Reviews* 16, 163 (2003).
- [2] Kadkin, O., Osajda, K., Kaszynski, P., Barber, T., *J. of Polymer Science: Part A:* 41(8), 1114 (2003).

- [3] Heinis, B., Karzijn, W., Krijger, M., Lelieveld, M., Johannes, M. *Patent* EP1506245B1, 2009.
- [4] Huber, G. W., Cheda, J. N., Barrett, C. J., Dumesic, J. A., *Science* 308, 1446 (2005).
- [5] Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A., *Chem. Rev.* 106, 4044 (2006).
- [6] Werpy, T., Bozell, J., Petersen, G., Aden, A., Holladay, J., White, J., Manheim, A., Elliot, D., Lasure, L., Jones, S., Gerber, M., Ibsen K, Lumberg, L., Kelley, S., *Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2004.*
- [7] Klass, D. L. *Biomass for Ren. En., Fuels and Chem., Acad. Press: San Diego, 1998.*
- [8] Wyman, C. E., Dale, B. E., Elander, R. T., Holtzapple, M., Ladisch, M. R., Lee, Y. Y., *Bioresour. Technol.* 96, 1959 (2005).
- [9] Wyman, C. E., *Annu. Rev. Energy Environ.* 24, 189 (1999).
- [10] Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A., *Chem., Int. Ed.* 43, 1549 (2004).
- [11] Chen, N. Y., Degnan, T. F., Koenig, L. R., *Chemtech.* 16, 506 (1986).
- [12] Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A., *Appl. Catal., B* 56, 171 (2005).
- [13] Balat, M., Kirtay, E., *Energy Source A* 32, 863 (2010).
- [14] Sigar, C.P., Soni S.L., Mathur J, Sharma D., *Energy Source A* 31, 139 (2009).
- [15] Kotay, S. M., Das, D., *Int J Hydrogen Energy* 33, 258 (2008).
- [16] Konieczny, A., Mondal, K., Wiltowski, T., Dydo, P., *Int J Hydrogen Energy* 33, 264 (2008).
- [17] Balat, M., *Energy Source A* 30, 552 (2008).
- [18] Yan, Q., Lu, Y., *Energy Convers Manage* 47, 1515 (2006).

- [19] Balat, M., Kirtay, E., Balat, H., *Energy Convers Manage* 50, 3158 (2009).
- [20] Swami S.M., Chaudhari V., Kim D.S., Sim S.J., Abraham M.A., *Ind Eng Chem Res* 47, 3645 (2008).
- [21] Wu, K. J., Chang, J.S., *Process Biochem* 42, 279 (2007).
- [22] Cortright, R.D., *US Patent 7767867B2*, 2010.
- [23] Bauen, A., *Encyclopedia of Energy, Cleveland, C. J., Ed., Elsevier: Amderdam*, Vol. 1. 2004
- [24] Narvaez, I., Orio, A., Aznar, M. P., Corella, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2110 (1996).
- [25] Milne, T. A., Evans, R. J., Abatzoglou, N., *Report No. NREL/TP- 570-25357, National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO*, 1998, <http://www.osti.gov/bridge>.
- [26] Tomishige, K., Asadullah, M., Kunimori, K., *Catal. Today* 89, 389 (2004).
- [27] Raveendran, K., Ganesh, A., Khilar, K. C., *Fuel* 75, 987 (1996).
- [28] Hamelinck, C. N., Faaij, A. P. C., Uil, H. D., Boerrigter, H., *Energy* 29, 1743 (2004).
- [29] Cortright, R.D., *US Patent 7989664B2*, 2011.
- [30] Bridgwater, A. V., *Appl. Catal. A* 116, 5 (1994).
- [31] Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Diebold, J. P., Gevert, S. B., Solantausta, Y., *Energy Fuels* 5, 399 (1991).
- [32] Srinivas, S. T., Dalai, A. K., Bakhshi, N. N., *Can. J. Chem. Eng.* 78, 343 (2000).
- [33] Bridgewater, A. V., Peacocke, G. V. C., *Ren. Sustainable Energy Rev.* 4, 1 (2000).
- [34] Vispute, T. P., Huber, G. W., *RSC Green Chem.* 11, 1433 (2009).
- [35] *Renewable Fuels Asociation., 2011 Ethanol Industry Outlook*, <http://ethanolrfa.3cdn.net>.

- [36] Wooley, R., Ruth, M., Glassner, D., Sheehan, J., *Biotechnol. Prog.* 15, 794 (1999).
- [37] Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B., Montague, L., Slayton, A., Lukas, J., *Report No. NREL/TP-510-32438, National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 2002*, <http://www.osti.gov/bridge>.
- [38] Antolín, G., Tinaut, F., Briceño, Y., Castaño, V., Pérez, C., Ramírez, A., *Biores.Tech.* 83, 111 (2002).
- [39] Helwani, Z., Othman, M., Aziz, N., Fernando, W., Kim, J., *Fuel P. Tech.* 90, 1502 (2009).
- [40] Berrios M., Skelton R. L., *Chem. Eng. Journal.* 144, 459 (2008).
- [41] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J., *Cat.Today* 106, 190 (2005).
- [42] *U.S. Energy Information Administration, U.S. Department of Energy*. www.eia.gov
- [43] Cámara Argentina de Energías Renovables. www.argentinarenovables.org.
- [44] Chiu, C.W., Dasari, M. A., Sutterlin, W.R., Suppes, G.J., *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 791 (2006).
- [45] Nosis SA: <http://www.nosis.com>
- [46] Zheng, Y., Chen, X., Shen, Y., *Chem. Rev.* 108, 5253 (2008).
- [47] Pagliaro, M., Rossi, M., *The Future of glycerol: 2nd Ed. RSC Green Chem.* 2010.
- [48] Roper, H., *Starch-Starke* 54, 89 (2002).
- [49] Lichtenthaler, F. W., Peters, S. C. R., *Chim.*, 7, 65 (2004).
- [50] Holten, C. H., *Lactic acid, Verlag Chemie: Copenhagen, Denmark*, 1971.
- [51] Datta, R., Tsai, S. P., Bonsignore, P., Moon, S. H., Frank, J. R., *F. Microbiol. Rev.* 16, 221 (1995).
- [52] Gokarn, R., Eitemann, M. A., Sridhar, J., *ACS Symp. Ser.* 666, 224 (1997).

- [53] Nedyalkova, R., Besson, M., Descorme C., *Studies in Surface Science and Catal.*, 175, 177 (2010)
- [54] Bagavant, G., Gole, S. R., Joshi, W., Soni, S. B., *J. Pharm. Sci.* 56, 80 (1994).
- [55] Shih, I. L., Van, Y. T., *Bioresour. Technol.*, 79, 207 (2001).
- [56] Antons, S., Tilling, A. S., Wolters, E., *US Patent* 6310254, 2001.
- [57] Lewkowski, J., *Arkivoc* 2, 17 (2001).
- [58] Rapp, M. K., *DE Patent* 3601281, 1987.
- [59] Gandini, A., Belgacem, M. N., *Prog. Polym. Sci.* 22, 1203 (1997).
- [60] Zeitsch, K. J., *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, 1st ed., Elsevier: Amsterdam, 2000, Vol. 13.
- [61] Antal, M. J., Leesoboom, T., Mok, W. S. Richards, G. N., *Carbohydr. Res.* 217, 71 (1991).
- [62] Van Bekkum, H., *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Lichtenthaler, F. W., Ed., VCH: Weinheim, 1991, p 298.
- [63] Dewit, G., Devlieger, J. J., Kockvandalen, A. C., Heus, R., Laroy, R., Vanhengstum, A. J., Kieboom, A. P. G., Van Bekkum, H., *Carbohydr. Res.* 91, 125 (1981).
- [64] Heyns, K., Paulsen, H., *Adv. Carbohydr. Chem.* 17, 169 (1962).
- [65] Comotti, M., Della Pina, C., Matarrese, R., Rossi, M., Siani, A., *Appl Catal A* 291, 204(2005)
- [66] Comotti, M., Della Pina, C., Falletta, E., Rossi M., *Journal of Catal.* 244, 122(2006)
- [67] Dimitratos, N., Porta, F., Prati L., Villa A., *Catal. Lett.* 99, Num. 3-4, 181 (2005)
- [68] Delidovich, I. V., Taran, O. P., Matvienko, L. G., Simonov, A. N., Simakova I. L., Bobrovskaya, A. N., Parmon V. N., *Catal Lett* 140, 14 (2010)

- [69] Green, J. W. *The Carbohydrates*, Pigman, W., Horton, D., Eds., *Academic Press*: New York, 1980, Vol. 1B, p 1101.
- [70] Abbadi, A., Van Bekkum, H., *Carbohydrates, Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Sheldon, R. A., Van Bekkum, H., Eds., Wiley-VCH: New York, 2001, p 380.
- [71] Schwartz, E., *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed.*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
- [72] Heikkilae, H., Koivikko, H., Ravanko, V., Alen, R., Nurmi, J., Ojamo, H., Haimi, P., Tylli, M., *WO Patent 2002088155*, 2002.
- [73] Biermann, U., Friedt, W., Lang, S., Luhs, W., Machmuller, G., Metzger, J. O., Klaas, M. R., Schafer, H. J., Schneider, M. P. *Angew., Chem., Int. Ed. Engl.* 39, 2206 (2000).
- [74] Kuo, M. C., Chou, T. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 277 (1987).
- [75] Lachowicz, A., Grahe Gerwald, F., *DE Patent 3804820*, 1991.
- [76] Sonntag, N. O. V., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56, A861 (1979).
- [77] Twitchell, E., *US Patent 601603*, 1898.
- [78] Lascaray, L., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 29, 362 (1952).
- [79] Ittner, M. H., *US Patent 2139589*, 1938.
- [80] Nicodemus, O., Wulff, O., *US Patent 2177619*, 1939.
- [81] Greenfie, H., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 6, 142 (1967).
- [82] Barrault, J., Pouilloux, Y., *Catal. Today*, 37, 137 (1997).
- [83] Voeste, T., Buchold, H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 350 (1984).

CAPITULO II: Antecedentes bibliográficos

Indice de contenidos

II.1. Introducción.....	3
II.2. Valorización de polioles.....	3
II.3. Valorización del glicerol.....	5
II.3.1. Polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles	6
II.3.2. Hidrogenólisis a 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol	8
II.3.3. Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos	9
II.3.4. Esterificación o transesterificación a monoglicéridos	10
II.3.5. Deshidratación a acroleína o acetol	12
II.4. Valorización de dioles mediante reacciones de deshidratación y reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación	13
II.4.1. Reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación..	14
II.4.2. Reacciones de deshidratación	17
II.5. Conclusiones.....	19
II.6. Referencias	21

Indice de figuras

Figura II.1: Isómeros de digliceroles.....	6
Figura II.2: Preparación de ésteres de poligliceroles.....	7
Figura II.3: Subproductos de la hidrogenólisis del glicerol	7
Figura II.4: Oxidación del glicerol	10
Figura II.5: Esterificación de ácidos grasos.....	11

Figura II.6: Transesterificación de triglicéridos (TG) o de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).	12
Figura II.7: Deshidratación del glicerol	13
Figura II.8: Esquema de reacción simplificado para la deshidrogenación- deshidratación-hidrogenación de 1,3-BDO.	15
Figura II.9: Esquema de reacción simplificado para la deshidratación de 1,3-BDO.....	18

II.1. Introducción

En la introducción al tema de tesis realizada en el Capítulo I, se estableció que entre los productos que pueden obtenerse a partir del procesamiento de la biomasa se encuentran polioles de cadena corta o larga. Particularmente, se describió la obtención de polioles de entre 3-4 átomos de carbono que poseen en la molécula dos o más grupos oxidrilos, a partir de alcoholes o polioles derivados directamente de la biomasa como el glicerol o bioetanol.

En este contexto, y como paso previo a las etapas experimentales que involucra esta tesis, en este capítulo se realizó un análisis crítico de la principal bibliografía relacionada con la valorización catalítica de polioles mediante reacciones de deshidrogenación y deshidratación, a los fines de evaluar el interés que reviste dicho proceso industrial dentro del marco científico-tecnológico.

II.2. Valorización de polioles

Los polioles de cadena corta con grupos oxidrilos primarios y secundarios son moléculas interesantes, ya que mediante la transformación selectiva de uno o varios de sus grupos OH se pueden generar compuestos valiosos que a su vez pueden ser utilizados en la síntesis de otros productos industriales. Como se describió en el Capítulo I, se han desarrollado varios procesos tecnológicos destinados a la valorización de la biomasa, en los cuales se pueden obtener polioles como subproductos en diversas proporciones. Esto ha despertado un gran interés en el desarrollo de procesos destinados a emplearlos como recursos renovables para la producción de productos químicos de mayor valor agregado.

Los polioles obtenidos durante el procesamiento de la biomasa, como el glicerol, propanodiol y butanodiol descritos en el Capítulo I, presentan un amplio rango de usos como químicos, ya que se pueden convertir en productos valiosos mediante la transformación selectiva de uno o varios de sus grupos OH. Mediante reacciones de deshidratación, deshidrogenación o reacciones tándem que combinen etapas consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación se obtienen alcoholes insaturados [1,2], furanos [3,4], aldeos del tipo hidroxicetonas [5,6,7,8,9] y compuestos carbonílicos saturados e insaturados [10,11] entre otros productos.

En particular, el glicerol presenta un OH secundario y dos primarios, y como se mencionó en el Capítulo I, se obtiene como coproducto durante la producción de biodiesel por transesterificación. Debido al incremento de la producción mundial y nacional de biodiesel, existe un excedente de glicerol que puede aprovecharse como reactivo renovable y de bajo costo para la producción de productos químicos de mayor valor agregado.

Actualmente, se encuentran en estudio diversos procesos de conversión del glicerol en productos valiosos. La valorización del glicerol mediante su conversión en combustibles alternativos o productos químicos, tiene ventajas no sólo desde el punto de vista ambiental, sino que también permitiría mejorar el balance económico de la producción de biodiesel. Así, es posible transformar el glicerol por hidrogenólisis en otros polioles de cadena corta como 1,2- y 1,3-propanodiol, o por polimerización en polialcoholes de cadena larga (poligliceroles y ésteres de poligliceroles [12]). Estos propanodiol son empleados como refrigerantes en automóviles, tintas acuosas y en la formulación de productos alimenticios, cosméticos y fármacos entre otros compuestos valiosos [13,14].

Por otro lado, en los procesos fermentativos en los que intervienen microorganismos, se obtienen subproductos orgánicos tales como polioles, cetonas,

aldehídos, proteínas, lípidos, ácidos orgánicos, entre otros, que se pueden aprovechar para incrementar la economía del sistema. En este sentido, los butanodiolos se pueden obtener a partir de recursos renovables por procesos fermentativos [15] o catalíticos [16,17]. Por ejemplo, los procesos que involucran la producción de hidrógeno o etanol por medios microbiológicos, son muy eficientes, poco contaminantes y de bajos costos operativos [18] y permiten obtener butanodiolos [19] entre otros subproductos orgánicos. Estos butanodiolos se pueden emplear en la preparación de fármacos, resinas, solventes, polímeros y cosméticos. Por ejemplo, el 1,4-butanodiol se utiliza como materia prima en la manufactura de tetrahidrofurano, resinas de polibutilen tereftalato, γ -butirolactona, poliuretanos y en la fabricación de fibras pandex y plásticos de ingeniería.

En particular, el 1,3-butanodiol (1,3-BDO) fue seleccionado como molécula modelo para esta tesis, debido a que representa un mayor desafío al estar menos estudiado que los dioles de tres átomos de carbono (C3). Por este motivo, esta tesis contribuye a la creación de conocimientos en áreas aún no exploradas relacionadas con el empleo de polioles, en particular, de dioles.

II.3. Valorización del glicerol

Debido a la relevancia del glicerol para la obtención de productos de interés industrial, entre ellos polioles de cadena corta, a continuación se analizan brevemente los principales procesos destinados a su valorización catalítica.

La revisión bibliográfica realizada permitió determinar que en la actualidad se encuentran en estudio diversos procesos de conversión de glicerol en productos valiosos, tales como:

- i) polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [12].
- ii) hidrogenólisis a propilenglicol y 1,3-propanodiol [20].
- iii) oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [21].
- iv) esterificación o transesterificación a monoglicéridos [22].
- v) deshidratación a acroleína o acetol [5,10].
- vi) reformado para obtener hidrógeno [23].
- vii) craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas, hidrógeno, etc. [24].

Como se detalló en los objetivos planteados en el Capítulo I, esta tesis busca valorizar polioles derivados de la biomasa para la producción de compuestos químicos valiosos, por lo que no se describirán ni el reformado ni el craqueo del glicerol, cuyo objetivo es la producción de combustibles y derivados.

II.3.1. Polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles

Los poligliceroles son compuestos valiosos que se emplean en la formulación de

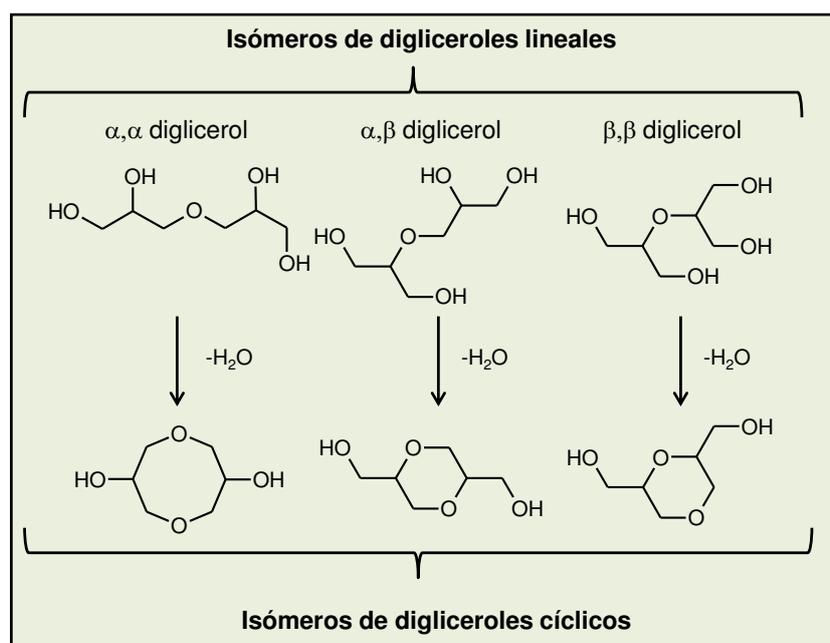


Figura II.1: Isómeros de digliceroles

fármacos, cosméticos, plásticos y productos alimenticios. Los métodos convencionales para la polimerización del glicerol requieren altas temperaturas y catalizadores alcalinos (NaOH) [25]. Debido a las condiciones drásticas de

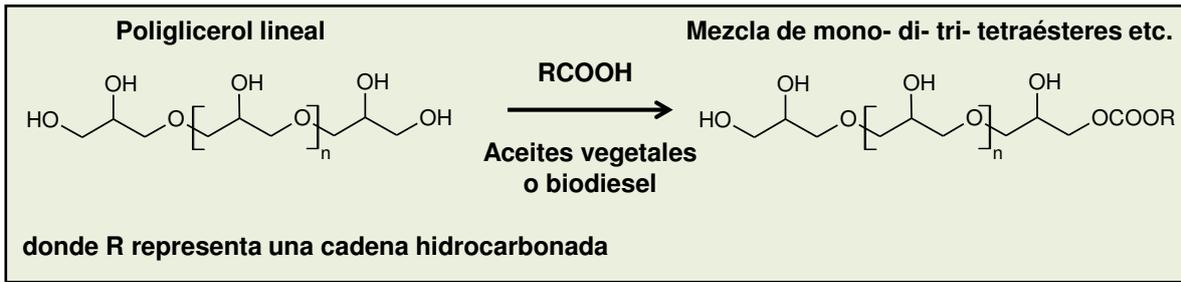


Figura II.2: Preparación de ésteres de poligliceroles

reacción, se obtienen mezclas complejas de poligliceroles que dificultan la predicción de sus características fisicoquímicas. Por esta razón, para poder controlar adecuadamente la polimerización se trabaja con bajas cargas de catalizador y tiempos de residencia reducidos. Entre los catalizadores sólidos empleados se encuentran hidróxidos, carbonatos óxidos metálicos [26] y zeolitas alcalinas [27]

Los digliceroles son los poligliceroles más simples y se presentan en forma de isómeros geométricos, los cuales pueden ser lineales o cíclicos (Figura II.1). La condensación de los oxidrilos primarios generan isómeros lineales, mientras que la condensación de los oxidrilos secundarios producen isómeros lineales, que pueden transformarse en isómeros cíclicos luego de una condensación intramolecular.

La preparación de ésteres de poligliceroles se realiza por medio de la esterificación

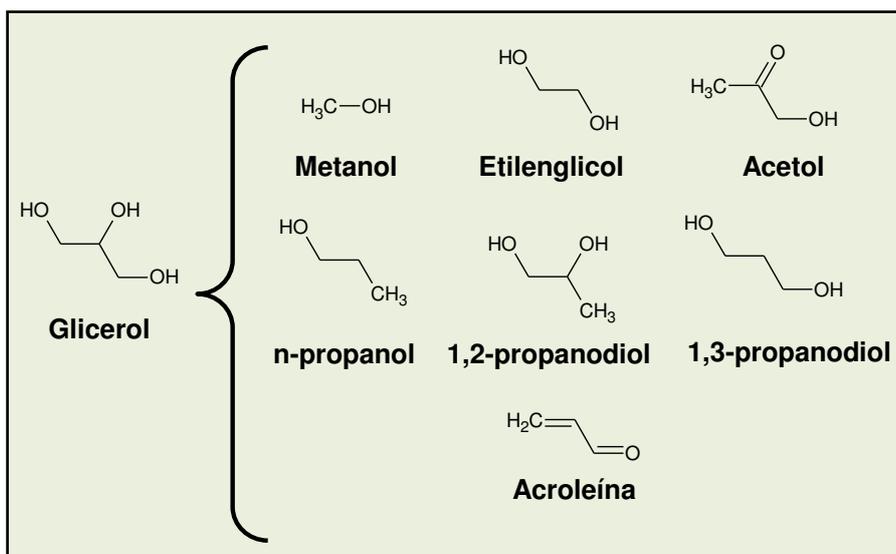


Figura II.3: Subproductos de la hidrogenólisis del glicerol

directa entre un ácido carboxílico y un polioliol, o por la transesterificación de un aceite con un polioliol (Figura II.2). Estos procesos se pueden desarrollar tanto en medio ácido

como alcalino, y en presencia o ausencia de catalizadores.

II.3.2. Hidrogenólisis a 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol

El 1,2-propanodiol, conocido como α -propilenglicol, se puede obtener por hidrogenólisis del glicerol en presencia de catalizadores multimetálicos [28]. El 1,3-propanodiol (1,3-PDO), conocido como β -propilenglicol, también se puede obtener a partir del glicerol empleando catalizadores de rodio [29]. Sin embargo, estos procesos demandan altas presiones y temperaturas, por lo que resultan poco selectivos generando subproductos de reacción (etilenglicol, propanol, metanol, acetol, acroleína, entre otros) (Figura II.3). Esa es la razón por la que el 1,3-PDO aún tiene un bajo volumen de producción en el mercado. Gracias a los beneficios medioambientales, y el uso de un subproducto proveniente de una energía renovable, la biosíntesis se convierte en una gran alternativa a la síntesis química.

El 1,3-PDO presenta interesantes aplicaciones. Puede utilizarse como monómero en policondensaciones para producir plásticos con excelente estabilidad térmica e hidrolítica, como poliésteres, poliéteres y poliuretanos, y también como disolvente. También se emplea en el diseño de refrigerantes y tintas acuosas. El impacto del desarrollo de aplicaciones y procesos relacionados con el 1,3-PDO se refleja en las más de 500 patentes generadas entre 1970 y el 2006, estando más de 50 relacionadas con su producción por vías biotecnológicas.

El politereftalato de trimetileno (PTT) es un poliéster biodegradable, descubierto y patentado en 1941 aunque su aplicación fue muy limitada debido a que el 1,3-PDO era demasiado costoso. Exhibe un gran potencial en la industria textil debido a su alta flexibilidad [30]. Esto lo hace apto para desarrollar fibras que se caracterizan por su

suavidad, adaptación, facilidad de tinción y resistencia, y que han superado fácilmente al nylon en el desarrollo de cierres, sellos, conectores y cubiertas de extrusión. De esta manera, el 1,3-PDO se transformó en un químico emergente y se ha renovado el interés en su producción biotecnológica.

La producción del 1,3-PDO es más eficiente cuando se utiliza glicerol como base de la fermentación en lugar de glucosa, lográndose conversiones mucho mayores, debido al estado altamente reducido que presenta el carbono [31]. Además, dada la abundancia actual de glicerol, la producción de 1,3-PDO a partir de la misma se vuelve atractiva no sólo medioambientalmente sino también económicamente.

II.3.3. Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos

La oxidación del glicerol, es un proceso común para la producción de compuestos oxigenados. Los procesos tradicionales se realizan empleando ácidos minerales o procesos fermentativos. Sin embargo, debido al creciente interés por los productos de reacción obtenidos, se ha favorecido el desarrollo de procesos catalíticos más económicos. Los principales productos de oxidación del glicerol son ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido hidroxipirúvico (Figura II.4). A pesar de que dichos compuestos son de gran interés para la industria cosmética y medicinal, su mercado aún no se ha desarrollado, debido a las bajas selectividades y rendimientos que presentan los procesos de oxidación.

En catálisis heterogénea existen numerosos estudios sobre la oxidación del glicerol, donde se observa que la naturaleza del metal, así como el pH del medio controlan la selectividad de la oxidación hacia el grupo oxidrilo primario o secundario del glicerol [32]. En este sentido, los procesos empleados en la oxidación del glicerol en fase líquida comprenden el uso de catalizadores sólidos de Au, Pt o Pd soportados

sobre carbón [33,34]. Sobre estos catalizadores se favorece la oxidación del oxidrilo primario del glicerol propiciando la formación de ácido glicérico, alcanzando selectividades del 70% [33]. Sin embargo, el empleo de catalizadores de Pt/C dopados con Bi favorecen la oxidación del oxidrilo secundario promoviendo la formación de dihidroxiacetona, logrando selectividades del 50% [35].

Bianchi y col. [36] estudiaron la oxidación del glicerol en fase líquida empleando oxígeno y catalizadores bimetálicos basados en Au, Pd y Pt soportados sobre carbón. Estos autores encontraron que los catalizadores bimetálicos Au-Pd y Au-Pt resultaron más activos que los monometálicos y que de acuerdo a la naturaleza del metal y de las condiciones de reacción, es posible controlar la distribución de los productos de oxidación del glicerol. Por ejemplo, el empleo de catalizadores de Au-Pd promueve la formación de ácido glicérico, mientras que el Pd y el Pt conducen al ácido tartónico y ácido glicólico, respectivamente.

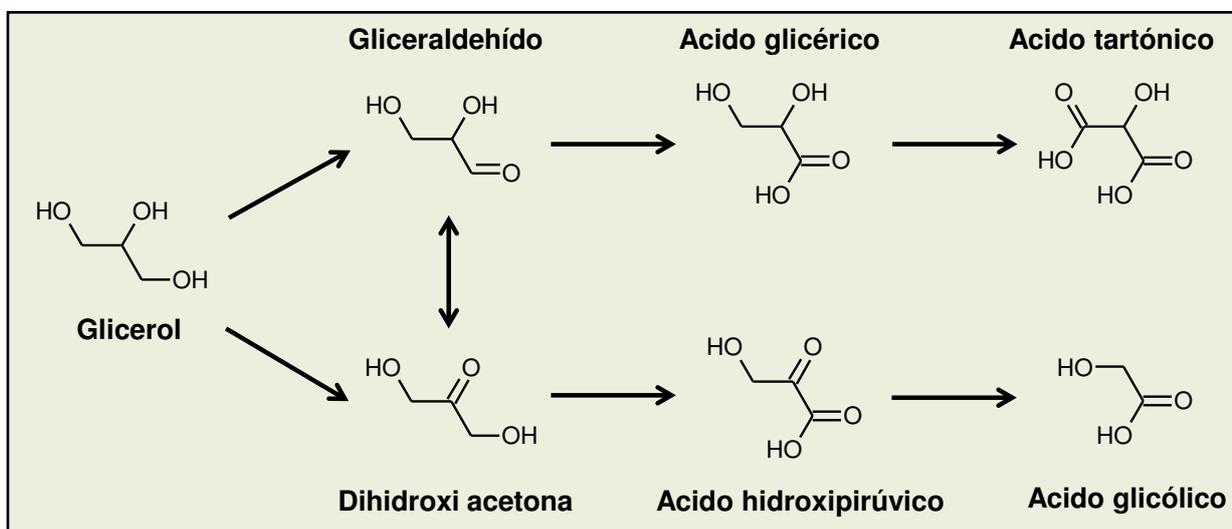


Figura II.4: Oxidación del glicerol

II.3.4. Esterificación o transesterificación a monoglicéridos

Los monoglicéridos (MG), comúnmente conocidos como monoacilgliceroles, son

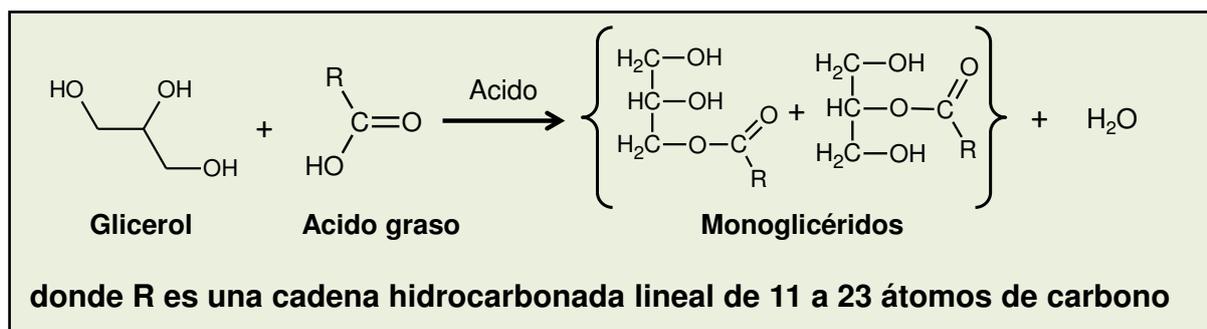


Figura II.5: Esterificación de ácidos grasos.

monoésteres de ácidos grasos del glicerol. Los MG son biodegradables, no tóxicos, y presentan aplicaciones en las industrias alimenticia, cosmética, odontológica, farmacéutica y de polímeros. Comercialmente, existen dos rutas directas de producción de MG y ambas tienen al glicerol como reactivo: la esterificación de ácidos grasos (AG) y la transesterificación de triglicéridos (TG) o ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs).

Si bien los procesos que implican el uso de enzimas como catalizadores permiten sintetizar MG con altos rendimientos a bajas temperaturas [37], estos son procedimientos costosos y difíciles de implementar, siendo además poco eficientes debido al bajo nivel de reutilización de las enzimas.

En la esterificación de ácidos grasos, una molécula de glicerol reacciona con una molécula de ácido graso para producir una molécula de monoglicérido y una molécula de agua (Figura II.5). Esta reacción es catalizada por ácidos minerales y orgánicos fuertes (ácido sulfúrico, ácido fosfórico), a temperaturas en el rango de 363-463K [38]. Sin embargo, la utilización de catalizadores ácidos, además de producir la degradación de los ácidos grasos (oxidación, dimerización), implica la formación de acroleína y/o acetol. Estas reacciones son indeseadas, en especial cuando los monoglicéridos son destinados a la producción de alimentos, cosméticos o fármacos.

En la transesterificación de triglicéridos (Figura II.6), dos moléculas de glicerol reaccionan con una molécula de triglicérido para producir tres moléculas de

monoglicérido. Similarmente, en la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos (Figura II.6), una molécula de glicerol reacciona con una molécula de éster metílico de ácido graso (FAME) para producir una molécula de monoglicérido y una molécula de metanol. Estas reacciones son promovidas por bases líquidas fuertes a temperaturas entre 393-533K.

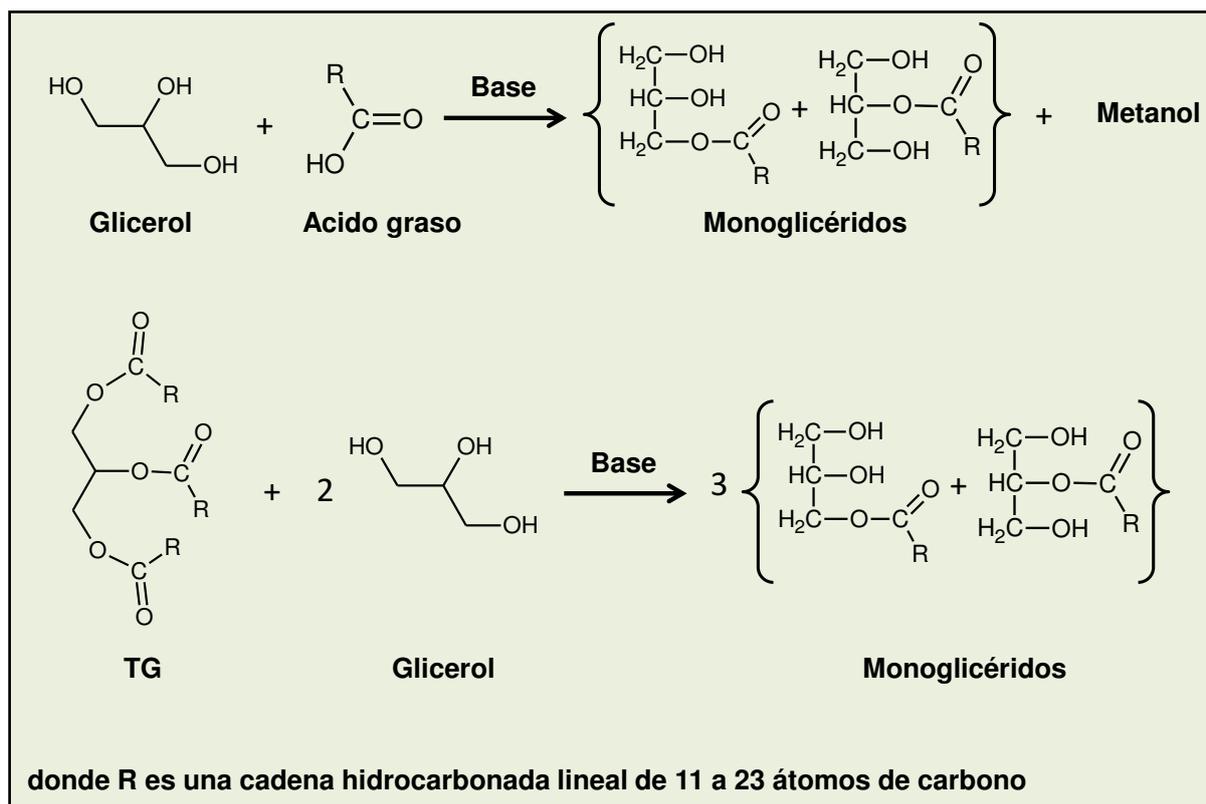


Figura II.6: Transesterificación de triglicéridos (TG) o de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).

II.3.5. Deshidratación a acroleína o acetol

Actualmente, el proceso industrial para producir acroleína se basa en la oxidación del propeno sobre catalizadores basados en BiMoOx [39]. La acroleína se utiliza principalmente para producir metionina, un aminoácido esencial no sintetizado por los mamíferos que se emplea para acelerar el crecimiento. Además se emplea en la preparación de resinas de poliésteres, poliuretanos y en la síntesis de propilenglicol,

ácido acrílico y acrilonitrilo.

La producción de acroleína a partir del glicerol es una ruta alternativa de gran interés e involucra la deshidratación total del glicerol (Figura II.7). Este proceso se puede llevar a cabo en fase gaseosa o líquida [40], no obstante en fase gaseosa se obtienen mayores rendimientos. Para la implementación industrial de estos procesos, se requiere el desarrollo de catalizadores que reduzcan la producción de coque. En lo que respecta al mecanismo de reacción, la deshidratación de glicerol sobre sitios ácidos de Brønsted fuertes, involucra la formación inicial de 3-hidroxipropanal, seguida

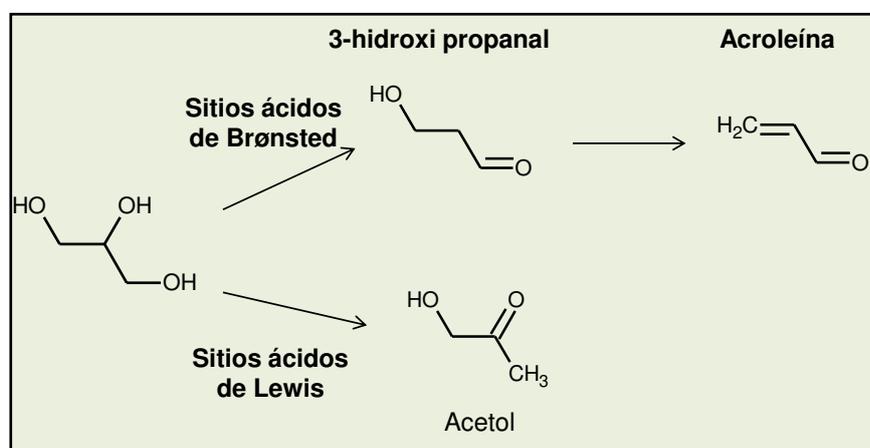


Figura II.7: Deshidratación del glicerol

de la deshidratación de éste a acroleína [40] (Figura II.7).

La formación de acetol a partir de la deshidratación catalítica del glicerol en fase gaseosa es

promovida por sitios ácidos de Lewis [6] y sitios metálicos [5].

II.4. Valorización de dioles mediante reacciones de deshidratación y reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación

Como se ha mencionado previamente, el procesamiento de la biomasa permite obtener, además de valiosos trioles como el glicerol, otros polioles de cadena corta (3-4 átomos de carbono) con dos grupos oxidrilos que pueden ser obtenidos por procesos fermentativos o catalíticos. Estos dioles pueden ser valorizados mediante su

conversión en compuestos ampliamente utilizados en la preparación de fármacos, resinas, solventes, polímeros y cosméticos.

Particularmente, en esta tesis se utilizará como molécula modelo al 1,3-butanodiol (1,3-BDO), un diol que contiene un grupo oxidrilo primario y otro secundario, de forma análoga al glicerol. Como se puede observar en las Figuras II.8 y II.9, el reactivo 1,3-BDO puede ser convertido a través de dos caminos de reacción diferentes dependiendo de si sufre inicialmente reacciones de deshidrogenación o de deshidratación. El camino que seguirá la reacción dependerá de las propiedades físicoquímicas del catalizador utilizado, y es por esta razón que se decidió organizar el trabajo experimental en tres etapas.

En una primer etapa se estudiarán las reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación del 1,3-BDO empleando catalizadores monofuncionales metálicos que contengan cobre en su formulación. El cobre posee buenas propiedades catalíticas durante la conversión de alcoholes en compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas) preservando los enlaces C-C y C-O.

En una segunda etapa se estudiará la deshidratación del 1,3-BDO a alcoholes insaturados empleando catalizadores monofuncionales ácidos o básicos basados en óxidos metálicos con propiedades ácido-básicas moderadas.

Finalmente, en una tercera etapa, se investigará la conversión de 1,3-BDO empleando catalizadores bifuncionales metal/ácido-básicos constituidos por óxidos simples (MgO y Al_2O_3) y mixtos de Mg-Al conteniendo cobre.

II.4.1. Reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación

La deshidrogenación selectiva de un solo grupo OH de los dioles de cadena corta lleva a la producción de compuestos aldólicos (hidroxicetonas o hidroxialdehídos), que combinan en la misma molécula las funciones OH y C=O. Esta particularidad permite la aplicación de este tipo de compuestos en formulaciones farmacéuticas y como intermediarios orgánicos en la síntesis de productos naturales de alto valor comercial [41,42].

Se conoce que el cobre es un catalizador de deshidrogenación para polioles tales como 1,2- [7], 1,3- [9] y 1,4-dioles [3]. Así, sobre cobre puro, los alcoholes 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol son deshidrogenados a 2- y 4-hidroxiciclohexanonas, respectivamente, mientras que la deshidrogenación de 1,2- y 2,3-dioles producen α -hidroxicetonas [43]. Bajo condiciones oxidativas, 1,2-dioles como etilenglicol [44] y 1,2-propanodiol [45] se deshidrogenan a 1,2-dionas, tales como glioxal y 2-oxopropanal, respectivamente.

La deshidrogenación de 1,3-dioles fue investigada sobre catalizadores de Pt [46], Rh [47] y Cu [48]. Los 1,3-dioles se deshidrogenan a β -hidroxicetonas, las cuales se deshidratan rápidamente a cetonas insaturadas que posteriormente se hidrogenan a cetonas saturadas. En la Figura II.8, se presenta la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores basados en Cu. Como puede apreciarse, este diol, en presencia de un

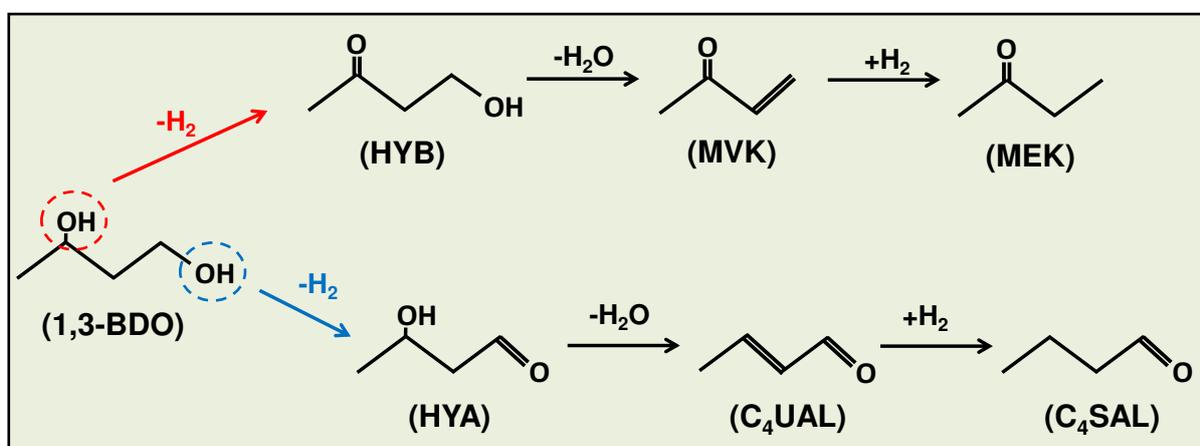


Figura II.8: Esquema de reacción simplificado para la deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación de 1,3-BDO.

catalizador metálico es inicialmente deshidrogenado, para generar compuestos aldólicos (hidroxicetonas e hidroxialdehídos), los cuales posteriormente pueden sufrir reacciones consecutivas de deshidratación-hidrogenación. De esta forma, las reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación del 1,3-BDO producen principalmente una β -hidroxicetona (4-hidroxi-2-butanona, HYB) y una cetona α,β -insaturada (metil vinil cetona, MVK), que son de gran importancia como intermediarios de síntesis de alimentos [49], pesticidas, terpenos, esteroides y medicamentos [42,50], y una cetona saturada (metil etil cetona, MEK) con muchas aplicaciones como solvente en la industria de resinas.

La HYB se forma mediante la deshidrogenación del OH secundario del 1,3-BDO y puede sufrir una deshidratación y posterior hidrogenación para generar MVK y MEK, respectivamente, como ya se mencionó. Por otro lado, el hidroxialdehído (HAY) se produce mediante la deshidrogenación del OH primario del 1,3-BDO.

La transformación del 1,3-BDO por deshidrogenación y reacciones consecutivas de deshidratación-hidrogenación ha sido investigada en un amplio rango de condiciones, bajo catálisis enzimática [42,51], oxidación catalítica homogénea [49,52], y por catálisis heterogénea en fase gas [8, 9], obteniéndose una gran diversidad de productos.

De acuerdo a lo reportado en bibliografía, para orientar la transformación de 1,3-BDO hacia el camino de deshidrogenación, es conveniente el empleo de catalizadores que contengan cobre en la formulación debido a sus conocidas propiedades catalíticas en la conversión de alcoholes a compuestos carbonílicos tales como aldehídos [53] y cetonas [54] a baja temperatura y por su habilidad para remover átomos de hidrógeno de moléculas de alcoholes generando aldehídos y cetonas sin romper los enlaces C-C y C-O [55].

En la literatura, se destacan los aportes realizados por S. Sato y colaboradores [9], quienes estudiaron la deshidrogenación en fase gaseosa de 1,3-BDO a HYB y 3-hidroxi-butanal (HYA) (Figura II.8) utilizando catalizadores metálicos basados en cobre soportado sobre ZnO, ZrO₂, Al₂O₃ y MgO y empleando temperaturas de 473-533K. En dicho trabajo se reportó que sobre catalizadores de Cu/Al₂O₃ y Cu/ZrO₂ la selectividad hacia HYB es baja, debido a que la misma se deshidrata a MVK y posteriormente se hidrogena a MEK. Por otro lado, los catalizadores de Cu-MgO con propiedades básicas, catalizan otras reacciones del tipo retroaldolización, descomponiendo la HYB en formaldehído y acetona. El Cu másico y el Cu-ZnO presentaron las selectividades a HYB más elevadas, sin embargo, a altas conversiones la HYB es convertida en MEK.

Ichikawa y col. [56] estudiaron la síntesis de γ -butirolactona (GBL) a partir de la ciclización catalítica del 1,4-butanodiol (1,4-BDO) empleando catalizadores de CuO y ZnO, ZrO₂ y Al₂O₃. En dicho trabajo se observó que los catalizadores basados en cobre presentaron los niveles de actividad más elevados, y que la misma depende en gran medida de la mezcla de óxidos metálicos agregados como aditivos. El estudio del camino de reacción mostró que el 1,4-BDO inicialmente se deshidrogena a 4-hidroxi-butanal, quien se convierte rápidamente en el hemiacetal 2-hidroxitetrahydrofurano, para finalmente deshidrogenarse a GBL. Cada una de las deshidrogenaciones ocurren sobre especies de Cu.

Grishchenko y col. [8] estudiaron la síntesis de HYB en fase gaseosa y presión atmosférica a partir de la deshidrogenación del 1,3-butanodiol empleando varios catalizadores sólidos. El trabajo mostró que los catalizadores basados en cobre presentaron mayor actividad y selectividad a HYB.

II.4.2. Reacciones de deshidratación

Como se dijo anteriormente, el 1,3-BDO puede experimentar una deshidratación inicial (Figura II.9), para generar valiosos alcoholes insaturados: 2-buten-1-ol (1-C₄UOL) y 3-buten-2-ol (2-C₄UOL). Estos alcoholes, además de ser de interés en la industria de polímeros por contener en su estructura una insaturación, poseen propiedades organolépticas que los convierten en intermediarios de síntesis para la producción de fragancias. De esta manera, pueden sufrir una deshidratación consecutiva para generar butadieno (BD) o ser hidrogenados a los correspondientes alcoholes saturados 2-butanol (2-C₄SOL) y n-butanol (1-C₄SOL).

De acuerdo a lo reportado en bibliografía, para orientar la reacción hacia el camino de deshidratación del 1,3-BDO, es conveniente el empleo de catalizadores basados en óxidos metálicos, con características ácido-básicas moderadas, debido a sus conocidas propiedades catalíticas en la deshidratación de alcoholes [11,57]. En el estudio de estas reacciones se destacan los aportes realizados por N. Ichikawa, y col. [11] y S. Sato y col. [57,58,59,60].

N. Ichikawa, y col. [61] estudiaron la deshidratación en fase gas de 1,3-BDO a los

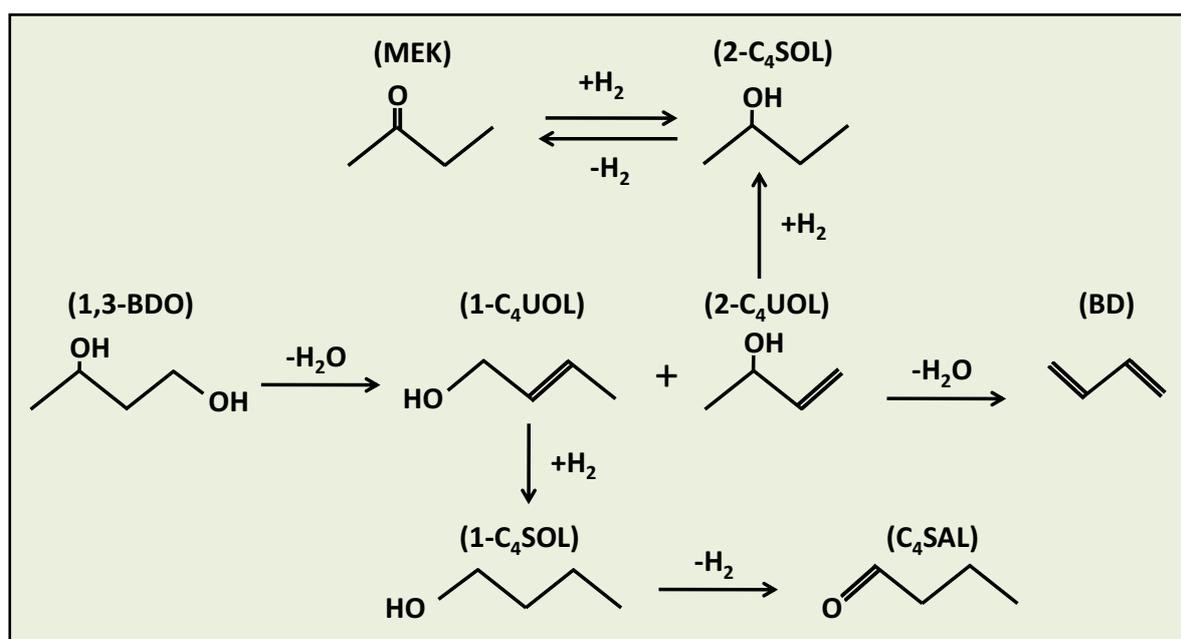


Figura II.9: Esquema de reacción simplificado para la deshidratación de 1,3-BDO.

correspondientes butanoles insaturados: 2-buten-1-ol (1-C₄UOL) y 3-buten-2-ol (2-C₄UOL) empleando catalizadores ácidos. Dichos alcoholes insaturados se obtuvieron selectivamente en fase gaseosa y sobre catalizadores tales como SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂ utilizando reactores de flujo en un rango de temperatura de 473-673K. Se reportó que la actividad catalítica de dichos catalizadores está gobernada por su fuerza ácida. En este sentido, los catalizadores que presentaron mayor fuerza ácida, como la SiO₂-Al₂O₃ resultaron ser los más activos y selectivos hacia dichos alcoholes insaturados, sin embargo a altas conversiones se producen deshidrataciones sucesivas hacia olefinas. Por otro lado, los catalizadores con acidez moderada, como ZrO₂ y TiO₂ no son selectivos a los alcoholes insaturados, y promueven reacciones de retroaldolización para generar compuestos livianos.

S. Sato y col. estudiaron la deshidratación del 1,3-BDO en fase gas empleando varios óxidos de tierras raras (REOs) tales como CeO₂, Sc₂O₃, Tm₂O₃, La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃ y Sm₂O₃ como catalizadores, utilizando reactores de flujo y un rango de temperatura de 473-598K. En dicho trabajo se observó que los REOs livianos, tales como La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, y Sm₂O₃ descomponen el 1,3-BDO en compuestos livianos promoviendo reacciones de retroaldolización. Por otro lado, Sc₂O₃, Tm₂O₃, y particularmente la CeO₂ presentaron selectividades elevadas hacia alcoholes insaturados.

II.5. Conclusiones

En base a lo discutido anteriormente, el desarrollo de procesos sustentables destinados a valorizar polioles derivados de la biomasa presenta un gran potencial para la generación de productos químicos valiosos. Sin embargo, en la actualidad

existen muy pocos procesos comerciales implementados industrialmente destinados a la valorización de dichos polioles, existiendo por lo tanto un vasto campo para investigar en lo que respecta a usos de los mismos. En este sentido, la principal motivación de esta tesis es la conversión de dioles obtenidos como co-productos durante el procesamiento de la biomasa, en compuestos químicos valiosos.

La valorización catalítica de polioles mediante reacciones de deshidratación, deshidrogenación o reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación utilizando catalizadores metálicos basados en cobre o catalizadores de óxidos mixtos, constituye una forma eficiente y sustentable para la obtención de alcoholes insaturados, aldeos del tipo hidroxicetonas y carbonilos insaturados entre otros productos de gran valor comercial.

Estudios previos indican que la deshidrogenación inicial de diversos alcoholes puede ser promovida por catalizadores basados en cobre. En estos casos, tanto el soporte como el agregado de aditivos con propiedades ácidas permiten direccionar el camino de reacción favoreciendo deshidrataciones e hidrogenaciones consecutivas. Por otro lado, cuando lo que se busca es la deshidratación inicial de dioles, es necesario emplear óxidos metálicos con propiedades ácidas, donde la selectividad hacia los productos de reacción depende en gran medida de la fuerza ácido-básica de los sitios activos del catalizador.

En esta tesis se estudió por catálisis heterogénea y empleando reactores de flujo en fase gaseosa la química de la transformación de 1,3-BDO por reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación y por reacciones de deshidratación. Se analizó el efecto de las condiciones operativas y las propiedades físicoquímicas de los catalizadores sólidos ensayados sobre la actividad y selectividad hacia los productos deseados.

II.6. Referencias

- [1] Liu, Y., Tuysuz, H., Jia, C. J., Schwickardi, M., Rinaldi, R., Lu, A.H., Schmidt, W., Schuth, F. *Chem. Commun.* 46, 1238 (2010).
- [2] West, R.M., Kunkes, E.L., Simonetti, D.A., Dumesic, J.A., *Catal. Today* 147, 115 (2009).
- [3] Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Inui, K., *J. Molec. Catal.* 212, 197 (2004).
- [4] Singh, H. B., Klinzing, G.E., Coull, J., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 12(3), 184 (1973).
- [5] Sato S., Akiyama M., Takahashi R., Hara T., Inui, K., Yokota, M., *Appl. Catal.* 347, 186 (2008).
- [6] Chiu, C.W., Dasari, M. A., Suppes, G.J., *AIChE J.* 52(10) 3543 (2006).
- [7] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Fukuda, H., Sekine, T., Tsukuda, E., *Catal. Comm.* 6, 607 (2005).
- [8] Grishchenko, A. V., Devekii, A. V., Fedorov, V. S., Grishchenko, N.F., *J. Appl. Chem. USSR* 57, 2365 (1984).
- [9] Sato, S., Takahashi, R., Fukuda, H., Inui, K., *J. Mol. Catal. A* 272, 164 (2007).
- [10] Corma, A., Huber, G. W., Sauvanaud, L., O'Connor, P., *J. Catal.* 257, 163 (2008).
- [11] Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., *J. Molec. Catal. A: Chemical* 256, 106 (2006).
- [12] Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove C., Bancquart, S., *Catal. Today* 75, 177 (2002).
- [13] Encyclopedia Britannica, www.britannica.com/EBchecked/topic/236134/glycol

- [14] Carole, T. M., Pellegrino, J., Paster, M. D., *Applied Biochemistry and Biotechnology* Vol. 113–116, (2004).
- [15] Zeng, Z.L., A.P., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 78, 917 (2008).
- [16] Kazuhisa, N., *Patent EP 0787709A1*, 1997.
- [17] Windhorst, K., Guajardo, R.D., *Patent WO 068408A1*, 2005.
- [18] Wu, K. J., Chang, J.S., *Process Biochem* 42, 279 (2007).
- [19] Cortright, R.D., *US Patent 7767867B2*, 2010.
- [20] Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.P., Sutterlin, W. R., Suppes, G.J., *Appl. Catal.* 281, 225 (2005).
- [21] Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P., *Appl. Catal. B: Env.* 70, 637 (2007).
- [22] Corma, A., Hamid, S. B. A., Iborra, S., Velty, A., *J. Catal.* 234, 340 (2005).
- [23] Shabaker, J.W., Huber, G.W., Dumesic, J. A., *J. Catal* 222, 180 (2004).
- [24] Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L., O'Connor, P., *J. Catal.* 247, 307 (2007).
- [25] McIntyre, R. T., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 56, A835 (1979).
- [26] Hees, U., Bunte, R., Hachgenei, J. W., Kuhm, P., Harris, E. G., *US Patent 5349094*, 1993.
- [27] Clacens, J. M., Pouilloux, Y., Barrault, J., *Appl. Catal. A*, 227, 181 (2002).
- [28] Dasari, M. A., Kiatsimkul, P. P., Sutterlin, W. R., Suppes, G. J., *Appl. Catal.* 281, 225 (2005).
- [29] Chaminand, J., Djakovitch, L., Gallezot, P., Marion, P., Pinel, C., Rosier, C., *Green Chem.* 6, 359 (2004).
- [30] Barbirato, F., Hassan, E.H., Conte, T., Bories, A., *Industrial Crops and Products* 7, 281 (1998).
- [31] González-Pajuelo, M., Andrade, J. C., Vasconcelos, J. J., *J. of Ind. Microb. and Biotech.* 31, 442 (2004).

- [32] Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., Inaya, Y., *Appl. Catal. A* 96, 217 (1993).
- [33] Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P., *Appl. Catal. A* 127, 165(1995).
- [34] Porta, F., Prati, L., *J. Catal.* 224, 397 (2004).
- [35] Besson, M., Gallezot, P., *Catal. Today* 57, 127(2000).
- [36] Bianchi, C., L., Canton, P., Dimitratos, N., Porta, F., Prati L., *Catal. Today* 102, 203 (2005)
- [37] Jackson, M. A., *US Patent* 5747305, 1998.
- [38] Devinat, G., Coustille, J., *Rev. Fran. Corps. Gras.* 30, 463 (1993).
- [39] Mao, B. W., Cai, Z. Z., Huang, M. Y., Jiang, Y. Y., *Polym. Adv. Technol.* 14, 278 (2003).
- [40] Katryniok, B., Paul, S., Capron, M., Dumeignil, F., *Chem. Sus. Chem.* 2, 719(2009)
- [41] Mukaiyama, T., *Org. React.* 28, 203 (1982).
- [42] Zhang, H., Lountos, G.T., Ching C.B., Jiang, R., *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 88, 117 (2010).
- [43] Bartok, M., Molnar, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1178 (1980).
- [44] Chumbhale, V.R., Awasarkar, P.A., *Appl. Catal. A* 205, 109 (2001).
- [45] Ai, M., Motohashi, A., Abe, S., *Appl. Catal. A* 246, 97 (2003).
- [46] Bartok, M., Molnar, A., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 73, 305 (1973).
- [47] Molnar, A., Felfoldi, K., Bartok, M., *J. Mol. Catal.* 11, 225 (1981).
- [48] Molnar, A., Bartok, M., *J. Catal.* 72, 322 (1981).
- [49] Su, Y., Liu, Y.M., Wang, L.C., Chen, M., Cao, Y., Dai, W.L., He, H.Y., Fan, K.N., *Appl. Catal.* 315, 91 (2006).
- [50] Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., *Catal. Comm.* 6, 19 (2005).

- [51] Wang, L., Zhang, H., Ching, C.B., Chen, Y., Jiang, R., *Appl. Microbiol. Biotechnol. Online*, DOI 10.1007/s00253-011-3699-z, 2011.
- [52] Iwahama, T., Yoshino, Y., Keitoku, T., Sakaguchi, S., Ishii, Y., *J. Org. Chem.* 65, 6502 (2000).
- [53] Xu, M., Gines, M. J. L., Hilmen, A. M., Stephens, B.L., Iglesia, E., *J. Catal.* 171, 130 (1997).
- [54] Han, Y., Shen, J., Chen, Y., *Appl. Catal. A* 205., 79 (2001).
- [55] Di Cosimo, J. I., Torres, G., Apesteguía, C. R., *J. Catal.* 208, 114 (2002).
- [56] Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa T., Inui K., *J. of Molecular Catal. A.* 212, 197 (2004)
- [57] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Honda, N., Shimizu, H., *Catal. Comm.* 4, 77 (2003).
- [58] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Igarashi, A., Inoue, H., *App. Catal. A* 328, 109 (2007).
- [59] Igarashi, A., Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., *Appl. Catal.* 300, 50 (2006).
- [60] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Honda, N., *J. of Molecular Catal. A.* 221, 177 (2004).
- [61] Ichikawa, N., Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa T., *J. of Molecular Catal. A.* 256, 106 (2006)

CAPITULO III: Experimental

Indice de contenidos

III.1.	Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados.....	6
III.1.1.	Gases.....	6
III.1.2.	Solventes.....	6
III.1.3.	Precursores metálicos.....	6
III.1.4.	Reactivos empleados en reacción.....	7
III.1.5.	Otros reactivos	7
III.1.6.	Soportes y catalizadores comerciales	8
III.2.	Preparación de catalizadores	8
III.2.1.	Método de precipitación y coprecipitación.....	9
III.2.1.1.	Descripción del equipo empleado en la preparación de catalizadores por el método de precipitación	11
III.2.1.2.	Descripción de la metodología empleada en la preparación de los catalizadores	14
III.2.2.	Método de quimisorción-hidrólisis	15
III.2.2.1.	Descripción experimental del método de quimisorción-hidrólisis	17
III.2.3.	Método de impregnación a humedad incipiente	18
III.2.3.1.	Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente	19
III.2.4.	Preparación de MgO de alta superficie específica	21
III.2.4.1.	Descripción experimental de la preparación.....	21
III.3.	Tratamientos térmicos de los catalizadores.....	22

III.3.1.	Descripción del equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores	24
III.3.2.	Descripción experimental de la descomposición y estabilización de los precursores catalíticos	26
III.4.	Caracterización de los catalizadores	26
III.4.1.	Análisis de la composición química	27
III.4.1.1.	Fundamentos de la técnica de espectroscopía de absorción atómica	28
III.4.1.2.	Descripción experimental del método	30
III.4.2.	Determinación de las propiedades texturales de los catalizadores por adsorción física de N ₂	31
III.4.2.1.	Fundamentos del método BET	31
III.4.2.2.	Descripción experimental del método	34
III.4.3.	Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X	35
III.4.3.1.	Fundamentos de la técnica de XRD	35
III.4.3.2.	Condiciones experimentales del método de XRD	38
III.4.3.3.	Identificación de especies cristalinas: Método de Fink	39
III.4.3.4.	Cálculo del tamaño aparente del cristal	40
III.4.3.5.	Cálculo del parámetro de red	41
III.4.4.	Reducción a temperatura programada (TPR)	42
III.4.4.1.	Descripción experimental de la técnica de reducción a temperatura programada (TPR)	43
III.4.5.	Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico	45
III.4.5.1.	Fundamentos de la técnica	45
III.4.5.2.	Descripción experimental del método	47
III.4.5.3.	Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica	51
III.4.5.4.	Cálculo del tamaño de partícula del cobre metálico	52

III.4.6.	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	52
III.4.6.1.	Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por espectroscopía infrarroja de CO ₂ adsorbido (FTIR de CO ₂)	53
III.4.6.1.1.	Fundamentos de la espectroscopía FTIR de CO ₂	54
III.4.6.1.2.	Descripción experimental de la técnica de FTIR de CO ₂	56
III.4.6.2.	Determinación de la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina)	58
III.4.6.2.1.	Fundamentos de la técnica de FTIR de piridina	58
III.4.6.2.2.	Descripción experimental de la técnica de FTIR de piridina.....	60
III.4.7.	Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS).....	61
III.4.7.1.	Fundamentos de la técnica UV-Vis DRS.....	61
III.4.7.2.	Descripción experimental de la técnica UV-Vis DRS	64
III.4.8.	Desorción a temperatura programada (TPD)	65
III.4.8.1.	Desorción de CO ₂ a temperatura programada (TPD de CO ₂): Determinación del número de sitios básicos superficiales	66
III.4.8.1.1.	Descripción del equipo de TPD de CO ₂	66
III.4.8.1.2.	Descripción experimental de la técnica de TPD de CO ₂	68
III.4.8.2.	Desorción de NH ₃ a temperatura programada (TPD de NH ₃): Determinación del número de sitios ácidos superficiales	71
III.4.8.2.1.	Descripción del equipo de TPD de NH ₃	71
III.4.8.2.2.	Descripción experimental de la técnica de TPD de NH ₃	73
III.5.	Referencias	76

Indice de tablas

Tabla III.1: Catalizadores preparados por el método de precipitación.....	13
---	----

Tabla III.2: Catalizadores de cobre soportado sobre sílice preparados por el método de quimisorción-hidrólisis	18
Tabla III.3: Catalizadores de cobre soportados preparados por impregnación a humedad incipiente	21
Tabla III.4: Tratamientos térmicos de MgO y Al ₂ O ₃	22
Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.	44
Tabla III.6: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N ₂ O.....	50
Tabla III.7: Especies superficiales de adsorción de CO ₂ sobre un sólido básico.....	55
Tabla III.8: Especies superficiales de adsorción de piridina sobre un sólido ácido	59
Tabla III.9: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH ₃	73

Indice de figuras

Figura III.1: Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación. ...	12
Figura III.2: Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.	16
Figura III.3: Dispositivo utilizado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de impregnación a humedad incipiente.	20
Figura III.4: Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.	25
Figura III.5: Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.	37
Figura III.6: Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción.....	40

Figura III.7: Equipo para la realización de TPR.....	44
Figura III.8: Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu^0	48
Figura III.9: Cálculo de la dispersión de cobre metálico	51
Figura III.10: Geometría de la partícula de cobre metálico.....	52
Figura III.11: Celda para experiencias de FTIR.....	56
Figura III.12: Fenómeno de reflectancia difusa	62
Figura III.13: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO_2	67
Figura III.14: Curva de calibrado del TPD de CO_2	69
Figura III.15: Perfil de TPD de CO_2	70
Figura III.16: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH_3	72
Figura III.17: Curva de calibrado del TPD de NH_3	74
Figura III.18: Perfil de TPD de NH_3	75

III.1. Reactivos, catalizadores comerciales y gases empleados

III.1.1. Gases

- Hidrógeno, H₂, pureza 4.5, marca LINDE.
- Nitrógeno, N₂, pureza 4.5, marca LINDE.
- Aire, suministrado por un compresor mecánico.
- Helio, He, pureza 5.0, marca LINDE.
- Argón, Ar, pureza 5.0, marca INDURA.
- Oxido nitroso, N₂O, pureza 99.9%, marca SCOTT.
- Mezcla H₂/Ar, concentración de H₂ (5.0 ± 0.1) % volumen, marca INDURA.
- Mezcla NH₃/He, concentración de NH₃ (1.01 ± 0.1) % vol., marca LINDE.

III.1.2. Solventes

- Acetona pro-análisis marca Cicarelli.
- Agua desionizada y destilada producida en la Facultad de Ingeniería Química.
- Piridina pro-análisis marca Anedra.

III.1.3. Precursores metálicos

- Nitrato de magnesio hexahidratado, Mg(NO₃)₂·6H₂O, pureza 99.0%, marca Merck.
- Nitrato de cobre trihidratado, Cu(NO₃)₂·3H₂O, pureza 98.0%, marca Anedra.
- Nitrato de aluminio nonahidratado, Al(NO₃)₃·9H₂O, pureza 98.5%, marca Merck.
- Nitrato de ceria hexahidratado, Ce(NO₃)₂·6H₂O, pro-análisis purísimo, marca Fluka.

III.1.4. Reactivos empleados en reacción

- 1,3-butanodiol, 1,3-BDO, pureza 99.0% GC, marca Aldrich.
- 4-hidroxi-2-butanona, HYB, pureza 95.0%, marca Sigma.
- Etanol, C₂OL, pureza 99.8%, marca Merck.
- Acetona, C₃K, pureza 99.8%, marca Merck.
- 2-propanol, 2-C₃SOL, pureza 99.5%, marca Merck.
- Metil etil cetona, MEK, pureza 99.7%, marca J.T. Baker.
- 2-butanol, 2-C₄SOL, pureza 99.0, marca Merck.
- Metil vinil cetona, MVK, pureza 90.0%, marca Aldrich.
- Acetaldehído, C₂AL, pureza 99.0%, marca Aldrich.
- Metanol, C₁OL, pureza 99.8%, marca Merck.
- 2-buten-1-ol, 1-C₄UOL, pureza 97.0% GC, marca Aldrich
- Butanol, 1-C₄SOL, pureza 99.4%, marca Cicarelli.

III.1.5. Otros reactivos

- Acido clorhídrico, HCl, solución acuosa al 36.5-38.0% pro-análisis, marca Cicarelli.
- Acido sulfúrico, H₂SO₄, 95.0-98.0% pro-análisis, marca Cicarelli.
- Carbonato de potasio, K₂CO₃, pro-análisis, marca Cicarelli.
- Hidróxido de amonio, NH₄OH, solución acuosa al 32.0% pro-análisis, marca Cicarelli.
- Hidróxido de potasio, KOH, pureza 85.0% pro-análisis, marca Cicarelli.
- Cloruro de zirconilo octahidratado, 99.0 %, marca Fluka.

- Nitrato de cerio hexahidratado, pro-análisis, marca Aldrich.
- Nitrato de itrio hexahidratado, pro-análisis, marca Aldrich.

III.1.6. Soportes y catalizadores comerciales

- Sílice coloidal, SiO₂, Aerosil 380, pureza 99.8% (Sg = 380 m²/g), marca Evonik Industries.
- Oxido de aluminio, γ - Al₂O₃ CK 300, 99.0% (Sg = 230 m²/g), marca Cyanamid Ketjen.
- Oxido de magnesio, MgO, (0.2% Na, 0.005% Fe, Sg = 27 m²/g), marca Carlo Erba.
- Oxido de cobre, CuO, 98.0%, marca Cicarelli.

III.2. Preparación de catalizadores

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

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

Los catalizadores de cobre soportados sobre sílice con distintos contenidos de Cu se prepararon por intercambio iónico empleando la técnica llamada “quimisorción-

hidrólisis” (CH). Mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente se prepararon catalizadores de cobre soportados sobre MgO y Al₂O₃. El MgO de alta superficie fue preparado por hidratación de MgO comercial y posterior descomposición térmica de dicho precursor. Los catalizadores preparados por precipitación o coprecipitación fueron: CeO₂, Y₂O₃, ZrO₂ y los óxidos mixtos de Cu-Mg-Al (relación molar Mg/Al = 1.43), con distintos contenidos de Cu.

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

III.2.1. Método de precipitación y coprecipitación

La precipitación (P) es la operación por la cual es posible obtener un sólido homogéneo a partir de una solución acuosa. Particularmente, el método de coprecipitación (C), muy frecuentemente empleado en la preparación de catalizadores máxicos del tipo de los óxidos mixtos, consiste en precipitar simultáneamente al menos dos compuestos metálicos que se encuentran en solución acuosa.

Durante el desarrollo de esta técnica experimental se pone en contacto una solución acuosa de sales de los cationes metálicos a coprecipitar con una solución acuosa del reactivo precipitante (K₂CO₃ + KOH) a un determinado pH. Así, se obtiene un precipitado (hidroxicarbonato básico) que contiene todos los cationes metálicos en la misma estructura. Este método se puede utilizar para preparar un precipitado cristalino o policristalino en el que los cationes metálicos se encuentran distribuidos homogéneamente en la estructura. Esto aumenta la probabilidad de obtener un catalizador en el que los cationes metálicos estén en íntimo contacto, lo cual resulta importante en reacciones que requieren catálisis bifuncional, como es el caso de esta

Tesis.

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

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

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

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

donde: **Q** es la concentración real;

S es la solubilidad.

En efecto, la sobresaturación determina las características cristalinas del precursor a obtener [1] ya que, una baja sobresaturación (**Q – S**), implica la formación de partículas cristalinas grandes (precursores cristalinos), mientras que una alta

sobresaturación ($Q - S$), conlleva a la formación de partículas chicas y desordenadas (precursores amorfos).

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

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

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

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

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

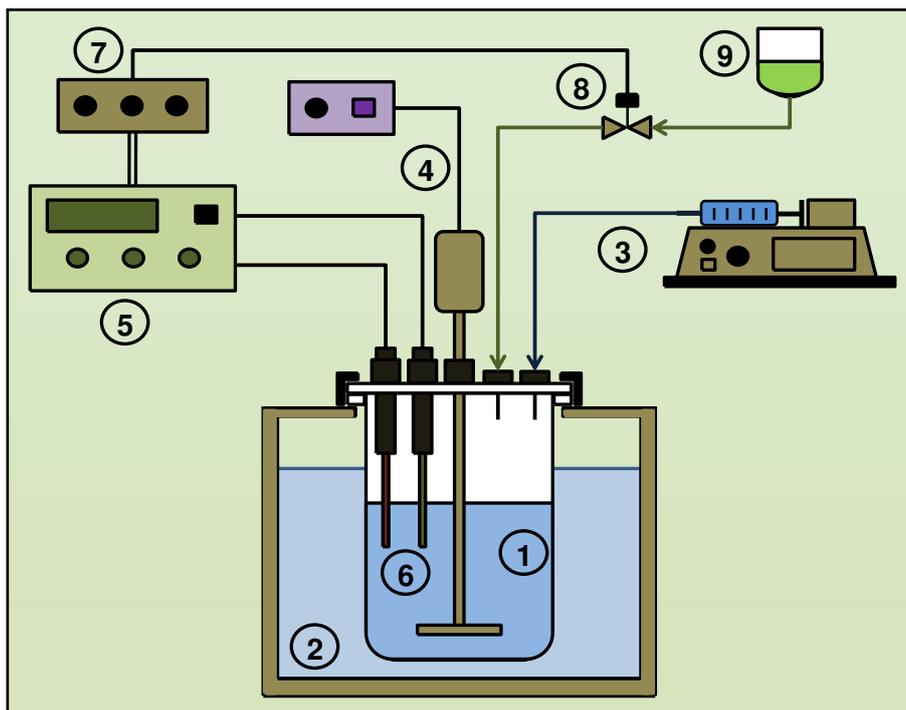


Figura III.1: Equipo utilizado en la preparación de catalizadores por precipitación.

Partes del equipo:

1. reactor de vidrio con tapa de teflón
2. baño termostático (Dalvo)
3. bomba dosificadora (Sage Instruments, modelo 341 A)
4. sistema de agitación mecánica
5. termo-peachímetro digital (Altronix, modelo TPX)
6. sonda de temperatura y electrodo sensor de pH
7. controlador de pH
8. válvula solenoide
9. ampolla de alimentación de reactivo

El ingreso de las soluciones reaccionantes se realiza por medio de la tapa del reactor. La solución precipitante ($\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$) se introduce al reactor a través de una jeringa impulsada por medio de una bomba dosificadora (3) la cual permite regular el caudal de alimentación. Este equipo cuenta además con un sistema de agitación mecánica accionado por un motor con regulador de velocidad (4); un termo-peachímetro digital (5) con sonda de temperatura y electrodo sensor de pH (6); un controlador de pH (7) con relé incorporado que permite fijar como consigna el valor del pH de operación y una válvula solenoide (8) que se encuentra conectada al controlador de pH y a la ampolla de alimentación de reactivo (9).

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

Nombre	Z ^a	Z ^b	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizadores ZCuM_IM_{II}O_x (M_I = Mg, M_{II}=Al)			
0.3CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	0.5	0.3	Aire (25 mL /min) T _{amb} (5 K/min) – 473K (1 h) 473K (5 K/min) – 773K (7 h)
0.6CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	0.9	0.6	
1.8CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	2.0	1.8	
4.1CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	4.2	4.1	
6.0CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	6.0	6.0	
8.0CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	10.0	8.0	
15.1CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	15.0	15.1	
33.0CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	35.0	33.0	
61.0CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	70.0	61.0	
Catalizadores ZCuMO_x-C^c (M = Mg, Al, Ce)			
8.5CuMgO-C	8.0	8.5	Aire (25 mL /min) T _{amb} (5 K/min) – 473K (1 h) 473K (5 K/min) – 723K (5 h)
6.4CuAl ₂ O ₃ -C	7.1	6.4	Aire (25 mL /min) T _{amb} (5 K/min) – 773K (8 h)
Catalizadores MO_x (M = Zr, Ce, Y)			
ZrO ₂	--	--	Aire (50 mL /min) T _{amb} (5 K/min) – 773K (16 h)
Y ₂ O ₃	--	--	Aire (50 mL /min) T _{amb} (10 K/min) – 373K (2 h) 373K (10 K/min) – 723K (18 h)
CeO ₂	--	--	Aire (50 mL /min) T _{amb} (10 K/min) – 373K (2 h) 373K (10 K/min) – 723K (18 h)

^a contenido de Cu nominal; ^b contenido de Cu determinado por AAS; ^c C indica coprecipitación

En función del valor del pH registrado, la alimentación de la solución de las sales de los cationes metálicos al reactor es regulada por medio de la válvula solenoide. Inicialmente, la incorporación de la solución básica precipitante (KOH + K₂CO₃) al interior del reactor de vidrio, incrementa el valor del pH hasta que se alcanza el valor de consigna que se fijó en el controlador de pH (pH=10.0). Posteriormente, por medio

del controlador de pH se acciona la válvula solenoide que habilita el ingreso de la solución ácida de las sales de los cationes metálicos desde la ampolla de alimentación hasta lograr que el pH descienda. Cuando el pH alcanza un valor inferior al de consigna, se interrumpe el agregado de la solución de cationes metálicos desde la ampolla de alimentación por medio del controlador de pH, el cual deshabilita la válvula solenoide.

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

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

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

Por este método de precipitación se prepararon diferentes óxidos bifuncionales conteniendo aproximadamente 8.0% en peso de Cu ($ZCuMO_x$, con $M = Mg$ y Al) y también sólidos con diferentes cargas de cobre ($ZCuM_I M_{II} O_x$, con $M_I = Mg$, $M_{II} = Al$ y $0.3 < Z < 61.2$). Para tal fin, se pusieron en contacto en cada caso las correspondientes soluciones acuosas conteniendo los nitratos de los cationes metálicos con una solución precipitante de $KOH + K_2CO_3$ a un pH básico constante igual a 10.0. Este procedimiento fue realizado en el equipo descrito en el punto III.2.1.1 de esta Tesis. Ambas soluciones se adicionaron simultáneamente mediante goteo continuo a 400 mL de agua destilada que se mantuvo a temperatura constante (338K) en un reactor semicontinuo agitado. Los precipitados obtenidos en cada caso, se dejaron envejecer durante 1 h a 338K en sus aguas madres. Posteriormente se

filtraron en vacío y se lavaron con 2 litros de agua destilada y desionizada a 338K para remover las aguas madres de los poros del precipitado y eliminar los iones K^+ , procedentes del reactivo precipitante, hasta lograr que los mismos no sean detectados en el filtrado. Finalmente, los precipitados se secaron en estufa a 373K durante 48 h para su posterior calcinación en aire a temperaturas entre 723-773K.

Un procedimiento similar se empleó para preparar los precursores de los óxidos simples sin cobre (MO_x). Los precursores metálicos empleados en la preparación de los óxidos MgO , CeO_2 y Y_2O_3 fueron los correspondientes nitratos metálicos. Por otro lado, el precipitado de $Zr(OH)_4$, precursor del óxido ZrO_2 , fue preparado poniendo en contacto una solución acuosa de oxiclورو de zirconilo con solución acuosa de hidróxido de amonio como reactivo precipitante [3,4], en un dispositivo similar al equipo de precipitación (Figura III.1). Se utilizaron 500 mL de una solución 0.15 M de $ZrOCl_2$ sobre la que se agregó gota a gota y bajo agitación constante, la solución de NH_4OH al 2.5 % (395 mL) hasta pH constante igual a 10.0. El precipitado obtenido se dejó envejecer durante 24 h a temperatura ambiente en sus aguas madres. Posteriormente se filtró en vacío y se lavó con abundante cantidad de agua destilada y desionizada para eliminar los iones Cl^- provenientes del reactivo precipitante.

Finalmente, todos los precipitados se secaron en estufa a 373K durante 12 h para su posterior calcinación en aire.

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

III.2.2. Método de quimisorción-hidrólisis

La actividad y selectividad de un catalizador metálico soportado dependen en gran

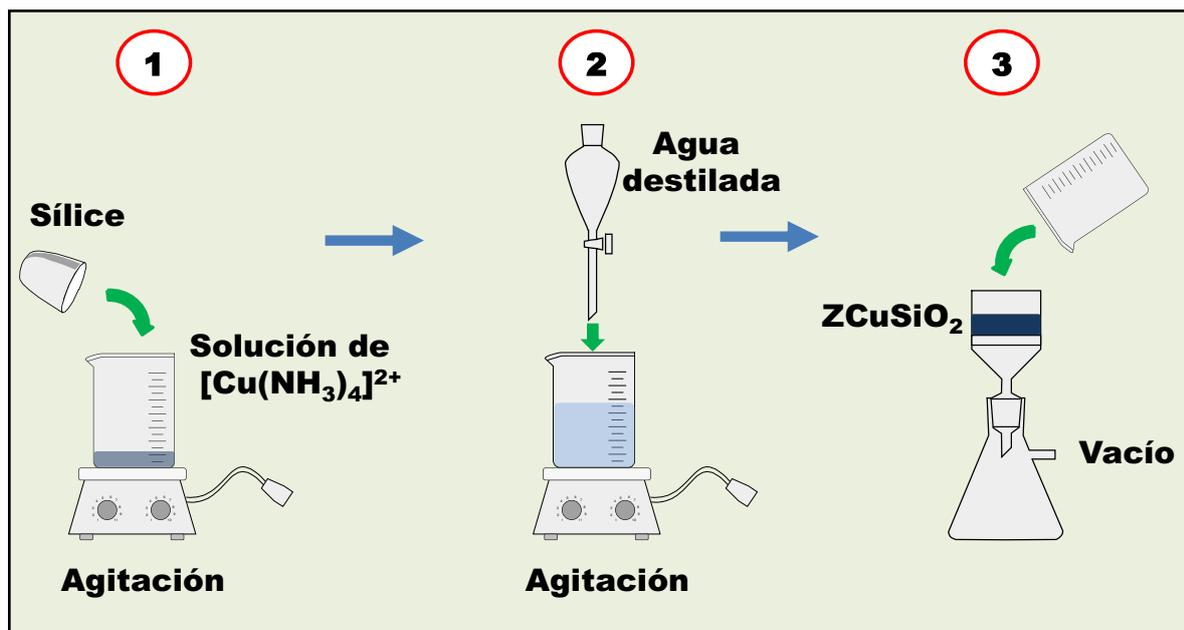


Figura III.2: Procedimiento empleado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de quimisorción-hidrólisis.

Etapas de preparación:

1. Mezcla SiO_2 con solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{pH} = 9.0$
2. Hidrólisis con agua destilada y desionizada
3. Filtrado y lavado

medida de la estructura físicoquímica del mismo y de los componentes activos (metales) dispersos sobre la superficie del soporte empleado. Estas propiedades están influenciadas por el método de preparación utilizado.

La dispersión metálica es un factor importante y cobra interés en los catalizadores metálicos soportados preparados por quimisorción-hidrólisis (CH). Con este método se logra un mayor control sobre la dispersión y distribución de las especies activas aunque el porcentaje metálico está gobernado por la concentración de sitios de adsorción en el soporte óxido por lo que la cantidad de fase activa está limitada por el mismo. Esta limitación depende en gran medida del tipo de soporte, del estado de la superficie (número y naturaleza de grupos funcionales y propiedades ácido-básicas) del mismo y de la solución de impregnación (pH , tipo y concentración del precursor metálico, existencia de iones en competencia). Básicamente, este método de preparación consiste en remplazar un ión unido a la superficie de un soporte por otra

especie iónica.

Mediante esta técnica se prepararon catalizadores de cobre soportado sobre SiO_2 , ZCuSiO_2 [5,6], con cargas metálicas (Z) entre 1.0 y 25.0 % en peso. Para ello, el soporte (sílice) que contiene grupos silanoles (Si-OH) fue sumergido en un volumen de solución de cationes Cu^{2+} acomplejado ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) que excede el volumen de poro del soporte. Dicho complejo de cobre interacciona con los silanoles del soporte, desplazando los iones H^+ del mismo que pasan a la solución [7]. Mediante esta metodología se logran excelentes dispersiones de cobre sobre la superficie de la sílice [8,9].

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

Las distintas etapas involucradas en la preparación de los catalizadores ZCuSiO_2 se esquematizan en la Figura III.2.

Inicialmente, el SiO_2 seco (Evonik Aerosil 380, $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$) se puso en contacto con 25 mL de solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a pH constante e igual a 9.0. Para la preparación de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se tuvo en cuenta la masa de Cu necesaria para obtener el %Cu en peso deseado en el catalizador. El pH constante se logró mediante el agregado de una solución amoniacal al 2.5% en volumen, la que permitió la formación del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ y además cargó negativamente la superficie del sólido sustrayendo H^+ de los silanoles del soporte. Posteriormente, se agregó gota a gota 2 L de agua destilada con el fin de hidrolizar el complejo de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ formado y posibilitar la deposición del metal en forma dispersa. Luego, la solución fue filtrada al vacío, lavada con 2 L de agua destilada y el sólido fue secado en estufa a 363K entre 48-72 horas. Las muestras fueron tamizadas de manera de obtener la fracción 35-80 mesh. Finalmente, los sólidos fueron tratados térmicamente en flujo de aire a 623K durante 5 horas.

Tabla III.2: Catalizadores de cobre soportado sobre sílice preparados por el método de quimisorción-hidrólisis

Nombre	Z ^a	Z ^b	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizadores ZCuSiO₂			
1.1CuSiO ₂	1.0	1.1	Aire (50 mL /min) T _{amb} (10 K/min) – 623K (5 h)
2.6CuSiO ₂	3.0	2.6	
5.6CuSiO ₂	6.0	5.6	
8.5CuSiO ₂	8.0	8.5	
11.9CuSiO ₂	13.0	11.9	
15.6CuSiO ₂	17.0	15.6	
25.0CuSiO ₂	35.0	25.0	

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

A modo de resumen, en la Tabla III.2 se presentan los catalizadores empleados en esta Tesis que fueron preparados por este método.

III.2.3. Método de impregnación a humedad incipiente

Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. El mismo consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante conteniendo los precursores de la fase activa, equivalente al volumen de poros del soporte. Posteriormente, se procede a la evaporación del solvente. El método de impregnación a humedad incipiente [10] se emplea cuando hay poca o ninguna interacción entre el precursor metálico y el soporte.

El volumen de la solución impregnante empleado debe contener la concentración requerida del agente promotor. La solución impregnante ingresa en los poros del soporte por capilaridad y se distribuye en su interior en un breve período de tiempo.

Una de las ventajas de este método es que permite mantener un adecuado control sobre la carga metálica, la dispersión y localización del metal, y por lo tanto es muy

importante la correcta elección del precursor y las condiciones de impregnación.

Para la elección de la solución impregnante, es necesario analizar los siguientes factores:

- **Solubilidad de la sal precursora empleada:** la solubilidad de la sal puede llegar a ser un factor limitante para la cantidad de componente activo que puede ser depositado sobre el soporte. Sin embargo, para los casos en que la solubilidad de dicha sal sea baja, es posible realizar una impregnación en varias etapas sucesivas que permitan obtener la cantidad de sal deseada sobre el soporte.
- **Estabilidad de la solución:** es necesario que la solución precursora sea estable durante el desarrollo de la preparación, para evitar que la misma no precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación. Esto suele ocurrir cuando la solución precursora es susceptible de ser oxidada por presencia de aire, o descompuesta por acción de la luz.
- **Sitios de adsorción:** las condiciones en que se desarrolla la impregnación pueden modificar el estado superficial del soporte empleado. De esta manera, los sitios del soporte donde se adsorbe la fase activa dependen de las condiciones del medio (pH, temperatura, etc.).
- **Presencia de venenos:** en la elección de la solución impregnante es necesario evitar el empleo de aquellos precursores que contengan impurezas que pudieran convertirse en venenos potenciales para el catalizador (por ejemplo aniones SO_4^{2-}) y además los iones o especies que no forman la fase activa del mismo (Cl^- , Na^+ , NO_3^- , etc.) puedan ser fácilmente eliminados por lavado o calcinación.

III.2.3.1. Descripción experimental del método de impregnación a humedad incipiente

Se colocó la masa de soporte en un mortero (Figura III.3) y se agregó gota a gota desde una bureta el volumen de solución impregnante previamente estipulado, equivalente al volumen de poro del soporte. Para la impregnación de los soportes MgO y Al₂O₃ se empleó una solución impregnante de Cu(NO₃)₂ con una concentración de Cu igual a 0.6 M. Mediante el empleo de un pilón se hizo interaccionar la solución impregnante con toda la masa del soporte. Finalmente, el soporte impregnado (precursor) se secó en estufa a 363K durante 48 horas para su posterior calcinación en aire.

A continuación se describen, a modo de ejemplo, las ecuaciones que se emplearon para obtener el volumen de solución impregnante utilizada en la preparación de cada catalizador por el método de impregnación a humedad incipiente.

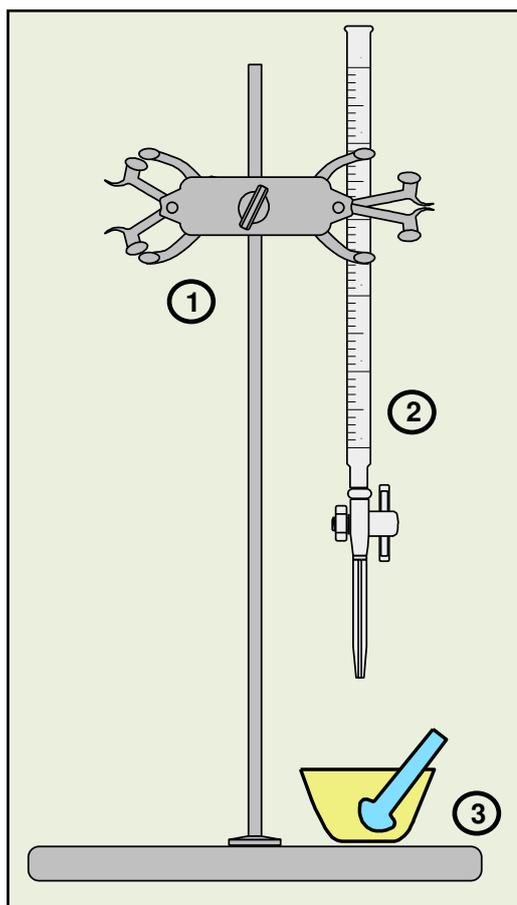


Figura III.3: Dispositivo utilizado en la preparación de catalizadores empleando la técnica de impregnación a humedad incipiente.

Partes del dispositivo:

1. Soporte metálico
2. Bureta graduada
3. Mortero

$$N_{Cu} = \frac{W_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (\text{Ec. III.2})$$

$$V_I = \frac{1000 N_{Cu}}{C_{Cu}} \quad (\text{Ec. III.3})$$

$$W_{Cu} = \frac{\%Cu W_s}{100} \quad (\text{Ec. III.4})$$

donde: W_s es la masa de soporte a impregnar (g);

W_{Cu} es la masa de cobre a depositar en el soporte (g);

C_{Cu} es la concentración de cobre en la solución impregnante (mol Cu/ L);

V_I es el volumen de solución impregnante (mL).

N_{Cu} son los moles de Cu en la solución impregnante

En la Tabla III.3 se presentan los catalizadores utilizados en la presente tesis que fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente.

Tabla III.3: Catalizadores de cobre soportados preparados por impregnación a humedad incipiente

Nombre	Z ^a	Z ^b	Condiciones de descomposición y calcinación
Catalizadores ZCuMOx-I (M = Mg, Al, Ce)			
7.8CuMgO-I	7.2	7.8	Aire (25 mL/min) T _{amb} (5 K/min) – 473K (1 h); 473K (5 K/min) – 723K (5 h)
7.8CuAl ₂ O ₃ -I	7.1	7.8	Aire (25 mL/min) T _{amb} (5 K/min) – 773K (7 h)

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

III.2.4. Preparación de MgO de alta superficie específica

El MgO de alta área superficial fue preparado por hidratación de MgO comercial con agua destilada [11]. Por medio de este procedimiento se obtiene Mg(OH)₂, que luego es descompuesto por calcinación para obtener el óxido correspondiente. El MgO resultante presenta una superficie tal que puede llegar a quintuplicar la del material de inicio, con propiedades texturales adecuadas para favorecer su desempeño catalítico.

III.2.4.1. Descripción experimental de la preparación

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

i. Se pesaron 25.0 g de MgO comercial en un vaso de precipitados. Se agregó lentamente 250 mL de agua destilada bajo agitación magnética a temperatura ambiente.

ii. Se elevó la temperatura de la mezcla a 353K mediante el empleo de un sistema calefactor y se mantuvo a dicha temperatura con agitación durante 4 h hasta evaporación cuantitativa del agua.

iii. El exceso de agua se eliminó por secado de la muestra en estufa a 353K durante 12 h. Al final de esta etapa la muestra se presenta en la forma de hidróxido de magnesio.

iv. El óxido de magnesio finalmente fue obtenido por descomposición térmica del $Mg(OH)_2$ en flujo de nitrógeno a 773K.

En la Tabla III.4 se presentan los tratamientos térmicos empleados para el MgO rehidratado, el Al_2O_3 comercial y el Nb_2O_5 .

Tabla III.4: Tratamientos térmicos de MgO y Al_2O_3

Catalizadores M_1O_x ($M_1 = Mg, Al$)	
MgO ^a	N ₂ (50 mL /min)
	T _{amb} (5 K/min) – 373K (2 h)
	373K (5 K/min) – 623K (2 h)
	623K (5 K/min) – 773K (18 h)
Al ₂ O ₃	Aire (50 mL/min) T _{amb} (10 K/min) – 773K (5 h).
Nb ₂ O ₅ ^b	Aire (cm ³ /min) T _{amb} (10 K/min)/773 K (5 h)

^a luego de rehidratar el MgO comercial; ^b obtenido a partir del precursor comercial de Nb_2O_5 hidratado marca Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

III.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores

Durante la preparación de un catalizador, el principal objetivo de los tratamientos térmicos es transformar el precursor en el catalizador final, de manera tal que el mismo posea las características químicas, texturales y estructurales deseadas. Aunque no

hay una definición universalmente aceptada para las diferentes etapas en los tratamientos térmicos, podría decirse que estos provocan la transformación del precursor en dos etapas consecutivas: calcinación y estabilización.

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

La descomposición térmica o calcinación del precursor en atmósfera y temperatura controlada, es de suma importancia, ya que durante dicho proceso se produce la creación de las propiedades texturales, debido principalmente a la pérdida de H_2O , CO_2 , NO_x o moléculas complejas solvatadas en forma de gases. Esta etapa térmica, provoca modificaciones estructurales considerables y es afectada por la naturaleza del precursor, siendo el precursor óptimo aquel que permita obtener por descomposición térmica la textura ideal (superficie específica, diámetro y volumen de poro). Este proceso debe llevarse a cabo a temperaturas y velocidades de calentamiento relativamente bajas, de manera que los cambios estructurales que ocurren durante la eliminación de las sustancias volátiles sean los deseados, evitando transformaciones perjudiciales tales como el colapso de la estructura porosa [12].

- **Estabilización:** Esta etapa se lleva a cabo con la finalidad de estabilizar la estructura y textura del catalizador. Este proceso se realiza inmediatamente después de la calcinación, y transcurre manteniendo la temperatura final de dicha etapa por un período de tiempo dado [13]. El tiempo, la temperatura de calcinación y la atmósfera de tratamiento son las variables más importantes a tener en cuenta.

Debido a que esta etapa tiene como fin organizar y estabilizar las fases sólidas

obtenidas en la etapa de descomposición térmica, es que se deja al sistema a una temperatura elevada durante un cierto tiempo de manera de permitir que el mismo evolucione hacia el equilibrio.

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

El equipo empleado para la descomposición y estabilización de los precursores preparados se muestra en la Figura III.4. Como puede observarse, el equipo permite realizar dos tratamientos térmicos en paralelo. El sistema de gases cuenta con un sistema de filtros destinados a evitar la entrada de partículas de polvo y aceite al equipo. La entrada de los gases aire y nitrógeno, se realiza mediante un manifold. Además, la línea de aire está provista de un cartucho de vidrio conteniendo zeolita (5) que permite eliminar las posibles trazas de agua que pueda contener el aire, mientras que la línea de nitrógeno está provista de cartuchos de vidrio de zeolita (5) y MnO_2 (6), con el fin de eliminar trazas de agua y de oxígeno, respectivamente, que podrían estar presentes en el nitrógeno. Los cartuchos de zeolita y MnO_2 son regenerados periódicamente de la siguiente manera:

- **Regeneración de zeolita:** Este proceso se realiza en vacío a una temperatura de 623K durante 6 h. De esta manera, se procura eliminar el agua retenida por la zeolita. Una vez finalizada la regeneración, se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente en vacío.
- **Regeneración del MnO_2 :** Este proceso se realiza en atmosfera reductora a una temperatura de 623K durante 6 h. Esto se logra mediante el pasaje continuo de un flujo de hidrógeno (25 mL/min) a través del cartucho que contiene un carbonato de manganeso. Durante la regeneración del MnO_2 se observa un cambio de color, desde

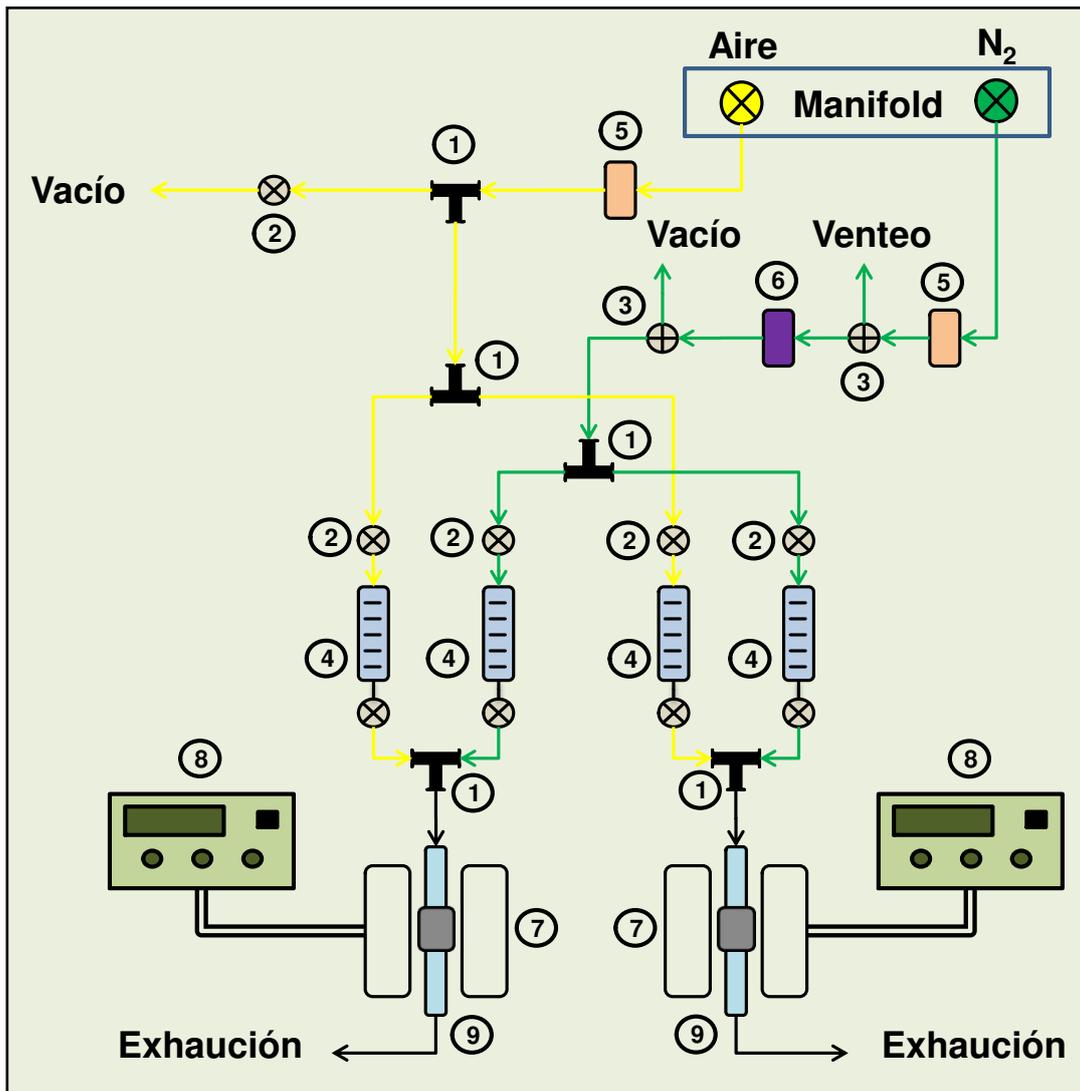


Figura III.4: Equipo empleado durante los tratamientos térmicos de los precursores catalíticos.

Partes del equipo:

1. uniones metálicas tipo T
2. llaves de corte
3. válvula de tres vías
4. rotámetros
5. cartuchos de zeolita
6. cartucho de Mn₂O
7. hornos
8. controladores de temperatura
9. reactores de vidrio y/o cuarzo

marrón (oxidado) a color verde claro (reducido).

Tanto la línea de aire como la de nitrógeno, están provistas de llaves de corte (2) que permiten cortar el flujo de nitrógeno o aire a sus respectivos rotámetros (4) y a través de los cuales es posible regular los caudales volumétricos. Los tratamientos

térmicos se llevaron a cabo en reactores (9) de vidrio o cuarzo, de lecho fijo, colocados en el interior de un horno (7). La medición y el control de la temperatura se realizó empleando un sensor de temperatura tipo termocupla ubicada en el interior del reactor, conectada a un controlador-programador de temperatura (8).

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

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

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

III.4. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores preparados, calcinados y estabilizados empleando los métodos descritos en los puntos III.2 y III.3 de esta Tesis fueron caracterizados empleando distintas técnicas fisicoquímicas y espectroscópicas, las cuales brindaron información

acerca de las propiedades texturales, estructurales, fisicoquímicas y ácido-básicas de los mismos.

Las técnicas empleadas fueron:

- i. Espectroscopía de absorción atómica (AAS) para determinar el contenido de Cu, Mg y Al en los distintos catalizadores.
- ii. Adsorción de N_2 a 77K empleando el método BET, para establecer las propiedades texturales (superficie específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poro).
- iii. Difracción de rayos X (XRD) para la identificación estructural.
- iv. Quimisorción de N_2O para la determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico.
- v. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de CO_2 adsorbido para determinar la naturaleza química de los sitios básicos superficiales en los catalizadores.
- vi. Espectroscopía infrarroja (FTIR) de piridina adsorbida para determinar la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales en los catalizadores.
- vii. Espectroscopía de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) para identificar las especies de óxido de cobre presentes en los catalizadores.
- viii. Reducción a temperatura programada (TPR) para medir el grado de reducibilidad de las partículas de Cu.
- ix. Desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 para la determinación de propiedades básicas.
- x. Desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 para la determinación de propiedades ácidas.

III.4.1. Análisis de la composición química

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

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

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

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

$$E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (\text{Ec. III.5})$$

donde: h es la constante de Planck;

ν es la frecuencia de la onda electromagnética

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

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

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

Si se mide la energía que emiten los átomos a su longitud de onda característica, se obtendrá un análisis cuantitativo o cualitativo denominado espectroscopia de emisión. Experimentalmente, se demuestra que la intensidad de emisión de cada elemento, a su longitud de onda característica, es mayor, cuanto mayor sea su concentración [14]. Así, cuando sobre una nube de átomos en estado fundamental (gases de la llama) incide una radiación de frecuencia definida, se absorbe una cantidad de energía por unidad de tiempo y volumen que es proporcional al número de átomos libres por unidad de volumen, es decir, es proporcional a la concentración de esos átomos en la muestra. Los aparatos diseñados para realizar esta medida son los espectrofotómetros de absorción atómica los cuales se basan en la ley de Lambert-Beer.

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

$$A = a b C \quad (\text{Ec. III.6})$$

donde: **a** es el coeficiente de extinción molar;

b es el espesor de la celda;

C es la concentración de la muestra.

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

III.4.1.2. Descripción experimental del método

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

- i. **Determinación del contenido de Cu en los catalizadores preparados por las técnicas de impregnación a humedad incipiente y quimisorción-hidrólisis:** estas muestras fueron sometidas a un tratamiento de digestión mediante el agregado de ácido clorhídrico al 36.5-38.0% en volumen hasta disolución total. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 mL. Finalmente la solución se analizó por AAS.
- ii. **Determinación del contenido de Cu, Mg y Al en los catalizadores preparados por coprecipitación:** para realizar la digestión de estas muestras se empleó una solución de ácido sulfúrico al 50% en volumen. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 mL. Finalmente la solución se analizó por AAS.

La cuantificación se efectuó por el método de curva de calibrado. El contenido de metal Z (% en peso), para un enrase del digerido en 50 mL, se calculó utilizando la Ecuación III.7:

$$Z (\% \text{ peso}) = \frac{C \text{ PM } V}{W} \quad (\text{Ec. III.7})$$

donde: **C** es la concentración determinada por AAS (mol/L);

PM es el peso atómico del metal (g/mol);

W es la masa de muestra digerida (g);

V es el volumen final de enrase (L).

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

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

III.4.2.1. Fundamentos del método BET

El método BET es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77K para el N₂) [15]. La obtención del volumen de monocapa (**V_m**) y el cálculo a partir de éste último del área específica de la muestra fue realizado automáticamente por el programa del equipo, mediante la aplicación la ecuación BET.

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa y se basa en las siguientes suposiciones [16]:

- i. La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
- ii. No hay heterogeneidad superficial, es decir, no existe adsorción preferencial sobre ningún punto de la superficie.

- iii. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- iv. Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para todas las demás.

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

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

Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual (Ecuación III.8):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. III.8})$$

donde: V es el volumen de gas adsorbido en condiciones normales (1 atm y 273K) a una presión parcial P de adsorbato;

P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77K;

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa;

P/P_0 es la presión relativa;

C es la constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III.9:

$$C = \exp \left[\frac{E_A - E_C}{R \cdot T} \right] \quad (\text{Ec. III.9})$$

donde: E_A es el calor de adsorción;

E_C es el calor de condensación o licuefacción;

R es la constante de los gases ideales;

T es la temperatura absoluta;

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

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.3. Representando $P/[V(P_0 - P)]$ versus P/P_0 y teniendo en cuenta la Ec.III.8 se obtiene una recta, cuya pendiente es $[(C-1)/V_m C]$ y cuya ordenada al origen es $[1/(V_m C)]$. De esta manera, si se define a la pendiente como α y a la ordenada al origen como β , se obtiene:

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

$$\beta = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec. III.11})$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa (V_m) por medio de la Ecuación III.12:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Ec. III.12})$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores que definen a α y β junto con la superficie específica dada por la Ecuación III.13:

$$S_g = \frac{V_m N_0 \sigma}{v_m W} \quad (\text{Ec. III.13})$$

donde: S_g es la superficie específica (m^2/g);

V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (mL);

v_m es el volumen molar = 22400 mL/gmol;

N_0 es el número de Avogadro = $6.03 \cdot 10^{23}$ moléculas/gmol;

W es la masa de muestra (g)

σ es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (16.2 \AA^2 a 77K).

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y s en la Ec. III.13 se obtiene finalmente la Ecuación III.14 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = 4.35 \frac{V_m}{W} \quad (\text{Ec. III.14})$$

III.4.2.2. Descripción experimental del método

Las mediciones de superficie específica (S_g) y distribución de tamaño de poro por fisisorción de nitrógeno a 77K se realizaron en un sortómetro Quantachrom Nova-1000. Las muestras fueron desgasadas previamente a 523K en vacío durante dos horas con el fin de remover el CO_2 y la humedad adsorbida por los mismos.

Con el objeto de medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas durante la determinación de la isoterma de adsorción, se introdujeron sucesivas

cargas de gas (N_2) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando transcurrir el tiempo suficiente (0.5 min) para lograr el equilibrio en cada punto. De esta forma se obtuvo la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Durante las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 minutos. La obtención del volumen de monocapa (V_m) y el cálculo del área específica de la muestra a partir de la misma, fueron realizados automáticamente por el software del equipo, utilizando la ecuación BET.

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

Por otro lado, en los casos en que resultó posible, se utilizó el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [17] para la determinación de la distribución de tamaño de poros. Este método se basa en un modelo de poro cilíndrico, empleándose los datos obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción.

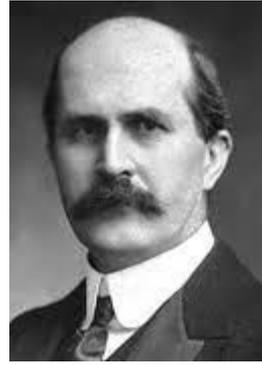
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)

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

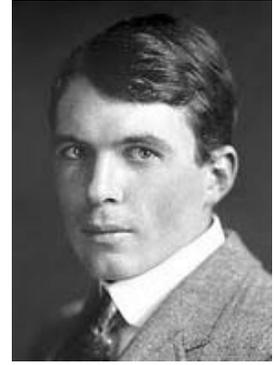
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica de XRD

Históricamente hablando, pasaron muchos años desde el descubrimiento de los rayos X en 1895, hasta que el descubrimiento de esta radiación revolucionó los campos de la Física, la Química y la Biología. La potencialidad de su aplicación en estos campos vino indirectamente de la mano de Max von Laue (1879-1960), profesor en las Universidades Munich, Zúrich, Frankfurt, Würzburg y Berlín, quien logró

demostrar la naturaleza ondulatoria de esta nueva radiación y la naturaleza periódica de los cristales. Laue recibió por ello el Premio Nobel de Física de 1914. Sin embargo, quienes realmente sacaron provecho del descubrimiento de Laue fueron los británicos Bragg (padre e hijo), William H. Bragg (1862-



William H. Bragg
(1862-1942)



William L. Bragg
(1890-1971)

1942) y William L. Bragg (1890-1971), quienes en 1915 recibieron el Premio Nobel de Física al demostrar la utilidad del fenómeno que había descubierto Von Laue para obtener la estructura interna de los cristales.

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

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Por otro lado, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del mismo y de la longitud de onda del haz. Mientras que la intensidad de los haces difractados por dicho cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo cual, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [18]. Esto permite determinar todas las fases cristalinas

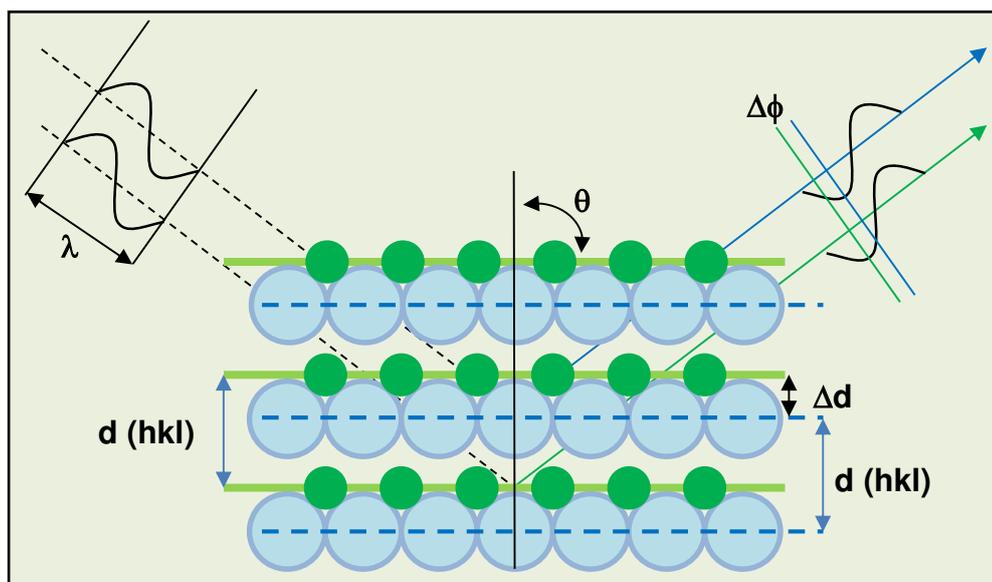


Figura III.5: Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.

presentes en la muestra de una manera directa comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de XRD pertenecientes a muestras bien conocidas. Es por esta razón, que la difracción de rayos X es una herramienta valiosa para la determinación de la estructura cristalina de materiales y precursores catalíticos, pudiéndose aplicar también en la caracterización de metales y aleaciones [19].

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la Ecuación III.15:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (\text{Ec. III.15})$$

donde: θ es el ángulo de difracción (grados);

d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinos (Å);

λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å);

N es el número entero que representa el orden de reflexión.

En la Figura III.5 se presenta una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por Δd . Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

III.4.3.2. Condiciones experimentales del método de XRD

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. Las muestras, previamente pulverizadas, fueron compactadas adecuadamente en un portamuestras de vidrio, de manera de obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática empleada en el difractómetro fue CuK_α con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni.

La metodología de trabajo consistió en la realización de un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos (10°) hasta valores altos (80°). La radiación difractada fue recogida por el detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas de rayos X proporcionaron información sobre la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X, los cuales permitieron identificar las especies cristalinas presentes en las muestras, a fin de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

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

III.4.3.3. 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 [20], el cual consta de las siguientes etapas:

- i. Determinar los valores de los ángulos de reflexión (2θ) a partir del difractograma de rayos X obtenido para la muestra analizada.
- ii. Calcular los valores de (d/n) aplicando la Ley de Bragg, donde (d/n) es el espaciamento de un plano ficticio de índices de Miller (n_h, n_k, n_l) en lugar de (h, k, l) , es decir un plano que no tiene existencia real pero que permite omitir el orden de reflexión (n) y simplificar así la interpretación de los datos de difracción de rayos X.
- iii. Ordenar en sentido decreciente los valores de (I/I_0) , colocándole a cada uno de ellos los valores de (d/n) correspondientes.
- iv. Elegir el mayor valor de $(d/n = d_s)$ y el valor que le sigue.
- v. Buscar el grupo de patrones de XRD cuyo intervalo incluya a d_s .
- vi. Buscar entre los patrones los que tienen al (d/n) que le sigue a d_s .
- vii. Comparar el resto de los valores de (d/n) de la muestra analizada con los de los patrones seleccionados del manual para verificar coincidencia.
- viii. Comparar las intensidades relativas (I/I_0) y la fórmula química para ver si hay acuerdo con la muestra analizada.
- ix. Buscar la tarjeta ASTM correspondiente (dato en el manual de Fink) para comparar los datos de la tarjeta con los observados experimentalmente y además poder hallar otro tipo de información como por ejemplo los índices de Miller.

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

- i. Repetir los pasos de (i) a (viii).
- ii. Cuando se tiene más de una fase cristalina, algunos picos del difractograma no

coincidirán con los del patrón de difracción identificado, teniéndose que repetir los pasos de (iv) a (ix) del procedimiento anterior, pero empleándose los valores de (d/n) remanentes.

III.4.3.4. Cálculo del tamaño aparente del cristal

El cálculo del tamaño aparente del cristal se realizó mediante el empleo de la fórmula de Debye –Scherrer [21], la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la Ecuación III.16:

$$L = \frac{B \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{Ec. III.16})$$

donde: L es el tamaño aparente del cristal (nm);

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (nm);

θ es el ángulo de difracción (grados);

$\Delta(2\theta)$ es el ancho de pico de difracción a la altura media (radianes);

B es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9

El valor de L es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos cuyo ángulo de reflexión es θ . La existencia de un dominio de difusión extendido alrededor de cada nodo de la red cristalina, lo que ocurre cuando se presentan aglomerados de cristales con diferentes orientaciones espaciales, provoca un ensanchamiento de las líneas

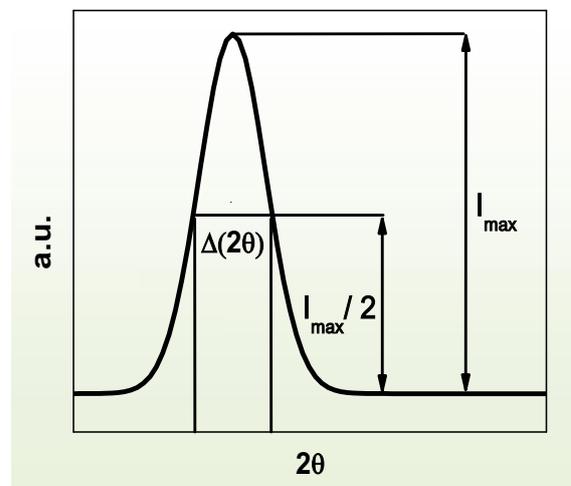


Figura III.6: Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción

de difracción.

Es posible definir el ancho medio de la línea de dos maneras:

i. **Ancho medio $\Delta(2\theta)$** : es el dominio angular definido para las abscisas que corresponden a los valores iguales a la mitad de la intensidad máxima (I_{\max}) de una línea de difracción. En la Figura III.6 se indica cómo se determina el ancho medio de pico.

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

$$\Delta(2\theta) = \frac{\int I(2\theta)d\theta}{I_{\text{MAX}}} \quad (\text{Ec. III.17})$$

III.4.3.5. Cálculo del parámetro de red

Considerándose una estructura cristalina cúbica, el parámetro de red (a) se puede calcular por medio de la Ec. III.18, y el valor de la distancia interplanar de la red (d) a través de la ecuación de Bragg [20] (Ec. III.19):

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Ec. III.18})$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta} \quad (\text{Ec. III.19})$$

donde: a es el parámetro de red (Å);

d es la distancia interplanar de la red (Å);

h, k, l son los valores de los planos de Miller;

θ es el ángulo de difracción (grados);

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (Å).

III.4.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada de catalizadores es una valiosa herramienta para la caracterización de óxidos metálicos soportados y másicos, la cual ha cobrado gran importancia en catálisis heterogénea desde su primera aplicación por Robertson y colaboradores [22]. La misma consiste en exponer a una muestra sólida a una corriente de gas reductor mientras se incrementa en forma controlada la temperatura del sistema.

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



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

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

Como se detalla en el trabajo de Hurst y colaboradores [23], con esta técnica, también se puede estudiar el efecto de otras variables sobre la reducibilidad de los óxidos, como son la composición química, el método de preparación, influencia del soporte, pretratamientos efectuados, etc. Como los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, para obtener información comparable sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras se debe trabajar en las mismas condiciones experimentales. Para ello, los parámetros experimentales a tener en cuenta son:

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

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

Las experiencias de reducción a temperatura programada se realizaron sobre los catalizadores conteniendo cobre preparados en esta Tesis en un equipo como el que se muestra en la Figura III.7. Para ello, cada muestra fue pretratada térmicamente en atmósfera de Ar a 623K durante 1 h con el fin de eliminar sustancias adsorbidas. Para esto se cargó el reactor (7) con una masa estipulada del catalizador (40-300 mg), procurando emplear en todos los casos una masa similar de Cu (10 mg). Luego se colocó el reactor dentro del horno (5) y por medio del controlador de flujo másico (4) se

admitió un flujo de Ar de 50 mL/min. El horno dispone de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (8), que registra la temperatura del sistema. Terminado el pretratamiento, se dejó enfriar la muestra en Ar hasta temperatura ambiente.

Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPR.

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

Posteriormente, se realizó la reducción a temperatura programada (TPR), empleando una corriente gaseosa reductora de 5.0% H₂/Ar (50 mL/min) y aumentando la temperatura desde temperatura ambiente

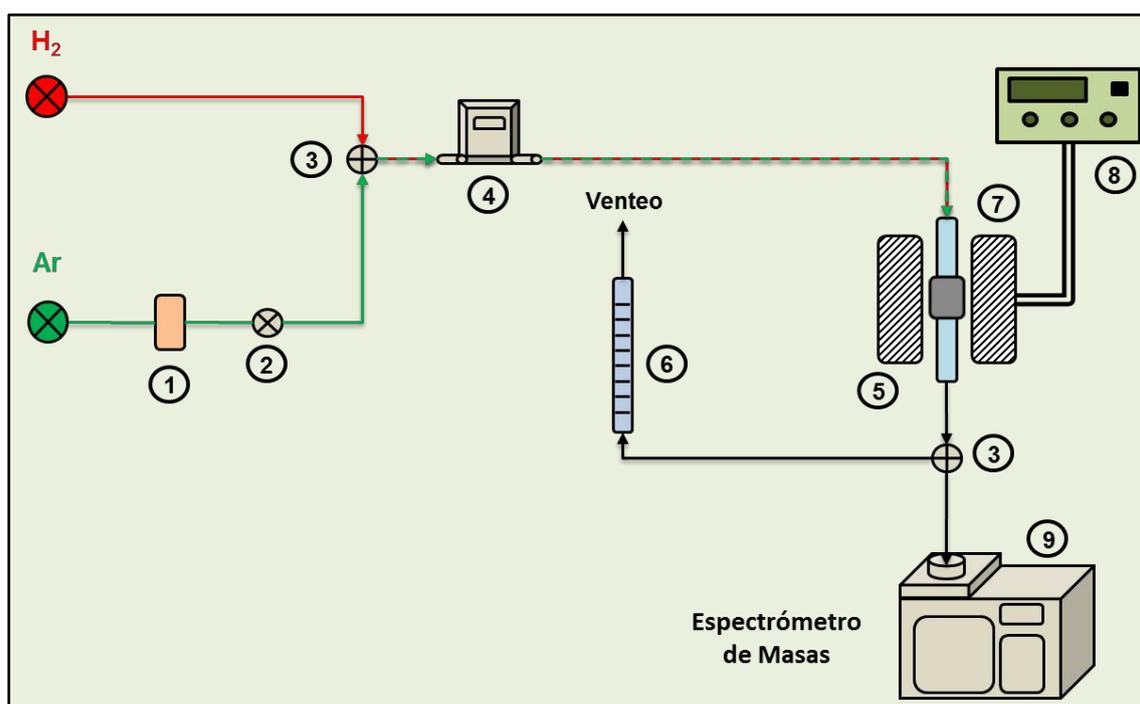


Figura III.7: Equipo para la realización de TPR

Partes del equipo:

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

hasta 1073K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min.

A través de un sistema de adquisición de datos acoplado al espectrómetro de masas (9) se confeccionó un registro de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar en función del tiempo. Las señales de los fragmentos identificadas mediante la relación masa/carga (m/z), se muestran en la Tabla III.5.

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

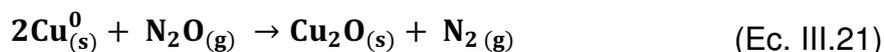
III.4.5. Determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico

La determinación de la dispersión de la fase de cobre metálico en los catalizadores $ZCuSiO_2$, $ZCuMO_x$ y $ZCuMg_{10}Al_7O_x$, definida como la relación entre los átomos de cobre superficiales y el número total de átomos de cobre, se realizó empleando el método de titulación con N_2O a 363K.

III.4.5.1. Fundamentos de la técnica

Desde hace décadas existe en la literatura discrepancias acerca de cuál es el adsorbato más adecuado para la determinación de la dispersión de cobre en catalizadores sólidos empleando métodos de quimisorción [24,25]. Algunos de los gases que han sido empleados en experimentos de quimisorción son H_2 , O_2 y CO . Sin embargo, la metodología que ha sido empleada con más frecuencia para determinar la dispersión y el área superficial de cobre metálico en catalizadores sólidos es la que involucra la adsorción de N_2O . El mismo logra oxidar los átomos de Cu^0 expuestos en

la superficie del catalizador en el rango térmico de 293-393K mediante la siguiente reacción [26]:

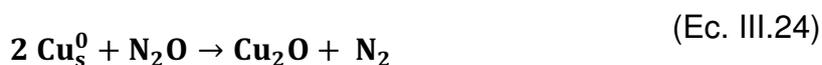


De esta manera, conociendo el consumo de N₂O o la cantidad de N₂ producido durante la reacción presentada en la Ec.III.21, es posible calcular la dispersión de cobre directamente a partir de la estequiometría de la reacción y también el área superficial de cobre definiendo previamente la geometría de los cristales metálicos dispersos en el catalizador.

Diferentes métodos han sido desarrollados para determinar la cantidad de N₂O que reacciona con la superficie de cobre metálico:

- i. **Método volumétrico:** este método consiste en suministrar N₂O con una determinada presión a una muestra previamente desgasada y reducida. Posteriormente se realiza una evacuación del N₂O no quimisorbido y se estima la cantidad de N₂ producida en base a la presión del sistema [27,28].
- ii. **Método de titulación por pulsos de N₂O:** a diferencia del método volumétrico, el método de titulación por pulsos de N₂O es conveniente para realizar mediciones rápidas en condiciones de flujo a presión total constante [25,29]. Durante el desarrollo de este método se introducen pulsos de N₂O en una corriente de gas inerte (He o Ar) que circula en forma continua a través del lecho catalítico. Luego de cada pulso, el gas efluente del reactor que contiene N₂O y N₂ es analizado por espectrometría de masas, continuando el proceso de titulación hasta que no se detecte conversión de N₂O.
- iii. **Método combinado:** este método, que es el empleado en esta Tesis, se basa en determinar el consumo de hidrógeno durante dos experiencias de reducción a

temperatura programada (TPR). La primera reducción (Ec.III.23) se realiza luego de una oxidación completa del Cu^0 a CuO empleando aire para asegurar que todo el cobre está como Cu^{2+} antes del TPR (Ec.III.22) y la segunda reducción (Ec. III.25), se lleva a cabo luego de una oxidación superficial del Cu^0 a Cu_2O con N_2O (Ec. III.24) [30,31,32].



Resulta de suma importancia en la utilización de esta técnica, la selección de la temperatura a la cual reacciona el N_2O , de manera que se produzca la oxidación de únicamente de la primer capa de Cu^0 superficial de la partícula metálica. El rango de temperatura empleado se encuentra entre 303-363K. Sin embargo, en dicho rango de temperaturas puede ocurrir una lenta oxidación en multicapas de las partículas de cobre, lo cual puede conducir a una sobrestimación de la dispersión del cobre metálico [30]. A temperaturas superiores a 373K, la oxidación del Cu^0 utilizando N_2O no se limita a la superficie sino que comienza a cobrar importancia la oxidación total del Cu^0 [28]. Por otro lado, en catalizadores soportados de baja carga de cobre, se pueden presentar valores bajos de dispersión debido a que algunos átomos de Cu^0 no se encuentran lo suficientemente próximos para reaccionar con el N_2O [31].

III.4.5.2. Descripción experimental del método

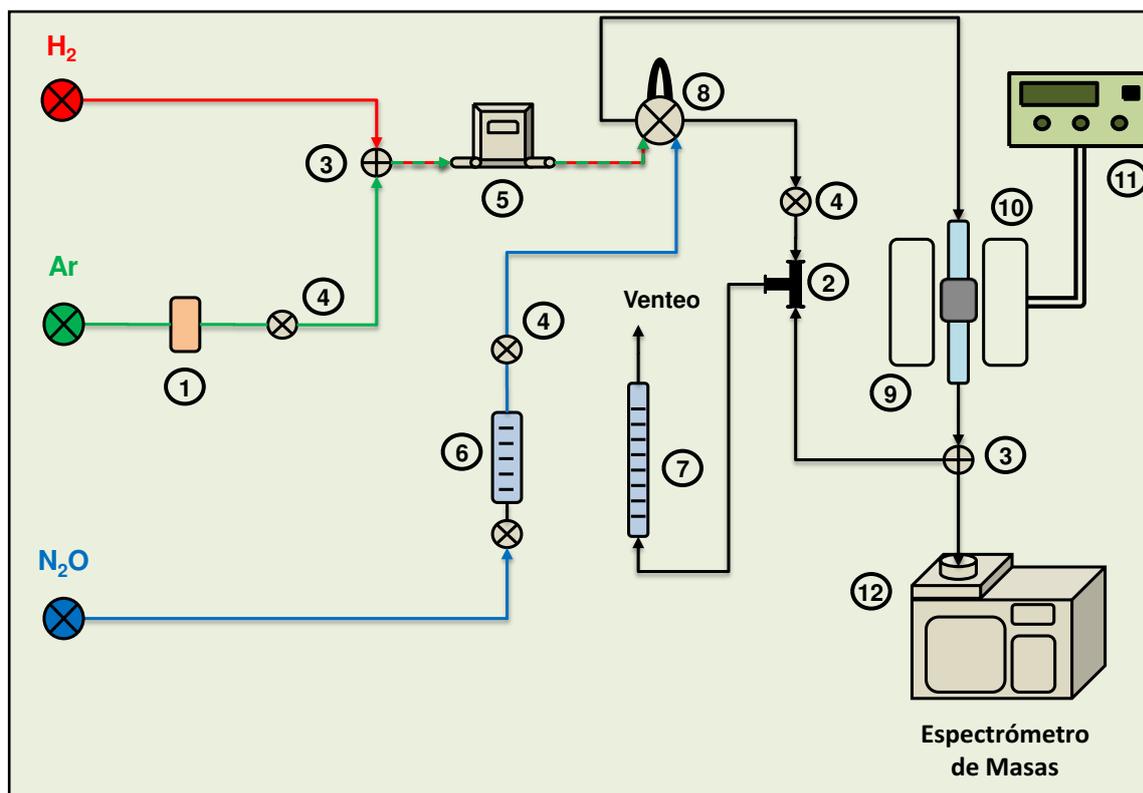


Figura III.8: Equipo empleado en la determinación de la dispersión de Cu^0

Partes del equipo:

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

Las experiencias de determinación de la dispersión del Cu^0 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.8. El mismo consta de un manifold con disponibilidad para tres gases: mezcla 5.0% H_2/Ar , Ar y N_2O . El Ar y la mezcla H_2/Ar se emplean para el pretratamiento de las muestras y para procesos de reducción respectivamente, mientras que el N_2O es utilizado para efectuar la oxidación del cobre superficial. El caudal de Ar y de la mezcla H_2/Ar se regulan por medio de un controlador de flujo másico (5), mientras que el caudal de N_2O se regula por medio de

un rotámetro (6).

Además, el equipo consta de un reactor de vidrio (10) donde se llevan a cabo las transformaciones químicas y que opera como reactor continuo con flujo pasante de gas. Dicho reactor es calefaccionado por un horno eléctrico (9) acoplado a un controlador de temperatura (11) que por medio de un sensor de temperatura del tipo termocupla, permite controlar y medir la temperatura en el reactor. La salida del reactor se conecta a través de una válvula de tres vías (3), a la atmósfera durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (12) cuando se realiza el registro de reducciones y oxidaciones posteriores.

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

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

ii. **Reducción a temperatura programada de los catalizadores basados en Cu:** Se realizó empleando una mezcla reductora de 5.0% H_2 /Ar con un caudal de 50 mL/min. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 623 o 723K, a una velocidad de calentamiento de 10 K/min y los gases efluentes del reactor fueron arrastrados hacia el espectrómetro de masas (12). A través de un sistema de

adquisición de datos acoplado al espectrómetro de masas se elaboró un registro de las señales de los fragmentos más importantes a evaluar en función del tiempo. Las mismas fueron identificadas mediante la relación masa/carga (m/z) y se muestran en la Tabla III.6. Finalizada la experiencia se dejó enfriar la muestra en corriente de H_2/Ar hasta 363K.

Tabla III.6: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de oxidación con N_2O .

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

iii. **Barrido de la mezcla 5.0% H_2/Ar del sistema:**

Se realizó empleando una corriente de Ar de 50 mL/min a 363K durante 30 minutos.

iv. **Oxidación superficial del cobre metálico:** Se realizó mediante pulsos de N_2O puro arrastrados por una corriente de Ar de 50 mL/min a 363K. El caudal de N_2O utilizado fue de 15 mL/min. Con el objeto de seguir la evolución en el tiempo de la oxidación del Cu^0 presente en la muestra, se analizaron los efluentes del reactor utilizando el espectrómetro de masas (Tabla III.6). Los pulsos de N_2O se realizaron hasta la saturación del catalizador, es decir hasta que no se observó variación en la intensidad de las señales de los fragmentos de N_2 y N_2O .

v. **Barrido de la mezcla de N_2O del sistema:** Para eliminar N_2O fisisorbido o retenido en las líneas del equipo, se realizó un barrido en corriente de Ar (50 mL/min) a 363K durante 30 minutos.

vi. **Reducción a temperatura programada del Cu_2O :** Se realizó empleando la mezcla gaseosa reductora 5.0% H_2/Ar . El calentamiento se realizó desde 363K hasta 623K, a una velocidad de 10 K/min. Para realizar la reducción del Cu_2O y seguir su evolución en el tiempo se empleó el mismo procedimiento descrito anteriormente en el ítem (ii).

Una vez alcanzada la temperatura final, se dio por finalizada la experiencia y se guardó la información de las intensidades de las distintas señales en función del

tiempo para ambos TPR en una planilla de cálculo para su posterior procesamiento.

III.4.5.3. Cálculo de la dispersión de la fase de cobre metálica

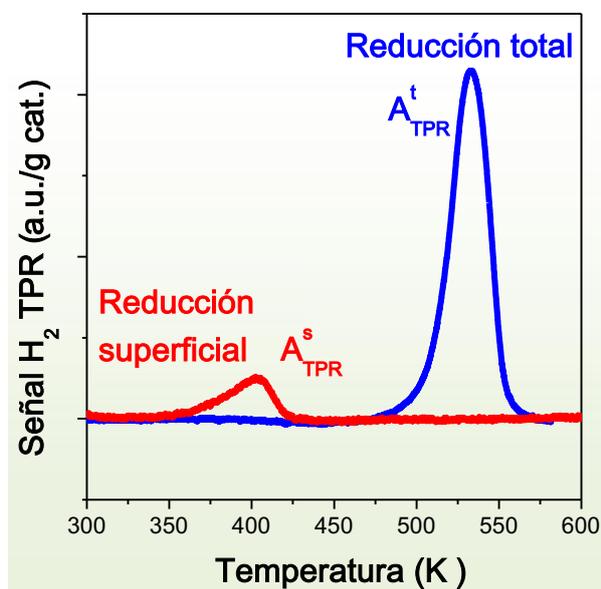


Figura III.9: Cálculo de la dispersión de cobre metálico

El cálculo de la dispersión de Cu^0 de los catalizadores ZCuSiO_2 preparados por el método de quimisorción-hidrólisis, de los óxidos ZCuMO_x obtenidos por impregnación o coprecipitación y de las muestras $\text{ZCuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ preparadas por coprecipitación, se realizó utilizando los resultados obtenidos en las experiencias consecutivas de TPR [33]. De estas experiencias se obtienen dos perfiles de

TPR como los que se muestran en la

Figura III.9. El área del pico de TPR correspondiente a la reducción total del CuO (A_{TPR}^t) es proporcional a la cantidad de cobre presente en el catalizador, mientras que el área del pico de TPR correspondiente a la reducción superficial del Cu_2O (A_{TPR}^s) es proporcional a la cantidad de cobre expuesto superficialmente en el catalizador. De esta manera, mediante la relación de consumos de hidrógeno (H_2 consumido para reducir $\text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2$ consumido para reducir CuO) y la estequiometría que existe entre el Cu y el H_2 en cada reacción de reducción, dada por las Ecuaciones III.23 y III.25 fue posible obtener una medida de la dispersión aparente del Cu^0 en los catalizadores empleando la Ec. III.26:

$$D = 2 A_{\text{TPR}}^s / A_{\text{TPR}}^t \quad (\text{Ec. III.26})$$

III.4.5.4. Cálculo del tamaño de partícula del cobre metálico

Mediante la adopción de una geometría definida para representar la configuración espacial de los cristalitas de cobre metálico dispersos sobre el soporte del catalizador, y el conocimiento de la dispersión metálica, fue posible estimar el tamaño medio de partícula de Cu (L). Para ello, se consideró que las partículas de cobre metálico poseen una geometría esférica [34] (Figura III.10). De esta

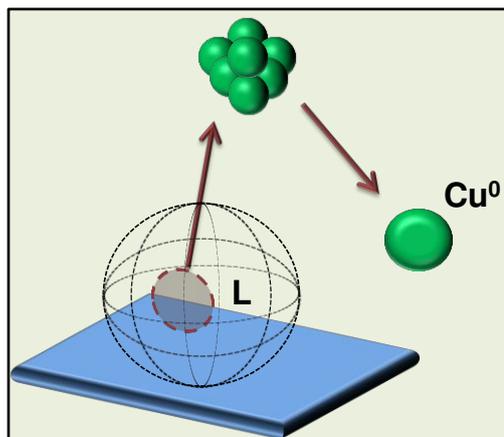


Figura III.10: Geometría del cristal de cobre metálico

manera, y asumiendo que la densidad del Cu es 1.47×10^{19} Cu átomos/m² [35] realizando los cálculos correspondientes se llega a la expresión que relaciona la dispersión con el tamaño medio de partícula (Ec. III.27):

$$L(\text{nm}) = 1.04/D \quad (\text{Ec. III.27})$$

donde: L es el tamaño medio de partícula de Cu;

D es la dispersión del Cu.

III.4.6. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0.8 y 200 μm y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0.8$ a $2.5 \mu\text{m}$), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a $50.0 \mu\text{m}$) e infrarrojo lejano ($\lambda = 50.0$ a $1000 \mu\text{m}$), siendo el infrarrojo medio la zona de mayor aplicación analítica [36].

La radiación electromagnética infrarroja posee suficiente energía para producir

transiciones electrónicas. Por otro lado, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas.

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos de dicha molécula. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene midiendo la intensidad de la radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energías vibracionales diferentes.

Hay dos clases de vibraciones básicas o fundamentales, de tensión o alargamiento y de deformación o flexión. Las vibraciones de alargamiento producen un cambio continuo de la distancia entre los átomos sin abandonar el eje de enlace mientras que las vibraciones de deformación o flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo de dos enlaces.

En moléculas sencillas es posible definir el tipo de vibraciones que tienen lugar entre los distintos átomos enlazados e identificar la radiación electromagnética que es absorbida para modificar su estado vibracional. Sin embargo, para moléculas complejas esta posibilidad es más difícil debido al elevado número de vibraciones y las interacciones que se producen entre los distintos centros vibracionales.

III.4.6.1. Determinación de la naturaleza química de los sitios básicos superficiales por espectroscopía infrarroja de CO₂ adsorbido (FTIR de CO₂)

Para determinar la naturaleza química de las especies de CO₂ quimisorbidas y consecuentemente la presencia de sitios básicos superficiales en la superficie del

catalizador, se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja (IR) de CO₂ previamente adsorbido a temperatura ambiente y evacuación secuencial a temperaturas crecientes.

III.4.6.1.1. Fundamentos de la espectroscopía FTIR de CO₂

La fuerza básica de un sólido se puede definir en base a su capacidad para transformar un ácido adsorbido sobre la superficie del sólido, en su correspondiente base conjugada [37]. Un sitio básico superficial es del tipo Brønsted cuando la transformación implica la transferencia de un protón desde la especie adsorbida hacia la superficie del sólido. Por otro lado, un sitio básico es del tipo Lewis cuando la superficie del sólido dona un par de electrones que son compartidos con la especie adsorbida.

Mediante el empleo de la técnica de espectroscopía IR, es posible esclarecer la naturaleza y la fuerza química de los diferentes sitios básicos presentes sobre catalizadores sólidos. Para ello se emplea como molécula sonda CO₂ [38], la cual actúa como ácido de Lewis al aceptar electrones de ciertos aniones o grupos superficiales para formar especies carbonato y bicarbonato. Estas especies son identificadas en base a los diferentes modos de vibración posibles de la molécula de CO₂ adsorbida sobre los sitios básicos superficiales [39,40,41]. Entre las especies de CO₂ que se pueden formar por interacción con sitios básicos superficiales de los catalizadores y que pueden ser detectadas por IR se encuentran:

- **Carbonato unidentado:** para su formación es necesaria la presencia de aniones (O²⁻) superficiales aislados (sitios básicos fuertes), de baja coordinación, usualmente localizados en esquinas y aristas de las partículas. En el rango de longitud de onda del IR, este carbonato presenta un estiramiento O-C-O simétrico a 1360-1400 cm⁻¹ y un estiramiento O-C-O asimétrico a 1510-1560 cm⁻¹.
- **Carbonato bidentado:** para su formación es necesaria la presencia de pares ácido

de Lewis-base de Brønsted ($M^{n+}-O^{2-}$), donde M^{n+} es un catión metálico. El oxígeno del par $M^{n+}-O^{2-}$, es menos básico que el oxígeno que participa en la formación de la especie carbonato unidentado. En el rango de longitud de onda del IR el carbonato bidentado exhibe un estiramiento O-C-O simétrico a $1320-1340\text{ cm}^{-1}$ y un estiramiento O-C-O asimétrico a $1610-1630\text{ cm}^{-1}$.

- **Bicarbonato:** para su formación es necesaria la presencia de grupos oxidrilos superficiales (sitios básicos débiles). En el rango de longitud de onda del IR, el bicarbonato exhibe un modo de flexión C-OH a 1220 cm^{-1} , y bandas de estiramiento O-C-O simétrico y asimétrico a 1480 y 1650 cm^{-1} , respectivamente.

En todas estas especies, la interacción de la molécula de CO_2 se produce con los aniones que contienen un oxígeno (O^{2-} u OH^-) y la estequiometría de la adsorción es siempre 1 molécula de CO_2 /1 átomo de oxígeno superficial. El orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales es: aniones $O^{2-} > O^{2-}$ en pares $M^{n+}-O^{2-} >$

Tabla III.7: Especies superficiales de adsorción de CO_2 sobre un sólido básico

Especies de CO_2 adsorbido	Estiramientos y deformaciones vibracionales de cada especie		
<p>Carbonato Unidentado</p>	<p>1075 cm^{-1}</p>	<p>$1510-1560\text{ cm}^{-1}$</p>	<p>$1360-1400\text{ cm}^{-1}$</p>
<p>Carbonato Bidentado</p>	<p>1660 cm^{-1}</p>	<p>$1610-1630\text{ cm}^{-1}$</p>	<p>$1320-1340\text{ cm}^{-1}$</p>
<p>Bicarbonato</p>	<p>1220 cm^{-1}</p>	<p>1650 cm^{-1}</p>	<p>1480 cm^{-1}</p>

grupos OH⁻ [42]. En la Tabla III.7 se esquematizan las especies de adsorción características formadas por interacción del CO₂ con los sitios básicos superficiales sobre un sólido básico del tipo metal-oxígeno.

III.4.6.1.2. Descripción experimental de la técnica de FTIR de CO₂

Los catalizadores se pretrataron en vacío a la temperatura a las cuales fueron calcinados, con el objeto de eliminar H₂O y CO₂ adsorbidos en su superficie. Para ello, se preparó una pastilla del catalizador a analizar de 10-20 mg (exactamente pesados), por compresión en prensa a una presión de 5 ton/cm². Dicha pastilla se colocó dentro del porta muestras de cuarzo desplazable, el cual se introdujo finalmente en la celda de IR (Figura III.11), y se ubicó en una posición adecuada para realizar el pretratamiento. Luego se dispuso la celda de IR dentro del horno de pretratamiento y

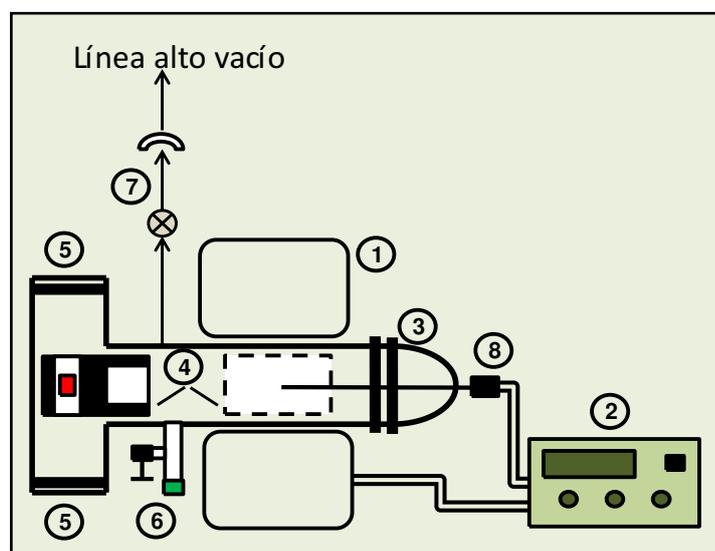


Figura III.11: Celda para experiencias de FTIR

Partes de la celda:

1. Horno eléctrico
2. Controlador de temperatura
3. Tapa con O-ring
4. Soporte de cuarzo desplazable
5. Ventanas de CaF
6. Sistema de admisión de CO₂
7. Llave de corte
8. Termocupla

se conectó la misma a un sistema de vacío/admisión de CO₂ para comenzar el pretratamiento de acuerdo con la programación de temperatura deseada. Se comenzó a realizar vacío dentro de la celda de IR a medida que progresó el calentamiento. Una vez que se alcanzó la temperatura de pretratamiento deseada, se dejó la muestra a esa temperatura y en vacío de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr durante 5 h. Finalizado el pretratamiento de

la muestra, se procedió a enfriar la celda de IR, aún conectada al sistema de vacío/admisión de CO₂, hasta temperatura ambiente.

Cuando la celda de IR alcanzó temperatura ambiente, se procedió a efectuar el espectro IR de referencia de la muestra (matriz). Para esto, se desacopló la celda de IR del sistema de vacío/admisión de CO₂ y se desplazó dentro de la celda de IR el porta muestra de cuarzo móvil hacia la posición adecuada para la toma de espectros de IR. La celda de IR se colocó dentro del espectrofotómetro (Shimadzu FTIR-8101 M) donde se registró el espectro de IR en términos de absorbancia en el rango de número de ondas de 400-4600 cm⁻¹, colectándose 40 barridos con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. Finalizada la toma del espectro IR de referencia de la muestra, se procedió a la admisión de CO₂ y posteriores evacuaciones a temperaturas crecientes. Para tal fin se conectó la celda de IR al sistema de vacío/admisión de CO₂ mediante la unión lateral de la celda, habiéndose colocado previamente el porta pastilla de cuarzo desplazable dentro de la celda de IR en la posición adecuada.

Se procedió a realizar la quimisorción de CO₂ sobre la muestra a temperatura ambiente mediante la admisión de 0.05 atm de CO₂ (medidas en el manómetro capacitivo de presión) en la celda de IR. La admisión de CO₂ se realizó en estas condiciones durante 20 minutos, tiempo en el que se alcanza la estabilización del sistema. Luego se realizó vacío (10⁻⁵ Torr) a temperatura ambiente durante 20 min. Se desacopló la celda de IR del sistema de vacío/admisión de CO₂ y se registró el espectro de IR a temperatura ambiente que corresponde a adsorción y evacuación de CO₂ a temperatura ambiente. Posteriormente, se conectó la celda de IR al sistema de vacío/admisión de CO₂ y se procedió a efectuar un calentamiento en vacío hasta 373K, dejando el sistema en dichas condiciones durante 20 min. Se enfrió la celda de IR hasta temperatura ambiente y se desacopló del sistema de vacío/admisión de CO₂ para registrar a temperatura ambiente el espectro de IR luego de la desorción por

evacuación CO₂ a 373K. Se repitió el mismo procedimiento con evacuaciones sucesivas a 473 y 573K. Los espectros de las especies de CO₂ que permanecen adsorbidas en la superficie del sólido después de evacuaciones sucesivas a temperatura ambiente, 373, 473 y 573K, se obtuvieron sustrayendo de los espectros anteriores el espectro de la matriz y normalizando las absorbancias a una pastilla de catalizador de 20 mg. Finalmente, sobre dichos espectros se identificaron las distintas especies de CO₂ remanentes en la superficie del catalizador a las distintas temperaturas de evacuación.

III.4.6.2. Determinación de la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (FTIR de piridina)

La naturaleza química de los sitios ácidos superficiales se determinó por espectroscopía infrarroja (IR) empleándose como molécula sonda la piridina (C₅H₅N).

III.4.6.2.1. Fundamentos de la técnica de FTIR de piridina

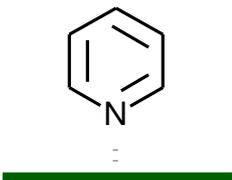
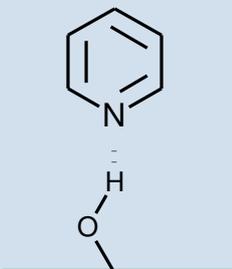
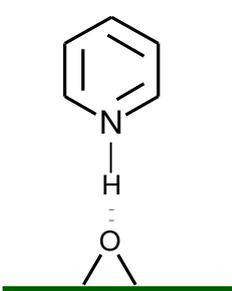
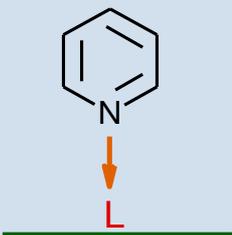
Debido al par de electrones libres que posee en su átomo de nitrógeno, la piridina tiene un carácter básico de Lewis fuerte que la hace muy útil para determinar la presencia de sitios ácidos Lewis y/o Brønsted sobre la superficie de catalizadores heterogéneos [43,44,45], como lo demostró Parry en el año 1963 [46].

La piridina es una molécula no lineal que posee 27 vibraciones fundamentales. Sin embargo, las vibraciones que son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos por IR son la ν_{19b} y ν_{8a} , las cuales corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular por medio del par de electrones del átomo de nitrógeno. En la Tabla III.8 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm⁻¹ provee

información acerca de la presencia de grupos OH de distinta naturaleza y fuerza presentes en el sólido, mientras que la región comprendida entre 1400 y 1700 cm^{-1} brinda información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del catalizador [46]. De esta forma, la aparición de un pico de absorbancia alrededor de 1450 cm^{-1} está asociada con la absorción de piridina a través de enlaces coordinativos sobre sitios ácidos de Lewis, mientras que la aparición de un pico de absorbancia a 1540 cm^{-1} está asociada a la formación del ión piridinio por adsorción de la molécula de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted. En los espectros obtenidos a

Tabla III.8: Especies superficiales de adsorción de piridina sobre un sólido ácido

Especie de piridina adsorbida	Configuración	$\nu_{\text{CCN}}/\text{cm}^{-1}$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
Piridina fisisorbida		1585	1445-1435
Interacción de la piridina con OH de acidez débil		1600-1580	1447-1440
Interacción de la piridina con sitios Brønsted		1640-1630	1540-1500
Interacción de la piridina con sitios Lewis		1636-1600	1460-1445

bajas temperaturas de evacuación, se puede observar la presencia de piridina fisisorbida (pico a $\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$) pero dicha señal desaparece al evacuar a mayores temperaturas.

III.4.6.2.2. Descripción experimental de la técnica de FTIR de piridina

Los catalizadores se pretrataron durante 2 h en vacío a la temperatura a las cuales fueron calcinados, con el fin de eliminar H_2O y CO_2 adsorbidos en su superficie. Para ello, se preparó una pastilla de catalizador de 20-30 mg siguiendo el procedimiento descrito en el punto III.4.6.1.2. La misma se fijó dentro de un porta muestra de cuarzo móvil, el cual se introdujo finalmente en una celda de IR similar a la esquematizada en la Figura III.11.

Luego se colocó la celda de IR dentro del horno eléctrico y se conectó la misma a un sistema de alto vacío para comenzar el pretratamiento de acuerdo con la programación de temperatura previamente estipulada. Una vez alcanzada la temperatura de pretratamiento deseada, se dejó la muestra a dicha temperatura en vacío de 10^{-4} Torr durante 2 h.

Acabado el pretratamiento de la muestra se enfrió la celda de IR en vacío, hasta temperatura ambiente. Cuando la misma alcanzó la temperatura ambiente, se procedió a efectuar el espectro IR de referencia de la muestra (matriz) de la misma forma que se describió en el punto III.4.6.1.2.

Finalizada la toma del espectro IR de referencia de la muestra se procedió a realizar la inyección de piridina y posteriores evacuaciones a temperaturas crecientes. La quimisorción de piridina sobre la muestra se realizó a temperatura ambiente mediante la inyección de $2.0 \mu\text{L}$ de piridina en la celda de IR, mediante un septum que posee para tal fin. Luego de 15 min, durante los cuales se alcanzó el equilibrio entre la piridina adsorbida sobre el catalizador y la piridina de la fase gas, se realizó vacío (10^{-4}

Torr) a temperatura ambiente durante 15 min y se registró el espectro de IR correspondiente a la adsorción y evacuación de piridina a temperatura ambiente.

Posteriormente, se conectó la celda de IR al sistema de vacío y se procedió a efectuar un calentamiento en vacío hasta 373K, dejando el sistema en dichas condiciones durante 15 min. Se enfrió la celda de IR hasta temperatura ambiente y se registró a temperatura ambiente el espectro de IR luego de la evacuación de piridina a 373K. Se repitió el mismo procedimiento con evacuaciones sucesivas a 423, 473 y 573K.

Los espectros de las especies de piridina que permanecen adsorbidas en la superficie del sólido después de evacuaciones sucesivas a temperatura ambiente, 373, 423, 473 y 573K, se obtuvieron sustrayendo de los espectros anteriores el espectro de la matriz y normalizando las absorbancias a una pastilla de catalizador de 20 mg. Sobre los espectros obtenidos se identificaron las distintas especies de piridina remanentes en la superficie del catalizador a las distintas temperaturas de evacuación.

III.4.7. Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis DRS)

Con el objeto de caracterizar las especies metálicas superficiales presentes en los catalizadores basados en cobre y preparados por el método de quimisorción-hidrólisis, se realizaron mediciones por espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa.

III.4.7.1. Fundamentos de la técnica UV-Vis DRS

La interacción de las radiaciones con los elementos que forman la superficie de un sólido, depende de su composición química, características físicas y configuración de su superficie. La más importante es la reflexión, en donde la radiación incidente que no penetra la superficie, es reflejada en una forma que dependerá del tamaño relativo de

las rugosidades de la superficie y la longitud de onda.

La espectroscopía de reflectancia estudia la radiación reflejada por una muestra, la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular viene descrita por las leyes de Fresnel y

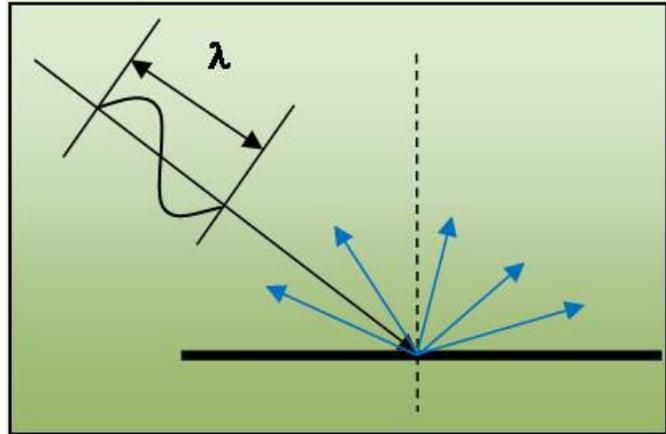


Figura III.12: Fenómeno de reflectancia difusa

predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente, cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mayores que la longitud de onda. En tal sentido, la reflectancia especular se produce cuando los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales y por esta razón, la misma es comúnmente descrita como el fenómeno que se observa cuando la luz se refleja directamente a un espejo. La cantidad de luz reflejada depende del ángulo de incidencia, del índice de refracción, de la rugosidad superficial y de las propiedades de absorción del producto.

Por otro lado, la reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie (Figura III.12). Se produce como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. En este sentido, la reflectancia difusa es la radiación que llega sobre una o más partículas y es reflejada en todas direcciones sobre una superficie rugosa, como un polvo, donde la luz reflejada de forma especular es un componente minoritario de la señal total. Un cristal esmerilado es con frecuencia usado como ejemplo de una superficie con gran nivel de reflectancia

difusa. Debido a estas características, un alto nivel de reflectancia difusa aparentará ser blanco. En contraste, una superficie de espejo vista a cualquier ángulo, excepto el especular, aparentará ser negro porque la reflectancia difusa es casi cero.

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular brinda escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica.

El fenómeno de reflectancia difusa puede ser explicado con la teoría de Kubelka-Munk (K-M) [47]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción, k y de dispersión, s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk se describe mediante la Ecuación III.28:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Ec. III.28})$$

donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la radiación incidente que es reflejada.

El análisis cuantitativo de la Ec. III.28 puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (C) como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{aC}{s} \quad (\text{Ec. III.29})$$

donde a es la absortividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en rango de longitud de onda estudiado, tal como el teflón o el politetrafluoroetileno (PTFE).

Rescribiendo la ecuación de K-M en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{aC}{s} \quad (\text{Ec. III.30})$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con una pendiente igual a a/s . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las muestras no cumple con la ecuación de K-M y el gráfico de $f(R)$ frente a la concentración no es lineal.

Se acepta que la ecuación de K-M, como la ley de Beer, es una ecuación límite que sólo puede aplicarse a bandas absorbentes de baja intensidad, es decir, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo.

III.4.7.2. Descripción experimental de la técnica UV-Vis DRS

Las medidas de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de los catalizadores $ZCuSiO_2$ preparados por quimisorción-hidrólisis se realizaron en un espectrofotómetro con sistema de medición espectral radiométrica automatizada serie OL 750. El mismo cuenta con una esfera de 150 mm de diámetro con recubrimiento interno de politetrafluoroetileno (PTFE).

Como paso previo a la adquisición de los espectros de las muestras, se realizó un espectro utilizando PTFE como material de referencia. Para esto se registró la señal

correspondiente al PTFE en el rango de trabajo (240-750 nm).

Una vez realizado el espectro de referencia se realizaron las medidas de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de los catalizadores. Para ello, cada muestra fue previamente molida y compactada en un portamuestras circular de 2 mm de espesor antes de ser colocada en el interior de la esfera integradora del equipo. Cada espectro fue registrado en modo de reflectancia a temperatura ambiente en el rango 240-750 nm y posteriormente convertidos a la función de Kubelka-Munk (Ec III.30).

III.4.8. Desorción a temperatura programada (TPD)

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) consiste en la quimisorción de un gas (adsorbato) sobre un catalizador sólido a una determinada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del mismo, realizándose luego la desorción del gas quimisorbido mediante el calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [48]. Durante esta etapa, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo, un detector de ionización de llama (FID) o un espectrómetro de masas (MS).

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

respectivamente.

III.4.8.1. Desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD de CO₂):

Determinación del número de sitios básicos superficiales

Para determinar el número de sitios básicos (n_b) presente en la superficie de los catalizados, así como también cuantificar los sitios de distinta naturaleza y la distribución de fuerza de dichos sitios básicos, se empleó la técnica de desorción de CO₂ a temperatura programada. La misma consiste en adsorber sobre la superficie del sólido CO₂ y posteriormente desorberlo por calentamiento utilizando una programación lineal de temperatura, al mismo tiempo que se registra la cantidad de gas desorbido.

A través de este procedimiento se realiza una titulación de los sitios básicos presentes sobre la superficie del catalizador utilizándose CO₂ como agente titulante. Se produce una reacción química entre el adsorbato y adsorbente, de manera que cada molécula de CO₂ reacciona con un único sitio básico de la superficie. Por consiguiente, el número de moles de CO₂ irreversiblemente adsorbidos sobre el catalizador determinado por esta técnica, es una medida del número de moles de sitios básicos.

III.3.8.1.1. Descripción del equipo de TPD de CO₂

Las experiencias de TPD de CO₂ se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.13. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (10), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico que dispone de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. El reactor se conecta a una válvula de tres vías (2), la que permite la admisión de N₂ o de la mezcla 3.0% CO₂/N₂ según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías

(2), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPD. El metanador (13) consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni-Kielsenhur, al cual se hace ingresar la corriente de

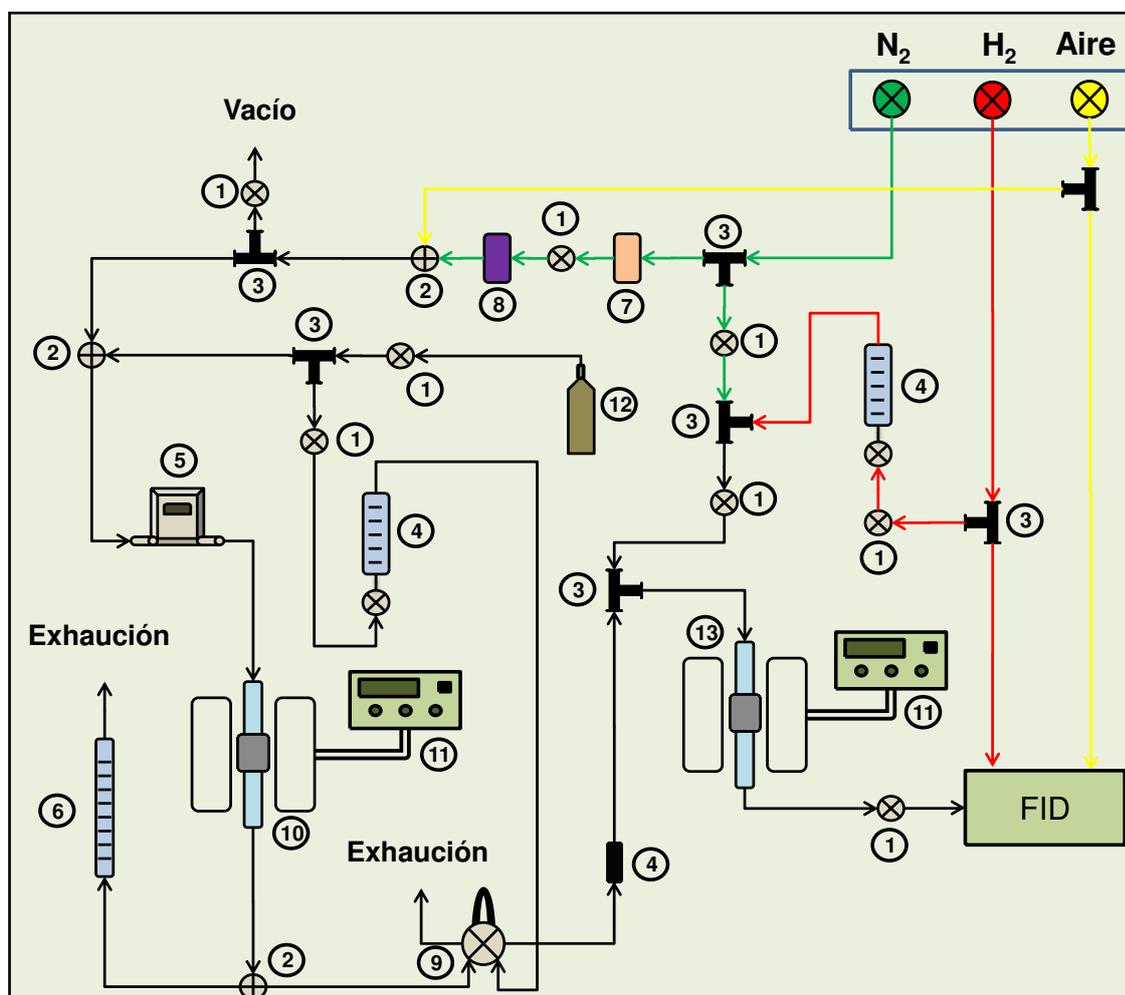


Figura III.13: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de CO_2

Partes del equipo:

1. llaves de corte
2. válvula de tres vías
3. uniones metálicas tipo T
4. rotámetros
5. controlador de flujo másico
6. caudalímetro de burbuja
7. cartuchos de zeolita
8. cartucho de MnO_2
9. válvula de muestreo
10. reactor
11. controladores de temperatura
12. tubo de mezcla gaseosa 3.0 % CO_2/N_2
13. metanador

salida del reactor de TPD e H₂. El CO₂ desorbido de la muestra reacciona con H₂, transformándose en metano, el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C. Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos.

III.4.8.1.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de CO₂

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

i. Pretratamiento de la muestra: Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en flujo de nitrógeno, con el fin de eliminar impurezas adsorbidas sobre su superficie (H₂O y CO₂). El pretratamiento consistió en calentar la muestra (30-50 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h.

Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de N₂ hasta temperatura ambiente.

ii. Adsorción de CO₂ y barrido: Luego del tratamiento térmico, se procedió a realizar la adsorción de CO₂ a temperatura ambiente. Esto se llevó a cabo, alimentando al reactor una mezcla de 3.0%CO₂/N₂, con un caudal de 38 mL/min durante 5 min, logrando la saturación de la superficie del catalizador. Una vez saturada la muestra con CO₂, se eliminó el CO₂ que se encontraba en fase gas y el fisisorbido mediante la circulación de nitrógeno (50 mL/min) por el reactor hasta lograr una señal estable en el FID.

iii. Desorción de CO₂ a temperatura programada: Luego de la eliminación del CO₂ excedente o débilmente adsorbido, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10

K/min en flujo de nitrógeno (50 mL/min). El CO₂ desorbido durante la experiencia fue convertido en metano por reacción del mismo con H₂ en el reactor metanador y fue detectado en el FID. De esta forma, se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.

iv. Determinación del factor de calibración: El factor de calibración se determinó realizando experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón (Carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, S_g = 900 m²/g). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO₂ en el reactor (10, en la Fig. III.13) y convertido en metano en el reactor metanador (13), el cual fue analizado en el detector FID.

De dichas experiencias se obtuvieron para cada masa de carbón oxidado, una señal de metano. Luego, por integración de dichas señales se hallaron las correspondientes áreas bajo el perfil de oxidación. Utilizando los datos de las áreas bajo la curva y teniendo en cuenta el número moles de carbón utilizado en cada experiencia, se construyó la curva de calibrado (Figura III.14). La pendiente de la recta

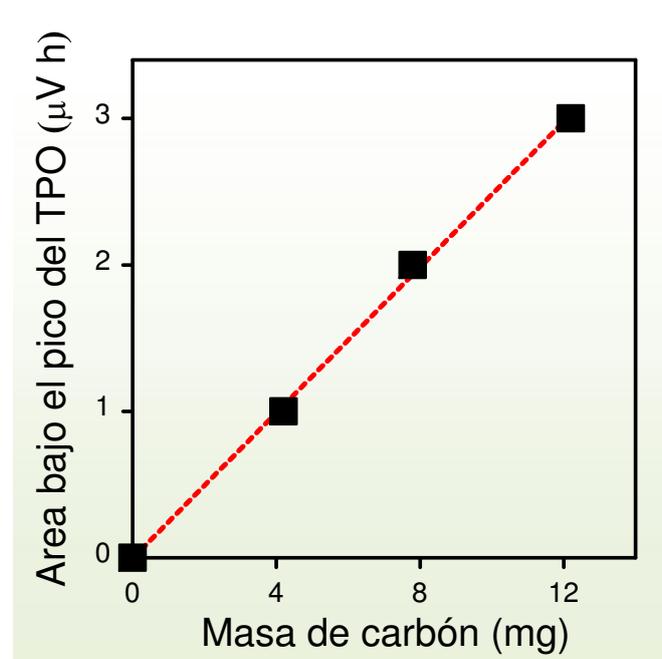


Figura III.14: Curva de calibrado del TPD de CO₂.

que mejor ajusta los puntos experimentales, es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el TPO y los correspondientes moles de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración (f_{CO_2}) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta (Ecuación III.31).

$$f_{\text{CO}_2}(\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V g}) = \frac{W_C \text{ PM}_C 10^3}{A_{\text{TPO}}} \quad (\text{Ec. III.31})$$

donde: W_C es la masa de carbón oxidado (mg);

PM_C es el peso molecular del carbón = 12.0 (mg /mmol)

A_{TPO} es el área del pico de TPO ($\mu\text{V h}$);

10^3 es el factor de conversión entre mmol y μmol

v. Determinación de la densidad de sitios básicos: A partir de la información

obtenida experimentalmente correspondiente a la señal del FID (μV) vs. tiempo (h), se construyeron los perfiles de TPD de CO_2 . A modo de ejemplo, se observa un perfil de TPD de CO_2 típico en la Figura III.15.

La velocidad de desorción (r_{CO_2}) se calculó por medio de la Ecuación III.32:

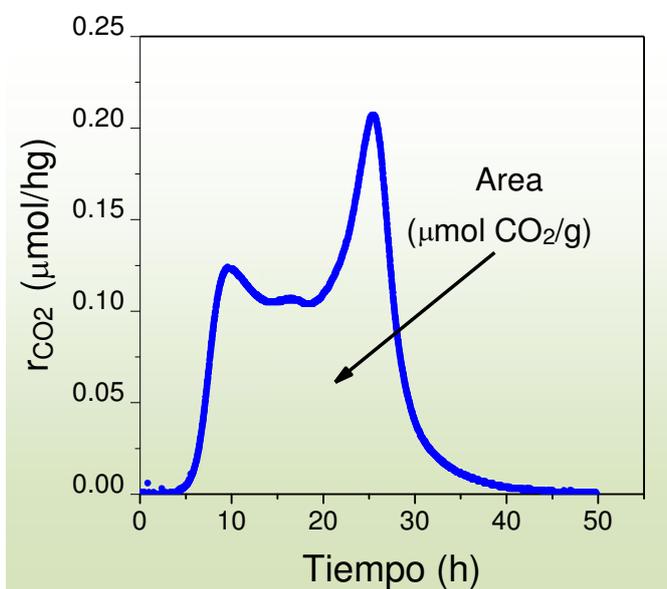


Figura III.15: Perfil de TPD de CO_2

$$r_{\text{CO}_2}(\mu\text{mol/h g}) = \frac{S f_{\text{CO}_2}}{W} \quad (\text{Ec. III.32})$$

donde: r_{CO_2} es la velocidad de desorción de CO_2 ($\mu\text{mol/hg}$);

S es la señal obtenida de detector FID durante el TPD de CO_2 (μV);

f_{CO_2} es el factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$);

W es la masa del catalizador (g);

Por medio de la integración de dicho perfil se obtuvo el área bajo la curva, a partir

de la cual se calculó la densidad de sitios básicos (n_b) por medio de la Ecuación III.33:

$$n_b(\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{CO}_2}}{W} \quad (\text{Ec. III.33})$$

donde: n_b es la densidad de sitios básicos ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$);

A es el área bajo la curva del perfil de TPD de CO_2 ($\mu\text{V h}$);

f_{CO_2} es el factor de calibración ($\mu\text{mol CO}_2/\mu\text{V h}$);

W es la masa del catalizador (g);

III.4.8.2. Desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD de NH_3): Determinación del número de sitios ácidos superficiales

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

III.4.8.2.1. Descripción del equipo de TPD de NH_3

Las experiencias de TPD de NH_3 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.16. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (7), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor (7) es calefaccionado por un horno eléctrico (8) con una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (9). El reactor se conecta a una llave de tres vías (1) que permite la admisión de He o

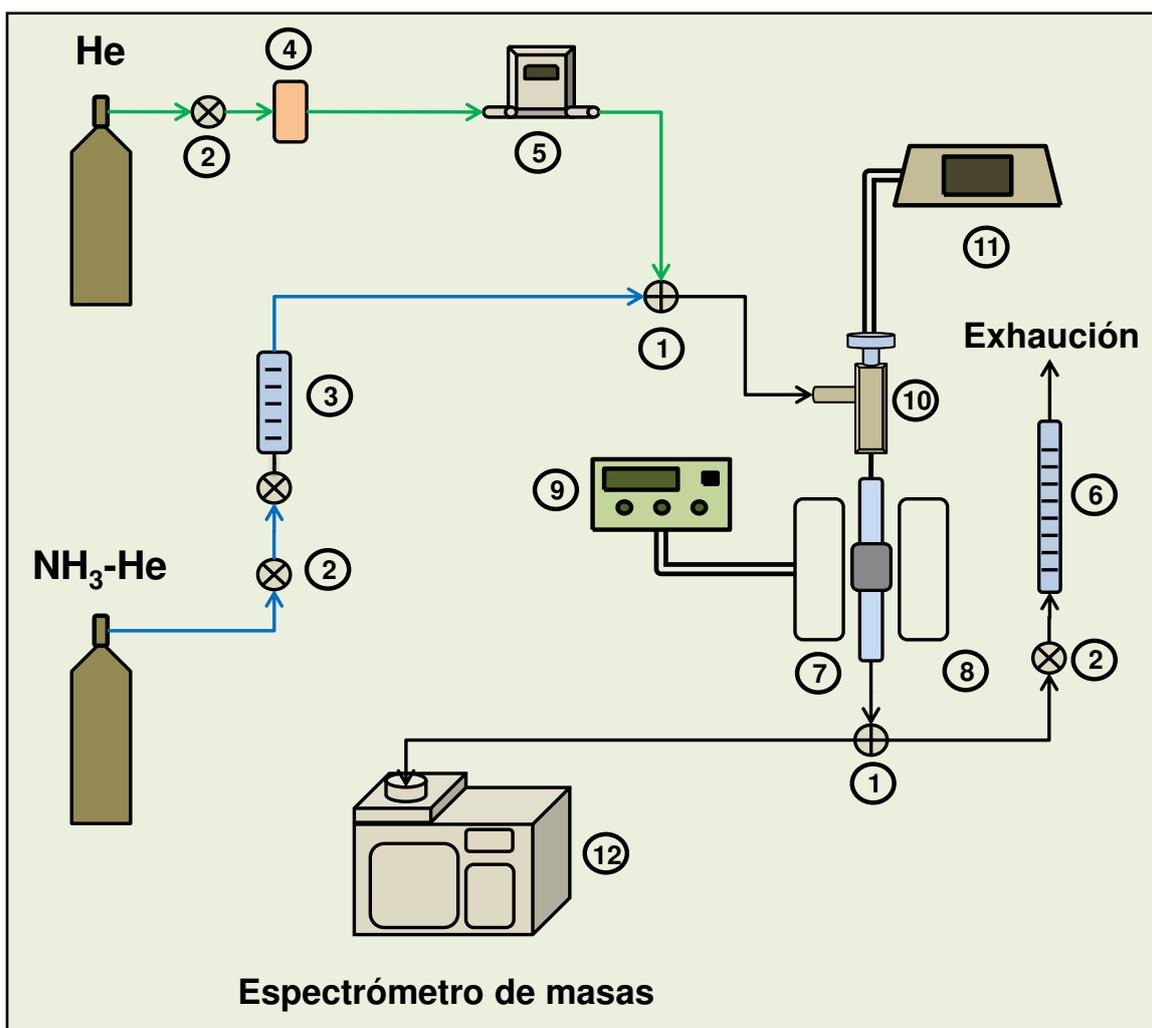


Figura III.16: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH_3

Partes del equipo:

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

de la mezcla $1.0\%\text{NH}_3/\text{He}$ según corresponda. La salida del reactor se conecta a través de otra llave de tres vías (1), a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (12) que actúa de detector cuando se realiza el TPD de NH_3 .

Durante las experiencias de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/z), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.9.

III.4.8.2.2. Descripción experimental de la técnica de TPD de NH_3

El procedimiento para realizar las experiencias de TPD de NH_3 consta de las siguientes etapas:

i. Pretratamiento de la muestra a analizar:

Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en corriente de helio. Para esto se procedió a calentar la

muestra (100-150 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1 h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

ii. Adsorción de NH_3 y barrido: Luego del pretratamiento térmico, se realizó la adsorción de NH_3 a temperatura ambiente alimentando el reactor con una mezcla 1.0% NH_3 /He (60 mL/min) durante 20 minutos. Una vez realizada la saturación de la muestra con NH_3 , se anuló la circulación de la mezcla NH_3 /He y se eliminó el NH_3 excedente o débilmente adsorbido mediante un barrido en corriente de helio (60 mL/min) hasta lograr que la señal del fragmento de relación m/z : 16, característico del NH_3 , permaneciera estable en el tiempo.

iii. Desorción de NH_3 a temperatura programada: Luego del barrido en He, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una rampa de calentamiento de 10 K/min, en flujo de helio (60 mL /min). La

Tabla III.9: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de TPD de NH_3 .

Masa/carga (m/z)	Asignación
4	He
15	NH_3
16	NH_3
17	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
18	H_2O
28	N_2

evolución del NH₃ (m/z 16) desorbido durante la experiencia fue registrada en función del tiempo y la temperatura en el espectrómetro de masas.

iv. **Determinación del factor de**

calibración: El factor de calibración se determinó en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/z = 16, empleando dos puntos experimentales: el primero cuando se alcanzó la saturación de la muestra y el segundo al finalizar el barrido del NH₃

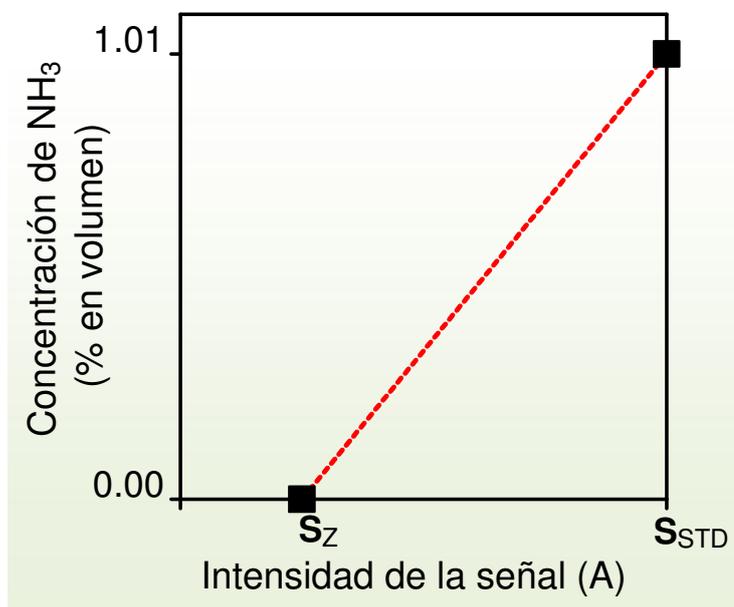


Figura III.17: Curva de calibrado del TPD de NH₃.

débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas. A partir de dichas intensidades y teniendo en cuenta la composición de la mezcla utilizada para la adsorción (1.0% NH₃/He), se construyó la correspondiente curva de calibrado (Figura III.17).

Para realizar el cálculo del factor de calibración (f_c) se utilizó la Ecuación III.34:

$$f_c = \frac{C_{NH_3} F_T}{(S_{STD} - S_z)} \quad (\text{Ec. III.34})$$

donde: C_{NH_3} es la concentración molar de NH₃ en la mezcla de NH₃/He: 0.0101 moles de NH₃/moles totales;

S_{STD} es la señal (Ampere) generada por la mezcla de 1.01 % NH₃/He;

S_z es la señal (Ampere) tomada como cero para la señal m/z = 16, antes de comenzar la etapa de desorción;

F_T es el caudal molar total de mezcla 1.01 % v/v NH₃-He empleado en la

desorción de NH₃ (moles/h)

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

$$F_T = \frac{F_V \cdot P_T}{R T} = 0.1473 \text{ (gmol/h)} \quad (\text{Ec. III.35})$$

donde: F_V es el caudal volumétrico total de mezcla 1.01 % NH₃/He empleado en la desorción de NH₃: 3.6 L/h;

P_T es la presión total: 1 atm (101.3 kPa);

R es la constante de los gases: 0.082 L.atm / mol K;

T es la temperatura: 298 K

v. **Determinación de la densidad**

de sitios ácidos: A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al fragmento m/z: 16 en función del tiempo durante la experiencia de TPD de NH₃, se construyeron perfiles de TPD de NH₃ similares al que se muestra, a modo de ejemplo, en la Figura III.18.

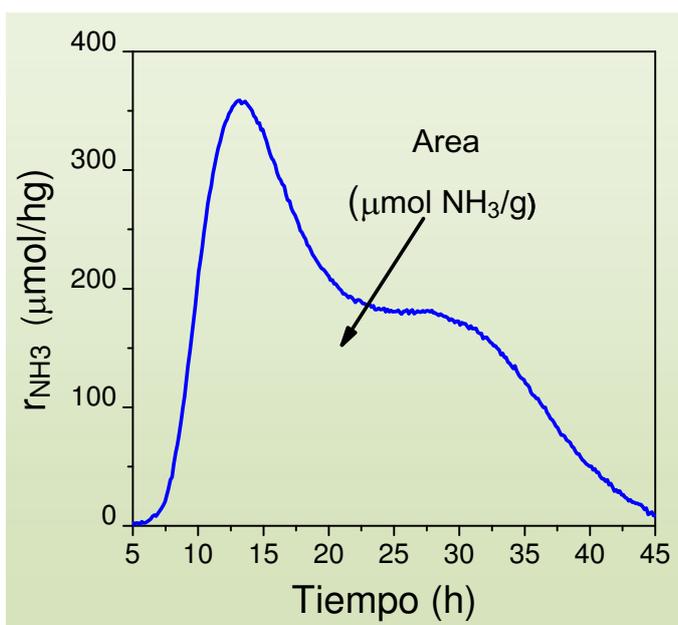


Figura III.18: Perfil de TPD de NH₃

La velocidad de desorción (r_{NH₃}) se calculó a partir de la Ecuación III.36:

$$r_{NH_3} \text{ (}\mu\text{mol/h g)} = \frac{S f_{NH_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec.III.36})$$

donde: r_{NH₃} es la velocidad de desorción de NH₃ (μmol/ h g);

S es la intensidad de la señal del fragmento de relación $m/z = 16$ (A);

f_{NH_3} es el factor de calibración (mol $\text{NH}_3/\text{A h}$);

W es la masa del catalizador (g).

10^6 es el factor de conversión entre μmol y mol

Por medio de la integración del perfil de TPD de NH_3 se determinó el área bajo la curva, a partir de la cual se calculó la densidad de sitios ácidos (n_a) por medio de la Ecuación III.37.

$$n_a (\mu\text{mol/g}) = \frac{A f_{\text{NH}_3} 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.37})$$

donde: n_a es la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol/g}$);

A es el área bajo la curva del perfil de TPD de NH_3 (A h);

f_{NH_3} es el factor de calibración (mol $\text{NH}_3/\text{A h}$);

W es la masa del catalizador (g).

10^6 es el factor de conversión entre μmol y mol

III.5. Referencias

- [1] Le Page, J. *Catalyse de Contact.*, IPF., Ed. Technip. (1978).
- [2] Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Apesteguía, C. R. *Appl. Catal.* 137, 149 (1996).
- [3] Parera, J. *Catal. Today* 15, 481 (1992).
- [4] Vera, C.; Pieck, C.; Shimizu, K.; Parera, J. *Appl. Catal.* 230, 137 (2002).
- [5] Ravasio, N., Antenori, M., Gargano, M., Mastrorilli, P., *Tetrah. Let.* 37, 3529 (1996).

- [6] Di Castro, V., Gargano, M., Ravasio, N., Rossi, M., “*Studies in Surface Science and Catalysis*” .Vol. 63, 95. (1991).
- [7] Koheler, M. A., Lee, J. C., Trimm, O. L., Cant, N. W., Wainwright, M.S., *Appl. Catal.* 31, 309 (1987).
- [8] Lee, J. C., Trimm, D. L., Kohler, M.A., Wainwright M. S., Cant, N. W., *Catal. Today* 2, 643 (1988).
- [9] Kohler, M. A., Curry-Hyde, H. E., Hughes, A. E., Sexton, B. A., Cant, N. W., *Journal of Catalysis* 108, 323 (1987).
- [10] Le Page, J., Casyns, J., Courty, P., Freund, E., Fraanck, J. P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R, Sugier, A., Van Landerghem, H. *Appl. heterogeneous catal. “Manufacture use of solid catalysts”*, Technip Editions, Paris, 1987.
- [11] Di Cosimo, J.; Díez, V.; Apesteguía, C., *Appl. Catal. A: General*, 13, 149 (1996).
- [12] Holt, T. , Logan, A. D. ,Chakraborti, S., Datye, A., *Appl. Catal.* 34, 100 (1987).
- [13] Le Page, J. F., “*Applied Heterogeneous Catalysis*”,Ed. Technip., 1979.
- [14] Magyar, B., *Guide-Lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis*, Ed. Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [15] Brunauer, S.,Enmmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309(1938).
- [16] Gergg, S. J., Sing, K. S. W., “*Adsorption, surface area and porosity*”, *Academic Press, N.Y.*,1982.
- [17] Simfelt, J., Carter, J., Yates, D. *J. Catal.* 24, 283 (1972).
- [18] Faraldos, M.,Goberna, C.“*Técnicas de análisis y caracterización de materiales*” Editorial CSIC, Madrid, 2002.
- [19] Wachs, I. E., Butterworth-Heinemann.“*Characterization of catalytic materials*”1992.
- [20] *Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA*, 1978.

- [21] Azároff, L. *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw Hill, New York, 1968.
- [22] Robertson, S. D., McNicol, B. D., De Baas, J. H., Kloet, S. C., *J. Catal.*37, 424 (1975).
- [23] Hurst, N. W., Gentry, S. J., Jones, A., McNicol, B. D. *Catal.Rev.*24, 233 (1982).
- [24] Vasilevich, A.A., Shapiro, G. P., Alekseev, A. M., Semenova, T. A., Markina, M. I., Vasileva, T. A., Budkina, O. G., *Kinet. Catal.*16, 1363 (1975).
- [25] Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J. Young, D. J., *Appl. Catal.* 7, 75 (1983).
- [26] Dandekar, M. A., Vannice, M.A. *J. Catal.*178, 621(1998).
- [27] Dell, R. M., *Trans. Faraday Soc.* 49, 195 (1953).
- [28] Osinga, Th. J., Linsen, B. G., Van Beek, W. P., *J. Catal.*7, 277 (1967).
- [29] Dvorák, B., Pasék, J., *J. Catal.* 18, 108 (1970).
- [30] Sato, S., Takahashi, R, Sodesawa, T., Yuma, K., Obata, Y., *J. Catal.*196, 195 (2000).
- [31] Guerreiro, E. D., Gorriz, O. F. Rivarola, J. B., Arrúa, L. A., *Appl. Catal. A.* 165, 259 (1997).
- [32] Bond, G. C., Namijo, S. N. *J. Catal* 118, 507 (1989).
- [33] Gervasini, A., Bennici, S. *Appl. Catal. A.* 281, 199 (2005).
- [³⁴] F.-W. Chang, H.-C. Yang, L. S. Roselin, W.-Y. Kuo, *Appl. Catal. A: General* 304 (2006) 30-39.
- [35] G. C. Bond and S.N. Namijo, *J. Catal.* 118 (1989) 507-510.
- [36] Pickering W., F., “Química analítica moderna”, Editorial Reverte, España, 1980
- [37] Tanabe, K., “*Solid Acids and Bases*”, Kodansha-Academic Press, Tokyo, New York, 1970.
- [38] Lavalley, J. C. *Catal. Today*27, 377(1996).
- [39] Morterra, C., Ghiotti, G., Boccuzzi, F., Coluccia, S., *J. Catal.* 51, 299(1978).

- [40] Philipp, R., Fujimoto, K. *J. Phys. Chem.* 96, 9035 (1992).
- [41] Kanno, T., Kobayashi, M., Misono, M., Ono, Y., *Acid-Base Catalysts*, vol. II, Kodansha/Elsevier, Tokyo, 1994, 207.
- [42] Díez, V., Apesteguía, C., Di Cosimo, J., *Cat. Today* 63, 53 (2000).
- [43] Barzetti, T., Selli, E., Moschetti, D., Forni, L. J., *Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 1404 (1996),.
- [44] Lercher, J., Grundling, C., Eder-Mirth, G. *Catal. Today* 27, 353(1996),.
- [45] Basila, M. R., Kantner, T. R., Rhee, K. H. *J. Phys. Chem.* 68, 319 (1964).
- [46] Parry, E. P. *J. Catal.* 2, 371(1963).
- [47] Kubelka, P., Munk, F. Z., *Tech. Physik*, 12, 593 (1931).
- [48] Anderson, J., Pratt, K. C., “*Introduction to characterization and testing of catalysts*”, Academic Press, New York, 1985.

CAPITULO IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

Indice de contenidos

IV.1. Equipo de ensayos catalíticos. Detalles constructivos.....	3
IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica.....	4
IV.1.2. Descripción experimental.....	5
IV.2. Análisis cromatográfico.....	8
IV.2.1. Condiciones cromatográficas.....	8
IV.2.2. Cuantificación cromatográfica.....	9
IV.2.3. Determinación de la conversión, rendimiento y selectividad en los ensayos de actividad catalítica.....	12
IV.3. Problemas encontrados.....	15
IV.4. Ensayos en blanco. Reacción térmica.....	17
IV.5. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales.....	18
IV.5.1. Transferencia de masa externa (TME) en la partícula.....	19
IV.5.2. Transferencia de masa interna (TMI) en la partícula.....	29
IV.5.3. Corroboración utilizando el método semiempírico de Weisz-Prater.....	35
IV.6. Referencias.....	38

Indice de figuras

Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica.....	3
Figura IV.2: Esquema del equipo de actividad catalítica.....	4
Figura IV.3: Reactor de flujo empleado en los ensayos de actividad catalítica.....	6

Figura IV.4: Programación de temperatura del pretratamiento térmico de los catalizadores ensayados	7
Figura IV.5: Programación de temperatura del horno cromatográfico	8
Figura IV.6: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores basados en cobre.....	9
Figura IV. 7: Controladores de temperatura empleados en la regulación de temperatura del sistema catalítico	16
Figura IV.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y HYB (X_{HYB}) en función del tiempo de reacción.....	18
Figura IV. 9: Fenómenos difusivos presentes en una reacción química heterogénea	19
Figura IV.10: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TME	23
Figura IV.11: Verificación de ausencia de limitaciones difusionales por TME.....	24
Figura IV.12: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TMI	31
Figura IV.13: Verificación de la ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa interna.....	32

Índice de tablas

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al 2-propanol de las sustancias identificadas.	10
Tabla IV.2: Condiciones experimentales para el estudio de la existencia de fenómenos de TME.....	23
Tabla IV.3: Diámetros medios de partícula del catalizador $4.1\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$	32

IV.1. Equipo de ensayos catalíticos. Detalles constructivos

En esta Tesis se estudia la deshidrogenación y deshidratación de polioles sobre catalizadores sólidos monofuncionales metálicos, monofuncionales ácidos o básicos y bifuncionales metal/ácido-básicos.

Durante la realización de los ensayos de actividad catalítica, se emplearon dos reactivos diferentes. Para el estudio de las reacciones de deshidrogenación y deshidratación, se empleó el 1,3-butanodiol (1,3-BDO), mientras que para investigar particularmente la actividad deshidratante del cobre metálico, se empleó como reactivo la hidroxibutanona (HYB).



Figura IV.1: Fotografía del equipo de actividad catalítica

Los ensayos catalíticos de deshidrogenación y deshidratación del 1,3-BDO y HYB se realizaron bajo distintas condiciones operativas con el objeto de investigar el efecto de diversas variables tales como temperatura de reacción, naturaleza química del catalizador (metálica, ácida o básica), tiempo de contacto, etc., sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

A continuación se describe el equipamiento y los procedimientos utilizados para llevar a cabo estas experiencias.

IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica

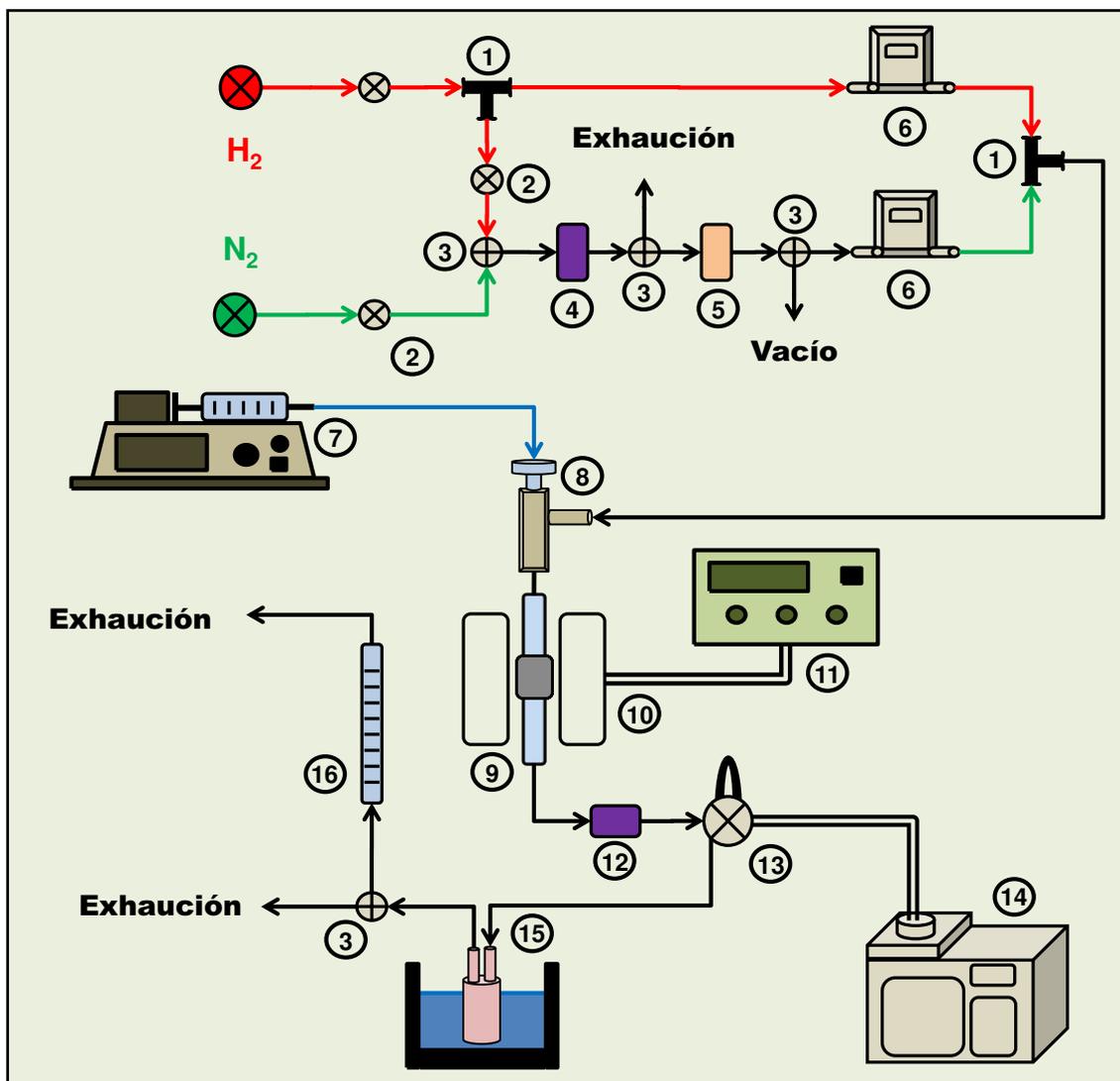


Figura IV.2: Esquema del equipo de actividad catalítica

Partes del equipo:

1. uniones metálicas tipo T
2. llaves de corte
3. válvula de tres vías
4. cartuchos de Mn_2O
5. cartuchos de zeolita
6. controladores de flujo másico
7. bomba dosificadora
8. inyector
9. reactor de acero inoxidable
10. horno eléctrico
11. controlador de temperatura
12. filtro de sólidos
13. válvula cromatográfica de muestreo
14. cromatógrafo gaseoso
15. condensador
16. caudalímetro de burbuja

Los ensayos catalíticos de deshidrogenación y deshidratación del 1,3-butanodiol (1,3-BDO) fueron realizados en el equipo que se observa en la Figura IV.1.

El mismo cuenta con un sistema de acondicionamiento de gases, compuesto por un cartucho de MnO_2 (4) y otro de zeolita (5) para eliminar oxígeno y agua, respectivamente. Ambos cartuchos tienen sistemas independientes de llaves de cortes (2) y válvulas de tres vías (3) destinados a la regeneración de la zeolita y el MnO_2 .

El flujo de gases se regula por medio de dos controladores de flujo másico (6), uno para el N_2 y el otro para H_2 .

El reactivo utilizado (1,3-BDO o HYB) es alimentado por medio de una jeringa impulsada por una bomba dosificadora (7). El reactivo ingresa al sistema a través de un inyector calefaccionado (8), donde es vaporizado y arrastrado por la corriente de gas de línea (N_2).

La mezcla reaccionante ingresa a un reactor de flujo de acero inoxidable (9), (Figura IV.2), donde se producen las transformaciones químicas. La temperatura de reacción se regula a través de un horno eléctrico (10) acoplado a un controlador de temperatura (11).

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

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

IV.1.2. Descripción experimental

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

siguientes etapas experimentales:

i) **Pretratamiento térmico:** Este pretratamiento tuvo como objetivo la eliminación del H₂O y CO₂ del catalizador. El mismo se realizó en un reactor de lecho fijo (Figura IV.3) y en flujo de N₂ (150 mL/min) empleando la programación de temperatura observada en la Figura IV.4. La temperatura final del pretratamiento térmico (T_{calc}) corresponde a la temperatura de calcinación del catalizador. Las mismas se encuentran en el ítem III.3 del Capítulo III.

Al finalizar el pretratamiento térmico, el catalizador se dejó enfriar en el reactor hasta 573K en N₂ empleando el mismo caudal volumétrico y una velocidad de enfriamiento de 5 K/min.

ii) **Activación:** Esta etapa consistió en la transformación del óxido de cobre al estado de cobre metálico. Se empleó hidrógeno puro como gas reductor.

Las reacciones de reducción se inician sobre la superficie del sólido y continúan hacia el interior

del mismo. El proceso de reducción de óxidos puede representarse como:



La reducción del catalizador se realizó a 573K durante 1 hora, utilizando una corriente de H₂ de 25 mL/min.

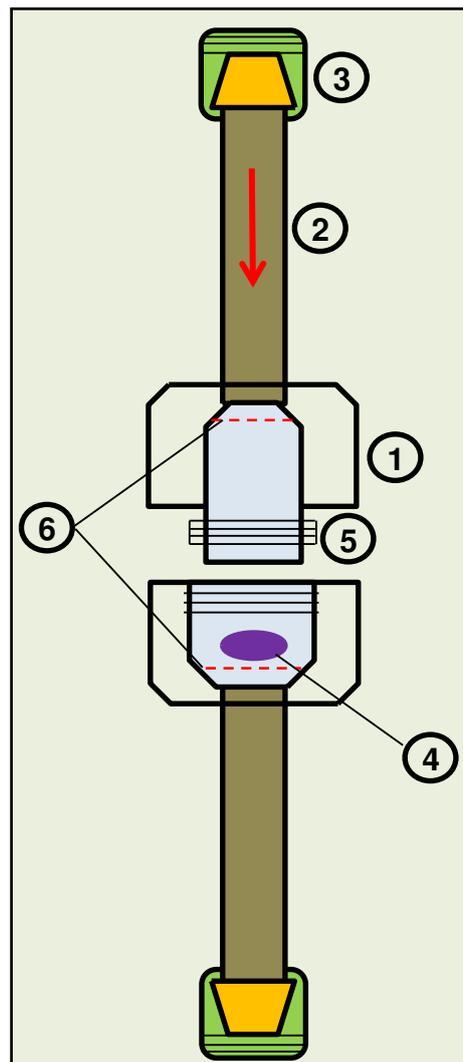


Figura IV.3: Reactor de flujo empleado en los ensayos de actividad catalítica.

Partes del reactor:

1. Cuerpo de acero
2. Tubo acero ¼ pulgada
3. Uniones roscadas
4. Catalizador
5. Unión roscada ¼ pulgada
6. Malla metálica

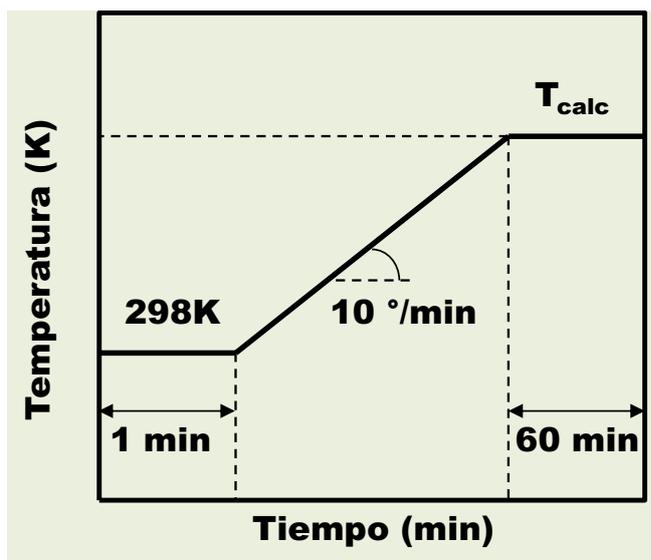


Figura IV.4: Programación de temperatura del pretratamiento térmico de los catalizadores ensayados

Al finalizar la reducción del catalizador, se dejó enfriar en flujo de H₂ hasta la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción química empleando el mismo caudal volumétrico y una velocidad de enfriamiento de 5 K/min. Al llegar a la temperatura de reacción se cambió el flujo gaseosos a N₂.

iii) **Reacción:** Los ensayos

catalíticos se llevaron a cabo en el equipo de la Figura IV.1, a presión atmosférica empleando diferentes temperaturas de reacción (493, 503, 513, 523 y 533K).

Para la realización de los ensayos de actividad catalítica se utilizó la siguiente secuencia experimental:

- a) Se reguló el caudal volumétrico de N₂ a utilizar en el respectivo controlador de flujo másico (6).
- b) Se cargó la jeringa con el reactivo (1,3-BDO o HYB) y se colocó en la bomba dosificadora (7) donde se seleccionó el caudal de reactivo a suministrar al reactor a través de la unión roscada metálica con septum del inyector (8).
- c) Se consideró como tiempo cero de la reacción, el momento en que se comenzó a inyectar el reactivo.
- d) Los productos de reacción fueron analizados “en línea” por cromatografía gaseosa (GC) mediante un cromatógrafo equipado con un detector de ionización de llama (FID). La toma de muestra se realizó cada 0.5 h durante 5 horas por medio de una válvula cromatográfica de muestreo (13).

IV.2. Análisis cromatográfico

Para realizar el análisis de las muestras provistas por la válvula de muestreo, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890A GC equipado con un detector de ionización de llama (FID), control electrónico de caudales de gas y una columna cromatográfica empacada 0.2% Carbowax 1500/80-100 Carbopack C.

IV.2.1. Condiciones cromatográficas

El programa de temperatura empleado en el horno del cromatógrafo se presenta en la Figura IV.5. Las condiciones empleadas en el cromatógrafo fueron las siguientes:

- i. Temperatura del inyector: 453K
- ii. Temperatura del detector: 493K
- iii. Caudal de H₂ en el FID: 30 mL/min
- iv. Caudal de aire en el FID: 300 mL/min
- v. Caudal del gas de arrastre (N₂) en la columna: 15 mL/min
- vi. Tiempo de inyección de la válvula cromatográfica de muestreo: 1 min

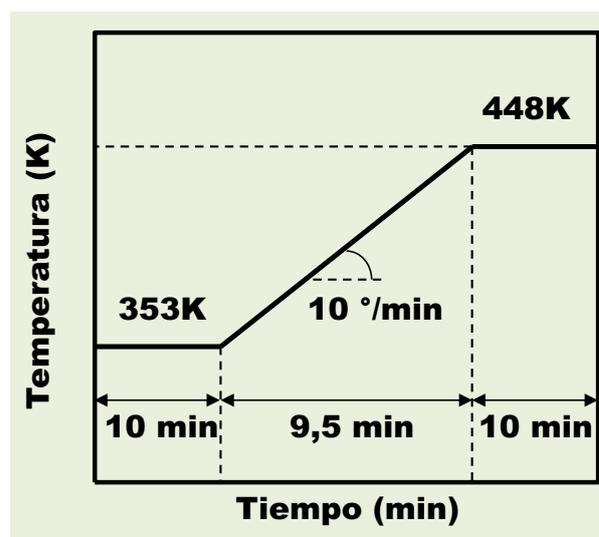


Figura IV.5: Programación de temperatura del horno cromatográfico

En la Figura IV.6 se observa un cromatograma típico obtenido durante un ensayo catalítico llevado a cabo sobre un catalizador ZCuSiO₂. En el mismo se observan los picos correspondientes al reactivo (1,3-BDO) y a los distintos productos obtenidos a partir de las reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación. Estos aparecen con sus correspondientes tiempos de retención

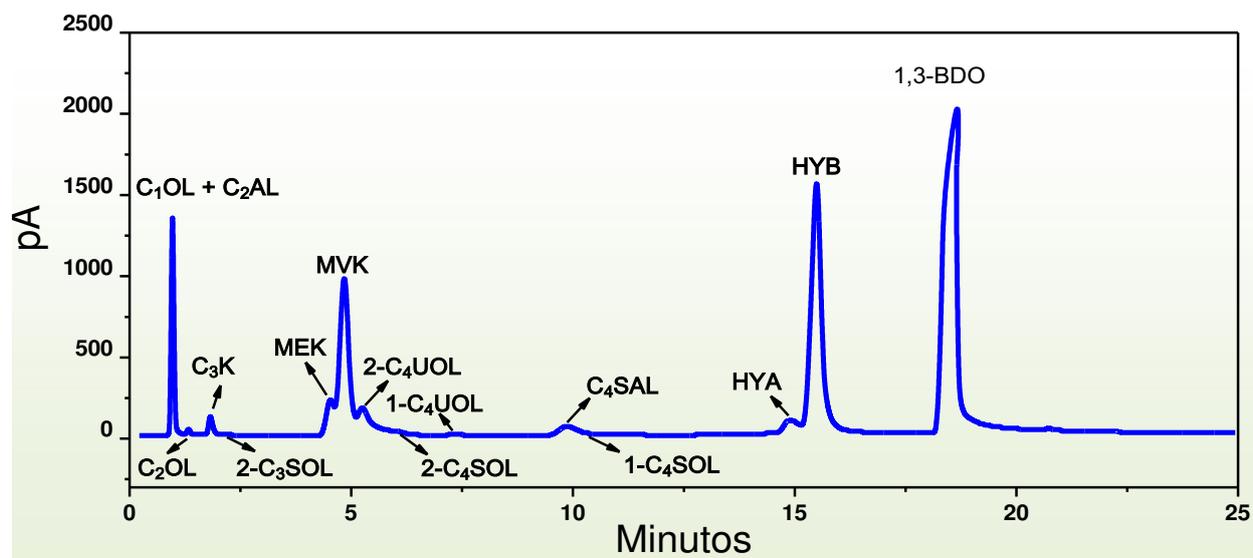


Figura IV.6: Cromatograma típico obtenido en los ensayos catalíticos empleando catalizadores basados en cobre.

Los tiempos de retención de los diferentes compuestos identificados en el cromatograma de la Figura IV.6 se presentan en la Tabla IV.1.

IV.2.2. Cuantificación cromatográfica

Con el objeto de cuantificar el reactivo y los productos durante la reacción, se consideró que el área del pico cromatográfico de cada compuesto químico es igual al número de moles de dicho compuesto multiplicado por un factor de respuesta del detector (FID) tal como se indica en la Ecuación IV.2:

$$A_i = f_i n_i \quad (\text{Ec. IV.2})$$

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

f_i es el factor de respuesta del detector para el compuesto i (pAmper min/mol);

n_i el número de moles del compuesto i .

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta relativos al 2-propanol de las sustancias identificadas.

Nombre del compuesto	Compuesto	Tiempo de retención	Factor de respuesta ^a
Metanol	C ₁ OL	0.97	1.23
Acetaldehído	C ₂ AL	1.02	0.78
Etanol	C ₂ OL	1.40	0.88
Acetona	C ₃ K	1.88	1.05
2-propanol	2-C ₃ SOL	2.31	1.00
Metil etil cetona	MEK	4.76	1.04
Metil vinil cetona	MVK ^b	5.05	1.03
3-buten-2-ol	2-C ₄ UOL ^b	5.45	1.06
2-butanol	2-C ₄ SOL ^b	6.10	1.04
2-buten-1-ol	1-C ₄ UOL	7.38	1.06
butanal	C ₄ SAL ^b	9.08	1.09
n-butanol	1-C ₄ SOL	11.04	1.08
3-hidroxi butanona	HYB ^b	15.05	2.90
4-hidroxi-2-butanona	HYB	15.58	2.90
1,3-butanodiol	1,3-BDO	19.06	1.95

^a Referidos al 2-C₃SOL.

^b Adoptado por similitud estructural con otra sustancia.

Para efectuar el análisis en línea de los productos de reacción y poder realizar el cálculo de la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y de las selectividades y rendimientos de los distintos productos obtenidos a partir de las áreas de los picos, fue necesario determinar previamente los factores de respuesta relativos.

Para la determinación de los factores de respuesta, se empleó el método del estándar interno. Dicho método considera que cuando las señales del analito y el patrón interno responden proporcionalmente a las fluctuaciones de la técnica y del instrumento empleado, entonces el cociente de estas señales es independiente de tales fluctuaciones. De esta manera se minimizan los errores instrumentales, ya que tanto el analito como el patrón interno perciben las mismas variaciones.

El patrón interno es una sustancia que se añade a todas las muestras y estándares en cantidad conocida y a la vez en cantidad suficiente para poder ser determinado sin

dificultades. Su adición no debe causar ningún tipo de interferencia en el análisis, y debe proporcionar una señal analítica similar al analito en el análisis pero distinguible del mismo.

En esta Tesis, se utilizó 2-propanol (2-C₃SOL) como estándar interno. De esta manera, los factores de respuesta se determinaron empleando soluciones patrones de las sustancias que pueden detectarse con el estándar interno. Las mismas fueron preparadas mediante pesada con balanza analítica de los patrones puros.

Posteriormente se inyectaron dichas soluciones en el cromatógrafo gaseoso y se cuantificaron las áreas de los picos.

Luego se determinó la relación de factores de respuesta para cada par de productos realizando el cociente entre la Ecuación IV.2 para el compuesto *i* y la correspondiente para el estándar interno (2-C₃SOL). El factor de respuesta relativo del compuesto *i* con respecto al 2-C₃SOL se determinó empleando la Ecuación IV.3:

$$f_{ij} = \frac{f_i}{f_j} = \frac{n_j A_i}{n_i A_j} \quad (\text{Ec. IV.3})$$

donde: A_i es el área del pico cromatográfico para el compuesto *i* en el cromatograma de la mezcla de calibrado;

A_j el área del pico cromatográfico para el 2-C₃SOL (estándar interno) en el cromatograma de la mezcla de calibrado;

f_{ij} el factor de respuesta relativo del compuesto *i*;

n_i el número de moles del compuesto *i* en la mezcla de calibrado;

n_j el número de moles de 2-C₃SOL (estándar interno) en la mezcla de calibrado.

Los valores de los factores de respuestas relativos al 2-C₃SOL (f_{ij}) obtenidos

experimentalmente se presentan en la Tabla IV.1. En los casos en que no fue posible adquirir una muestra patrón de la sustancia en forma comercial para obtener experimentalmente los factores de respuesta relativos, su valor se estimó por similitud estructural y funcional entre sustancias.

IV.2.3. Determinación de la conversión, rendimiento y selectividad en los ensayos de actividad catalítica.

Para una correcta interpretación de los resultados experimentales, se realizó el correspondiente balance de átomos de carbono para cada ensayo catalítico. Los objetivos específicos del procedimiento fueron:

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

El número total de átomos de carbono presentes en el compuesto i está dado por la Ecuación IV.4:

$$N_{C,i} = N_i a_i \quad (\text{Ec. IV.4})$$

donde: $N_{C,i}$ es el número total de átomos de carbono del compuesto i en el volumen analizado;

N_i el número de moles del compuesto i ;

a_i la cantidad de átomos de carbono presentes en la molécula del compuesto i (átomos de C en i /mol i).

Aplicando el balance de átomos de carbono al sistema reaccionante se obtiene la Ecuación IV.5:

$$N_{C,BDO}^0 = \sum_i^N N_{C,i} \quad (\text{Ec. IV.5})$$

donde: $N_{C,BDO}^0$ es número de átomos de carbono de 1,3-BDO en la alimentación al reactor;

i: C₁OL, C₂AL, C₂OL, C₃K, 2-C₃SOL, MEK, MVK, 2-C₄UOL, etc.

Si además se considera válida la expresión:

$$N_i = \frac{A_i}{f_i} \quad (\text{Ec. IV.6})$$

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

f_i el factor de respuesta del compuesto i expresado como % área/mol.

Se puede combinar las ecuaciones anteriores para obtener finalmente el balance de átomos de carbono total mediante la Ecuación IV.7:

$$\frac{4 \cdot 100}{f_{BDO}} = \sum_i^N \frac{a_i A_i}{f_i} \quad (\text{Ec. IV.7})$$

donde: $a_i = 1$ para C₁OL,

$a_i = 2$ para C₂AL, C₂OL,

$a_i = 3$ para C₃K, 2-C₃SOL

$a_i = 4$ para MEK, MVK, 2-C₄UOL, 2-C₄SOL, C₄SAL, C₄SOL, 1-C₄UOL, HYB,

HYB y 1,3-BDO.

La igualdad presentada en la Ecuación IV.7 debe cumplirse durante todo el ensayo de actividad catalítica.

La selectividad hacia el compuesto i (S_i), se define como la fracción de los moles del reactivo 1,3-BDO convertidos que se transforman en el producto i expresados en base al balance de átomos de carbono. Así, la expresión de S_i es:

$$S_i (\%) = \frac{N_{C,i} \ 100}{N_{C,BDO}^0 - N_{C,BDO}} = \frac{a_i \left(\frac{A_i}{f_i}\right) \ 100}{4 \frac{(100 - A_{BDO})}{f_{BDO}}} \quad (\text{Ec. IV.8})$$

donde: $N_{C,i}$ son los átomos de carbono de i producidos

$N_{C,BDO}^0 - N_{C,BDO}$ son los átomos de carbono de 1,3-BDO convertidos

La selectividad total se calculó de la siguiente manera:

$$S_T (\text{átomos de carbono } \%) = 100\% = \sum_1^N S_i (\%) \quad (\text{Ec. IV.9})$$

La conversión del reactivo 1,3-BDO (X_{BDO}) se define como la fracción del reactivo (en moles de átomos de carbono) que se convierte en productos.

$$X_{BDO} (\%) = \frac{(N_{C,BDO}^0 - N_{C,BDO}) \ 100}{N_{C,BDO}^0} = 100 - A_{BDO} \quad (\text{Ec. IV.10})$$

donde: $N_{C,BDO}^0 - N_{C,BDO}$ son los átomos de carbono de 1,3-BDO que reaccionaron;

$N_{C,BDO}^0$ son los átomos de carbono de 1,3-BDO alimentados

El rendimiento del compuesto i (η_i) se define como la fracción del reactivo 1,3-BDO alimentado que se convierte en el producto i :

$$\eta_i (\%) = \frac{N_{C,i} \ 100}{N_{C,BDO}^0} = \frac{N_i \ a_i \ 100}{N_{BDO}^0 \ a_{BDO}} = \frac{\left(\frac{A_i}{f_i}\right) \ a_i \ 100}{\frac{100}{f_{BDO}} \ 4} \quad (\text{Ec. IV.11})$$

donde: $N_{C,i}$ son los átomos de carbono de i producidos;

$N_{C,BDO}^0$ son los átomos de carbono de 1,3-BDO alimentados

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

$$\eta_i (\%) = \frac{S_i^{t=0} (\%) X_{BDO}^{t=0} (\%)}{100} \quad (\text{Ec. IV.12})$$

IV.3. Problemas encontrados

Durante la puesta en marcha de los ensayos catalíticos se presentaron varios inconvenientes técnicos que demandaron un gran esfuerzo desde el punto de vista experimental e intelectual para su resolución. Entre las dificultades encontradas se destacan:

i) Problemas de calefacción en las líneas del equipo de actividad catalítica:

Como se dijo anteriormente, los ensayos catalíticos se realizaron en fase gaseosa empleando un reactor de flujo continuo, y la toma de muestra para realizar el análisis cromatográfico se llevó a cabo por medio de una válvula cromatográfica de muestreo. Por este motivo fue necesario verificar la reproducibilidad del flujo de reactivo y productos durante el transcurso de los ensayos catalíticos, con el fin de asegurarse una correcta toma de muestra y que la misma fuera representativa de lo que ocurría en el reactor a cada tiempo de reacción. De esta manera se redujeron errores analíticos detectados durante la puesta en marcha de la reacción que afectaban la determinación de la conversión de reactivo y las selectividades hacia los distintos productos.

Una de las principales causas de la falta de reproducibilidad durante las tomas de muestra, se debía a variaciones de temperatura en el sistema de calefacción del inyector, la válvula de muestreo y el tramo de línea que une dicha válvula con el cromatógrafo. Para reducir



Figura IV. 7: Controladores de temperatura empleados en la regulación de temperatura del sistema catalítico

estas variaciones de temperatura se acoplaron controladores de temperatura a las mantas calefactoras empleadas en la calefacción del inyector y la válvula de muestreo. Los controladores de temperatura que permiten regular la temperatura del sistema catalítico se muestran en la Figura IV.7.

i) **Problemas para lograr la correcta fluidización del reactivo:** El 1,3-BDO a temperatura ambiente es un líquido traslúcido y viscoso que presenta un elevado punto de ebullición (481K). Esto provocó que la correcta fluidización del 1,3-BDO no fuera una tarea sencilla. Durante la determinación de las condiciones óptimas de reacción, se realizaron experiencias en el equipo de actividad catalítica en ausencia de catalizador, variando la presión parcial del reactivo. Los resultados obtenidos revelaron que el empleo de presiones parciales de 1,3-BDO menores al 1.52 kPa dificultaban la cuantificación cromatográfica por cuanto no se obtenían resultados reproducibles. Por otro lado, el empleo de presiones parciales de 1,3-BDO superiores al 5.07 kPa provocaban variaciones aleatorias durante los análisis cuantitativos debido a la condensación del reactivo y los productos en la válvula de muestreo, la cual no es

conveniente calefaccionar a temperaturas superiores a los 473 K. Por esta razón, se decidió trabajar empleando una presión parcial de 1,3-BDO del 2.33 kPa, a la que se obtuvieron resultados reproducibles a cualquier nivel de conversión de 1,3-BDO.

ii) **Problemas analíticos:** Como se verá más adelante, durante los ensayos catalíticos empleando 1,3-BDO como reactivo se generan varios productos de reacción. De esta manera, para la correcta cuantificación de la conversión de 1,3-BDO y de las selectividades hacia los distintos productos fue necesario identificar y separar cromatográficamente cada producto de reacción. El orden de retención del reactivo y de los productos se determinó realizando inyecciones cromatográficas binarias de 2-C₃SOL con las correspondientes soluciones patrones. Una vez identificados los tiempos relativos de retención de cada compuesto, se realizaron experiencias orientadas a lograr la correcta separación de los picos cromatográficos. Para esto, se realizaron mezclas de soluciones patrones de compuestos cuyos tiempos de retención eran semejantes. Posteriormente, se inyectaron dichas soluciones y se ensayaron programas de temperatura del horno cromatográfico que lograban separar adecuadamente los picos. Finalmente, se unificaron los programas de temperatura, y se inyectó una mezcla que contenía todos los productos de reacción para verificar que dicha programación de temperatura fuera satisfactoria desde el punto de vista analítico.

IV.4. Ensayos en blanco. Reacción térmica

Para verificar el grado de conversión térmica de 1,3-BDO y HYB en el equipo donde se realizaron los ensayos de actividad catalítica (Figura IV.1), se realizaron experiencias sin catalizador, agregando 50 mg de cuarzo inerte para no alterar las

condiciones fluidodinámicas dentro del reactor. Las experiencias se realizaron empleando las mismas condiciones operativas que se utilizaron en los ensayos catalíticos habituales, las cuales se muestran a continuación:

Temperatura de reacción: 523K;

Presión de trabajo: 101.3 kPa;

Relación de presión parcial de reactivo

P_{BDO}^0/P_T^0 : 0.023;

Relación de presión parcial de reactivo P_{HYB}^0/P_T^0 : 0.009;

Diámetro de partícula promedio D_p : 0.29 mm;

Caudal de gas inerte (N_2): 150 mL/min

Durante los ensayos sin catalizador empleando 1,3-BDO se observó conversión térmica menor al 3.0%. Por otro lado, cuando se empleó HYB como reactivo, la conversión térmica se evaluó en un 5.0%, lo que constituye un valor muy bajo si se tienen en cuenta que dicho reactivo es muy inestable. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura IV.8.

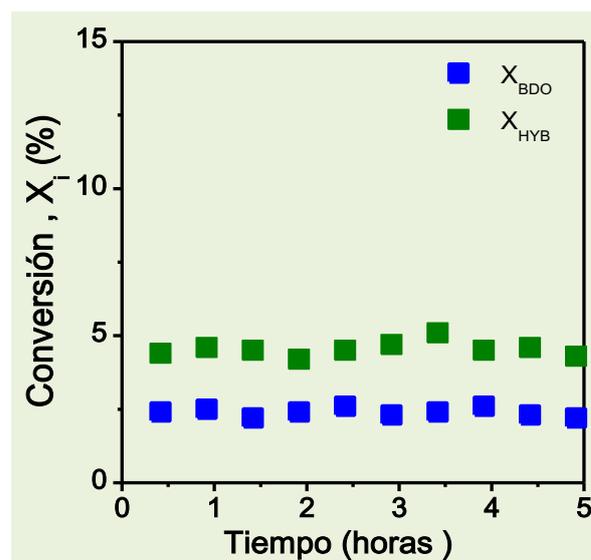


Figura IV.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y HYB (X_{HYB}) en función del tiempo de reacción.

IV.5. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales

Para la correcta determinación de parámetros cinéticos intrínsecos empleando catalizadores sólidos, es necesario eliminar las limitaciones difusionales de masa y energía, ya que las mismas producen el enmascaramiento de los parámetros cinéticos

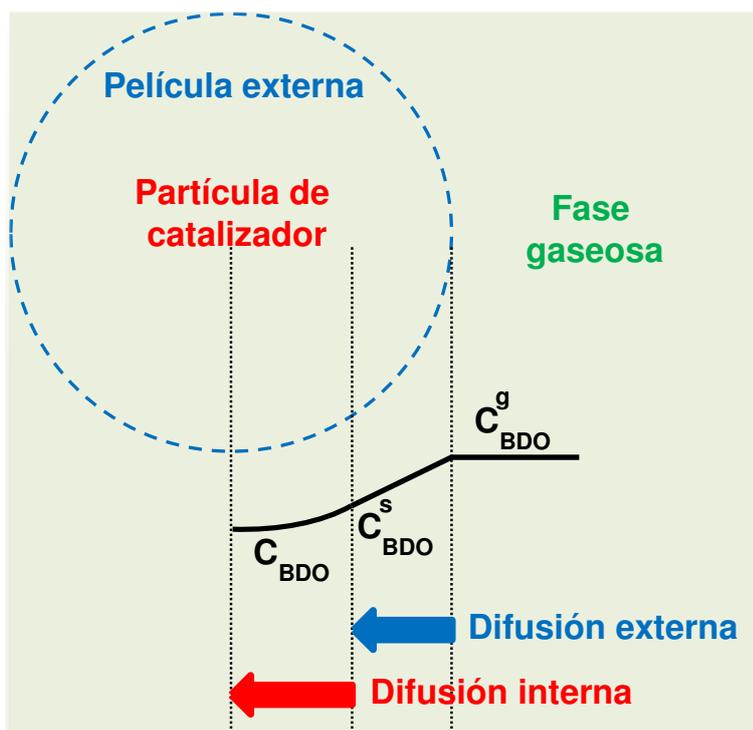


Figura IV. 9: Fenómenos difusivos presentes en una reacción química heterogénea

hallados experimentalmente. Por este motivo, en esta Tesis se investigaron las condiciones operativas sobre las cuales los catalizadores ensayados se encontrarán en control químico, es decir, las condiciones en las cuales las limitaciones difusionales a la transferencia de masa y energía fueran mínimas.

Los fenómenos difusivos del reactivo que se manifiestan durante el transcurso de una reacción catalítica heterogénea se describen en la Figura IV.9. Dichos fenómenos se pueden agrupar en dos clases:

- i) **Difusión externa:** la transferencia de masa del reactivo se produce desde la fase gaseosa hacia la superficie externa de la partícula de catalizador a través de la película gaseosa que la rodea.
- ii) **Difusión interna:** la transferencia de masa del reactivo se da desde la superficie de la partícula del catalizador hacia su interior a través de los poros del sólido.

Para el estudio de las limitaciones a la transferencia de masa y calor inter e intrapartícula, se realizaron ensayos catalíticos empleando el catalizador $4.1\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ y 1,3-BDO como reactivo.

IV.5.1. Transferencia de masa externa (TME) en la partícula

Para analizar la TME en la partícula bajo las condiciones de reacción empleadas en los ensayos catalíticos (523 K y 101.3 kPa) se utilizó el catalizador $4.1\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$. Se estudió la influencia que ejercen distintas variables operativas tales como caudal másico superficial (G) y diámetro medio de partícula del catalizador (D_p) sobre la transferencia de masa externa. Para ello, se adoptó en principio una expresión cinética irreversible de primer orden con respecto a la especie reactiva (1,3-BDO):

$$r_{\text{BDO}}^v = k^v C_{\text{BDO}} \quad (\text{Ec. IV.13})$$

donde: r_{BDO}^v es la velocidad de reacción del 1,3-BDO (mol 1,3-BDO/h m^3 partícula);

k^v es la constante específica de velocidad de reacción referida al volumen de partícula (h^{-1});

C_{BDO} es la concentración de 1,3-BDO (mol 1,3-BDO/m^3)

El factor de efectividad externo (η_e) se define como:

$$\eta_e = \frac{r_{\text{BDO}}^v(T_s, C_{\text{BDO}}^s)}{r_{\text{BDO}}^v(T_g, C_{\text{BDO}}^g)} = \frac{k^v(T_s) C_{\text{BDO}}^s}{k^v(T_g) C_{\text{BDO}}^g}; \quad \text{Si } T_s = T_g: \eta_e = \frac{C_{\text{BDO}}^s}{C_{\text{BDO}}^g} \quad (\text{Ec. IV.14})$$

donde: $r_{\text{BDO}}^v(T_s, C_{\text{BDO}}^s)$ es la velocidad de reacción observada del 1,3-BDO evaluada en las condiciones existentes en la superficie externa de la partícula;

T_s es la temperatura del sistema en la interfase sólido-gas (K);

C_{BDO}^s es la concentración del 1,3-BDO sobre la interfase sólido-gas (mol 1,3-BDO/m^3);

$r_{\text{BDO}}^v(T_g, C_{\text{BDO}}^g)$ es la velocidad de reacción para el 1,3-BDO evaluada en las condiciones de la fase gaseosa;

T_g es la temperatura de la fase gaseosa (K);

C_{BDO}^g es la concentración del 1,3-BDO en la fase gas (mol 1,3-BDO/m³);

Como se puede observar, considerando un comportamiento isotérmico del sistema, es decir $\Delta H_r \approx 0$ (Ver Ec. IV.22), el cociente de las constantes específicas de velocidad se reacción se iguala a 1.

En estado estacionario, la difusión del reactivo (1,3-BDO) a través de la película gaseosa que rodea la partícula sólida se puede representar de la siguiente manera:

$$k_{(T_s)}^v C_{\text{BDO}}^s = k_c a_c (C_{\text{BDO}}^g - C_{\text{BDO}}^s) \quad (\text{Ec. IV.15})$$

Siendo

$$k_c a_c \propto \frac{\sqrt{G}}{D_p^{3/2}} \quad (\text{Ec. IV.16})$$

donde: k_c es el coeficiente de transferencia de masa en la película externa (Kg catalizador/m² partícula h);

a_c es el cociente entre el área externa de la partícula y la masa catalizador (m² partícula / Kg catalizador);

G es el caudal másico superficial (Kg/h m²);

D_p es el diámetro medio de partícula del catalizador (mm)

La Ecuación IV.15 se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{C_{\text{BDO}}^s}{C_{\text{BDO}}^g} = \frac{1}{1 + N_{\text{Da}}} \quad (\text{Ec. IV.17})$$

donde N_{Da} es el número adimensional de Damköhler:

$$N_{Da} = \frac{\text{Velocidad máxima de reacción química}}{\text{Velocidad máxima de transferencia de masa externa}} = \frac{k_{(T_s)}^v}{k_c a_c} \quad (\text{Ec. IV.18})$$

Sustituyendo la Ec. IV.17 en la Ec. IV.14 se obtiene la siguiente expresión:

$$r_{BDO(T_s, C_{BDO}^s)}^v = \frac{k_{(T_g)}^v C_{BDO}^g}{1 + N_{Da}} \quad (\text{Ec. IV.19})$$

A partir de las Ec. IV.17, IV.18 y IV.19 es posible observar dos comportamientos contrapuestos:

i. En ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa ($k_c a_c \gg k^v$) es posible suponer que el número de Damköhler presenta valores muy pequeños, lo cual permite expresar la Ec. IV.19 como:

$$r_{BDO(T_s, C_{BDO}^s)}^v = k_{(T_g)}^v C_{BDO}^g \quad (\text{Ec. IV.20})$$

En estos casos se obtiene que la velocidad de reacción observada no depende de G y D_p , lo que permite verificar la ausencia de limitaciones de masa externa modificando G sin observar cambios en la conversión del reactivo 1,3-BDO.

ii. De existir limitaciones difusionales por transferencia de masa externa, se asume valores del número de Damköhler altos ($k_c a_c \ll k^v$), por lo que la Ec. IV.19 se transforma en:

$$r_{BDO(T_s, C_{BDO}^s)}^v = \frac{k_{(T_g)}^v C_{BDO}^g}{N_{Da}} \quad (\text{Ec. IV.21})$$

Analizando las Ec. IV.18 y IV.21 se puede observar que cuando se tienen limitaciones por TME la velocidad de reacción observada depende de G y D_p por

Tabla IV.2: Condiciones experimentales para el estudio de la existencia de fenómenos de TME

G_{N_2} (Kg / h m ²)	G_{BDO} (Kg / h m ²)	G (Kg / h m ²)	W (mg)
205.4	18.2	223.6	14.0
162.1	13.0	175.2	10.0
84.3	6.7	91.0	5.1
59.5	4.7	64.2	3.7

medio del número de Damköhler. Por lo tanto, si se dieran estas condiciones, al variar G (a D_p

constante) se debería observar experimentalmente una variación en la conversión de 1,3-BDO.

En vista del análisis anterior, se realizaron ensayos catalíticos variando el flujo másico superficial (G) y manteniendo constantes el diámetro medio de partícula del catalizador (D_p), el tiempo de contacto (W/F_{BDO}^0), la relación de presión parcial de reactivo en la alimentación (P_{BDO}^0/P_T^0) y la temperatura de reacción.

Las condiciones operativas que se emplearon en los ensayos fueron las siguientes:

Temperatura de reacción: 523K;

Presión de trabajo: 101.3 kPa;

Tiempo de contacto W/F_{BDO}^0 : 1.09 (g h / mol);

Relación de presión parcial de reactivo P_{BDO}^0/P_T^0 : 0.023;

Diámetro de partícula D_p : 0.29 mm

Estas experiencias, esquematizadas en la Figura IV.10, se realizaron empleando las condiciones de la Tabla IV.2 y se midió en cada ensayo la conversión de 1,3-BDO alcanzada. Con dichos resultados, se construyó la Figura IV.11 donde se representa la conversión

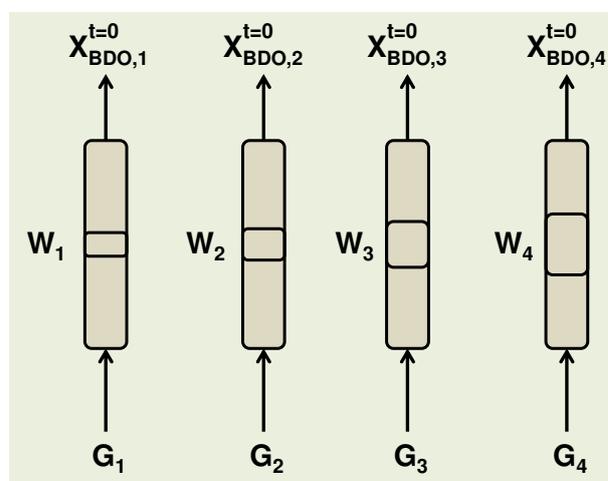


Figura IV.10: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TME

de 1,3-BDO en función del caudal másico superficial de alimentación al reactor ($G = G_{BDO} + G_{N_2}$).

Al graficar la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) vs. G se pueden presentar dos comportamientos contrapuestos:

I. Que la X_{BDO} varíe con G , lo cual verifica la existencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa para un tamaño de partícula determinado.

II. Que la X_{BDO} no varíe con G , lo que evidencia la ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa para un dado tamaño de partícula.

Los resultados presentados en la Figura IV.11, muestran que la conversión de 1,3-BDO se mantuvo constante cuando se varió el caudal másico superficial en un rango de (64 - 224 Kg/hm²), lo que confirma la ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa externa en las condiciones normales de trabajo (175 Kg/hm²).

También, se analizó la existencia de gradientes de temperatura por transferencia de calor externo en la película que rodea a la partícula. Para ello se empleó la Ecuación IV.22:

$$h_c a_c (T_g - T_s) = \Delta H_r r_{BDO}^w \quad (\text{Ec. IV.22})$$

donde: h_c es el coeficiente de transferencia de calor dentro de la película que rodea la partícula de catalizador (Kcal/h K m² partícula);

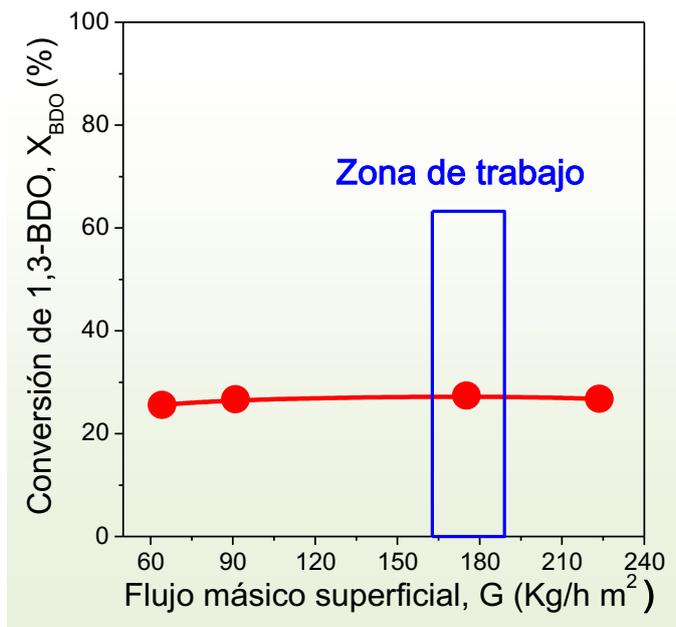


Figura IV.11: Verificación de ausencia de limitaciones difusionales por TME

a_c es el cociente entre el área externa de la partícula y la masa del catalizador (m^2 partícula/Kg catalizador);

T_s es la temperatura en la interfase sólido-gas (K);

T_g es la temperatura en la fase gaseosa (K);

ΔH_r es el calor de reacción = - 8.74 Kcal / mol 1,3-BDO a 523K [Ver Anexo];

r_{BDO}^w es la velocidad de reacción másica observada para el 1,3-BDO = 268.9 mol 1,3-BDO / h Kg catalizador (dato experimental)

Para el cálculo de a_c se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$a_c = \frac{\pi D_p^2}{\rho_p \frac{1}{6} \pi D_p^3} = \frac{6}{\rho_p D_p} = 1.093 \cdot 10^4 \frac{m^2 \text{ partícula}}{Kg \text{ catalizador}} \quad (\text{Ec. IV.23})$$

$$\rho_p = \frac{\varepsilon}{V} = 1.83 \cdot 10^{-3} \left(\frac{Kg}{mL} \right) \quad (\text{Ec. IV.24})$$

donde: D_p es el diámetro medio de partícula del catalizador = 0.29 mm (dato experimental);

ρ_p es la densidad aparente de la partícula (Kg/mL).

ε es la porosidad de la partícula = 0.5 (adoptado);

V_p es el volumen de poro de la partícula = 273.7 mL/Kg (dato experimental)

Para calcular el coeficiente h_c (Kcal/hm²) se emplearon las siguientes correlaciones:

$$h_c = \frac{10^3 j_H C_{p,m} G}{(P_r)^{2/3} PM_m} \quad (\text{Ec. IV.25})$$

$$P_r = \frac{\mu_m C_{p,m}}{\lambda_m PM_m} \quad (\text{Ec. IV.26})$$

donde: j_H es el factor adimensional para la transferencia de calor;

$C_{P,m}$ es el calor específico de la mezcla (Kcal/mol K);

G es el caudal másico superficial (Kg/h m²);

PM_m es el peso molecular medio de la mezcla (g/mol);

P_r es el número de Prandtl

μ_m es la viscosidad de la mezcla (Kg/m h);

λ_m es la conductividad térmica de la mezcla (Kcal/h m K)

La viscosidad de la mezcla se determinó de la siguiente manera:

$$\mu_m = y_{BDO}^0 \mu_{BDO} + y_{N_2}^0 \mu_{N_2} \quad (\text{Ec. IV.27})$$

donde: μ_{BDO} es la viscosidad del 1,3-BDO (Kg/m h);

μ_{N_2} es la viscosidad del N₂ = 0.094 Kg/m h (dato bibliográfico a 500 K [1]);

y_{BDO}^0 es la composición molar del 1,3-BDO en la alimentación = 0.023 (dato experimental);

$y_{N_2}^0$ es la composición molar del N₂ en la alimentación = 0.977 (dato experimental);

La viscosidad del 1,3-BDO se determinó empleando el método de Stiel y Thodos [2]:

$$\mu_{BDO} \text{ (cP)} = 4.6 \cdot 10^{-4} \frac{N PM_{BDO}^{1/2} P_{c,BDO}^{2/3}}{T_{c,BDO}^{1/6}} \quad (\text{Ec. IV.28})$$

$$N = 0.00034 T_{r,BDO}^{0.94} \quad (\text{Ec. IV.29})$$

$$T_{r,BDO} = T/T_{c,BDO} \quad (\text{Ec. IV.30})$$

donde $T_{c,BDO}$ es la temperatura crítica del 1,3-BDO = 643K [3];

$P_{c,BDO}$ es la presión crítica del 1,3-BDO = 5000000 Pa [3];

$T_{r,BDO}$ es la temperatura reducida del sistema = 0.813

PM_{BDO} es el peso molecular del 1,3-BDO = 90.1 g/mol

μ_{BDO} es la viscosidad del 1,3-BDO = 0.012 cP (0.043 Kg/mh)

De esta manera, a partir de la Ec. IV.27 se obtuvo: $\mu_m = 0.093$ Kg/mh

El peso molecular medio de la mezcla se determinó empleando la Ecuación IV.31:

$$PM_m = y_{BDO}^0 PM_{BDO} + y_{N_2}^0 PM_{N_2} = 29.4 \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (\text{Ec. IV.31})$$

donde: PM_{BDO} es el peso molecular del 1,3-BDO = 90.1 g / mol;

PM_{N_2} es el peso molecular del N_2 = 28.0 g / mol

El calor específico de la mezcla se calculó utilizando la Ecuación IV.32:

$$C_{p,m} = y_{BDO}^0 C_{p,BDO} + y_{N_2}^0 C_{p,N_2} = 7.99 \cdot 10^{-3} \left(\frac{Kcal}{mol K} \right) \quad (\text{Ec. IV.32})$$

donde: $C_{p,BDO}$ es la capacidad calorífica del 1,3-BDO = $4.93 \cdot 10^{-2}$ Kcal/mol K (calculado a 523K) [Ver Anexo];

C_{p,N_2} es la capacidad calorífica del N_2 = $7.02 \cdot 10^{-3}$ Kcal/molK (calculado a 523K [1])

La conductividad térmica de la mezcla se determinó de la siguiente manera:

$$\lambda_m = y_{BDO}^0 \lambda_{BDO} + y_{N_2}^0 \lambda_{N_2} \quad (\text{Ec. IV.33})$$

donde: λ_{N_2} es la conductividad térmica del N_2 = 0.036 Kcal / h m K [1];

λ_{BDO} es la conductividad térmica del 1,3-BDO

Para la determinación de λ_{BDO} se empleó la correlación de Misic y Thodos [4]

$$\lambda_{\text{BDO}} \left(\frac{\text{W}}{\text{m K}} \right) = 10^{-7} (14.52 T_r - 5.14)^{2/3} \left(\frac{C_{p,\text{BDO}}}{\chi} \right) \quad (\text{Ec. IV.34})$$

$$\chi = T_{c,\text{BDO}}^{1/6} P_{\text{M}_{\text{BDO}}}^{1/2} \left(\frac{101.325}{P_{c,\text{BDO}}} \right)^{2/3} \quad (\text{Ec. IV.35})$$

donde $C_{p,\text{BDO}} = 206400 \text{ J/Kmol K}$;

$$P_{c,\text{BDO}} = 5000 \text{ KPa}$$

De esta manera, $\lambda_{\text{BDO}} = 0.035 \text{ W/mK}$ (0.030 Kcal/hmK);

$$\lambda_m = 0.036 \text{ Kcal/hmK};$$

$$P_r = 0.70;$$

Para la estimación de j_H se empleó la analogía de Colburn y Chilton, $j_H = j_D$, la cual ajusta adecuadamente con resultados experimentales para una gran cantidad de geometrías de flujo.

$$j_H = j_D = 0.91 \psi (\text{Re}_p)^{-0.51} \quad \text{siendo} \quad 0.01 < \text{Re}_p < 50 \quad (\text{Ec. IV.36})$$

$$\text{Re}_p = \frac{D_p G}{\mu_m} = 0.54 \quad (\text{Ec. IV.37})$$

donde ψ es un factor de forma, que para esferas vale 0.91;

Re_p es el número de Reynolds de partícula

El caudal másico superficial se determinó empleando la Ecuación IV.38:

$$G = \frac{G_{\text{total}}^0}{A_T} = 175.0 \left(\text{Kg}/\text{h m}^2 \right) \quad (\text{Ec. IV.38})$$

donde: G_{total}^0 es el caudal másico total en la alimentación = $1.11 \cdot 10^{-2}$ Kg/h (dato experimental);

A_T es el área transversal del reactor = $6.36 \cdot 10^{-5}$ m² (dato experimental)

De esta manera, $j_H = 1.13$;

$$h_c = 68.0 \text{ Kcal/h m}^2$$

Reemplazando los parámetros calculados anteriormente en la Ecuación IV.22 se obtiene $(T_s - T_g) = 0.003$ K. Como puede observarse, la diferencia entre la temperatura del gas y de la superficie de la partícula de catalizador es despreciable, lo cual confirma la ausencia de limitaciones a la transferencia de calor externa.

IV.5.2. Transferencia de masa interna (TMI) en la partícula

Para comprender el efecto de las limitaciones a la TMI sobre la velocidad de reacción química, se trabajó con la expresión cinética en función del módulo de Thiele (ϕ) a través del factor de efectividad interno isotérmico (η_i).

Para el estudio de los fenómenos de transferencia de masa interna, se realizaron las siguientes suposiciones:

- i) La partícula de catalizador presenta una geometría esférica
- ii) La reacción química ocurre en el interior de la partícula
- iii) Se consideró una reacción irreversible de primer orden con respecto al 1,3-BDO.

De esta manera, la expresión cinética es:

$$r_{\text{BDO}}^v = k^v C_{\text{BDO}} \quad (\text{Ec. IV.39})$$

Se define en condiciones isotérmicas el factor de efectividad interno como:

$$\eta_i = \frac{r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}})}{r_{\text{BDO}}^v(T_s, C_{\text{BDO}}^s)} = \frac{k_{(T)}^v C_{\text{BDO}}}{k_{(T_s)}^v C_{\text{BDO}}^s} = \frac{C_{\text{BDO}}}{C_{\text{BDO}}^s} \quad (\text{Ec. IV.40})$$

donde: $r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}})$ es la velocidad de reacción observada para el 1,3-BDO evaluada en el interior de la partícula de catalizador;

Teniendo en cuenta que ya se demostró que no existen limitaciones difusionales externas, $r_{\text{BDO}}^v(T_s, C_{\text{BDO}}^s)$ es la velocidad de reacción para el 1,3-BDO en la superficie del catalizador, es decir, la que se obtendría en ausencia de limitaciones por TMI.

Realizando un balance de materia para la especie reactiva 1,3-BDO en una porción interna de la partícula se obtiene un perfil de concentración de la especie 1,3-BDO en función del módulo de Thiele (ϕ) y de la posición. Dicho perfil de concentración al ser reemplazado en la Ec. IV.40 genera la siguiente expresión:

$$\eta_i = \frac{\tanh(\phi)}{\phi} \quad (\text{Ec. IV.41})$$

Asumiendo una cinética de primer orden se tiene:

$$\phi = \frac{D_p}{6} \sqrt{\frac{k_{(T_s)}^v}{D_{\text{BDO}}^{\text{ef}}}} \propto \frac{\text{Máxima velocidad de reacción química}}{\text{Máxima velocidad de difusión interna}} \quad (\text{Ec. IV.42})$$

donde $D_{\text{BDO}}^{\text{ef}}$ es el coeficiente de difusividad efectivo para el 1,3-BDO (m^2/h)

A partir de las Ec IV.40, IV.41 y IV.42 se puede establecer lo siguiente:

- i. En ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa interna ($D_{\text{BDO}}^{\text{ef}} \gg k_{(T_s)}^v$) se obtienen valores pequeños del módulo de Thiele, lo que permite

asumir que $\eta_i \rightarrow 1$ y en consecuencia:

$$r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}}) = r_{\text{BDO}}(T_s, C_{\text{BDO}}^s) = k_{(T_s)}^v C_{\text{BDO}}^s \quad (\text{Ec. IV.43})$$

De la Ec. IV.43 se puede observar que en ausencia de limitaciones a la TMI, la velocidad de reacción observada es independiente del tamaño de partícula (no se modifica la conversión de 1,3-BDO).

i. En presencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa interna ($D_{\text{BDO}}^{\text{ef}} \ll k_{(T_s)}^v$) se obtienen valores grandes del módulo de Thiele, lo que permite asumir que $\eta_i \rightarrow 1/\phi$ y por consiguiente:

$$r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}}) = \frac{r_{\text{BDO}}(T_s, C_{\text{BDO}}^s)}{\phi} = \frac{k_{(T_s)}^v C_{\text{BDO}}^s}{\phi} \quad (\text{Ec. IV.44})$$

En vista del análisis anterior, se realizaron ensayos catalíticos variando el diámetro medio de partícula del catalizador y manteniendo constantes el tiempo de contacto (W/F_{BDO}^0), la relación de presión parcial de reactivo en la alimentación (P_{BDO}^0/P_T^0) y la temperatura de reacción. Además, se empleó un caudal molar total superficial de reactivos que asegure que no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa externa. Estos ensayos se esquematizan en la Figura IV.12.

Para obtener catalizadores con diferentes diámetros medios de partículas se emplearon juegos de tamices con diferentes tamaños de abertura de malla.

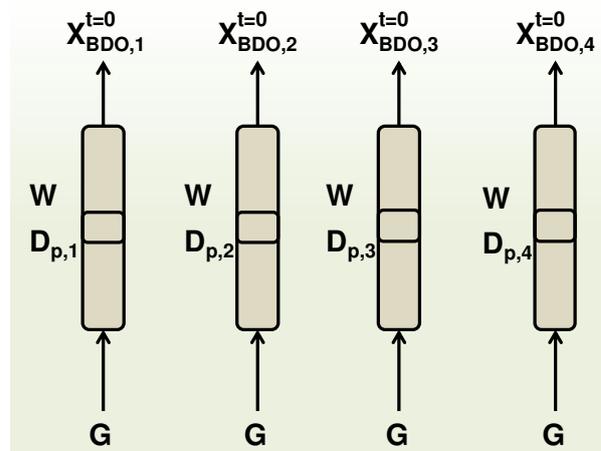


Figura IV.12: Ensayos destinados al estudio de la existencia de limitaciones a la TMI

Tabla IV.3: Diámetros medios de partícula del catalizador 4.1CuMg₁₀Al₇O_x

Designación equivalente Tyler (malla)	Abertura del tamiz (mm)	Diámetro medio de partícula ^a (mm)
14	1.168	1.04
18	0.912	
24	0.701	0.56
35	0.420	0.29
80	0.177	
100	0.149	0.13
150	0.105	

^acalculados como la media aritmética entre dos medidas de abertura del tamiz usado

En la Tabla IV.3 se detallan los diferentes diámetros medios de partícula que fueron usados en los ensayos catalíticos, así como las aberturas de tamices que se emplearon para obtenerlos.

Las condiciones operativas empleadas en los ensayos catalíticos se detallan a continuación:

Temperatura de reacción: 523K;

Presión de trabajo: 1 atm;

Tiempo de contacto W/F_{BDO}^0 : 1.09 (g h / mol);

Relación de presión parcial de reactivo P_{BDO}^0/P_T^0 : 0.023;

Flujo másico superficial G : 175.0 Kg / h m²

Como puede observarse en la Figura IV.13, la conversión de 1,3-BDO se mantuvo constante en un rango de diámetro medio de partícula de 0.13 – 0.29 mm, lo cual indica que se está en presencia de

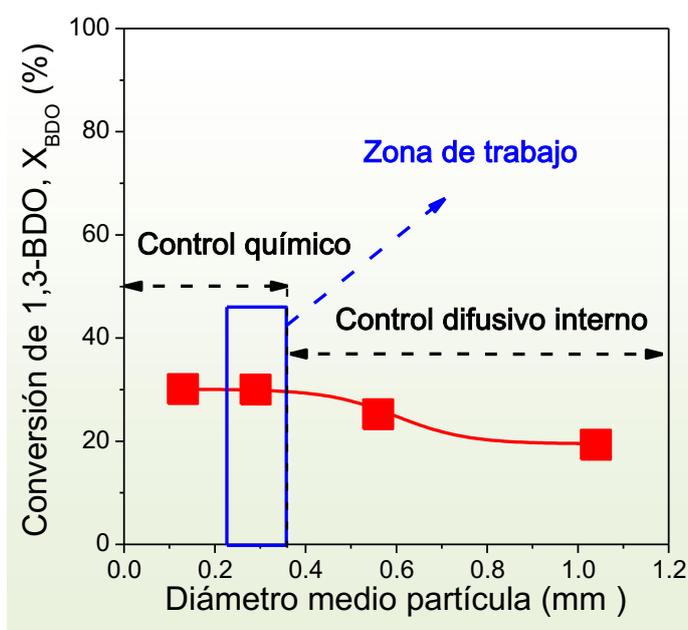


Figura IV.13: Verificación de la ausencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa interna

control químico. El empleo de partículas de catalizador de $D_p = 0.29$ mm durante los ensayos catalíticos típicos de esta Tesis asegurará la ausencia de limitaciones difusionales internas.

Para valores de diámetro medio de partícula mayores (0.56 – 1.04 mm) se observa una leve caída en la conversión de 1,3-BDO, lo que sugiere que se está en presencia de limitaciones a la transferencia de masa interna.

También se analizó la existencia de gradientes de temperatura por transferencia de calor dentro la partícula de catalizador. Para esto se empleó la Ecuación IV.45:

$$T_s - T = \frac{\Delta H_r D_{BDO}^{ef} (C_{BDO}^s - C_{BDO})}{k^{ef}} \quad (\text{Ec. IV.45})$$

donde: T_s es la temperatura en la interfase sólido-gas (K);

T es la temperatura en el interior de la partícula (K);

ΔH_r es el calor de reacción (Kcal / mol 1,3-BDO);

D_{BDO}^{ef} es el coeficiente de difusividad efectivo del 1,3-BDO (m^2 / h);

k^{ef} es la conductividad térmica efectiva del sólido (Kcal / h m K);

C_{BDO}^s es la concentración de 1,3-BDO en la interfase sólido-gas (mol / m^3);

C_{BDO} es la concentración de 1,3-BDO en el interior de la partícula (mol / m^3)

Asumiendo conversión total ($C_{BDO} \cong 0$), la Ec. IV.45 permite determinar el máximo incremento de temperatura en la partícula:

$$(T_s - T)_{max} = \frac{\Delta H_r D_{BDO}^{ef} C_{BDO}^s}{k^{ef}} \quad (\text{Ec. IV.46})$$

donde $k^{ef} = 0.4768$ (Kcal/h m K) a 293K [1]

Para determinar el tipo de difusión se calculó previamente el camino libre medio de las moléculas (δ) empleando la Ecuación IV.47:

$$\delta = \frac{1000 \left(\frac{T}{298} \right)}{P_T} \quad (\text{Ec. IV.47})$$

De la Ec. IV.47, se obtiene que $\delta = 1755 \text{ \AA}$, para las siguientes condiciones operativas: $T = 523 \text{ K}$; $P_T = 1 \text{ atm}$

El diámetro medio de poro de Wheeler del catalizador es: $d_p = 47.7 \text{ \AA}$ (dato experimental). Como se comprueba que $\delta \gg d_p$, entonces la difusión es tipo Knudsen.

El coeficiente de difusividad Knudsen (D_{BDO}^{Kn}) y el coeficiente de difusividad efectivo (D_{BDO}^{ef}) para el 1,3-BDO se calcularon empleando las siguientes ecuaciones:

$$D_{BDO}^{Kn} = \frac{2 d_p}{3} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi P M_{BDO}}} = 2.01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/h \quad (\text{Ec. IV.48})$$

$$D_{BDO}^{ef} = D_{BDO}^{Kn} \varepsilon \frac{\sigma}{\tau} = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/h \quad (\text{Ec. IV.49})$$

donde: $R = 1.0775 \cdot 10^8 \text{ (Kgm}^2/\text{h}^2\text{molK)}$;

$T = 523\text{K}$;

$PM_{BDO} = 0.0901 \text{ (Kg/mol)}$;

$d_p = 4.77 \cdot 10^{-9} \text{ (m)}$

ε es la porosidad de la partícula = 0.5 (adoptado);

σ es el factor de constricción;

τ es la tortuosidad;

$\sigma/\tau \cong 1$ (adoptado)

Asumiendo que no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa externa ($C_{BDO}^g \cong C_{BDO}^s$), y teniendo en cuenta la ecuación de los gases ideales, se pudo calcular la concentración de 1,3-BDO en la superficie del catalizador (C_{BDO}^s) de la siguiente manera:

$$C_{BDO}^g = \frac{y_{BDO}^0 P_T^0}{R T} \cong C_{BDO}^s = 0.536 \text{ mol/m}^3 \quad (\text{Ec. IV.50})$$

donde: $T = 523\text{K}$;

$$y_{BDO}^0 = 0.023;$$

$$R = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^3 \text{ atm / K mol) ;}$$

$$P_T^0 = 1 \text{ atm (101.3 KPa)}$$

Resolviendo la Ecuación IV.46 se obtiene que $\Delta T_{\max} = 0.0099 \text{ K}$. Así, el gradiente de temperatura dentro de la partícula por transferencia de calor interna es despreciable, lo que permite asumir condiciones isotérmicas de reacción.

IV.5.3. Corroboración utilizando el método semiempírico de Weisz-Prater

El criterio de Weisz-Prater es un método semiempírico que permite estimar si se pueden presentar o no problemas de difusión interna dentro de los poros de la partícula del catalizador.

Si se verifica la Ecuación IV.51 (criterio de Weisz-Prater generalizado) entonces se puede asumir que no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa interna.

$$\frac{r_{BDO}^v(T, C_{BDO}) \nu^2 \omega(C_{BDO}^s)}{2 \int_{C_{BDO}^0}^{C_{BDO}^s} D_{BDO}^{ef} \omega(C_{BDO}) dC_{BDO}} \ll 1 \quad (\text{Ec. IV.51})$$

donde: $r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}})$ es la velocidad de reacción observada para el 1,3-BDO evaluada en el interior de la partícula (mol 1,3-BDO/hm³ partícula);

ν es el cociente entre el volumen de la partícula del catalizador y su superficie externa (m);

$D_{\text{BDO}}^{\text{ef}}$ es el coeficiente de difusividad efectivo del 1,3-BDO (m²/h);

C_{BDO}^s es la concentración de 1,3-BDO en la interfase sólido-gas (mol/m³);

C_{BDO}^0 es la concentración de 1,3-BDO en el centro de la partícula (mol/m³);

$\omega_{(C_{\text{BDO}})}$ es una función dependiente de la concentración de 1,3-BDO

Para el análisis de las limitaciones difusionales por transferencia de masa interna empleando el criterio de Weisz-Prater se asumió lo siguiente:

- i) Se trabajó con partículas esféricas: $\nu = D_p/6$
- ii) Se consideró una reacción irreversible de primer orden con respecto al 1,3-BDO, por lo cual:

$$r_{\text{BDO}}^v(T, C_{\text{BDO}}) = k_{(T)}^v C_{\text{BDO}}^s \quad (\text{Ec. IV.52})$$

$$\omega_{(C_{\text{BDO}})} = C_{\text{BDO}} \quad (\text{Ec. IV.53})$$

- iii) $D_{\text{BDO}}^{\text{ef}}$ es independiente de C_{BDO}
- iv) No existe limitación difusional por transferencia de masa externa, por lo cual $C_{\text{BDO}}^s \cong C_{\text{BDO}}^g$
- v) En el centro de la partícula $C_{\text{BDO}} = 0$, por lo que $C_{\text{BDO}}^0 = 0$

De esta manera la Ecuación IV.51 se reduce a:

$$\psi = \frac{r_{\text{BDO}}^{\text{v}}(T, C_{\text{BDO}}) \left(\frac{D_p}{6} \right)^2 C_{\text{BDO}}^{\text{s}}}{2 D_{\text{BDO}}^{\text{ef}} \int_0^{C_{\text{BDO}}^{\text{s}}} C_{\text{BDO}} dC_{\text{BDO}}} \quad (\text{Ec. IV.54})$$

donde ψ es el módulo de Weisz - Prater (adimensional)

Integrando la Ecuación IV.54 se obtiene lo siguiente:

$$\psi = \frac{r_{\text{BDO}}^{\text{v}}(T, C_{\text{BDO}}) \left(\frac{D_p}{6} \right)^2}{D_{\text{BDO}}^{\text{ef}} C_{\text{BDO}}^{\text{s}}} = 0.53 \quad (\text{Ec. IV.55})$$

$$r_{\text{BDO}}^{\text{v}}(T, C_{\text{BDO}}) = r_{\text{BDO}}^{\text{w}} \rho_p = 4.92 \cdot 10^5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{h m}^3} \right) \quad (\text{Ec. IV.56})$$

donde: $D_p = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}$;

$$D_{\text{BDO}}^{\text{ef}} = 1.01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{h}$$

$$C_{\text{BDO}}^{\text{s}} \cong C_{\text{BDO}}^{\text{g}} = 0.536 \text{ mol} / \text{m}^3 \text{ para } T = 523\text{K} , P_T^0 = 1 \text{ atm y } y_{\text{BDO}}^0 = 0.023;$$

$r_{\text{BDO}}^{\text{w}}$ es la velocidad de reacción medida experimentalmente = 268.9 (mol 1,3-BDO / h Kg cat);

$$\rho_p \text{ es la densidad aparente} = 1.83 \cdot 10^3 \text{ Kg} / \text{m}^3 \text{ (calculado)}$$

De la Ec. IV.55, se tiene que $\psi < 1$. Como puede observarse, no se esperan limitaciones difusionales por TMI para el diámetro medio de partícula (0.29 mm) empleado en los ensayos catalíticos, lo cual verifica la conclusión obtenida experimentalmente en el ítem IV.5.2.

IV.6. Referencias

- [1] Perry, R. H., Green, D. W., *“Chemical Engineers Handbook”*, Mc Graw-Hill (1999)
- [2] Stiel, L. I., Thodos, G., *AIChE J.*, 7, 611(1961).
- [3] Yaws, C. L., *“Handbook of thermodynamic diagrams. Vol 1: Organic compounds C₁ to C₄”*, Gulf publishing company ,United States of America, p. 335 (1996)
- [4] Misic, D., Thodos, G., *AIChE J.*, 7, 264 (1961).

CAPITULO V: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales metálicos Cu-SiO₂

Indice de contenidos

V.1. Introducción	4
V.2. Preparación de los catalizadores monofuncionales ZCuSiO ₂	4
V.3. Caracterización de los catalizadores monofuncionales ZCuSiO ₂	5
V.3.1. Caracterización textural y estructural.....	6
V.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores monofuncionales ZCuSiO ₂	9
V.3.3. Análisis de especies de cobre por medio de UV-Vis-DRS	13
V.4. Ensayos catalíticos sobre catalizadores ZCuSiO ₂	16
V.4.1. Estudio del camino de reacción para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuSiO ₂	19
V.4.2. Efecto del contenido de cobre sobre el desempeño catalítico. Identificación del sitio activo	24
V.4.3. Ensayos catalíticos empleando HYB como reactivo	32
V.4.4. Efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuSiO ₂	37
V.5. Conclusiones	41
V.6. Referencias.....	42

Indice de figuras

Capítulo V: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales metálicos Cu-SiO₂

Figura V.1: Catalizadores monofuncionales ZCuSiO ₂ preparados por CH. Z: carga de Cu en % en peso.....	8
Figura V.2: Difractogramas obtenidos para los catalizadores ZCuSiO ₂	9
Figura V.3: Perfiles TPR para el CuO y los catalizadores ZCuSiO ₂	10
Figura V.4: Espectros UV-vis-DRS de catalizadores ZCuSiO ₂ seleccionados.....	14
Figura V.5: Deconvolución de espectros UV-Vis-DRS de la muestra 1.1CuSiO ₂	14
Figura V.6: Reacciones de deshidrogenación y deshidratación del 1,3-BDO	17
Figura V.7: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y selectividad a los productos de reacción observados en función del tiempo de reacción para el catalizador 25.0CuSiO ₂	18
Figura V.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador 5.6CuSiO ₂	20
Figura V.9: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador 25.0CuSiO ₂	20
Figura V.10: Esquema de reacción para la conversión del 1,3-BDO sobre catalizadores de ZCuSiO ₂	21
Figura V.11: Variación de X_{BDO} y S_i en función del tiempo de reacción para el catalizador 5.6CuSiO ₂	25
Figura V.12: Variación de X_{BDO} y S_j en función del tiempo de reacción para el catalizador 25CuSiO ₂	25
Figura V.13: Velocidad de reacción, r_{BDO} , y superficie específica de Cu ⁰ (A_{Cu}), en función del contenido de cobre (Z) para los catalizadores ZCuSiO ₂ y el CuO puro.	27
Figura V. 14: Velocidad de reacción en función del área expuesta de cobre para los catalizadores ZCuSiO ₂	28
Figura V.15: Turnover rates (TOR) para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuSiO ₂	28

Figura V.16: Mecanismo superficial propuesto para la conversión del 1,3-BDO por reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación sobre catalizadores ZCuSiO₂ 29

Figura V.17: Mecanismo superficial propuesto para la deshidratación directa del 1,3-BDO a MEK sobre catalizadores ZCuSiO₂..... 29

Figura V.18: Selectividad hacia los productos de reacción del 1,3-BDO y tamaño medio de partícula de cobre en función del contenido de cobre de los catalizadores ZCuSiO₂ 30

Figura V.19: Espectros FTIR luego de la adsorción de piridina a 298 K y evacuación a 423 K sobre SiO₂ y catalizadores ZCuSiO₂ sin reducir 33

Figura V.20: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 5.6CuSiO₂..... 38

Figura V.21: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 25.0CuSiO₂..... 38

Indice de tablas

Tabla V.1: Preparación de catalizadores ZCuSiO₂..... 5

Tabla V.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuSiO₂ ensayados..... 6

Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión de los catalizadores ZCuSiO₂ y del CuO puro.. 13

Tabla V.4: Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de HYB sobre catalizadores ZCuSiO₂..... 36

V.1. Introducción

En este capítulo se describe la preparación, caracterización y desempeño catalítico de diversos catalizadores sólidos monofuncionales con diferentes contenidos de cobre (ZCuSiO₂, donde Z es la carga de Cu en por ciento en peso y $1.1 < Z < 25.0$). El objetivo fue estudiar la influencia de las propiedades metálicas del Cu sobre la conversión del 1,3-BDO, vía reacciones de deshidrogenación y deshidratación, y sobre la selectividad hacia los distintos productos de reacción. Dichos catalizadores se presentan en la Figura V.1.

V.2. Preparación de los catalizadores monofuncionales ZCuSiO₂

En este capítulo se estudian los catalizadores monofuncionales basados en cobre ZCuSiO₂ presentados en la Tabla V.1. Los mismos se prepararon por intercambio iónico empleando la técnica llamada “quimisorción-hidrólisis” (CH), descrita en el ítem III.2.2.1 del Capítulo III.

A continuación se muestran, las ecuaciones que se emplearon para calcular el volumen de la solución madre (concentrada en Cu²⁺) que se empleó en la preparación de cada catalizador por el método de quimisorción-hidrólisis. En la Tabla V.1 se detallan la masa de soporte y el volumen de solución concentrada de Cu²⁺ que se empleó en la preparación de cada uno de los catalizadores ZCuSiO₂. Para la preparación de la solución concentrada de Cu²⁺ se pesó aproximadamente 150 gramos de Cu(NO₃)₂·3H₂O (pureza 98.0%, marca Anedra) y dicha masa se disolvió en 500 ml de agua destilada.

$$W_{Cu} = \frac{\%Cu \ W_s}{100} \quad (\text{Ec. V.1})$$

$$N_{Cu} = \frac{W_{Cu}}{M_{Cu}} \quad (\text{Ec. V.2})$$

$$V_l = \frac{1000 \ N_{Cu}}{C_{Cu}} \quad (\text{Ec. V.3})$$

donde: W_s es la masa de SiO₂ empleada en la preparación (g);

W_{Cu} es la masa de cobre a intercambiar con el soporte (g);

N_{Cu} es el número de moles de cobre a intercambiar con la SiO₂;

C_{Cu} es la concentración de Cu²⁺ de la solución madre: 1.170 (mol Cu/ L);

V_l es el volumen de solución madre en la preparación (mL).

Tabla V.1: Preparación de catalizadores ZCuSiO₂

Catalizador	W _s	V _l	Contenido de Cu, Z (% peso)	
			Nominal	Real ^a
1.1CuSiO ₂	3.0	0.5	1.0	1.1
2.6CuSiO ₂	3.0	1.5	3.0	2.6
5.6CuSiO ₂	5.0	4.7	6.0	5.6
8.5CuSiO ₂	10.0	14.1	8.0	8.5
11.9 CuSiO ₂	3.0	6.6	13.0	11.9
15.6CuSiO ₂	3.0	9.0	17.0	15.6
25.0CuSiO ₂	3.0	23.9	35.0	25.0

^aContenido de Cu determinado por AAS

V.3. Caracterización de los catalizadores monofuncionales ZCuSiO₂

Durante la caracterización de los catalizadores sólidos monofuncionales ZCuSiO₂ se efectuaron estudios destinados a la determinación de las propiedades texturales y

estructurales. Se analizó la reducibilidad y la dispersión de Cu, el tamaño de las partículas de Cu y se buscó identificar las especies químicas de Cu.

V.3.1. Caracterización textural y estructural

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuSiO₂ calcinados en aire se presentan en la Tabla V.2. La determinación de la superficie específica (*Sg*) de los catalizadores monofuncionales ZCuSiO₂, se realizó empleando el método de BET. Como puede apreciarse en la Tabla V.2, estos catalizadores presentan elevados valores de *Sg*, comprendidos entre 215 y 279 m²/g. Sin embargo, al aumentar la carga de Cu se observa una disminución en los valores de *Sg*, lo que va acompañado por un incremento del diámetro medio de poro (*d_p*) (Tabla V.2). Esta caída de la superficie específica a medida que aumenta Z, puede atribuirse a la formación de partículas de CuO de gran tamaño que obstruyen los poros de la SiO₂. Para la determinación del

Tabla V.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuSiO₂.

Catalizador	<i>Sg</i> ^a (m ² /g)	<i>d_p</i> ^b (Å)	<i>f</i> ^c (m ² _{Cu} /m ² _{SiO₂})	Análisis estructural por XRD		Especies de CuO ^f (% Area)		
				<i>L^d</i> (Å)	<i>C^e</i> (%)	<i>A_I</i>	<i>A_O</i>	<i>A_T</i>
SiO ₂ ^g	341	--	--	--	--	--	--	--
1.1CuSiO ₂	256	89	0.07	--	--	48.3	37.3	14.3
2.6CuSiO ₂	279	95	0.17	--	--	--	--	--
5.6CuSiO ₂	241	91	0.39	--	--	24.8	39.8	35.2
8.5CuSiO ₂	225	91	0.6	--	--	24.8	40.3	34.8
11.9CuSiO ₂	224	107	0.88	--	--	18.4	42.0	39.4
15.6CuSiO ₂	216	136	1.20	75	37	--	--	--
25.0CuSiO ₂	215	--	2.17	96	46	n/c ^h	n/c	n/c
CuO	--	--	--	197	79	--	--	--

^a superficie específica BET; ^b tamaño medio de poro calculado con la ecuación de Wheeler; ^c fracción de monocapa cubierta, donde *f* = 1 para Z = 13.5 % peso; ^d tamaño aparente de cristal de CuO calculado por XRD a partir de la ecuación de Debye-Scherrer; ^e cristalinidad de la fase CuO determinada por XRD; ^f identificadas por UV-vis-DRS; ^g luego de hidratarla con agua y secarla a 373K; ^h no cuantificado.

diámetro medio de poro se empleó el método de Wheeler [1], Ecuación V.4, en el que se asume una distribución gaussiana de tamaño de poros:

$$d_p = 4 \frac{V_g}{S_g} \quad (\text{Ec. V.4})$$

donde:

V_g es el volumen específico de poro (cm³/gcat)

S_g es la superficie específica del catalizador (cm²/gcat)

Para determinar qué fracción de la superficie de la SiO₂ se encuentra cubierta por especies de Cu a una dada carga de Cu (fracción de monocapa de Cu, f), se consideró que las especies de cobre quimisorbidas durante la síntesis de los catalizadores, tenían el tamaño del complejo octaédrico [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺ con distorsión tetragonal elongada [2] (23.4 Å², calculado con ACD/ChemSketch 11.0). De esta manera, la superficie de la SiO₂ se cubriría con una monocapa del complejo de cobre ($f = 1$) para una carga del metal de 13.5% en peso. Por otro lado, la capacidad de intercambio de la sílice calculada usando una estequiometría Cu²⁺:silanol = 1:2 [3] y una densidad superficial de silanoles para la SiO₂ hidratada de 5×10^{18} OH/m² [4] dio una carga de cobre del 9% en peso, un valor muy cercano al calculado a partir del tamaño del complejo de cobre.

Debido a que en esta Tesis se prepararon catalizadores con un contenido de cobre superior al 13.5%, se asume que en estas muestras, la concentración del complejo de Cu²⁺ durante la síntesis, superó en gran medida la capacidad de intercambio de la sílice.

De esta manera, el excedente de cobre se depositaría sobre la SiO₂, como hidróxido o como hidroxinitrato de cobre finamente disperso, como fue reportado en la bibliografía para otros catalizadores preparados por intercambio iónico [2,5].

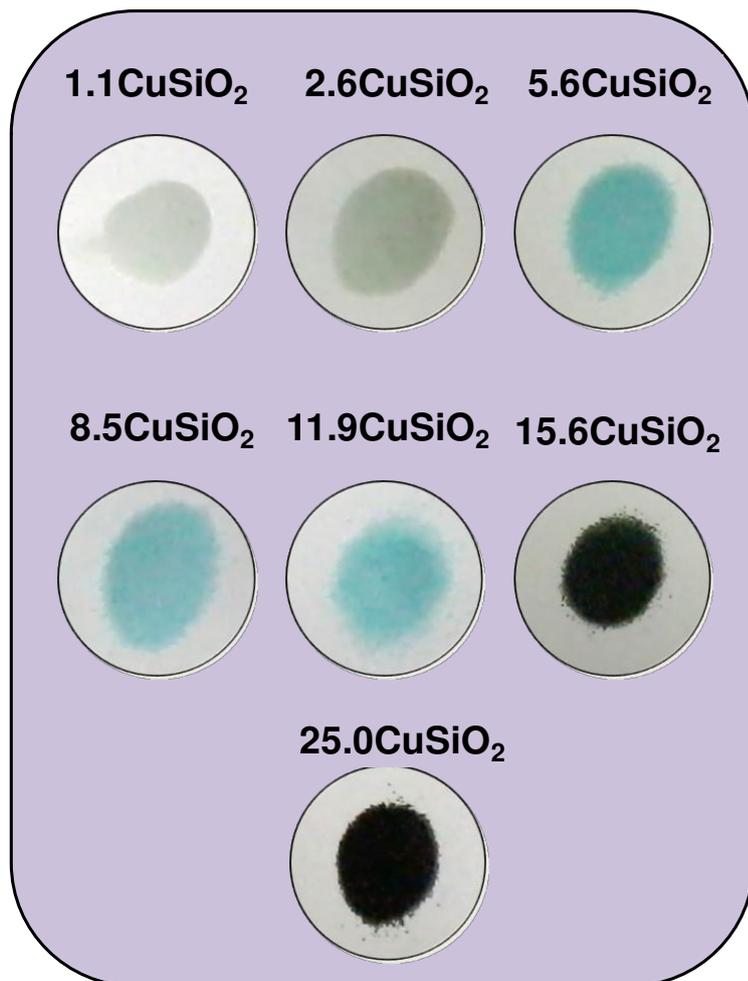


Figura V.1: Catalizadores monofuncionales ZCuSiO₂ preparados por CH. Z: carga de Cu en % en peso.

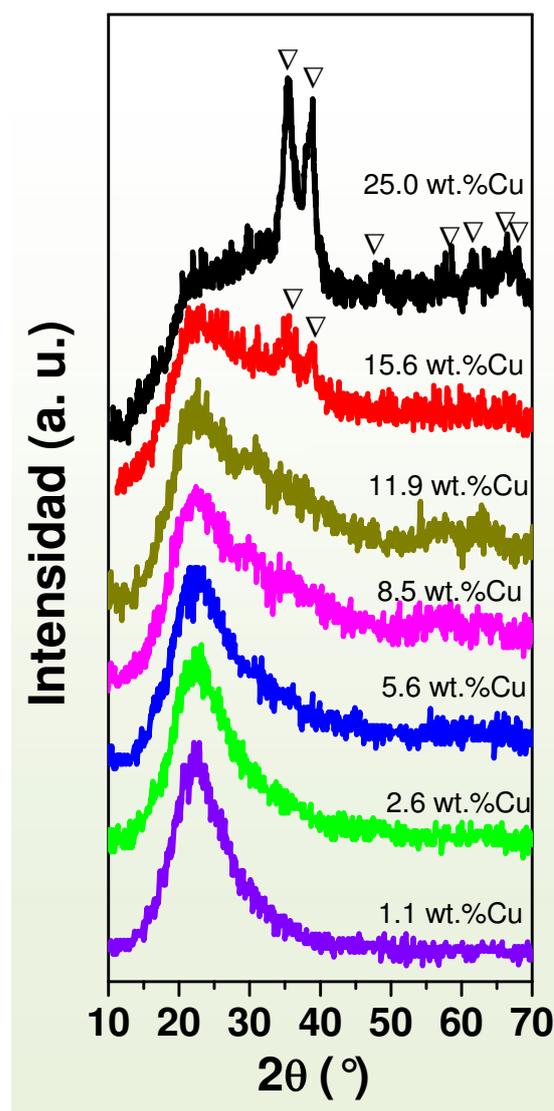
Estas especies de cobre se depositarían encima del complejo de Cu²⁺ anclado a los silanos de la sílice por intercambio iónico, formando multicapas, que luego de la calcinación del catalizador en aire, generarían especies de CuO tridimensionales, lo que daría lugar al color negro observado a altas cargas en la Figura V.1.

De acuerdo al análisis por AAS del contenido de Cu en los catalizadores ZCuSiO₂ (Tabla V.1), el método de preparación

por intercambio iónico es cuantitativo para cargas de cobre menores al cubrimiento de la monocapa ($f < 1$), mientras que cuando se supera la carga que corresponde a una monocapa de especies de Cu ($f > 1$) el contenido de Cu determinado por AAS es menor que el nominal. Esto se puede atribuir a que al emplear concentraciones de Cu superiores a la correspondiente al cubrimiento de la monocapa, la superficie de la sílice se satura con el complejo de Cu, y la deposición del Cu²⁺ remanente en solución no se realiza de forma completa.

La identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en los catalizadores ZCuSiO₂ después de su calcinación en aire a 623K, se realizó por

difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas adquiridos en estas experiencias se presentan en la Figura V.2. Todas las muestras exhiben un pico ancho alrededor de los 22°, correspondiente a la sílice amorfa. Las muestras con un contenido de cobre menor a 11.9% ($f < 1$) no exhibieron fases cristalinas correspondientes al CuO, lo cual indica la presencia de cristales de CuO muy pequeños y altamente dispersos sobre la superficie de la SiO₂. Sin embargo, a cargas de cobre mayores, donde se superó el cubrimiento de la monocapa ($f > 1$), se observó una especie cristalina de Cu identificada como fase tenorita (ASTM 5-0661). El incremento de la cristalinidad observada por XRD para el catalizador



▽ CuO tenorita ASTM 5-0661

Figura V.2: Difractogramas obtenidos para los catalizadores ZCuSiO₂.

25.0CuSiO₂ respecto de la muestra 15.6CuSiO₂ es consistente con el incremento del tamaño del cristal de CuO calculado por XRD, Tabla V.2, lo cual puede atribuirse a la aglomeración de partículas.

V.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores monofuncionales ZCuSiO₂

El estudio de la reducibilidad de las especies de Cu presentes en los catalizadores ZCuSiO₂ se realizó por medio de experiencias de reducción a temperatura programada (TPR) hasta 650K. En la Figura V.3 se presentan los perfiles TPR de los catalizadores calcinados a 623 K y del CuO empleado como referencia.

En todos los casos, se observa que las muestras ZCuSiO₂ reducen completamente por debajo de los 600K, exhibiendo un único pico de reducción entre 450-550K. Estos bajos valores de temperatura de reducción son semejantes a los reportados en literatura [6] para catalizadores de Cu-SiO₂ con bajo contenido de Cu

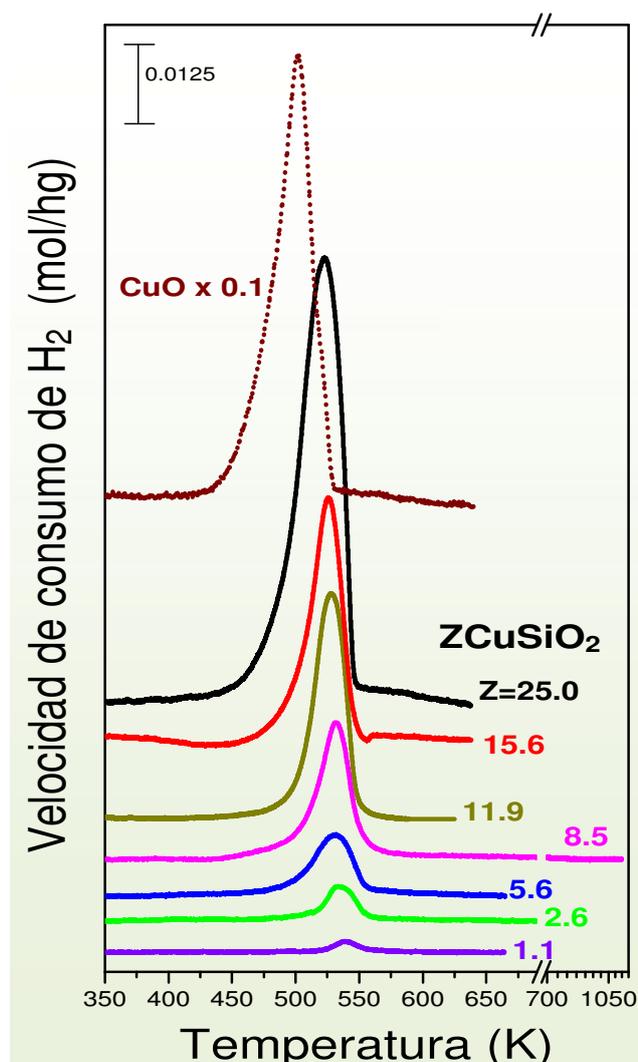


Figura V.3: Perfiles TPR para el CuO y los catalizadores ZCuSiO₂.

preparados por la técnica de quimisorción-hidrólisis (CH). Para evaluar la posible presencia de especies de Cu reducibles a mayores temperaturas, se realizaron ensayos de TPR hasta mayores temperaturas (1050K). Como ejemplo, en la Figura V.3 se presenta el perfil de reducción obtenido para el catalizador 8.5CuSiO₂ en donde se puede observar la ausencia de picos adicionales de consumo de H₂ a temperaturas superiores a los 600K.

Por otro lado, para descartar la presencia de especies de Cu no reducibles en los catalizadores ZCuSiO₂, se cuantificó para cada

catalizador el porcentaje de cobre reducido durante los ensayos de TPR. Para ello se realizó previamente una calibración con CuO (Figura V.3), relacionando el área del pico de TPR con la masa de CuO empleada y considerando una reducción total de Cu²⁺ → Cu⁰ [7]. Posteriormente, se calculó la masa de Cu²⁺ reducida en cada ensayo de TPR y se la comparó con la masa de Cu²⁺ empleada en la experiencia mediante las Ecuaciones V.5, V.6 y V.7. En cada experiencia el %Cu reducido (%Cu_{red}) superó el 90%, por lo que se asumió que los catalizadores ZCuSiO₂ presentan un único pico de reducción correspondiente a la totalidad del Cu²⁺ disponible.

$$f_{\text{Cu}} = \frac{A^{\text{TPR}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (\text{Ec. V.5})$$

$$M_{\text{Cu}}^{\text{TPR}} = \frac{f_{\text{Cu}}}{A_{\text{cat}}^{\text{TPR}}} \quad (\text{Ec. V.6})$$

$$\% \text{Cu}_{\text{red}} = \frac{M_{\text{Cu}}^{\text{TPR}}}{M_{\text{cat}} Z} \quad (\text{Ec. V.7})$$

donde: f_{Cu} es el factor de calibración para los ensayos TPR (Area TPR / g Cu²⁺);

A^{TPR} es el área debajo del pico de TPR (Area TPR);

M_{Cu} es la masa de Cu²⁺ empleada en el ensayo de calibración (g Cu²⁺);

$M_{\text{Cu}}^{\text{TPR}}$ es la masa de Cu²⁺ reducida en el ensayo de TPR (g Cu²⁺);

$A_{\text{cat}}^{\text{TPR}}$ es el área debajo del pico de TPR (Area TPR);

$\% \text{Cu}_{\text{red}}$ es el % de Cu²⁺ reducido en la muestra;

$M_{\text{Cu}}^{\text{TPR}}$ es la masa de catalizador empleada en el ensayo TPR (g Cu²⁺);

Z es el % de Cu²⁺ presente en el catalizador

La temperatura del máximo de los picos de TPR (T_M), disminuye a medida que

aumenta la carga de cobre, acercándose en las muestras con alto contenido de Cu (15.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂) al T_M correspondiente al CuO. Esto permite deducir que a medida que aumenta la carga metálica se generan especies de Cu con menor interacción con el soporte y por lo tanto, más fácilmente reducibles. Esto se debe al método de preparación empleado, en el que además de especies intercambiadas, a altos contenidos de Cu también hay especies de Cu depositadas sobre la sílice, formando partículas de CuO.

La dispersión (D) de los catalizadores ZCuSiO₂ se calculó por medio del método combinado, detallado en el ítem III.4.5 del Capítulo III. Dicho método se basa en la determinación del consumo de hidrógeno luego de dos experiencias consecutivas de reducción a temperatura programada (TPR). La primera reducción (Reducción total en Fig. III.9) se efectuó luego de la oxidación completa empleando aire para asegurar que todo el cobre esté como Cu²⁺ antes del TPR y la segunda reducción, luego de una oxidación superficial del Cu⁰ a Cu₂O con N₂O a 363K (Reducción superficial en la Fig. III.9). Las especies Cu₂O formadas en la oxidación con N₂O, se reducen a menores temperaturas que las correspondientes al CuO, como se observa en la Figura III.9 para la muestra 8.5CuSiO₂. Un comportamiento similar se observó para todas las muestras analizadas, similarmente a lo observado por G. Fierro y colaboradores [8] después de oxidar catalizadores de cobre con CO₂.

La determinación del tamaño medio de partícula de cobre (L), se realizó empleando la expresión $L(\text{Å}) = 1.04/D$ descrita en el ítem III.4.5.4 del Capítulo III.

Como puede observarse en la Tabla V.3, se alcanzaron dispersiones cercanas al 37% para catalizadores de baja carga de cobre (1.1CuSiO₂).

Sin embargo, el incremento en la carga de cobre hasta valores cercanos al correspondiente al cubrimiento de la monocapa ($f < 1$) produce una disminución

Tabla V.3: Reducibilidad y dispersión de los catalizadores ZCuSiO₂ y del CuO puro.

Catalizador	Dispersión de Cu ⁰ , D ^a (%)	Tamaño medio de partícula de Cu ⁰ , L ^b (nm)	T _M ^c (K)
1.1CuSiO ₂	36.6	2.8	539
2.6CuSiO ₂	32.0	3.2	535
5.6CuSiO ₂	27.2	3.8	532
8.5CuSiO ₂	27.5	3.8	532
11.9CuSiO ₂	25.3	4.1	527
15.6CuSiO ₂	7.8	13.3	525
25.0CuSiO ₂	3.4	30.6	522
CuO	< 1.0	--	502

^a Dispersión de Cu⁰ determinada por TPR-descomposición de N₂O; ^b tamaño medio de partícula de Cu determinado por medio de la D (%); ^c temperatura correspondiente al máximo del primer TPR.

progresiva en el valor de D, alcanzando un 25% para el catalizador 11.9CuSiO₂. Por otro lado, el tamaño de las partículas de Cu⁰ (L) se incrementa desde 2.8 a 4.1 nm en estas muestras. Para cargas de cobre superiores a la correspondiente al cubrimiento de la monocapa (catalizadores 15.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂), la dispersión de cobre disminuye drásticamente a valores de 8 y 3% respectivamente, evidenciando la formación de partículas de Cu⁰ grandes con tamaños entre 13.3-30.6 nm.

La dispersión del CuO puro no se pudo cuantificar adecuadamente porque se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica (~1%). Por esta razón es posible asumir que el tamaño de las partículas metálicas del CuO luego de la reducción, es muy superior a la correspondiente de los catalizadores ZCuSiO₂

V.3.3. Análisis de especies de cobre por medio de UV-Vis-DRS

El análisis de las diferentes especies de cobre que presentan distintos grados de interacción con la sílice, y que son responsables de los cambios de color de las muestras (Figura V.1) y de las diferencias en la reducibilidad y dispersión, se realizó

por medio de UV-vis-DRS. Los resultados obtenidos durante estas experiencias se presentan en la Figura V.4.

Como fue descripto en el ítem III.4.7 del Capítulo III, mediante la función de Kubelka-Munk es posible relacionar la concentración de las especies de cobre presentes en los catalizadores ZCuSiO₂ con la intensidad de las bandas

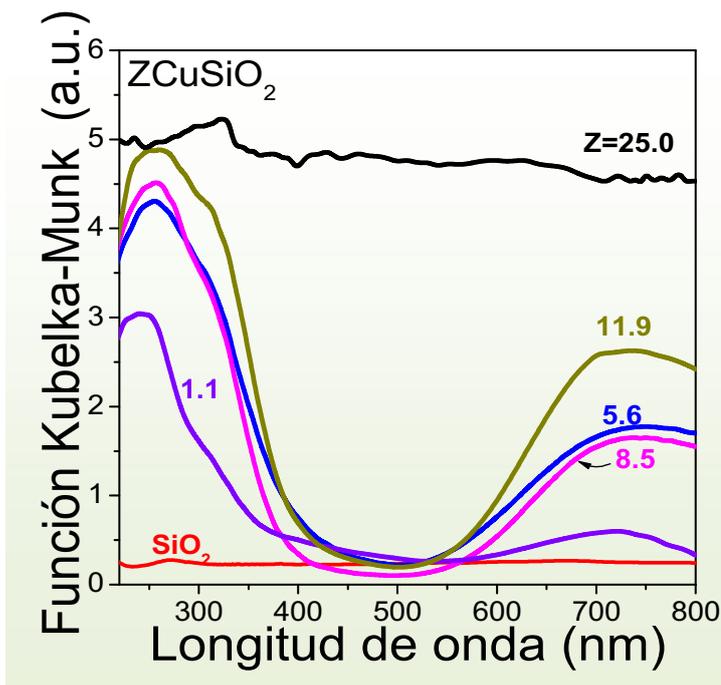


Figura V.4: Espectros UV-vis-DRS de catalizadores ZCuSiO₂ seleccionados.

observadas en los espectros [9]. De esta manera, los espectros obtenidos para los

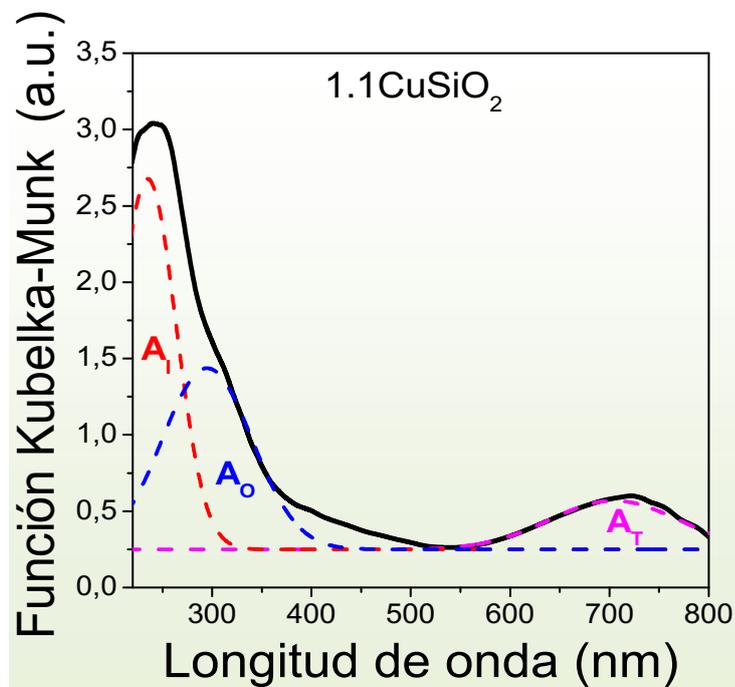


Figura V.5: Deconvolución de espectros UV-Vis-DRS de la muestra 1.1CuSiO₂. [A_i: aislado, A_o: oligonuclear, A_T: especies de cobre tridimensionales]

catalizadores estudiados se deconvolucionaron empleando curvas gaussianas, tal como se observa en la Figura V.5 para el catalizador 1.1CuSiO₂. Las áreas bajo las curvas gaussianas son proporcionales a la concentración de las distintas especies de cobre presentes en los catalizadores ensayados, asumiendo que el coeficiente de dispersión y la

absortividad de dichas especies de Cu son similares. Como puede observarse en la Fig. V.4, no fue posible identificar las especies de Cu en el catalizador con mayor valor de Z (25.0CuSiO₂) debido a que la reflectancia medida fue menor al 10%, lo que se atribuye al color oscuro de la muestra (Figura V.1). Los espectros obtenidos para las otras muestras ensayadas en esta Tesis resultaron similares a los reportados previamente en bibliografía para catalizadores soportados sobre sílice preparados por diferentes técnicas [10,6,11]. En los mismos se pueden identificar tres especies de cobre con diferente entorno químico presentes tanto en los catalizadores con bajo como con alto contenido de Cu.

El máximo que se observa alrededor de 235-250 nm en los espectros UV-vis-DRS, se atribuye a la transferencia de carga ligando a metal entre el O²⁻ y el Cu²⁺ en especies mononucleares (aisladas) [6]. A medida que se incrementa el contenido de cobre, se desarrolla un hombro alrededor de 290-350 nm, el cual se atribuye a la transferencia de carga entre el Cu²⁺ y el oxígeno de especies oligonucleares superficiales [Cu-O-Cu]_n [6,12,13] que probablemente forman nano especies bidimensionales. Otro efecto del incremento del contenido de cobre, es el desarrollo de una banda ancha e intensa alrededor de 700 nm, la cual se atribuye a la presencia de especies de cobre tridimensionales. Dicha banda, se encuentra desplazada hacia menores longitudes de onda respecto al CuO puro (800 nm [13]) debido al menor tamaño de partícula que exhiben las muestras con cargas de Cu por debajo de la correspondiente al cubrimiento de la monocapa comparado al CuO puro [10].

Los resultados de las deconvoluciones se presentan en la Tabla V.2, donde A_I, A_O y A_T representan la contribución porcentual de las especies de cobre aisladas, oligonucleares y tridimensionales, respectivamente, obtenidas por integración de las tres curvas resultantes de la deconvolución.

Como puede observarse, a bajas cargas de cobre predominan las especies Cu²⁺-sílice O²⁻ aisladas y oligoméricas. Esto sugiere que a bajas cargas de Cu el método de preparación por CH genera especies de Cu²⁺ bien dispersas que interactúan fuertemente con los iones oxígenos presentes en la superficie de la sílice. Esto explicaría los altos valores de dispersión y de temperaturas de reducción que presentan estos catalizadores (Tabla V.3). Por otro lado, al incrementarse la carga de cobre a valores cercanos al cubrimiento de la monocapa ($f = 0.88$, para 11.9CuSiO₂), se observa la aparición de especies CuO tridimensionales no detectables por XRD. A mayores cargas de cobre ($f > 1$, para 15.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂), la superficie del catalizador se encuentra cubierta de especies de CuO tridimensionales, formando partículas de gran tamaño, las cuales se reducen a bajas temperaturas.

V.4. Ensayos catalíticos sobre catalizadores ZCuSiO₂

Para investigar el desempeño de los catalizadores ZCuSiO₂ durante la conversión de 1,3-butanodiol (1,3-BDO) y el efecto del contenido de cobre y tiempo de contacto sobre la actividad deshidratante y deshidrogenante, se realizaron ensayos catalíticos a 523K y presión atmosférica.

Los compuestos que pueden obtenerse por deshidrogenación y deshidratación de 1,3-BDO se presentan en la Figura V.6. Como puede apreciarse, el grupo oxidrilo primario del 1,3-BDO puede deshidrogenarse para generar un hidroxialdehído (3-hidroxi-2-butanona, HYA) o deshidratarse a un alcohol insaturado (3-buten-2-ol, 2-C₄UOL). Por otro lado, el grupo oxidrilo secundario puede deshidrogenarse a una hidroxiketona (4-hidroxi-2-butanona, HYB) o deshidratarse a un alcohol insaturado (2-buten-1-ol,

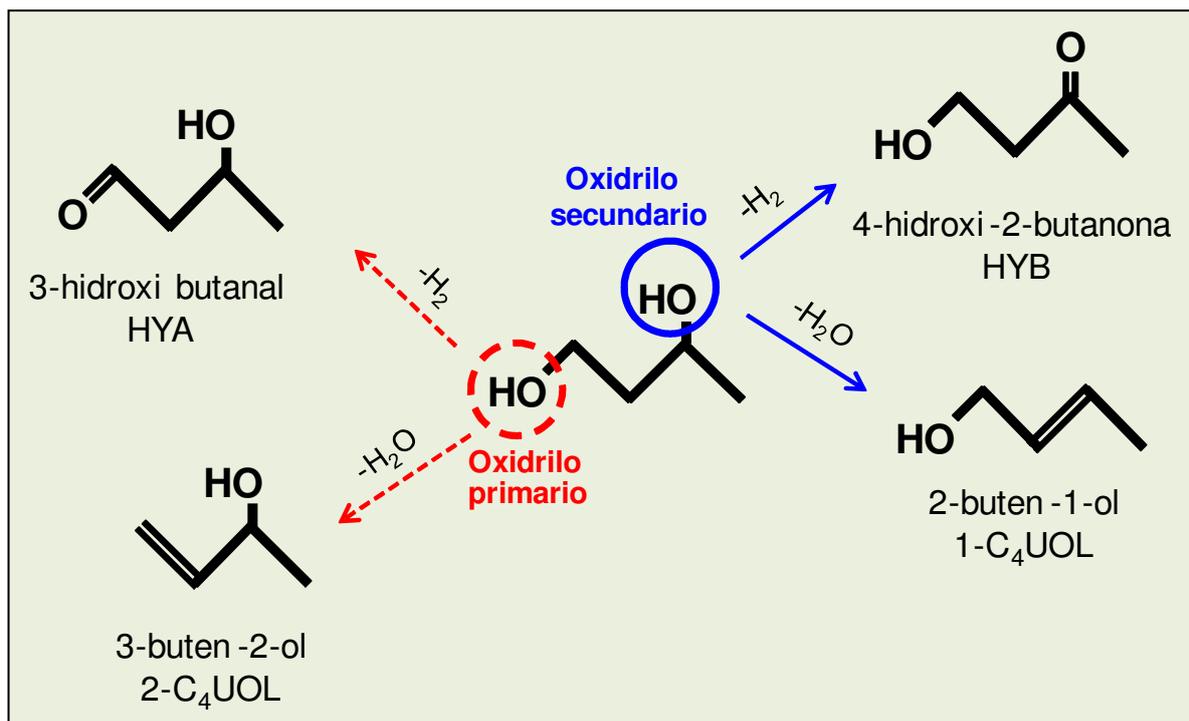


Figura V.6: Reacciones de deshidrogenación y deshidratación del 1,3-BDO

1-C₄UOL).

La Figura V.7 muestra un ensayo catalítico típico a 523K realizado con la muestra 25.0CuSiO₂. Allí se observa la evolución de la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y de la selectividad (S_i) a los principales productos con el tiempo de reacción. Los principales productos observados sobre 25.0CuSiO₂ fueron C₁OL, C₂OL, C₂AL, C₃K, MEK, MVK, HYB y otros cuya selectividad es menor al 1-2 % (2-C₃SOL, 1-C₄UOL, 1-C₄SOL, 2-C₄SOL y 2-C₄UOL). Debido a la diversidad de productos de reacción, de aquí en adelante se considerarán sólo los más importantes. Los códigos empleados para identificar los distintos compuestos son los definidos en el Capítulo IV, Tabla IV.1.

Las curvas de la Figura V.7 muestran la existencia de un ligero proceso de desactivación en el catalizador investigado. Con el objeto de eliminar la influencia de este fenómeno en la interpretación de los resultados, las curvas con los puntos experimentales se extrapolaron a $t=0$ tanto para la conversión del 1,3-BDO como para las selectividades hacia los diferentes productos de reacción. Se procedió de forma

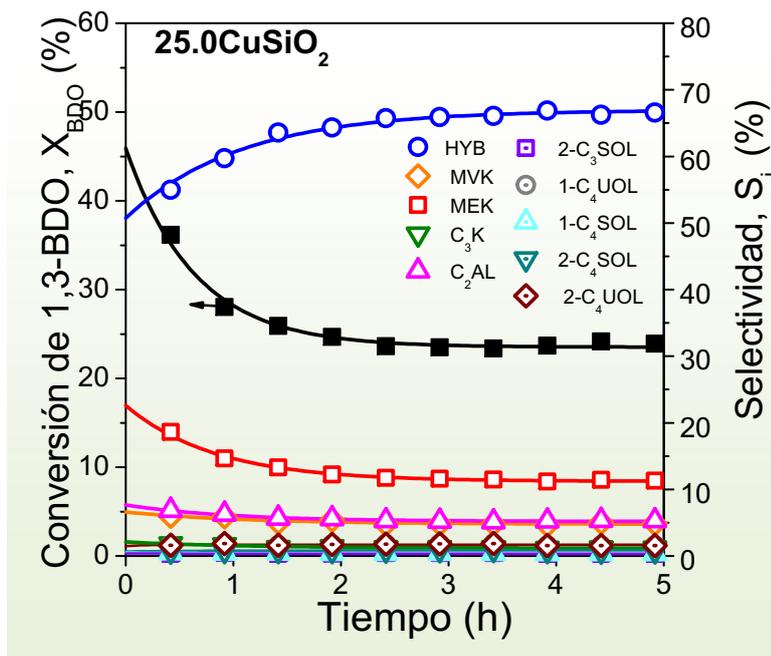


Figura V.7: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y selectividad a los productos de reacción observados en función del tiempo de reacción para el catalizador 25.0CuSiO₂. [T=523K; $P_{BDO}^0=2.33\text{kPa}$; $W/F_{BDO}^0=0.54\text{ gh/mol}$; $D_p=0.29\text{ mm}$; $F_{N_2}^0=150\text{ mL/min}$]

similar en todas las experiencias catalíticas. Por lo tanto, en las figuras y tablas siguientes, los valores de conversión, selectividad, y rendimiento, corresponden a los extrapolados a $t=0$.

Independientemente de las condiciones de reacción y de la composición del catalizador, sobre los catalizadores ZCuSiO₂, no se observaron los alcoholes insaturados producidos por deshidratación de 1,3-BDO (Figura V.6) en concentraciones apreciables. En cambio, sí se obtuvieron los productos de deshidrogenación, principalmente la hidroxicetona (HYB).

En todos los casos, se observó que los principales productos de reacción se corresponden con los derivados de la deshidrogenación inicial del OH secundario del 1,3-BDO. La vía de deshidrogenación del 1,3-BDO se ve favorecida con la función metálica de los catalizadores ZCuSiO₂. Además, alrededor del 80% de los productos de reacción son de cuatro átomos de carbono, confirmando que el Cu como sitio catalítico preserva los enlaces C-C de los hidrocarburos. Sin embargo, se observa una contribución minoritaria a los productos de reacción constituida por compuestos derivados de la retroaldolización (RA) de la HYA y HYB. Los compuestos hidroxicarbonílicos, tales como la hidroxiacetona HYB y el hidroxialdehído HYA suelen

ser inestables bajo las condiciones de reacción empleadas, y debido a ello pueden seguir reaccionando hacia diversos productos hidrocarbonados. La formación de estos otros productos se analizará en los apartados siguientes.

V.4.1. Estudio del camino de reacción para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuSiO₂

Con el objeto de estudiar la transformación catalítica en fase gas de 1,3-BDO sobre los catalizadores ZCuSiO₂, y dilucidar cómo se forman los diferentes productos, se investigaron los caminos de reacción involucrados. Para ello se realizaron ensayos catalíticos variando el tiempo de contacto (W/F_{BDO}^0) y empleando dos catalizadores, uno de baja (5.6CuSiO₂) y otro de alta carga de cobre (25.0CuSiO₂). La elección de estos catalizadores se fundamentó en que las propiedades fisicoquímicas de las muestras ZCuSiO₂ varían significativamente con el contenido de cobre y por ello se seleccionó un catalizador cuyo contenido de Cu sea inferior al correspondiente para el cubrimiento de la sílice con una monocapa de Cu⁰ ($f < 1$) y otro cuya carga de Cu sea superior a la de la monocapa ($f > 1$).

La pendiente de las curvas de los rendimientos hacia los principales productos de reacción vs. W/F_{BDO}^0 permite determinar si un producto de reacción es primario o secundario, como así también si es intermediario o terminal.

Las Figuras V.8 y V.9 muestran cómo varían la X_{BDO} y los rendimientos a los productos de reacción (η_i) con el W/F_{BDO}^0 sobre los catalizadores 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂, respectivamente. Cada punto representa un ensayo catalítico realizado con catalizador fresco.

Analizando las Figuras V.8 y V.9 se observa que la pendiente inicial de la curva

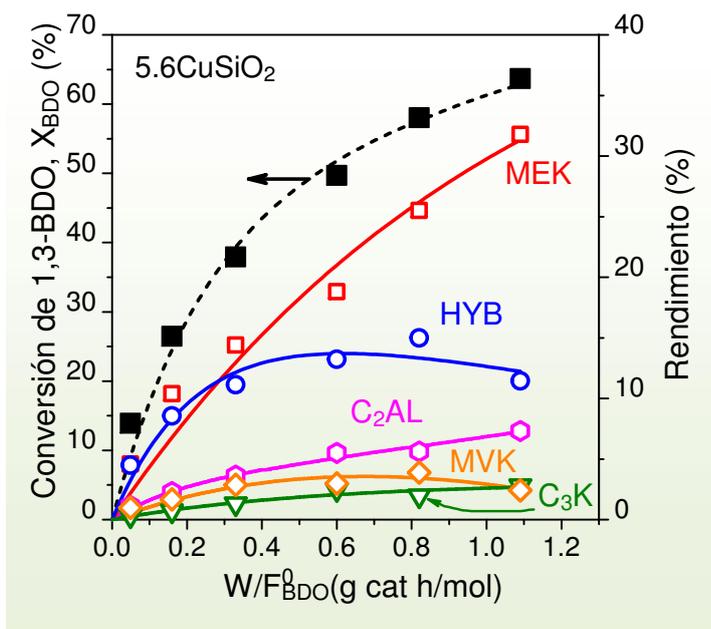


Figura V.8: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador 5.6CuSiO₂ [T=523K; $P_{BDO}^0=2.33\text{kPa}$; $D_p=0.29\text{ mm}$; $F_{N_2}^0=150\text{ mL/min}$]

de η_{HYB} ($W/F_{BDO}^0 \approx 0$) es distinta de cero, lo que permite inferir que es un producto primario obtenido directamente a partir del 1,3-BDO, como se propone en la Figura V.10.

La Figura V.10 muestra los diferentes productos obtenidos; agrupados en color rojo, los que se forman por reacciones de deshidratación (MVK y MEK), en color azul los productos de deshidrogenación del 1,3-BDO

(HYB y HYA) donde se incluyen también los productos formados por reacciones de retroaldolización (RA) consecutivas en color verde (2-C₃SOL, C₃K, C₁OL, C₁AL del HYB, y C₂AL y C₂OL del HYA). La Fig. V.10 además resume los caminos de reacción deducidos a partir de las Figuras V.8 y V.9, como se explicará a continuación.

Di Cosimo y colaboradores [14] estudiaron la reacción de conversión del 2-propanol en fase gas sobre catalizadores bifuncionales cobre/ácido-base. Observaron que la

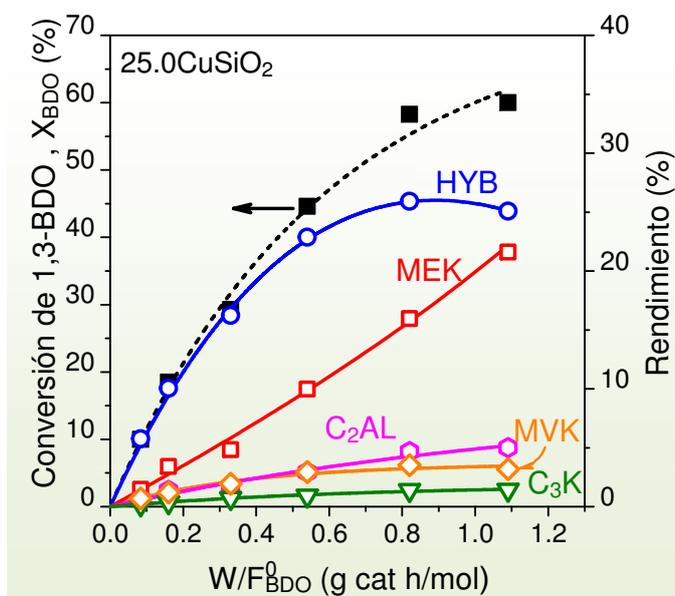


Figura V.9: Conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y rendimiento a los productos de reacción observados en función del W/F_{BDO}^0 para el catalizador 25.0CuSiO₂. [T=523K; $P_{BDO}^0=2.33\text{kPa}$; $D_p=0.29\text{ mm}$; $F_{N_2}^0=150\text{ mL/min}$]

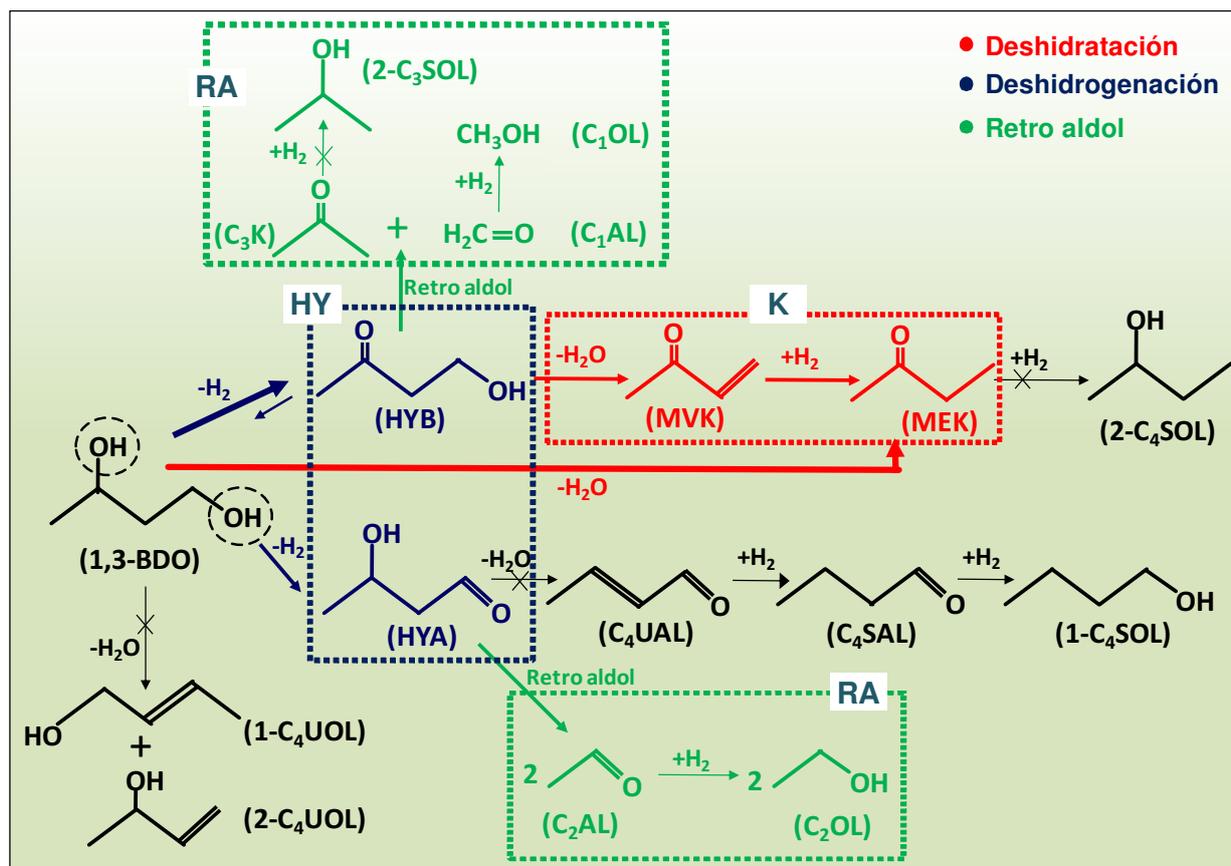


Figura V.10: Esquema de reacción para la conversión del 1,3-BDO sobre catalizadores de ZCuSiO₂.

1,3-BDO: 1,3-butanodiol; HYB: 4-hidroxi-2-butanona; HYA: 3-hidroxi butanal; C₂AL Acetaldehído; C₂OL: Etanol; C₃K: Acetona; C₁AL: Formaldehído; C₁OL: Metanol; 2-C₃SOL: 2-propanol; MVK: Metil vinil cetona; MEK: Metil etil cetona; 2-C₄UOL: 3-buten-2-ol; 2-C₄SOL: 2-butanol; 1-C₄SOL: n-butanol; 1-C₄UOL: 2-buten-1-ol; C₄UAL: 2-butenal; C₄SAL: butanal.

hidroxicetona de C₆ formada por condensación aldólica se deshidratava e hidrogenava rápidamente para producir la cetona saturada. Del mismo modo puede pensarse aquí que los compuestos carbonílicos insaturados y saturados detectados entre los productos de reacción se forman a partir de los hidroxicompuestos primarios obtenidos por deshidrogenación del 1,3-BDO (HYB y HYA), los cuales sufren reacciones consecutivas de deshidratación e hidrogenación (Figura V.10). Respecto de HYA, en contraste con lo que ocurre con la HYB la cual fue siempre uno de los productos principales de reacción, no se observó nunca bajo ninguna condición de reacción empleada, aunque se infirió su formación a partir de la identificación de compuestos

minoritarios consecutivos. Estos resultados estarían indicando que la ruta principal de deshidrogenación involucra el oxidrilo secundario del 1,3-BDO. Este comportamiento es el mismo que el reportado en bibliografía [15,16], donde se observó que los alcoholes secundarios son mejores donantes de hidrógeno que los primarios.

La MVK puede obtenerse por deshidratación de HYB y la MEK por hidrogenación de MVK. Los productos consecutivos formados a partir de HYB deberían tener entonces una pendiente inicial nula al variar el tiempo de contacto. Sin embargo, las pendientes iniciales de las curvas de η_{MEK} y η_{MVK} en las Fig. V.8 y V.9 son distintas de cero, y menores que la correspondiente a η_{HYB} . Esto indica que la deshidratación de la HYB a MVK ocurre a tiempos de contacto considerablemente menores que los empleados en nuestras experiencias. La MVK se obtuvo siempre en bajas concentraciones para todo rango de composición del catalizador y de tiempo de contacto, debido a la alta reactividad de las cetonas α,β -insaturadas a altas temperaturas.

Además, la mayor pendiente inicial de la curva de η_{MEK} comparada con la de η_{MVK} es inconsistente con la formación consecutiva de la MEK a partir de la MVK. Esto es particularmente notable en el catalizador de baja carga de Cu, Fig. V.8. Por tal motivo, se consideró también la formación directa de MEK por deshidratación de 1,3-BDO, lo que explicaría las pendientes iniciales observadas. De este modo, este camino también se tuvo en cuenta entre los propuestos en el esquema de la Figura V.10. Los resultados de la Figura V.8 y Figura V.9 también muestran que para similares tiempos de contacto, la distribución de productos de reacción difiere mucho para los catalizadores con alto y bajo contenido de cobre, lo que permite asumir que los mismos exhiben desempeños catalíticos diferentes en cuanto a las reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación del 1,3-BDO. De esta manera, el

principal producto de deshidrogenación sobre el catalizador 25.0CuSiO₂ a altas conversiones es la HYB, mientras que la formación de MEK por deshidratación directa de 1,3-BDO predomina sobre la muestra 5.6CuSiO₂.

Por otro lado, se observan productos de cadena corta, tales como C₁OL, C₂OL, C₃K, C₁AL y C₂AL, que suman alrededor del 15% en selectividad. La presencia de estos compuestos evidencia que además de las reacciones de deshidrogenación-deshidratación se produce la descomposición de la hidroxiketona (HYB) y del hidroxialdehído (HYA) mediante reacciones de retroaldolización que generan aldehídos, cetonas y alcoholes de menor número de átomos de carbono que el 1,3-BDO. En este sentido, la presencia de C₂AL y C₂OL se explica por la descomposición del intermediario inestable HYA (no detectado entre los productos de reacción), mientras que la C₃K y C₁OL son atribuidos a la ruptura de enlace C-C en la HYB, Figura V.10.

La relación de selectividades entre los productos de descomposición y los de C₄ derivados de la HYB, (C₃K+C₁OL)/(MVK+MEK), fue de 0.1 para bajas y altas cargas de Cu, indicando que el camino de deshidratación-hidrogenación del HYB predomina frente a la ruta de ruptura de enlaces C-C por reacciones de retroaldolización. En contraste a lo observado para los productos formados a partir de HYB, los productos formados por deshidratación-hidrogenación del HYA (C₄UAL, C₄SAL y 1-C₄SOL) se obtuvieron en menores cantidades que sus productos de retroaldolización (C₂AL y C₂OL). Esto sugiere que existen diferencias en la velocidad con que se deshidratan los grupos oxidrilos secundario y primario de los compuestos hidroxicarbonílicos (HYA y HYB, respectivamente), las cuales no pueden ser explicadas en términos de las propiedades ácidas de los catalizadores, ya que sobre sólidos ácidos la deshidratación de los hidroxialdehídos está favorecida frente a la deshidratación de las hidroxicetonas

[17]. Una explicación, puede ser que el HYA genera un aldehído insaturado (C₄UAL) mientras que la HYB una cetona insaturada (MVK). Los aldehídos insaturados son menos estables que las cetonas insaturadas y por esta razón, la descomposición del HYA por retroaldolización hacia C₂AL podría estar más favorecida respecto a la deshidratación.

Analizando la hidrogenación de compuestos carbonílicos, el hecho de que los productos C₂OL y C₁OL se obtengan en mayor proporción que 2-C₄SOL y 2-C₃SOL permite asumir que las cetonas se reducen en menor medida que los aldehídos.

Todo lo discutido hasta acá se resumió en el esquema de reacción de la Figura V.10 para la conversión del 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuSiO₂. El espesor de las flechas indica la importancia relativa de las reacciones y enfatiza el hecho de que los productos principales de reacción se generan a partir de la activación del grupo oxidrilo secundario del 1,3-BDO ya sea por deshidratación o por deshidrogenación.

V.4.2. Efecto del contenido de cobre sobre el desempeño catalítico. Identificación del sitio activo

Para el estudio del efecto del contenido de cobre sobre el desempeño de los catalizadores ZCuSiO₂ se realizaron ensayos catalíticos empleando en cada caso las mismas condiciones de reacción. Previamente, y con el objeto de confirmar que el soporte no interviene en las reacciones de deshidratación y deshidrogenación del 1,3-BDO, se realizaron ensayos empleando como lecho catalítico SiO₂ pura. Los resultados de dichas experiencias fueron semejantes a los obtenidos en los ensayos realizados sin catalizador, descriptos en el Item IV.4 del Capítulo IV. De esta manera, se asumió que el soporte de los catalizadores ZCuSiO₂ es inactivo para deshidratar o

deshidrogenar al 1,3-BDO.

En las Figuras V.11 y V.12 se muestran dos corridas catalíticas típicas llevadas a cabo sobre los catalizadores 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂, con diferente contenido de cobre. En ambos casos se comparan la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) y la selectividad hacia los principales productos de reacción (S_i) en función del tiempo de reacción. En ambos ensayos se observa una leve desactivación inicial del catalizador, la cual modifica las selectividades de los productos durante las primeras horas de reacción. Si comparamos el grado de desactivación que presentan ambos catalizadores, vemos que para conversiones iniciales del mismo orden, la desactivación de ambas muestras es similar.

Se observa en las figuras que los principales productos de reacción son HYB y MEK y en menor medida, MVK y C₃K. La desactivación inicial de las muestras, favorece la formación de HYB en detrimento de la MEK, como es esperable en reacciones consecutivas, Figura V.10.

Todos los catalizadores ZCuSiO₂ fueron ensayados en la reacción, obteniéndose

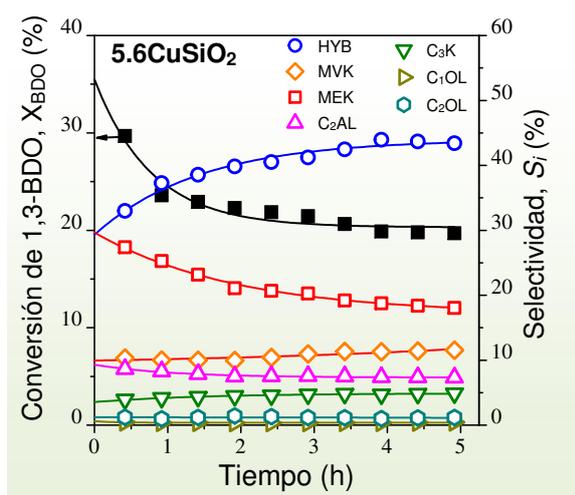


Figura V.11: Variación de X_{BDO} y S_i en función del tiempo de reacción para el catalizador 5.6CuSiO₂. [T = 523K; \bar{P}_{BDO} = 2.33 kPa; W/F_{BDO}^0 = 0.33 gh/mol; D_p = 0.29 mm; $F_{N_2}^0$ = 150 mL/min]

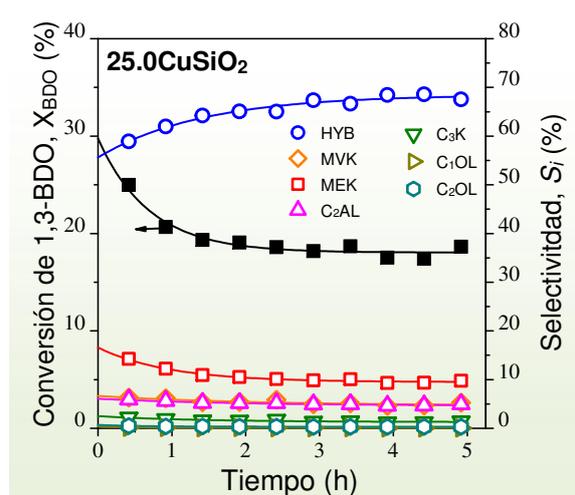


Figura V.12: Variación de X_{BDO} y S_i en función del tiempo de reacción para el catalizador 25CuSiO₂. [T = 523K; \bar{P}_{BDO} = 2.33 kPa; W/F_{BDO}^0 = 0.33 gh/mol; D_p = 0.29 mm; $F_{N_2}^0$ = 150 mL/min]

gráficas similares a las mostradas en las Fig. V.11 y V.12. A partir de estas curvas, y con los valores de conversión y selectividades extrapolados a $t=0$, se calcularon la velocidad de reacción (r_{BDO}) y las velocidades de formación de los productos (r_i) para los diferentes catalizadores ZCuSiO₂. La representación de los valores de la velocidad de reacción, r_{BDO} en función del contenido de cobre (Z), se presenta en la Figura V.13, donde se observa un curva tipo “volcán”, con el máximo alrededor del valor correspondiente al cubrimiento de la sílice por una monocapa de especies de cobre ($f=1$). Además, se agregó en dicha figura, la variación de la superficie específica de Cu⁰ (A_{Cu}) con Z, la cual muestra una forma similar a la curva de r_{BDO} . La A_{Cu} para cada muestra fue calculada a partir de las experiencias de descomposición de N₂O, usando la Ecuación V.8 que involucra además el valor de dispersión (D) y la carga de cobre (Z).

$$A_{Cu}(m^2 \text{ Cu/g cat}) = 6.44 D \cdot Z \quad (\text{Ec. V.8})$$

La dependencia lineal de A_{Cu} con Z hasta cargas cercanas a 11.9 % en peso, refleja el hecho que el tamaño medio de partícula de Cu, L (Tabla V.3) varía muy poco (2.8-4.1 nm) para cargas de cobre menores a la del cubrimiento de la monocapa, y por lo tanto, A_{Cu} se incrementa proporcionalmente con Z, como es esperable según la Ec. V.8. La formación de partículas de Cu⁰ de mayor tamaño a cargas de cobre superiores a la correspondiente al cubrimiento de la monocapa provoca una caída abrupta de A_{Cu} . El valor más alto de A_{Cu} (19.4 m²/g cat), correspondiente a la muestra 11.9CuSiO₂, es similar al reportado en literatura para catalizadores Cu-SiO₂ preparados por intercambio iónico con 8-10% en peso de cobre [18,19].

Comparando la dependencia de la actividad y de la superficie específica de Cu⁰ con Z (Figura V.13), se puede inferir una correlación lineal entre r_{BDO} y A_{Cu} superficiales. Efectivamente, la Figura V.14, muestra este efecto, lo que indica que las

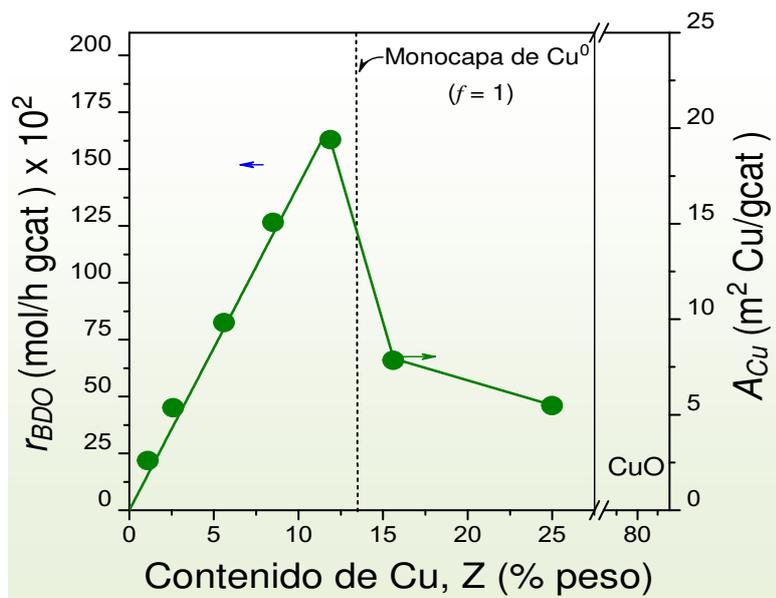


Figura V.13: Velocidad de reacción, r_{BDO} , y superficie específica de Cu⁰ (A_{Cu}), en función del contenido de cobre (Z) para los catalizadores ZCuSiO₂ y el CuO puro. [T = 523K; \bar{P}_{BDO} = 2.33 kPa; D_p = 0.29 mm; $F_{N_2}^0$ = 150 mL/min; $X_{BDO} \approx 30\%$]

etapas cinéticamente relevantes durante la conversión de 1,3-BDO son promovidas por especies de Cu⁰.

Se ha reportado previamente que las velocidades de conversión de otros polioles exhiben dependencias lineales similares, tal es el caso de la reacción de deshidratación-

hidrogenación en fase gas del glicerol sobre catalizadores Cu-SiO₂ con áreas específicas de Cu⁰ entre 1-4 m²/g cat [20].

En resumen, y como puede observarse en la Figura V.13, la velocidad de reacción, r_{BDO} , crece monótonicamente con Z para cargas de cobre menores al cubrimiento de la monocapa, donde predominan especies de Cu⁰ superficiales aisladas y oligonucleares de gran interacción con el soporte (Tabla V.2). Para cargas que superan la del cubrimiento de la monocapa, la formación de partículas de cobre tridimensionales de gran tamaño provoca una disminución de la velocidad de reacción expresada por gramo de catalizador, debido a que las especies de Cu⁰ son menos accesibles. Confirmando esta tendencia, la actividad del CuO comercial con partículas mucho más grandes, resultó mucho más baja (0.076 mol/h g cat, Figura V.13).

Como era de esperarse, en base a la relación lineal entre r_{BDO} y A_{Cu} , al calcular la actividad expresada como moles de 1,3-BDO convertidos por segundo y mol de cobre

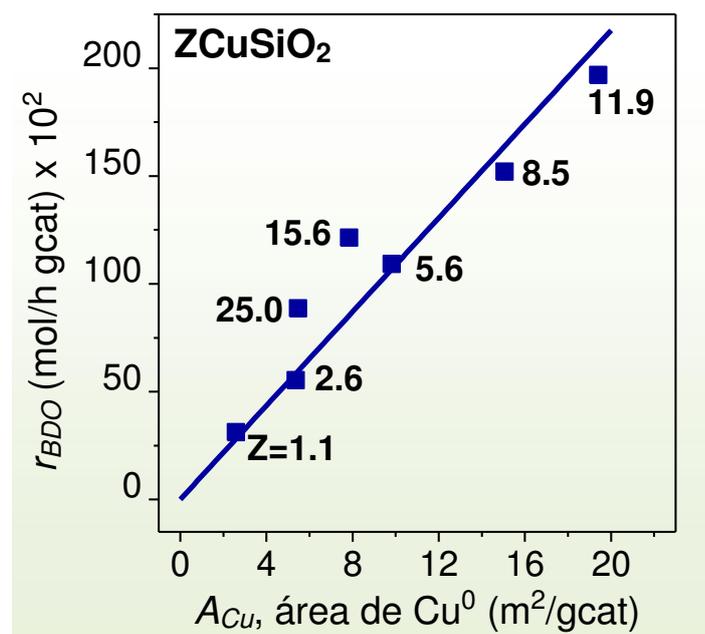


Figura V. 14: Velocidad de reacción en función del área expuesta de cobre para los catalizadores ZCuSiO₂. [T = 523K; \bar{P}_{BDO} = 2.33 kPa; D_p = 0.29 mm; $F_{N_2}^0$ = 150 mL/min; $X_{BDO} \approx 30\%$]

superficial, o comúnmente llamado “turnover rate” (TOR) de los catalizadores ensayados, se obtuvieron valores prácticamente constantes de entre 1.2-1.9 s⁻¹ para todo el rango de contenido de Cu (Figura V.15), lo que confirma que la conversión del 1,3-BDO se produce sobre sitios Cu⁰. Sin embargo, a bajas cargas de cobre los valores de TOR fueron algo menores que los correspondientes

a altas cargas. Ya que los valores de TOR difieren entre sí por un factor menor a 2, según Boudart [21], estas variaciones no serían relevantes, ni indicarían cambio de sitio activo o mecanismo. Las mismas podrían ser consecuencia de las incertidumbres experimentales en la determinación del área superficial de Cu⁰ en las muestras con alto contenido de Cu.

Sato y colaboradores [22] postularon que las reacciones de deshidrogenación y deshidratación

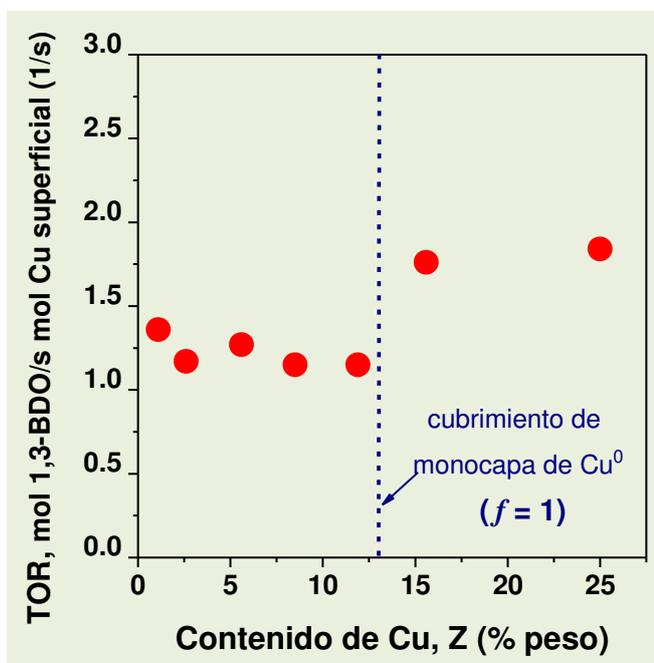


Figura V.15: Turnover rates (TOR) para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuSiO₂. [T = 523 K; \bar{P}_{BDO} = 2.33 kPa; \bar{P}_{N_2} = 100.4 kPa; $X_{BDO} \approx 30\%$]

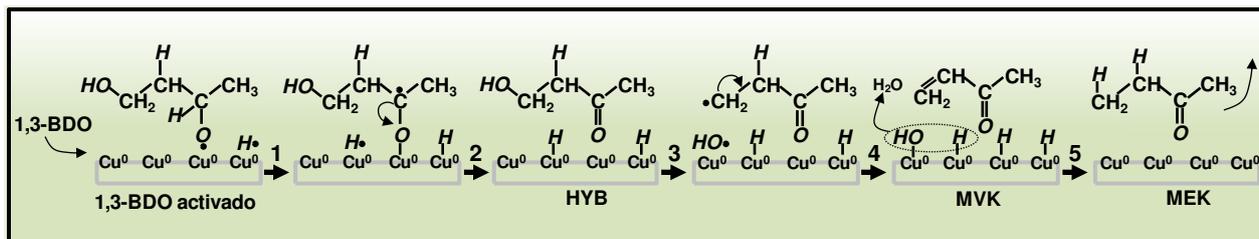


Figura V.16: Mecanismo superficial propuesto para la conversión del 1,3-BDO por reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación sobre catalizadores ZCuSiO₂.

de polioles, tales como el 1,2-propanodiol y el glicerol, sobre sitios metálicos de catalizadores bifuncionales se producen por medio de la disociación homolítica de los enlaces O-H, C-H y C-OH. De manera similar, y en base a los resultados de las Figuras V.8, V.9 y V.13, se postuló un mecanismo de reacción superficial para la conversión de 1,3-BDO sobre los sitios Cu⁰ superficiales, Figura V.16, en el que se muestra la formación consecutiva de HYB, MVK y MEK por reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación.

Por otro lado, en la Figura V.17 se presenta la formación directa de MEK por deshidratación del 1,3-BDO. Esta reacción involucra la formación del alcohol insaturado inestable 2-C₄UOL (no observado u observado como trazas), el cual se isomeriza a MEK, de mayor estabilidad. Esta isomerización es usual y esperada cuando se trabaja con catalizadores metálicos [23]. Tanto las reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación, como la deshidratación directa comienzan sobre la superficie del Cu⁰ por medio de la formación de un alcóxido, luego de la ruptura del enlace O-H del grupo oxidrilo secundario del 1,3-BDO. Los pasos

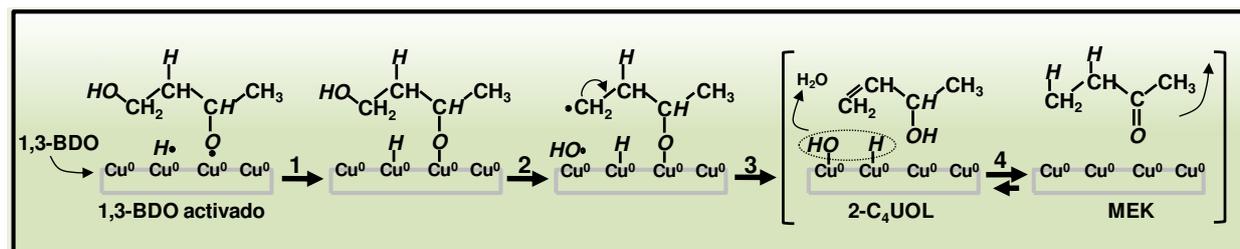


Figura V.17: Mecanismo superficial propuesto para la deshidratación directa del 1,3-BDO a MEK sobre catalizadores ZCuSiO₂

posteriores prosiguen por medio de la activación de enlaces C-H y C-OH del grupo oxidrilo primario.

Como se mencionó previamente, la distribución de los productos principales de la conversión de 1,3-BDO depende del contenido de Cu en el catalizador. Con el fin de estudiar con más detalle el efecto del contenido de cobre sobre la distribución de productos obtenida sobre los catalizadores ZCuSiO₂, en la Figura V.18 se presentan las selectividades hacia los productos principales determinadas a t=0 en función de la carga de Cu, Z para todas las muestras ensayadas. También se incluyó a modo de referencia, los resultados obtenidos sobre el CuO puro. El nivel de conversión elegido para este estudio ($X_{\text{BDO}} \approx 30\%$) fue el adecuado para que la secuencia de reacciones de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación pueda ser evaluada cuantitativamente. Para facilitar la discusión, en la Fig. V.18 también se presenta la variación del tamaño de partícula metálica con Z.

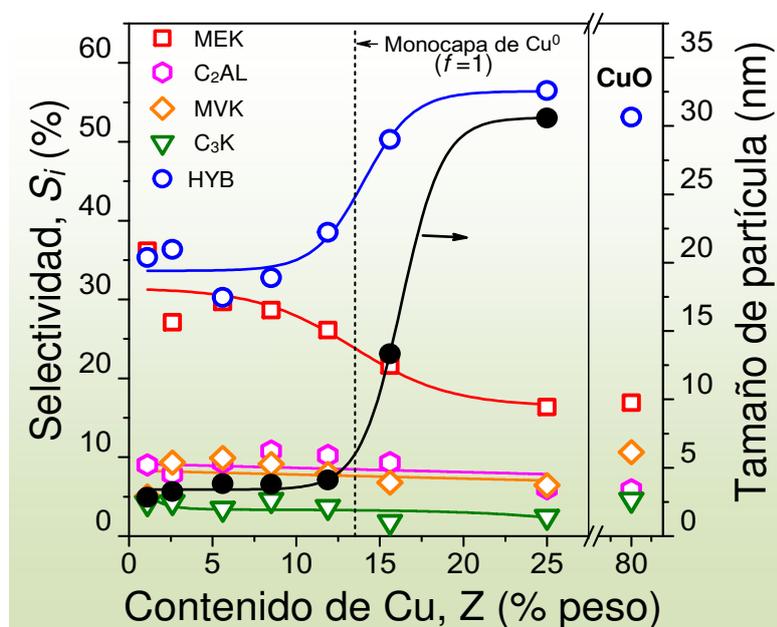


Figura V.18: Selectividad hacia los productos de reacción del 1,3-BDO y tamaño medio de cristal de cobre en función del contenido de cobre de los catalizadores ZCuSiO₂. [T = 523K, $\bar{P}_{\text{BDO}} = 2.33\text{kPa}$, t = 0, $X_{\text{BDO}} \approx 30\%$]

La Figura V.18 muestra que la selectividad hacia los productos principales, HYB y MEK, fueron similares entre sí y variaron ligeramente con Z para cargas de Cu por debajo del cubrimiento de la monocapa ($f < 1$). Es decir, de la misma manera que los valores de TOR de la Figura V.15, la distribución de productos no se vio afectada

significativamente por un cambio de tamaño de partícula de Cu⁰ en el rango 2.8 y 4.1 nm. En cambio, para valores más altos de Z ($f > 1$) se observó un incremento considerable de la S_{HYB} , cuyo valor superó en más de tres veces el valor de S_{MEK} , mientras que el tamaño de las partículas de metal se incrementó en un factor de ocho.

Como se discutió en apartados anteriores, la formación de MEK por deshidratación directa de 1,3-BDO ocurre sobre catalizadores de baja carga de Cu. De esta manera, a altas cargas de Cu donde la deshidratación directa de 1,3-BDO a MEK no está favorecida, la HYB se obtiene en alta selectividad ya que es liberada a la fase gas antes de sufrir reacciones consecutivas de deshidratación-hidrogenación. Sobre el CuO puro, que posee partículas de Cu⁰ mucho más grandes formados por reducción, se observa un efecto similar. En definitiva, los resultados sugieren que la S_{HYB} es mayor sobre partículas grandes de Cu⁰ debido a dos posibles causas: i) una disminución del coeficiente de adsorción de la HYB, es decir, una menor interacción metal-HYB; ii) una menor capacidad del catalizador para deshidratar tanto al 1,3-BDO como a la HYB.

La selectividad a MVK, producto formado por deshidratación de la HYB, fue siempre baja e independiente de la carga de cobre (Z) y del tiempo de contacto (W/F_{BDO}^0). Di Cosimo y colaboradores [24] reportaron que los átomos de Cu⁰ superficiales reducen selectivamente los enlaces C=C de cetonas α,β -insaturadas de C₆, generando cetonas saturadas, mientras que la reducción de los enlaces C=O están desfavorecidos termodinámicamente en las condiciones de reacción. En base a dichos resultados, la cetona MVK, sería un intermediario inestable formado rápidamente por deshidratación de la HYB, que se convierte rápidamente en MEK mediante la reducción consecutiva del enlace C=C con fragmentos de hidrógeno superficiales generados por deshidrogenación del 1,3-BDO sobre sitios Cu⁰ superficiales, como se

muestra en la etapa 5 del esquema de la Figura V.16.

Las selectividades hacia los productos de menor número de átomos de carbono, como C₂AL y C₃K fueron bajas y permanecieron prácticamente invariables en todo el rango de composición del catalizador. Recientemente, Sad y colaboradores [25] demostraron que las reacciones de formación de enlaces C-C en fase gas, tipo condensaciones aldólicas, de aldehídos y alcoholes pueden ser promovidas por catalizadores monofuncionales Cu/SiO₂ sin que exista ninguna asistencia del soporte. Basándose en dicho antecedente, es posible postular que los sitios Cu⁰ presentes en los catalizadores ZCuSiO₂, también promueven reacciones de retroaldolización, que involucran la ruptura de un enlace C-C en los compuestos hidroxycarbonílicos (HYB y HYA) para generar, entre otros, C₂AL y C₃K. En resumen, todas las reacciones que tienen lugar sobre catalizadores ZCuSiO₂ serían promovidas por sitios Cu⁰.

V.4.3. Ensayos catalíticos empleando HYB como reactivo

Hasta acá, se ha demostrado a partir de los resultados de las Figuras V.13, V.14 y V.15, que la deshidratación directa del 1,3-BDO postulada en la Fig. V.17, es atribuible a los sitios Cu⁰. No obstante, es necesario todavía establecer cuál es el sitio activo involucrado en la deshidratación de la HYB. Como se mencionó anteriormente, la sílice pura es inactiva en la deshidratación o deshidrogenación del 1,3-BDO, pero es sabido que la deshidratación de aldoles, es decir, de compuestos hidroxycarbonílicos (HYB y HYA), es menos exigente en acidez que la del 1,3-BDO y podría llevarse a cabo sobre los sitios débilmente ácidos de la sílice o sobre especies ácidas de Lewis tipo Cuⁿ⁺ generadas por la reoxidación *in situ* durante la experiencia catalítica con catalizadores ZCuSiO₂. A este respecto, Di Cosimo y col. [26] encontraron que los

aldoles de C₆, se deshidrataban fácilmente en fase gaseosa generando principalmente

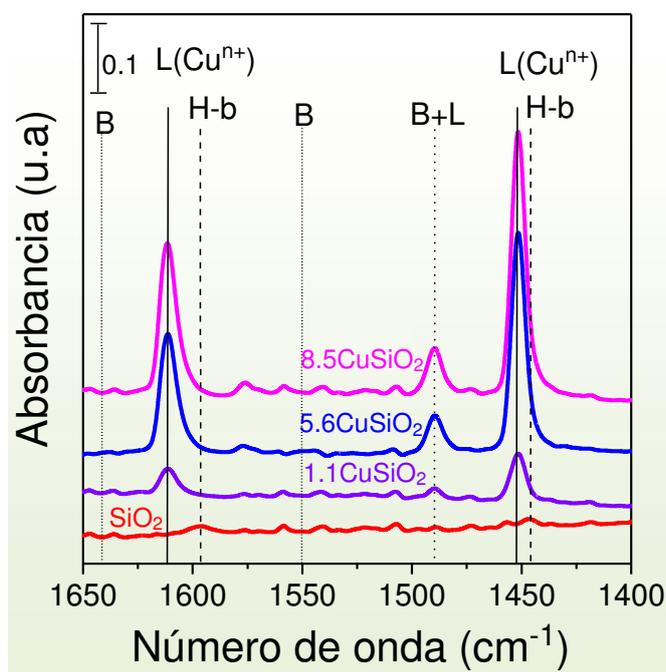


Figura V.19: Espectros FTIR luego de la adsorción de piridina a 298 K y evacuación a 423 K sobre SiO₂ y catalizadores ZCuSiO₂ sin reducir. [B: Brønsted; L: Lewis; H-b: enlace de hidrógeno]

compuestos carbonílicos α,β -insaturados a altas temperaturas de reacción, incluso cuando se empleaban catalizadores básicos.

Con el objeto de investigar si a bajas cargas de cobre, la existencia de propiedades ácidas de Lewis o de Brønsted en las muestras ZCuSiO₂ podría explicar la actividad para la conversión de HYB por deshidratación, se determinó la acidez de los silanoles de la sílice y de los catalizadores calcinados

1.1CuSiO₂, 5.6CuSiO₂ y 8.5CuSiO₂ por FTIR de piridina, Figura V.19. El fundamento de estas experiencias se basa en que para muestras con valores de Z por debajo de la monocapa de Cu⁰, los silanoles de la sílice que no fueron intercambiados por Cu durante la preparación del catalizador, podrían proporcionar la acidez superficial necesaria para deshidratar la HYB.

La determinación de la acidez en los sitios superficiales de los catalizadores ZCuSiO₂ calcinados en aire a 623K fue determinada por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 423K. Los espectros FTIR fueron tomados a temperatura ambiente luego de cada evacuación. El rango de número de onda empleado fue 1400-1650 cm⁻¹. A cada espectro se le sustrajo el background tomado por el equipo FTIR, la retrodispersión de la celda (espectro tomado a temperatura

ambiente con la celda vacía) y la matriz de cada catalizador. Los espectros fueron normalizados a pastillas de 20 mg.

Como puede apreciarse en la Figura V.19, las muestras ZCuSiO₂ exhiben las bandas características asignadas en la literatura a la coordinación de la piridina a sitios ácidos Lewis (L) (1446, 1488 y 1611 cm⁻¹) [27]. Busca y col. [28] asignaron la banda a 1611cm⁻¹ a la interacción de la piridina con sitios M²⁺, siendo M un metal, que en nuestro caso es el Cu. Por otro lado, las bandas típicas del ion piridinio formado por interacción de la piridina con sitios protónicos (1550 y 1640 cm⁻¹), no aparecen en ninguno de los espectros realizados, indicando la ausencia de acidez tipo Brønsted. Las principales bandas observadas sobre la SiO₂ a 1446 y 1597 cm⁻¹ corresponden a piridina fisisorbida o interactuando por enlace de H [29]. De estos resultados y al no haberse detectado acidez Brønsted, puede descartarse que los grupos OH superficiales presentes en catalizadores ZCuSiO₂ sean los responsables de la deshidratación de HYB.

Por otro lado, el procedimiento estándar realizado antes de los ensayos catalíticos incluye un tratamiento del catalizador a 573 K en flujo de hidrógeno para reducir cuantitativamente incluso las muestras ZCuSiO₂ de bajo contenido de Cu, las cuales son más difícilmente reducibles debido a la fuerte interacción Cu-SiO₂, lo que desplaza el pico de reducción a temperaturas más altas, como se explicó anteriormente (Figura V.3 y Tabla V.3). Por lo tanto, la participación en etapas de deshidratación de los iones Cuⁿ⁺ resultantes de la reducción incompleta del catalizador es improbable. Sin embargo, no puede excluirse que debido a la presencia de agua y/o a la formación de otros productos durante el ensayo catalítico, el cobre metálico sea oxidado parcialmente formando sitios ácidos de Lewis débiles del tipo Cuⁿ⁺. De hecho, las especies de cobre no reducidas en las muestras con bajos valores de Z presentan

propiedades ácidas de Lewis, como se muestra en los espectros de la Figura V.19. Además, la intensidad de la banda de adsorción de piridina resultó proporcional a la carga de cobre.

Teniendo en cuenta lo discutido anteriormente y con el objeto de establecer la habilidad de los distintos tipos de sitios de Cu (Cu⁰ o Cuⁿ⁺) para deshidratar la HYB, se realizaron ensayos catalíticos adicionales alimentando con HYB un reactor vacío y un reactor cargado con SiO₂, 2.6CuSiO₂, 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂ en diferentes experiencias (Tabla V.4). Las reacciones principales durante la conversión térmica o catalítica de HYB son: i) la deshidratación a MVK y su hidrogenación consecutiva a MEK; ii) la ruptura del enlace C-C para dar C₃K y otros compuestos minoritarios, la cual ocurre en mucha menor medida y iii) la hidrogenación para dar 1,3-BDO, como se muestra en la Figura V.10.

La conversión térmica de HYB, investigada empleando las mismas condiciones de reacción pero en ausencia de catalizador, fue de aproximadamente un 2%. Asimismo, los resultados obtenidos empleando SiO₂ como catalizador (entrada 1, Tabla V.4), mostraron que la deshidratación de la HYB procede a niveles similares a la reacción térmica (reactor vacío). Este comportamiento podría atribuirse a la falta de acidez medible de los silanoles de la sílice, según lo observado por FTIR (Figura V.19).

En los catalizadores ZCuSiO₂ reducidos, la principal ruta de conversión de HYB fue la deshidratación hacia la cetona insaturada, MVK, con selectividades superiores al 88%. Como se muestra en la Tabla V.4, la velocidad global de conversión de HYB (r_{HYB}) y de deshidratación ($r_{-H_2O} = r_{MVK} + r_{MEK}$) de los catalizadores ZCuSiO₂ reducidos (entradas 2, 3 y 4) resultaron mayores que las observadas para la SiO₂, confirmando así la participación de los sitios Cu en las etapas de deshidratación de la HYB. Sin embargo, para dilucidar si la deshidratación de la HYB ocurre sobre un sitio Cu⁰ o

Capítulo V: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales metálicos Cu-SiO₂

Tabla V.4: Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de HYB sobre catalizadores ZCuSiO₂

#	Catalizador	r_{HYB}^a (mol/h gcat) x100	$r_{-H_2O}^b$ (mol/h gcat) x100	TOR ^c (1/s) x 100	STY _{-H₂O} ^d (1/s) x 100	STY _{C-C} ^e (1/s) x 100	STY _{+H₂} ^f (1/s) x 100
1	SiO ₂	1.49	1.35	-	-	-	-
2	2.6CuSiO ₂	3.60	3.28	4.47	4.07	0.36	0.03
3	5.6CuSiO ₂	5.26	4.62	4.36	3.84	0.50	0.02
4	25.0CuSiO ₂	4.07	3.79	5.37	-	-	-
5	5.6CuSiO ₂ (sr) ^g	1.54	1.46	-	-	-	-
6	25.0CuSiO ₂ (sr) ^g	1.84	1.73	-	-	-	-

Condiciones de reacción: T = 523 K; \bar{P}_{HYB} = 0.9 kPa; \bar{P}_{N_2} = 100.4 kPa; ^a velocidad de reacción de HYB; ^b velocidad de deshidratación; ^c en mol HYB/s mol Cu superficial; ^d site-time yield (rendimiento por sitio activo y por unidad de tiempo, en mol de producto/s mol Cu superficial) para los productos de deshidratación del HYB: MVK + MEK; ^e site-time yield para productos de ruptura de enlace C-C: C₁OL + C₂OL + C₂AL + C₃K + 2-C₃SOL; ^f site-time para el producto de hidrogenación de la HYB: 1,3-BDO; ^g sin reducir.

sobre un catión Cuⁿ⁺ reoxidado se realizaron dos experimentos adicionales con las muestras 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂ sin reducir (entradas 5 y 6, Tabla V.4). Claramente, la velocidad de reacción fue similar a la de la SiO₂ tanto en términos de actividad total como de deshidratación, y por lo tanto es posible concluir que los sitios ácidos de Lewis débiles aportados por especies de cobre oxidadas no pueden ser los responsables de la alta velocidad de deshidratación de HYB sobre los catalizadores ZCuSiO₂ reducidos.

Analizando los resultados de la Tabla V.4 para la transformación de HYB sobre catalizadores reducidos (entradas 2, 3 y 4), se puede observar que para el rango de contenido de Cu estudiado (2.6-25.0% peso), los valores de TOR y de los rendimientos por sitio activo y por segundo (“site-time yields”, STY) calculados para los productos de deshidratación, hidrogenación y ruptura de enlace C-C, no varían apreciablemente con la carga de Cu. La constancia de estos valores indica que todas estas reacciones son promovidas por sitios de Cu⁰, reafirmando lo postulado en apartados anteriores. De este modo, las etapas de reacción 3 y 4 de la Figura V.16, muestran las disociaciones homolíticas C-OH y C-H sobre los sitios de cobre metálico para la deshidratación de

HYB.

Los resultados catalíticos para la conversión del 1,3-BDO y la HYB confirman la naturaleza monofuncional de los catalizadores ZCuSiO₂ y que todas las etapas elementales que participan en las reacciones de deshidrogenación y deshidratación son promovidas por especies metálicas Cu⁰.

Sobre catalizadores ZCuSiO₂ con baja carga de Cu, la gran proporción de especies de Cu⁰ superficiales bien dispersas, favorece la formación de MEK por la vía de la deshidratación directa del 1,3-BDO, principalmente. Por el contrario, a altas cargas de cobre, donde la proporción de especies de Cu⁰ aglomeradas formando arreglos tridimensionales, es muy alta, predomina la deshidrogenación del 1,3-BDO a HYB, probablemente debido a una baja interacción HYB-Cu⁰ que permitiría a la molécula de HYB desorberse antes que se produzcan las reacciones consecutivas de deshidratación-hidrogenación.

V.4.4. Efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuSiO₂

Con el objeto de estudiar el efecto de la temperatura sobre el desempeño catalítico de los catalizadores ZCuSiO₂ en la conversión de 1,3-BDO, se realizaron ensayos adicionales variando la temperatura de reacción entre 493-533 K, a una presión parcial de 1,3-BDO de 2.33 kPa y manteniendo el resto de las condiciones experimentales constantes. Para la realización de este estudio se emplearon los catalizadores 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂, de alta y baja dispersión metálica, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan como conversiones y rendimientos en las Figuras V.20 y V.21.

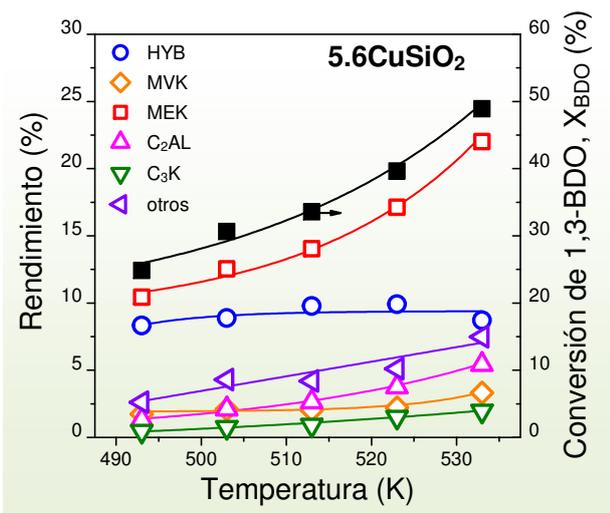


Figura V. 20: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 5.6CuSiO₂. [$\bar{P}_{BDO} = 2.33$ kPa, $t = 0$, $W/F_{BDO}^0 = 0.33$ g h / mol]

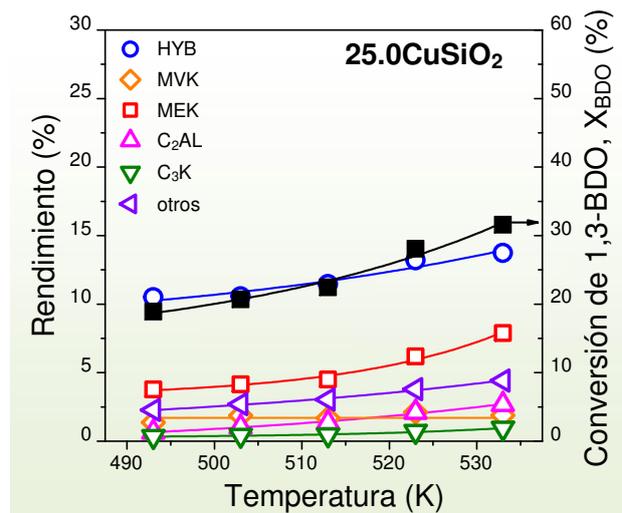


Figura V. 21: Conversión de 1,3-BDO y rendimiento hacia los productos de reacción en función de la temperatura para el catalizador 25.0CuSiO₂. [$\bar{P}_{BDO} = 2.33$ kPa, $t = 0$, $W/F_{BDO}^0 = 0.33$ g.h / mol]

En ambos casos, se observa el incremento esperado de la conversión de 1,3-BDO con el aumento de la temperatura de reacción. Sin embargo, el pequeño incremento registrado es representativo de reacciones de baja energía de activación. En este sentido, y para comprender mejor el comportamiento observado catalíticamente, se determinaron las energías de activación aparentes (E_a) para la conversión del 1,3-BDO sobre los catalizadores 5.6CuSiO₂ y 25.0CuSiO₂. Para ello se consideró una cinética de primer orden en 1,3-BDO, Ecuación V.9, y una constante cinética del tipo Arrhenius, Ecuación V.10.

$$r_{BDO} = k \bar{P}_{BDO} \quad (\text{Ec. V.9})$$

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ec. V.10})$$

donde: r_{BDO} es la velocidad de reacción del 1,3-BDO;

k es la constante cinética de reacción;

\bar{P}_{BDO} es la presión parcial de 1,3-BDO;

A es el factor pre-exponencial de la expresión de Arrhenius;

R es la constante de gases;

T es la temperatura de reacción;

E_a es la energía de activación aparente de reacción.

Si se comparan los valores de E_a obtenidos según las Ec. V.9 y V.10, se observa que la E_a para el catalizador 5.6CuSiO₂ fue de 8.4 kcal/mol, un valor prácticamente igual al obtenido para 5.6CuSiO₂ (6.9 kcal/mol). Estos resultados son consistentes con lo discutido en el ítem V.4.2 respecto de la constancia en los valores de TOR (Fig. V.15) al variar la carga de Cu.

Por otro lado, analizando los resultados de la Figura V.20, podemos observar que sobre el catalizador 5.6CuSiO₂, la MEK fue el producto principal en todo el rango de temperatura estudiado. Como se discutió anteriormente, su obtención se ve favorecida sobre partículas pequeñas de Cu⁰ (3.8 nm) de este catalizador, de modo que el rendimiento a MEK aumenta a medida que aumenta la temperatura, alcanzando valores cercanos al 22% a 533K a un nivel de conversión de 1,3-BDO del 49%. El producto que le sigue en importancia es la HYB, la cual mantuvo el nivel de rendimiento del 8-10% en todo el rango de temperatura. La forma horizontal de la curva de rendimiento de HYB es típica de los compuestos intermediarios, cuando se forman y consumen en reacciones con energías de activación similares. Estos resultados indican que sobre el catalizador 5.6CuSiO₂, a temperaturas de reacción crecientes, si bien sigue predominando el mecanismo de deshidratación directa del 1,3-BDO que lleva a MEK como producto principal (Figura V.17), existe también una contribución importante del intermediario HYB en la obtención de MEK por reacciones consecutivas de deshidratación-hidrogenación (Figura V.16, etapas 3, 4 y 5).

Los rendimientos a los productos de descomposición de la HYB y HYA (C₂AL y

C₃K), se incrementan a altas temperaturas, alcanzando valores del 5% y 2%, respectivamente a 533K. Con respecto a la MVK, producto de deshidratación de la HYB, no se observaron variaciones apreciables en los valores de rendimiento, los cuales fueron muy bajos (2-3%).

Como la deshidratación directa de 1,3-BDO no está favorecida sobre partículas de Cu⁰ grandes (30.6nm) del catalizador 25.0CuSiO₂, los resultados de la Figura V.21, muestran que, HYB, el producto de deshidrogenación de 1,3-BDO, es el producto principal en todo el rango de temperatura estudiado. El rendimiento a HYB aumenta ligeramente a medida que crece la temperatura alcanzando valores cercanos al 14% a 533K a un nivel de conversión de 1,3-BDO del 32%. A diferencia del caso del catalizador 5.6CuSiO₂, la MEK se produce aquí exclusivamente por reacciones consecutivas a la formación de HYB y por lo tanto la curva de rendimiento de MEK siempre se encuentra por debajo de la de HYB.

Similarmente a lo discutido para el catalizador 5.6CuSiO₂, los productos de descomposición de la HYB y HYA (C₂AL y C₃K) y la MVK, alcanzaron valores pequeños de rendimiento del orden del 1-3% a 533K, observándose que estos productos se favorecen ligeramente a altas temperaturas.

En base a lo discutido en los párrafos anteriores, podemos resumir que el incremento en la temperatura de reacción en los catalizadores ZCuSiO₂ de baja carga de cobre ($f < 1$) promueve la formación de MEK por la vía de deshidratación directa del 1,3-BDO, aunque con cierta contribución del camino consecutivo a la formación de HYB. Por otro lado, un incremento en la temperatura de reacción para catalizadores ZCuSiO₂ de alta carga de cobre ($f > 1$) favorece la deshidrogenación de 1,3-BDO a HYB y en menor medida, la formación de MEK por reacciones de deshidratación-hidrogenación consecutivas a la formación de HYB.

V.5. Conclusiones

En este capítulo se estudió la conversión de un poliol sobre catalizadores de cobre-sílice preparados por intercambio iónico usando la técnica de quimisorción-hidrólisis. Se prepararon, caracterizaron por numerosas técnicas y se ensayaron catalíticamente catalizadores identificados como ZCuSiO₂, donde Z representa la carga de Cu, la cual se varió en un amplio rango entre 1-25% en peso.

Concretamente, se investigó la conversión de 1,3-BDO como molécula modelo. Adicionalmente se postuló un esquema de reacción en base a los resultados obtenidos al variar el tiempo de contacto de dos catalizadores representativos. Se demostró que en fase gas, el 1,3-BDO puede convertirse en compuestos valiosos, como hidroxicetonas, cetonas saturadas e insaturadas de C₄ y en otros compuestos oxigenados por deshidratación directa o por reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación. Además, el 1,3-BDO da lugar bajo estas condiciones operativas, a la formación de una pequeña fracción de compuestos oxigenados volátiles (aldehídos, alcoholes y cetonas de C₁, C₂ y C₃) producidos por ruptura de un enlace C-C del 1,3-BDO.

Se encontró que las reacciones de deshidrogenación, deshidratación y ruptura de enlace C-C tienen lugar sobre sitios de cobre reducidos. El rol de la sílice en estos catalizadores es permitir una alta dispersión metálica en los catalizadores de bajo contenido de cobre, sobre los cuales se favorecen las reacciones de deshidratación. La selectividad hacia productos de C₄ fue siempre superior al 80%, en concordancia con el hecho de que el cobre metálico preserva en gran medida los enlaces C-C del

reactivo.

Se demostró que la reducibilidad del metal, la dispersión y la interacción metal-sílice dependen fuertemente de la carga de cobre, la cual también determina las propiedades deshidrogenantes o deshidratantes de los catalizadores ZCuSiO₂. De esta manera, la distribución de productos podría orientarse hacia la obtención de la β -hidroxicetona (4-hidroxi-2-butanona) o hacia la cetona saturada ajustando adecuadamente el tiempo de contacto del diol y la carga de cobre. Sobre catalizadores con baja carga de cobre (1-12% peso), se obtuvo principalmente la cetona saturada (metil etil cetona) independientemente del tiempo de contacto, debido a la rápida deshidratación tanto del reactivo como de la β -hidroxicetona producida. Por el contrario, sobre catalizadores con altos contenidos de cobre (15-25 % peso) predomina la deshidrogenación del reactivo, obteniéndose como producto principal la β -hidroxicetona en el rango de tiempo de contacto estudiado.

El efecto de la temperatura de reacción también depende de la carga de cobre del catalizador ya que el incremento de temperatura (T) para cargas por debajo de la monocapa ($f < 1$) favorece la formación de MEK por la vía de deshidratación directa del 1,3-BDO frente al camino consecutivo a la formación de HYB. Sin embargo, el incremento de T para cargas de cobre por encima de la monocapa ($f > 1$) promueve la deshidrogenación de 1,3-BDO a HYB y en menor proporción la formación de MEK por reacciones de deshidratación-hidrogenación sucesivas a la formación de HYB.

V.6. Referencias

[1] Wheeler, A., *Catalysis* 2, 116 (1955)

- [2] Trouillet, L., Toupance, T., Villain F., and Louis, C., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2005 (2000).
- [3] Shimokawabe, M., Takezawa, N., Kobayashi, H., *Appl. Catal. A: General* 2, 379 (1982).
- [4] Le Grange, J.D., Markham, J. L. and Kurkjian, C.R., *Langmuir* 9, 1749 (1993).
- [5] Kazuhisa, N., *EP 0787709A1* (1997), to Daicel Chemical Industries Ltd.
- [6] Popova, M., Dimitrov, M., Dal Santo, V., Ravasio, N., Scotti, N., *Catal. Comm.* 17, 150 (2012).
- [7] Di Cosimo J.I. and Apesteguía, C.R., *J. Molec. Catal.* 91, 369-386 (1994).
- [8] Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Cioci, F., Lavecchia, R., *Appl. Catal. A: General* 137, 327 (1996).
- [9] Mirabella, F. M., *Modern techniques in applied molecular spectroscopy, first ed.*, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [10] Boccuzzi, F., Coluccia, S., Martra, G., Ravasio, N., *J. Catal.* 184, 316 (1999).
- [11] An, D., Zhang, Q. , Wang, Y., *Catal. Today* 157, 143 (2010).
- [12] Karthik, M., Lin, L. Y., Bai, H., *Microp. and Mesoporous Mat.* 117, 153 (2009).
- [13] Velu, S., Suzuki, K., Okazaki, M., Kapoor, M. P., Osaki, T., Ohashi, F., *J. Catal.* 194, 373 (2000).
- [14] Di Cosimo, J. I., Torres, G., Apesteguía, C. R., *J. Catal.* 208 114 (2002).
- [15] De Graauw C.F., Peters, J.A., Van Bekkum, H., Huskens, J., *Synthesis* 1007 (1994).
- [16] Di Cosimo, J.I., Acosta, A., Apesteguía, C.R., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 234 111 (2005).
- [17] Morrison R. T. and Boyd, R. N., *Organic Chemistry, sixth ed.*, New York University, Prentice Hall of India Private Limited, New Delhi, 2002.

- [18] Boccuzzi, F., Coluccia, S., Martra, G., Ravasio, N., *J. Catal.* 184, 316 (1999).
- [19] Kohler, M.A., Curry-Hyde, H.E., Hughes, A.E., Sexton, B.A., Cant, N.W., *J. Catal.* 108, 323 (1987).
- [20] Bienholz, A., Hofmann, H., Claus, P., *App. Catal. A: General* 391, 153 (2011).
- [21] Boudart, M., *Chem. Rev.* 95, 661 (1995).
- [22] Sato, S., Akiyama, M., Takahashi, R., Hara, T., Inui, K., Yokota, M., *Appl. Catal. A: General* 347, 186 (2008).
- [23] Musolino, M.G., De Maio, P., Donato, A., Pierpaolo, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208, 219 (2004).
- [24] Di Cosimo, J.I., Acosta, A., Apesteguía, C.R., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 222, 87 (2004).
- [25] Sad, M.E., Neurock, M., Iglesia, E., *J. Am. Chem. Soc.* 133 (50), 20384 (2011).
- [26] Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Apesteguía, C.R., *Appl. Catal. A: General* 137, 149 (1996).
- [27] Mokhtar Mohamed, M. and Vansant, Etienne F., *Coll. and Surf. A* 96, 253 (1995).
- [28] Busca, G., Lorenzelli, V., Sanchez Escribano, V., Guidetti, R., *J. Catal.* 131, 167(1991).
- [29] Ordonsky, V.V., Sushkevich, V.L., Ivanova, I.I., *J. Molec. Catal. A* 333, 85 (2010).

CAPITULO VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

Indice de contenidos

VI.1.	Introducción	3
VI.2.	Preparación de los catalizadores MOx	3
VI.3.	Caracterización de los óxidos simples	3
VI.3.1.	Caracterización textural y estructural	4
VI.3.2.	Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx.	5
VI.3.2.1.	Determinación de las propiedades básicas superficiales	7
VI.3.2.2.	Determinación de las propiedades ácidas superficiales	9
VI.4.	Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de 1,3-butanodiol empleando óxidos simples MOx como catalizadores.....	10
VI.5.	Conclusiones	21
VI.6.	Referencias.....	22

Indice de figuras

Figura VI.1:	Difractogramas obtenidos para los óxidos MOx.	5
Figura VI.2:	Perfiles de TPD de CO ₂ de los óxidos simples MOx.....	8
Figura VI.3:	Perfiles de TPD de NH ₃ de los óxidos simples MOx.....	9
Figura VI.4:	Esquema de reacción sobre catalizadores de óxidos simples MOx.	11
Figura VI.5:	Variación de la conversión de 1,3-BDO y de las selectividades con el tiempo de reacción sobre MgO.	13

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

Figura VI.6: Variación de la conversión de 1,3-BDO con el tiempo de reacción sobre los óxidos MOx.....	13
Figura VI.7: Velocidad de conversión de 1,3-BDO a t=0 en función de la electronegatividad de Pauling de los óxidos simples	15
Figura VI.8: Velocidades de deshidrogenación y deshidratación a t=0 referidas a la velocidad de reacción de 1,3-BDO, en función de la Electronegatividad de Pauling. ..	18
Figura VI.9: Velocidad de formación a t=0 del grupo i, referida a la velocidad de deshidratación total, en función de la Electronegatividad de Pauling.....	19
Figura VI.10: Mecanismo de deshidratación del 1,3-BDO sobre CeO ₂ propuesto por Sato y col	20

Índice de tablas

Tabla VI.1: Caracterización textural y estructural de los óxidos simples MOx ensayados.....	4
Tabla VI.2: Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx.	7
Tabla VI.3: Conversión de 1,3-BDO a t=0 obtenidos en los ensayos catalíticos.....	14
Tabla VI.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores MOx	16

VI.1. Introducción

En este capítulo se prepararon, caracterizaron y ensayaron catalíticamente diferentes óxidos simples MOx (M= catión ácido de Lewis, Mg²⁺, Y³⁺, Ce⁴⁺, Zn²⁺, Zr⁴⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺) con el objetivo de estudiar cómo influyen las propiedades ácido-básicas de los mismos sobre la conversión del 1,3-BDO. Estos óxidos se presentan en la Tabla VI.1.

VI.2. Preparación de los catalizadores MOx

Entre los óxidos simples que se emplearon en los ensayos catalíticos se encuentran los que fueron preparados por el método de precipitación (Y₂O₃, CeO₂ y ZrO₂), por descomposición térmica (ZnO y Nb₂O₅), los óxidos simples comerciales (TiO₂ y γ-Al₂O₃) y el MgO de alta superficie específica preparado por rehidratación del MgO comercial (ítem III.2.4). Los procedimientos empleados en la preparación de dichos catalizadores fueron descritos previamente en el Capítulo III de esta Tesis.

VI.3. Caracterización de los óxidos simples

Para la caracterización de los catalizadores MOx se realizaron estudios destinados a la evaluación de las propiedades texturales, identificación de las fases cristalinas y a la estimación del tamaño de cristal de las fases cristalinas presentes. Además se

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

realizaron experiencias de desorción a temperatura programada de CO₂ y NH₃ con el objeto de medir las propiedades ácido-básicas de los mismos.

VI.3.1. Caracterización textural y estructural

La determinación de la superficie específica (S_g) de los óxidos simples MOx, se realizó empleando el método de BET. Los valores de S_g obtenidos experimentalmente, se presentan en la Tabla VI.1. Como puede apreciarse, la superficie específica del MgO presenta un valor elevado respecto a la S_g del precursor comercial (27 m²/g). Este incremento pone de manifiesto que el método empleado para la preparación del MgO permite obtener un sólido con alta superficie específica generada por la eliminación controlada de agua y COx durante el tratamiento térmico hasta 773K.

Los valores de S_g de los demás óxidos coinciden con los rangos observados habitualmente en nuestro laboratorio y en la bibliografía para materiales similares preparados por precipitación.

La identificación de las fases cristalinas presentes en los catalizadores MOx se realizó por difracción de rayos X (XRD) empleando fichas ASTM de polvos. En la Figura VI.1 se presentan los difractogramas obtenidos en estas experiencias. Las

Tabla VI.1: Caracterización textural y estructural de los óxidos simples MOx ensayados.

Catalizador	S_g (m ² /g)	Tamaño del cristal, L (Å)
MgO	192	74
Y ₂ O ₃	54	63
CeO ₂	75	119
ZnO	33	140
ZrO ₂	83	91
γ-Al ₂ O ₃	230	45
TiO ₂	54	198
Nb ₂ O ₅	84	124

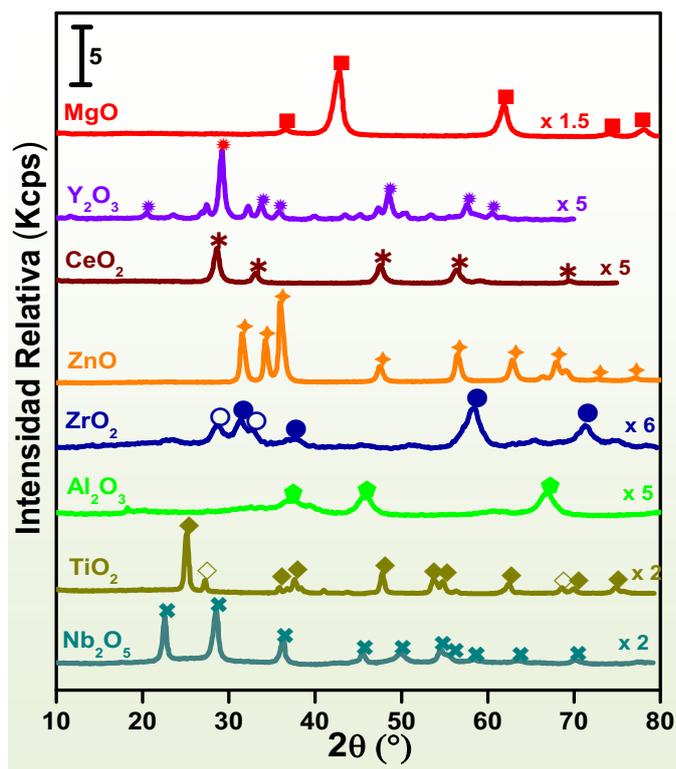


Figura VI.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos MOx.

- MgO periclase ASTM 4-0829;
- * Y₂O₃ bixbyita ASTM 5-0574;
- * CeO₂ cerianita ASTM 4-0593;
- ♦ ZnO wurtzita ASTM 5-664;
- ZrO₂ tetragonal ASTM 17-0923;
- ZrO₂ monoclinica ASTM 37-64;
- ◆ γ-Al₂O₃ ASTM 10-425;
- ◆ TiO₂ anatasa ASTM 21-1272;
- ◇ TiO₂ rutilo ASTM 21-1276;
- × Nb₂O₅ pseudohexagonal ASTM 7-63.

muestras de MgO, Y₂O₃, Al₂O₃, CeO₂, ZnO, Nb₂O₅ produjeron patrones de difracción típicos para estos óxidos (Figura VI.1). A partir de los difractogramas, se estimó el tamaño del cristal (L) de los óxidos estudiados y los mismos se presentan en la Tabla VI.1. Los valores de L variaron desde 45 Å para el γ-Al₂O₃, hasta 198 Å para el TiO₂, lo que evidencia las diferentes propiedades cristalográficas que exhiben estos óxidos.

VI.3.2. Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx

En las reacciones catalizadas por ácidos y bases, las propiedades ácido-básicas del catalizador tienen gran importancia a la hora de interpretar los resultados catalíticos, ya que modifican la actividad catalítica y la selectividad hacia los productos de reacción [1,2,3].

Se han propuesto varias definiciones para expresar los conceptos de acidez y basicidad de los óxidos. Sin embargo, las definiciones propuestas por J. Brønsted, T. Lowry y G. Lewis [4] son las más aceptadas. La definición proporcionada por J. Brønsted y T. Lowry designa como ácido a cualquier especie química capaz de ceder

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

un protón (H^+), mientras que una base es aquella que puede aceptar un protón [5]. En este sentido, la fuerza ácida de la especie depende de la naturaleza del átomo unido al hidrógeno y su capacidad para estabilizar el par de electrones cedidos por el protón intercambiado. Esta capacidad se amplifica con el aumento del radio atómico (tamaño del átomo) y la electronegatividad del átomo unido al hidrógeno [5]. De esta manera, es posible asumir que las interacciones entre un ácido y una base se basan en un equilibrio químico, donde un protón es intercambiado desde un ácido **HA** a una base **B** para generar la correspondiente base conjugada del ácido (A^-) y el ácido conjugado de la base (HB^+)



Por otro lado, un ácido de Lewis es cualquier especie química que teniendo un grupo incompleto de electrones, es capaz de aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente. Del mismo modo, una base de Lewis es aquella capaz de ceder un par de electrones para formar un enlace covalente [5]. En base a estos conceptos, se puede describir el tipo de interacción entre un ácido y una base de Lewis mediante la Ecuación VI.2:



Por otro lado, Pauling definió la electronegatividad como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones [6]. De esta manera, la acidez de una especie química puede estimarse en base a la electronegatividad de la misma, es decir, la capacidad de aceptar electrones será mayor cuanto mayor sea la electronegatividad

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

de la especie [7]. Así, los óxidos que posean una electronegatividad elevada serán ácidos mientras que los que exhiban una electronegatividad baja, serán básicos.

En la Tabla VI.2 se pueden observar las electronegatividades de los catalizadores de óxidos simples empleados en los ensayos catalíticos. Dichos valores fueron calculados como la media geométrica de las electronegatividades de los átomos que lo constituyen utilizando la escala de electronegatividades de Pauling [8,9]. De esta manera, la electronegatividad ($\chi_{\text{óxido}}$) de un óxido simple de fórmula MOx, es:

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

donde: χ_{M} y χ_{O} son las electronegatividades del metal y del oxígeno, respectivamente;

n y x los subíndices correspondientes al metal y al oxígeno en la fórmula química del óxido.

De acuerdo a lo resultados obtenidos, podemos observar que el Nb₂O₅ es el óxido que presenta mayor acidez, mientras que el MgO exhibe la mayor basicidad.

VI.3.2.1. Determinación de las propiedades básicas superficiales

Las propiedades básicas de los catalizadores, se investigaron adsorbiendo una molécula sonda de propiedades ácidas, el CO₂ [10]. La determinación del número de sitios básicos (n_b) y la distribución de fuerza (baja, media y alta) se realizó por desorción a temperatura programada (TPD)

Tabla VI.2: Propiedades ácido-básicas de los óxidos simples MOx.

Catalizador	$\chi_{\text{óxido}}$	n_a ($\mu\text{mol/g}$)	n_b ($\mu\text{mol/g}$)
MgO	2.12	15	655
Y ₂ O ₃	2.27	12	280
CeO ₂	2.37	21	240
ZnO	2.38	8	180
ZrO ₂	2.51	22	95
Al ₂ O ₃	2.54	101	69
TiO ₂	2.63	35	10
Nb ₂ O ₅	2.73	125	7

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

de CO₂, mientras que la identificación de la naturaleza química de las especies de CO₂ quimisorbidas en la superficie de los óxidos MOx se realizó por espectroscopía IR de CO₂.

Para la realización de estas experiencias se emplearon las condiciones operativas descritas en las secciones III.4.8.1 y III.4.6.1 del Capítulo III de esta Tesis, respectivamente. Estas experiencias fueron complementarias a otras realizadas previamente a esta Tesis dentro de nuestro grupo de investigación [11,12].

En la Figura VI.2 se presentan los perfiles de desorción de CO₂ obtenidos para los óxidos simples MOx investigados. La complejidad de los mismos, evidencia la presencia de diferentes especies básicas superficiales que interactúan con el CO₂ con

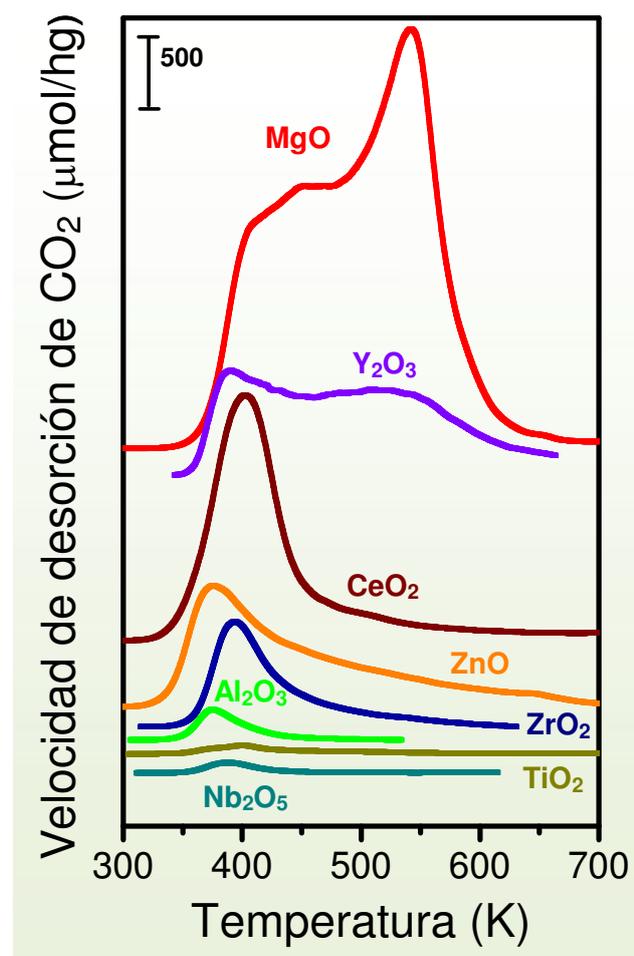


Figura VI.2: Perfiles de TPD de CO₂ de los óxidos simples MOx.

diferente fuerza. De esta manera, en los perfiles de desorción de los sólidos más electronegativos, como Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃ y ZrO₂, se observan picos de desorción de CO₂ a bajas temperaturas (entre 380-450K). Por otro lado, los óxidos menos electronegativos tales como MgO e Y₂O₃ exhiben además del pico a bajas temperaturas, un pico de desorción de CO₂ adicional a altas temperaturas (alrededor de 550K), correspondiente a sitios de elevada fuerza básica.

En la Tabla VI.2 se presenta el número de sitios básicos superficiales

(n_b) obtenido por integración de los perfiles de TPD de CO_2 de la Figura VI.2 para todos los catalizadores investigados. Analizando los resultados obtenidos, puede verse que a pesar de que la electronegatividad del óxido es una propiedad volumétrica, existe una relación entre ésta y las propiedades básicas superficiales, ya que el número de sitios básicos (n_b) disminuye a medida que aumenta la electronegatividad del óxido MO_x , $\chi_{\text{óxido}}$ (Tabla VI.2). Por otro lado, los perfiles de los óxidos son diferentes dependiendo del valor de $\chi_{\text{óxido}}$, así mientras los óxidos más electronegativos presentan un único pico de desorción de CO_2 a baja temperatura, los MO_x menos electronegativos evidencian la presencia de sitios más fuertes interactuando con el CO_2 (Figura VI.2).

Esto permite inferir que la electronegatividad de los óxidos MO_x influye no sólo sobre el número de sitios básicos (n_b) sino también sobre la fuerza de los mismos.

VI.3.2.2. Determinación de las propiedades ácidas superficiales

La determinación de las propiedades ácidas (número de sitios ácidos superficiales, n_a , y la distribución de fuerza ácida) se realizó empleando como molécula sonda al NH_3 . Se utilizó la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 . Para la

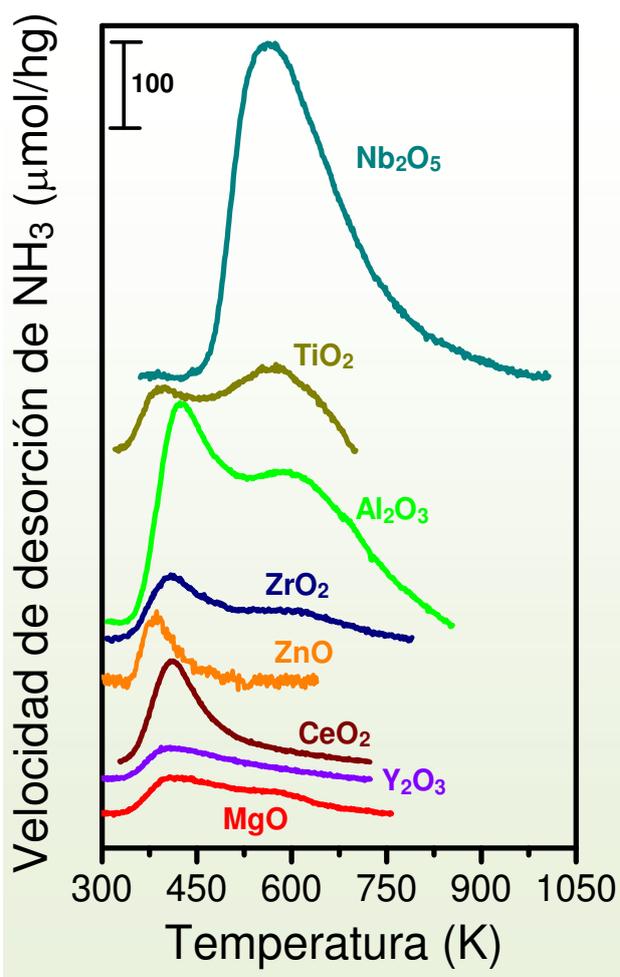


Figura VI.3: Perfiles de TPD de NH_3 de los óxidos simples MO_x .

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

realización de estas experiencias se emplearon las condiciones operativas descritas en la sección III.4.8.2 del Capítulo III.

Los resultados de los ensayos de TPD de NH_3 se presentan en la Figura VI.3. Como puede apreciarse, los óxidos más electronegativos (Nb_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) presentan dos picos de desorción, uno a baja temperatura (alrededor de 430K), y otro a mayor temperatura (cercano a 580K). Por otro lado, los óxidos de menor electronegatividad sólo presentan el pico de desorción a baja temperatura, lo cual indica que los primeros son óxidos ácidos mientras que los últimos son óxidos de moderada o baja acidez.

A partir de la integración de los perfiles de TPD de NH_3 mostrados en la Figura VI.3 se determinó el número de sitios ácidos (n_a) para cada óxido (Tabla VI.2). Relacionando los valores de n_a con los de la $\chi_{\text{óxido}}$ (Tabla VI.2) puede apreciarse que, como es esperable, el número de sitios ácidos superficiales aumenta a medida que crece la electronegatividad del óxido MOx.

VI.4. Resultados catalíticos obtenidos durante la conversión de 1,3-butanodiol empleando óxidos simples MOx como catalizadores

Se ensayaron los óxidos simples MOx con propiedades ácido-básicas y que no contienen sitios metálicos, en la conversión de 1,3-BDO. Se investigó el efecto de las propiedades ácido-básicas sobre la deshidratación, deshidrogenación y otras reacciones que pueda experimentar el poliol. Se realizaron ensayos catalíticos a 523K y presión atmosférica. En los mismos se empleó una presión parcial de 1,3-BDO de 2.33 kPa, un tamaño de partícula de 0.29 mm, un flujo de N_2 de 150 mL/min y un rango

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

de W/F_{BDO}^0 de 4.4-32.6 (gh/mol). El W/F_{BDO}^0 se varió con el objeto de obtener conversiones de 1,3-BDO comparables que varíen entre 10-20 %.

Los productos de reacción obtenidos se presentan en el esquema de la Figura VI.4. Como se explicó en el Cap. V, el 1,3-BDO puede sufrir una deshidrogenación inicial sobre el OH primario o el secundario para generar HYA y HYB, respectivamente. La hidroxicetona (HYB) puede deshidratarse e hidrogenarse mediante reacciones consecutivas para generar MVK y MEK, respectivamente. Además, tanto el HYB como el HYA pueden descomponerse en productos livianos por medio de reacciones de retroaldolización para generar C₃K, C₁AL, C₂AL que pueden hidrogenarse a C₂OL y C₁OL. Por otro lado, el 1,3-BDO puede sufrir una deshidratación inicial para generar

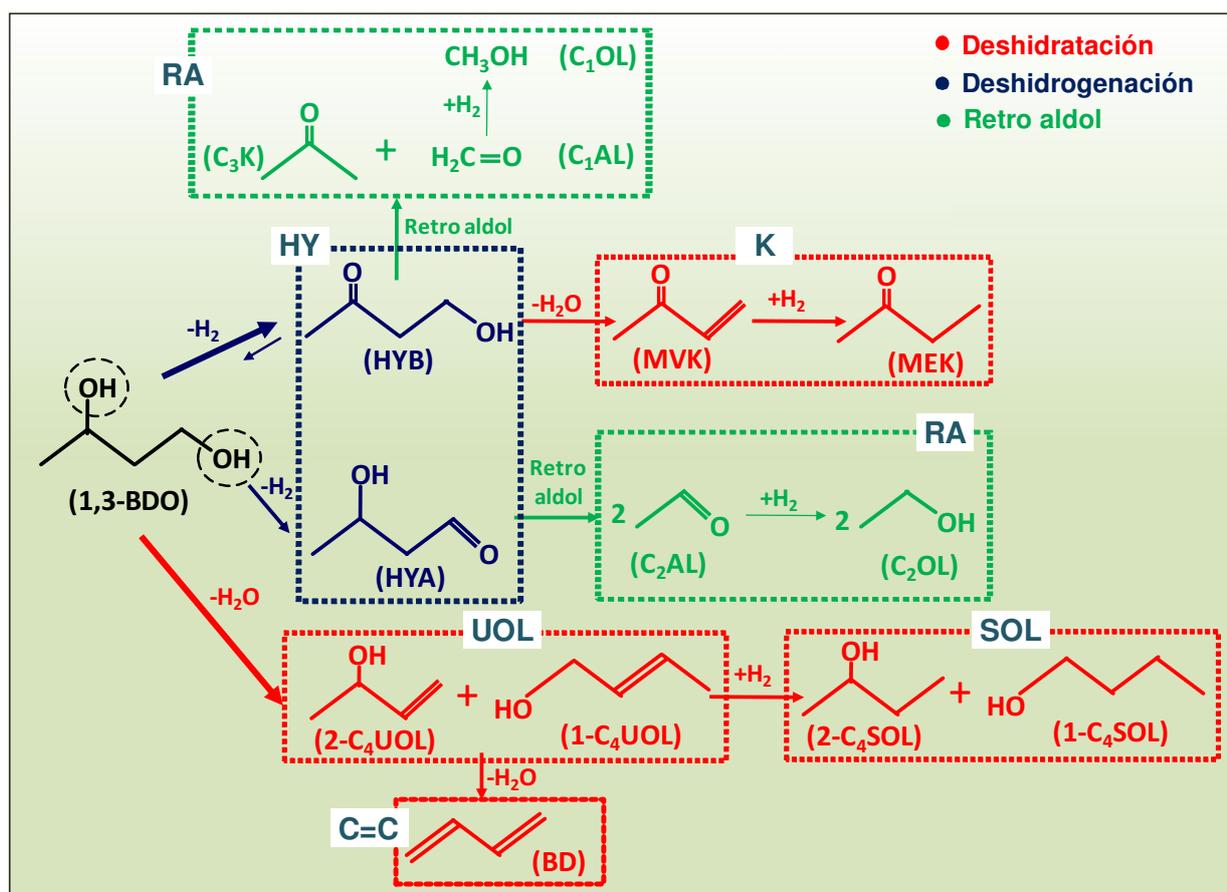


Figura VI.4: Esquema de reacción sobre catalizadores de óxidos simples MOx.

1,3-BDO: 1,3-butanodiol; HYB: 4-hidroxi-2-butanona; HYA: 3-hidroxi butanal; C₂AL: Acetaldehído; C₂OL: Etanol; C₃K: Acetona; C₁AL: Formaldehído; C₁OL: Metanol; MVK: Metil vinil cetona; MEK: Metil etil cetona; 2-C₄UOL: 3-buten-2-ol; 1-C₄UOL: 2-buten-1-ol; BD: butadieno; 2-C₄SOL: 2-butanol; 1-C₄SOL: n-butanol

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MO_x

alcoholes insaturados 2-C₄UOL y 1-C₄UOL, los cuales pueden deshidratarse a butadieno (BD) o hidrogenarse a 2-C₄SOL y 1-C₄SOL, respectivamente.

En el Capítulo V, se describió el comportamiento de los catalizadores de cobre monofuncionales (ZCuSiO₂) agrupando los productos de reacción en tres categorías: productos de deshidrogenación de 1,3-BDO (HYB y HYA), productos de deshidratación de HYB (MVK y MEK) y productos de retroaldolización de HYA y HYB (C₃K, C₁AL, C₂AL, C₂OL y C₁OL). También se discutió que sobre dichos catalizadores, la formación de alcoholes insaturados por deshidratación inicial del 1,3-BDO era insignificante frente a la deshidrogenación inicial. De esta manera, sobre los catalizadores monofuncionales metálicos ZCuSiO₂ la actividad deshidratante de los mismos estuvo limitada a la formación de MVK y MEK. Por el contrario, sobre los óxidos simples MO_x estudiados en el presente capítulo, los alcoholes insaturados se cuantificaron en alta selectividad y por lo tanto, se los incluyó en el esquema de reacción de la Figura VI.4.

Los productos obtenidos durante la conversión de 1,3-BDO se clasificaron en productos de deshidrogenación y de deshidratación. Para facilitar la descripción y discusión de los resultados, los productos de deshidrogenación se subdividieron en dos categorías: i) los productos derivados de la deshidrogenación inicial del 1,3-BDO (HYA y HYB) se agruparon identificándolos como grupo HY; ii) los productos derivados de la retroaldolización consecutiva de HYA y HYB (C₃K, C₁AL, C₂AL, C₂OL y C₁OL) constituyen el grupo RA. Por otro lado, los productos de deshidratación se agruparon en: i) los alcoholes insaturados, UOL (2-C₄UOL y 1-C₄UOL); ii) los alcoholes saturados formados consecutivamente por hidrogenación del C=C de los UOL, que constituyen el grupo SOL (2-C₄SOL y 1-C₄SOL); iii) la olefina (butadieno, BD) obtenida por deshidratación de los UOL, identificada como grupo C=C y iv) los productos derivados de la deshidratación-hidrogenación consecutiva de la HYB (MVK y MEK)

que forman el grupo K. De esta manera, la actividad deshidratante se calculó considerando a los grupos K, UOL, SOL y C=C, mientras que la actividad deshidrogenante comprende la formación de los grupos HY y RA.

La Figura VI.5 muestra un ensayo típico llevado a cabo sobre MgO, donde se muestran

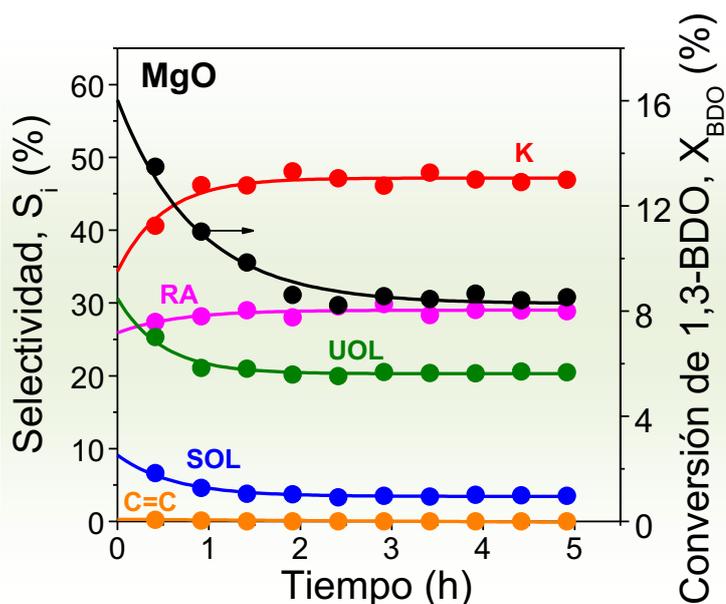


Figura VI.5: Variación de la conversión de 1,3-BDO y de las selectividades con el tiempo de reacción sobre MgO. [T = 523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W/F_{BDO}⁰ de 21.8 (gh/mol); D_p=0.29 mm; F_{N₂}⁰ = 150 mL/min]

la conversión y las selectividades a los distintos grupos de productos en función del tiempo de reacción.

En la Figura VI.6, se presenta la evolución de la conversión de 1,3-BDO con el tiempo de reacción para todos los óxidos MOx investigados. Como puede apreciarse, todos los catalizadores estudiados exhiben una ligera desactivación inicial. Por esta razón, en todos los casos se determinó la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) extrapolada a t=0. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla VI.3. Como puede observarse, la

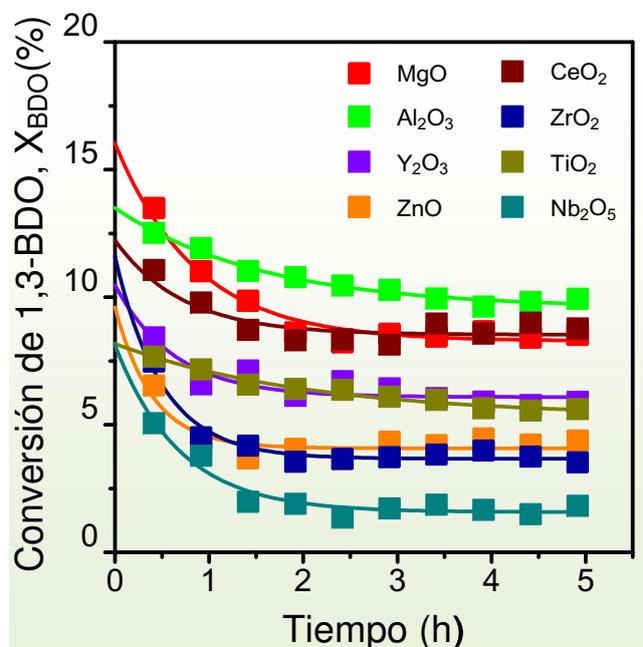


Figura VI.6: Variación de la conversión de 1,3-BDO con el tiempo de reacción sobre los óxidos MOx. [T = 523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W/F_{BDO}⁰ de 4.4-32.6 (gh/mol); D_p=0.29 mm; F_{N₂}⁰ = 150 mL/min]

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

conversión de los catalizadores MOx varía entre 8-16%. Los tiempos de contacto (W/F_{BDO}^0) empleados para alcanzar dichas conversiones (4.4-32.6 gh/mol), son dos órdenes de magnitud superiores a los requeridos para lograr similares conversiones con los catalizadores de cobre soportados sobre SiO₂ preparados por intercambio iónico

Tabla VI.3: Conversión de 1,3-BDO a t=0 obtenidos en los ensayos catalíticos

Catalizador	W/F_{BDO}^0 (gh/mol)	X_{BDO} (%)
MgO	21.8	15.8
Y ₂ O ₃	21.8	10.5
CeO ₂	27.2	12.0
ZnO	30.4	9.5
ZrO ₂	32.6	11.5
γ-Al ₂ O ₃	4.4	13.5
TiO ₂	27.2	8.2
Nb ₂ O ₅	27.2	8.1

y cuyos resultados fueron presentados en el Capítulo V. Esto sugiere que los catalizadores monofuncionales ácido-básicos MOx son mucho menos activos que los monofuncionales metálicos ZCuSiO₂.

A partir de los valores de X_{BDO} y W/F_{BDO}^0 , se determinaron según la Ecuación VI.4, las velocidades de conversión de 1,3-BDO a t=0 (r_{BDO} , mol/hg) para todos los óxidos simples ensayados:

$$r_{BDO} = \left[\frac{X_{BDO}}{W/F_{BDO}^0} \right] \quad (\text{Ec. VI. 4})$$

En la Figura VI.7 se representa la variación de r_{BDO} con la electronegatividad del óxido medida en unidades de Pauling. Los resultados obtenidos muestran una disminución de la velocidad de conversión de 1,3-BDO a medida que aumenta $\chi_{\text{óxido}}$, sugiriendo que los óxidos básicos son más activos para convertir el 1,3-BDO. De esta manera, el MgO resultó el catalizador más activo entre los óxidos simples MOx, a excepción del Al₂O₃, cuya actividad cuadruplicó la del MgO. Esta actividad superior del Al₂O₃ comparada con otros sólidos ácidos fue también reportada por Sato y col. [13] durante la conversión de 1,3-BDO a más altas temperaturas. Además, estudios previos realizados en nuestro laboratorio, mostraron que el mismo Al₂O₃ comercial resultó más

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

activo que otros óxidos simples y mixtos con propiedades ácidas en la conversión de otros monoalcoholes como 2-propanol y etanol [14,15]. La presencia de impurezas en la muestra comercial de Al_2O_3 utilizada podría explicar este resultado.

En la Tabla VI.4 se presentan las selectividades hacia los diferentes productos de reacción obtenidos durante la conversión de 1,3-BDO sobre los óxidos simples MOx. En general, los principales productos fueron los alcoholes insaturados (grupo UOL) y las cetonas (grupo K).

Los productos HY (HYA y HYB) son inestables sobre los óxidos MOx a la temperatura de reacción empleada y no fueron detectados debido a que luego de formarse, se descomponen rápidamente hacia los productos RA y en el caso de la HYB también se deshidrata-hidrogena a las cetonas insaturada y saturada (grupo K). Esto sugiere que los compuestos HY interaccionan más fuertemente con los sitios ácidos-básicos de los óxidos MOx que con los sitios metálicos de los catalizadores ZCuSiO_2 discutidos en el Cap. V, sobre los cuales es posible obtener compuestos HY en alta selectividad. Esta alta interacción sería la responsable de la ruptura del enlace C-C de los compuestos HY, que da lugar a la formación de compuestos más livianos por reacciones de retroaldolización. Además, los resultados de la Tabla VI.4 indican que el grupo RA se favorece sobre óxidos básicos, en concordancia con las

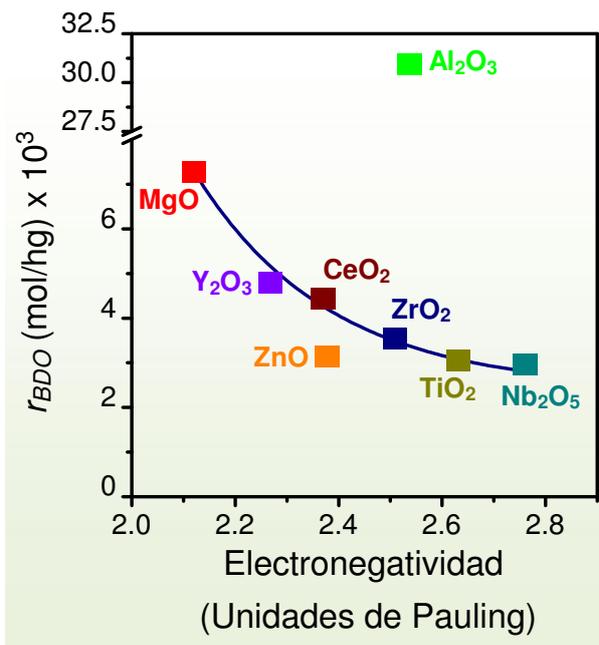


Figura VI.7: Velocidad de conversión de 1,3-BDO a $t=0$ en función de la electronegatividad de Pauling de los óxidos simples. [Condiciones ídem **Figura VI.6**]

Tabla VI.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores MOx

Catalizador	Selectividades molares (%)										
	RA			K		C=C	UOL		SOL		
	C ₂ OL	C ₁ OL + C ₂ AL	C ₃ K	MEK	MVK	BD	2-C ₄ UOL	1-C ₄ UOL	2-C ₄ SOL	1-C ₄ SOL	
Nb ₂ O ₅	3.7	6.1	2.4	2.5	22.7	17.2	19.5	18.0	4.5	3.4	
TiO ₂	3.4	6.0	2.4	3.8	22.4	13.4	20.0	20.1	4.6	3.9	
γ-Al ₂ O ₃	3.6	7.5	3.0	4.0	22.9	12.3	17.2	17.9	5.8	5.8	
ZrO ₂	3.5	6.0	2.0	2.7	25.3	5.4	24.2	22.4	4.0	4.5	
ZnO	6.5	10.6	4.9	2.5	22.9	2.7	23.8	18.7	3.3	4.1	
CeO ₂	1.5	2.6	1.0	0.5	5.0	0.6	57.4	23.5	4.7	3.2	
Y ₂ O ₃	7.6	13.0	4.0	1.6	29.7	1.6	20.2	15.2	3.0	4.1	
MgO	8.2	12.2	5.5	2.1	32.5	0.7	18.6	11.9	3.3	5.0	

T = 523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W / F_{BDO}⁰ de 4.4-32.6 (gh/mol); D_p = 0.29 mm; F_{N₂}⁰ = 150 mL/min

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

reconocidas propiedades de estos óxidos para promover reacciones de condensación aldólica.

Como puede apreciarse, a diferencia de lo observado sobre los catalizadores ZCuSiO₂ el compuesto predominante en el grupo K sobre los óxidos MOx es la cetona insaturada (MVK), lo que estaría indicando que los óxidos MOx poseen una pobre actividad hidrogenante, que evita su conversión consecutiva en MEK. Por otro lado, la elevada selectividad hacia los productos UOL y BD, señala una alta actividad deshidratante de estos óxidos. Este comportamiento difiere en gran medida con lo observado previamente sobre los catalizadores monofuncionales metálicos ZCuSiO₂, sobre los cuales la formación de los UOL estaba desfavorecida.

Con el objeto de investigar en más detalle el efecto de las propiedades ácido-básicas de los óxidos MOx sobre la selectividad hacia los productos de deshidratación y deshidrogenación, en la Figura VI.8. se relaciona la velocidad de deshidrogenación (r_{-H_2}) y deshidratación (r_{-H_2O}) calculadas a t=0 relativas a la velocidad de conversión del diol (r_{BDO} , mol/hg) con la electronegatividad de Pauling. Para la determinación de las velocidades de deshidratación y deshidrogenación se emplearon las Ecuaciones VI.5 y VI.6, respectivamente.

$$r_{-H_2O} = \frac{\eta_{UOL} + \eta_{SOL} + \eta_{C=C} + \eta_K}{W/F_{BDO}^0} \quad (\text{Ec. VI. 5})$$

$$r_{-H_2} = \frac{\eta_{HY} + \eta_{RA}}{W/F_{BDO}^0} \quad (\text{Ec. VI. 6})$$

Los resultados de la Figura VI.8 indican que los productos de deshidratación superaron siempre a los de deshidrogenación, independientemente de las propiedades ácido-básicas del óxido. Por otro lado, la selectividad hacia los productos de

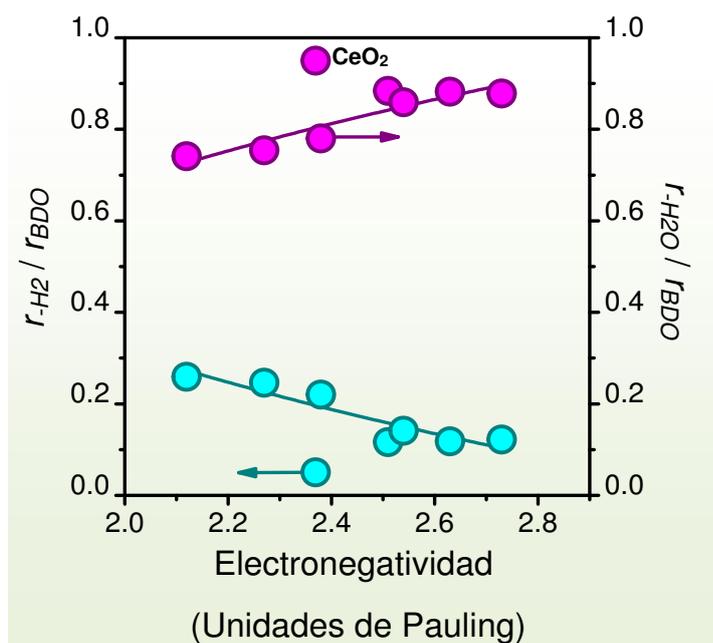


Figura VI.8: Velocidades de deshidrogenación y deshidratación a $t=0$ referidas a la velocidad de reacción de 1,3-BDO, en función de la Electronegatividad de Pauling. [Condiciones ídem **Figura VI.6**]

deshidratación (r_{-H_2O}/r_{BDO}) crece desde 74 a 88% a medida que aumenta $\chi_{\text{óxido}}$, mientras que la selectividad a productos de deshidrogenación (r_{-H_2}/r_{BDO}), disminuye desde 26% a 12%. Este resultado indica que sobre los óxidos MOx el camino de deshidratación se favorece a medida que aumenta la acidez del óxido. La ausencia de correlación para el CeO_2 , se explicará más adelante.

En la Figura VI.9, se presenta la distribución de productos de deshidratación (r_i/r_{-H_2O} con $i = K, UOL, SOL$ y BD) en función de la electronegatividad de Pauling de los óxidos simples. En cada caso, las velocidades de formación de los grupos de productos UOL (r_{UOL}), SOL (r_{SOL}), C=C (r_{BD}) y K (r_K) a $t=0$ fueron calculadas como el cociente entre el rendimiento a los productos UOL, SOL, C=C y K a $t=0$ y el tiempo de contacto (Ecuación VI.7).

$$r_i = \left[\frac{\eta_i}{W/F_{BDO}^0} \right] \quad (\text{Ec. VI.7})$$

La Figura VI.9 muestra que, excepto para el MgO, los principales productos de deshidratación sobre óxidos MOx son los UOL. Los resultados presentados también muestran que los productos UOL presentan un máximo en torno a 2.4 unidades de

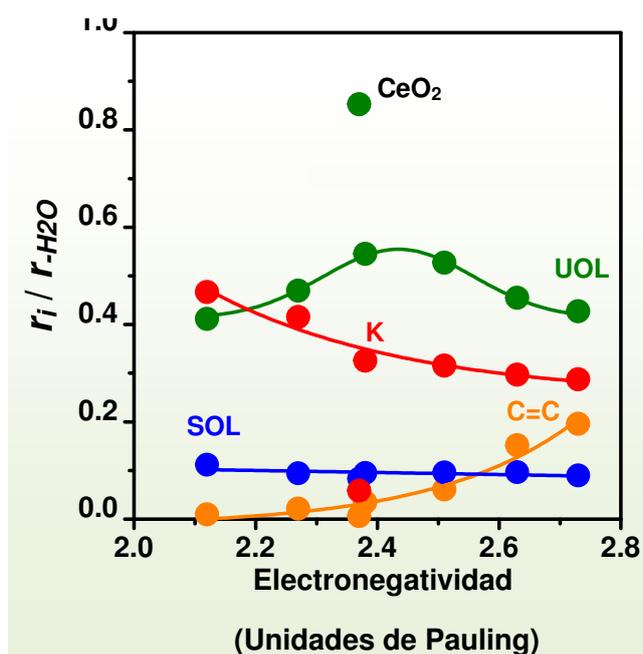


Figura VI.9: Velocidad de formación a $t=0$ del grupo i , referida a la velocidad de deshidratación total, en función de la Electronegatividad de Pauling. [Condiciones ídem **Figura VI.6**]

Pauling. Este máximo se explica teniendo en cuenta que para los sólidos de baja electronegatividad la deshidratación consecutiva de los UOL a C=C (Figura VI.4) está poco favorecida, y por lo tanto, sobre los MOx básicos un incremento en la electronegatividad desde el MgO (2.12) a la Y_2O_3 (2.27) aumenta ligeramente la formación de alcoholes insaturados. Contrariamente, sobre los óxidos de mayor acidez ($\chi_{\text{óxido}} > 2.5$), la

deshidratación de los UOL comienza a ser importante, y por esta razón, a medida que aumenta $\chi_{\text{óxido}}$, se observa una disminución de los productos UOL a expensas de la formación de C=C (BD).

El hecho de que el 40% de la selectividad a productos de deshidratación del MgO corresponda a la formación de UOL, se explica por el hecho de que las reacciones de eliminación de alcoholes proceden con altas selectividades aún sobre óxidos básicos [16].

La formación de los alcoholes saturados (SOL) por reducción del enlace C=C de los UOL, no está favorecida sobre ninguno de los óxidos MOx.

También puede observarse que r_K/r_{-H_2O} , se favorece sobre los óxidos más básicos. Esto se debe a que los productos del grupo K (MVK y MEK) son obtenidos por deshidratación-hidrogenación de un compuesto (HYB) que a su vez se obtiene por deshidrogenación primaria del 1,3-BDO, Figura VI.4. Como se mostró en la Figura

Capítulo VI: Conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores monofuncionales ácido-básicos constituidos por óxidos simples MOx

VI.8, la selectividad a productos de deshidrogenación se favorece sobre catalizadores más básicos, es decir, sobre ellos aumenta la selectividad hacia la obtención de la hidroxiketona (r_{HYB}) y por lo tanto también se favorece la reacción consecutiva de obtención de las cetonas insaturada y saturada (K).

Se observó un comportamiento singular dentro de los óxidos MOx para el CeO₂. Como puede apreciarse en las Figuras VI.8 y VI.9, este óxido exhibe una altísima selectividad a productos de deshidratación, siendo el UOL el producto principal, sin producir prácticamente compuestos K. Este comportamiento diferente del CeO₂ respecto del resto de los óxidos de la serie MOx investigada en esta Tesis, no puede explicarse por sus propiedades ácido-básicas y podría deberse a sus propiedades redox. En efecto, un comportamiento similar fue observado por Sato y col. [17], cuando estudiaron la deshidratación de dioles sobre este óxido. Ellos propusieron que la deshidratación catalítica de 1,3-dioles sobre CeO₂ sigue un camino redox, como el que se observa en el esquema de la Figura VI.10. En el mismo puede apreciarse, que el CeO₂ interacciona inicialmente con el hidrógeno secundario del 1,3-BDO [13] generando un radical sobre el carbono secundario; posteriormente, el catión Ce³⁺--H⁺ despoja al diol del radical OH[•] terminal para formar el alcohol insaturado (2-C₄UOL); finalmente el Ce³⁺ se oxida a Ce⁴⁺ liberando una molécula de agua. El mecanismo de radicales culmina con la eliminación de un radical oxidrilo y la subsiguiente formación del alcohol insaturado. Finalmente, el radical oxidrilo interacciona con el protón

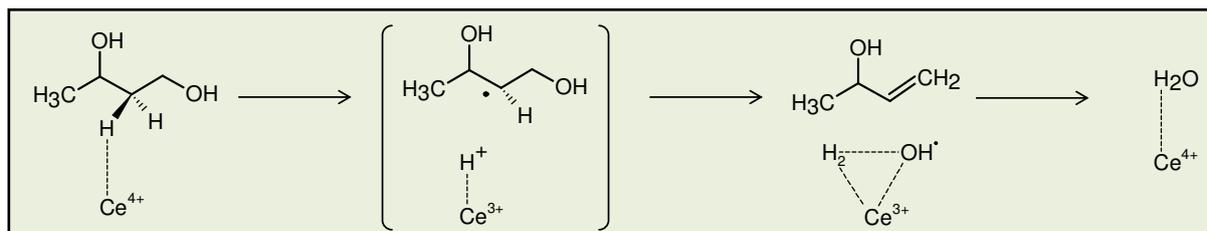


Figura VI.10: Mecanismo de deshidratación del 1,3-BDO sobre CeO₂ propuesto por Sato y col. [13]

superficial y por medio de la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+} se regenera el catalizador y se forma agua que es eliminada al medio de reacción.

VI.5. Conclusiones

En este capítulo se prepararon, caracterizaron y ensayaron distintos óxidos simples del tipo MOx con diferentes propiedades ácido-básicas. Se encontró una correlación entre la electronegatividad del óxido, medida en unidades de Pauling, y el número de sitios ácidos y básicos superficiales de estos materiales determinados por desorción a temperatura programada de NH_3 y CO_2 , respectivamente. De esta manera, se observó un incremento en el número de sitios ácidos (n_a) y una disminución del número de sitios básicos (n_b) a medida que aumenta la electronegatividad.

La actividad y distribución de productos durante la conversión de 1,3-BDO depende de las propiedades ácido-básicas del catalizador. De esta manera, la velocidad de conversión de 1,3-BDO disminuye a medida que aumenta la electronegatividad del óxido, sugiriendo que los óxidos básicos son más activos para convertir el 1,3-BDO. Por otro lado, la distribución de productos de reacción difiere en gran medida con la observada sobre los catalizadores $ZCuSiO_2$ (Capítulo V de esta Tesis). En efecto, los óxidos simples ácidos deshidratan al diol formando alcoholes insaturados y olefinas, mientras que los óxidos básicos deshidrogenan al 1,3-BDO y favorecen la ruptura del enlace C-C formando oxigenados de cadena corta (compuestos RA). Los óxidos simples transforman completamente el intermediario hidroxiketona (4-hidroxi-2-butanona), obtenido por deshidrogenación inicial del 1,3-

butanodiol, en una cetona insaturada (3-buten-2-ona), independientemente del carácter ácido o básico del óxido.

VI.6. Referencias

-
- [1] Lauron-Peront, H., Luck, F., Popa, J.M., *Appl. Catal.* 78, 213 (1991)
- [2] Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., “New Solid Acids and Bases- their Catalytic Properties”, Elsevier, Amsterdam (1989)
- [3] Kijenski, J., Baiker, A., *Catal. Today* 5, 1 (1989)
- [4] Busca, G., *Catal. Today* 41, 191 (1998)
- [5] Morrison, R., Boyd, R., 5ta. Ed., Addison-Wessley Iberoamericana (1990)
- [6] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3570 (1932)
- [7] Tanaka, K., Ozaki, A., *J. Catal.* 8, 1 (1967)
- [8] Sanderson, R., “Chemical bonds and bond energy”, 2nd. Ed., Academic Press, New York, (1976).
- [9] Portier, J., Poizot, P., Tarascon, J., Campet, G., Subramanian, M., *Solid State Sciences* 5, 695 (2003)
- [10] Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Xu, M., Iglesia E. and Apesteguía C.R., *J. Catal.* 178, 499 (1998)
- [11] Braun, F., Di Cosimo, J.I., *Catalysis Today* 116, 206 (2006).
- [12] Ferretti, C., “Valorización catalítica de glicerol: Síntesis de monoglicéridos“, tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2010).
- [13] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Honda, N., Shimizu, H., *Catal. Comm.* 4, 77 (2003).
- [14] Di Cosimo, J.I., Torres, G., Apesteguía, C.R., *J. Catal.* 208, 114 (2002)

[15] Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Xu, M., Iglesia, E., Apesteguía, C.R., *J. Catal.* 78, 499 (1998).

[16] Díez, V.K., Apesteguía, C.R., Di Cosimo, J.I., *Catal. Today* 63, 53 (2000)

[17] Sato, S., Takahashi, R., Sodesawa, T., Honda, N., *J. of Molecular Catal. A.* 221, 177 (2004).

CAPITULO VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo ZCuM_IM_{II}O_x y ZCuMO_x

Indice de contenidos

VII.1. Introducción	4
VII.2. Preparación de los catalizadores bifuncionales ZCuMO _x y ZCuM _I M _{II} O _x	4
VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ O _x	5
VII.3.1. Caracterización textural y estructural	5
VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ O _x	7
VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMg ₁₀ Al ₇ O _x	10
VII.4. Caracterización de los óxidos ZCuMO _x	12
VII.4.1. Caracterización textural y estructural	12
VII.4.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuMO _x	14
VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMO _x	16
VII.5. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMO _x y ZCuMg ₁₀ Al ₇ O _x	17
VII.5.1. Rol del sitio metálico, efecto de las propiedades ácido-básicas y del método de preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMO _x	18
VII.5.2. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMg ₁₀ Al ₇ O _x . Efecto del contenido de Cu	24

VII.6. Conclusiones	31
VII.7. Referencias.....	33

Índice de figuras

Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	6
Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	8
Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu^0 (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T_M) con el contenido de cobre (Z).....	9
Figura VII.4: Perfiles de TPD CO_2 para los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	11
Figura VII.5: Difractogramas obtenidos para los óxidos $ZCuMO_x$	14
Figura VII.6: Perfiles de TPR de las muestras $ZCuMgO$ y $ZCuAl_2O_3$	15
Figura VII.7: Perfiles de TPD CO_2 de los catalizadores $ZCuMO_x$	16
Figura VII.8: Esquema de reacción sobre catalizadores bifuncionales $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ y $ZCuMO_x$	18
Figura VII.9: Distribución de productos de deshidratación sobre catalizadores $ZCuMO_x$	21
Figura VII.10: Distribución de productos de deshidrogenación sobre catalizadores $ZCuMO_x$	21
Figura VII.11: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre $1.8CuMg_{10}Al_7O_x$	25
Figura VII.12: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre $61.2CuMg_{10}Al_7O_x$	25

Capítulo VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo $ZCuM_I M_{II}O_x$ y $ZCuMO_x$

Figura VII.13: Velocidades de conversión del 1,3-BDO y de formación de los grupos de productos de reacción en función del contenido de cobre de los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	29
Figura VII.14: Distribución de productos de deshidratación sobre catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	30
Figura VII.15: Distribución de productos de deshidrogenación sobre catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	30

Indice de tablas

Tabla VII.1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores bifuncionales $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	6
Tabla VII.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores $ZCuMO_x$	13
Tabla VII.3: Resultados catalíticos obtenidos para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores $ZCuMO_x$	19
Tabla VII.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores $ZCuMO_x$	22
Tabla VII.5: Conversión de 1,3-BDO a t=0 obtenidos en los ensayos catalíticos con $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	25
Tabla VII.6: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$	27

VII.1. Introducción

En este capítulo se describe la caracterización y los ensayos catalíticos realizados sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base $ZCuM_I M_{II}O_x$. Los materiales estudiados fueron óxidos mixtos Cu-Mg-Al con diferentes cargas de cobre ($ZCuM_I M_{II}O_x$, con $M_I = Mg^{2+}$ y $M_{II} = Al^{3+}$, $0.3 < Z < 61.0$) y también catalizadores Cu-M ($ZCuMO_x$, con $M = Mg^{2+}$ y Al^{3+} , $6.4 < Z < 9.8$). El objetivo fue estudiar la influencia de las propiedades metálicas del Cu en conjunto con las ácido-básicas de la matriz del óxido sobre la conversión del 1,3-BDO y sobre la selectividad hacia los productos de deshidratación y deshidrogenación del diol. Se investigó también el efecto de variar el método de preparación de los óxidos $ZCuMO_x$.

La elección de cationes Mg^{2+} y Al^{3+} se basa en las reconocidas propiedades básicas y ácidas, respectivamente, de estos iones [1] como se discutió en el Cap. VI.

Los catalizadores $ZCuM_I M_{II}O_x$ y $ZCuMO_x$ se presentan en las Tablas VII.1 y VII.2, respectivamente.

VII.2. Preparación de los catalizadores bifuncionales $ZCuMO_x$ y $ZCuM_I M_{II}O_x$

Los catalizadores bifuncionales basados en cobre $ZCuMO_x$ y $ZCuMg_{10}Al_7O_x$, estudiados en este Capítulo fueron preparados siguiendo los procedimientos descritos en los ítems III.2.1 y III.2.3 del Capítulo III de esta Tesis.

La elección de la relación $Mg/Al = 10/7$ para los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ se debe a que materiales similares, debido a sus propiedades básicas moderadas, fueron exitosamente empleados en la conversión de 2-propanol mediante reacciones de

deshidrogenación-condensación aldólica [2,3] y en la reducción de cetonas insaturadas por transferencia de hidrógeno usando 2-propanol como fuente de hidrógeno [4].

VII.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales ZCuMg₁₀Al₇Ox

Para la caracterización de los óxidos mixtos bifuncionales ZCuMg₁₀Al₇Ox se realizaron estudios destinados a determinar las propiedades texturales, las fases cristalinas presentes, la dispersión de Cu y el tamaño de partícula de Cu. Además se realizaron ensayos de desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ con el objeto de medir las propiedades básicas de los mismos.

VII.3.1. Caracterización textural y estructural

Es conocido que la descomposición térmica de este tipo de precursores Cu-Mg-Al coprecipitados da origen a óxidos mixtos pobremente cristalinos. La remoción de agua y CO₂ durante la calcinación genera la estructura porosa en este tipo de materiales y es la responsable de la alta área superficial de los mismos [5]. La determinación de la superficie específica (*S_g*) de los catalizadores bifuncionales ZCuMg₁₀Al₇Ox, se realizó empleando el método de BET. Los valores de *S_g* obtenidos experimentalmente, se presentan en la Tabla VII.1. Como puede observarse, la superficie específica de los catalizadores con Z<15.1% son similares y oscilan entre 208 y 260 m²/g. Sin embargo, se observa una notable disminución de *S_g* al aumentar la carga de Cu por encima del 15.1%.

Capítulo VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo ZCuM₁M₁₁O_x y ZCuMO_x

Tabla VII.1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores bifuncionales ZCuMg₁₀Al₇O_x.

Catalizador	Contenido de Cu (% peso)		S _g ^b (m ² /g)	D ^c (%)	T _M ^d (K)	L ^e (nm)	A _{Cu} ^f (m ² /g _{cat})	n _b ^g (μmol/g)
	Nominal	Z ^a						
0.3CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	0.5	0.3	217	--	--	--	--	527
0.6CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	0.9	0.6	260	--	--	--	--	--
1.8CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	2.0	1.8	225	20.3	658	5.1	2.4	497
4.1CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	4.2	4.1	230	18.4	586	5.7	4.9	--
6.1CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	6.0	6.1	211	15.4	579	6.2	6.5	--
8.0CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	10.0	8.0	248	14.1	571	7.4	7.3	457
15.1CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	15.0	15.1	208	12.3	539	8.5	12.0	412
32.7CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	35.0	32.7	90	6.5	506	16.0	13.9	--
61.2CuMg ₁₀ Al ₇ O _x	70.0	61.2	42	4.6	493	22.6	18.0	--

^a Calculado por AAS; ^b Superficie específica BET; ^c Dispersión de Cu⁰ calculada por titulación con N₂O; ^d Temperatura del máximo del pico de TPR; ^e Tamaño de partícula de Cu calculado a partir de D; ^f Área específica de Cu⁰ medida a partir de D; ^g número de sitios básicos por TPD CO₂.

La identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en los catalizadores ZCuMg₁₀Al₇O_x se realizó por difracción de rayos X (XRD) empleando las fichas ASTM para polvos. En la Figura VII.1 se presentan los difractogramas obtenidos en estas experiencias. Las muestras con un contenido de cobre mayor que 15.1% exhiben las fases cristalinas correspondientes al MgO (periclase, ASTM 4-0829) y al CuO (tenorita, ASTM 5-0661), mientras que los catalizadores de menor carga de Cu presentan solamente

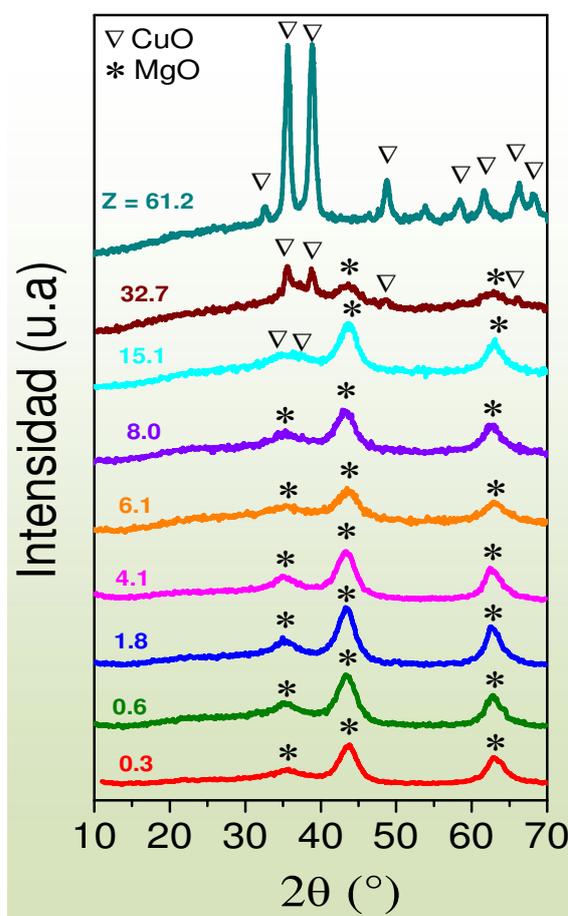


Figura VII.1: Difractogramas obtenidos para los óxidos mixtos ZCuMg₁₀Al₇O_x.

la fase de MgO (periclase). En ningún caso se observaron fases cristalinas de especies tipo AlO_x . Esto sugiere que los cationes Al^{3+} permanecen íntimamente asociados a la estructura periclase durante la calcinación, sin segregarse como una fase separada, en concordancia con resultados previos con otros óxidos mixtos de Mg-Al [5].

Los resultados de XRD también indican que el tamaño del cristal de Cu varía notablemente con la carga metálica. Para valores de Z menores al 15.1% no se distinguen los picos característicos de la fase tenorita, indicando que las especies de Cu se encuentran altamente dispersas con un tamaño de cristal de CuO muy pequeño o bien se encuentran formando una solución sólida en el óxido mixto [6]. Por otro lado, a partir del difractograma obtenido para la muestra $61.2CuMg_{10}Al_7O_x$ se estimó, mediante la aplicación de la fórmula de Debye-Scherrer (Ec. III.16, Cap. III), un tamaño del cristal de CuO de 25 nm. Este aumento del tamaño de cristal de Cu a cargas de metal crecientes explicaría la caída de la superficie específica, ya que podría pensarse que el mayor contenido metálico genera partículas de cobre aglomeradas que obstruyen los poros del catalizador reduciendo la superficie expuesta del mismo.

VII.3.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores bifuncionales $ZCuMg_{10}Al_7O_x$

El análisis de la reducibilidad de las especies de Cu presentes en los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ se realizó por medio de experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). En la Figura VII.2 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores calcinados a 773K y del CuO, empleado como referencia. En todos los casos se observa un único pico de reducción entre 500-650K. En la Tabla VII.1 se

presentan los valores de temperatura del máximo (T_M) del pico correspondiente a la reducción de las especies de cobre, para cada catalizador $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ investigado. Como puede apreciarse, el incremento del contenido de cobre en los catalizadores, provoca un desplazamiento de T_M hacia menores temperaturas. Un comportamiento similar se advirtió sobre los catalizadores $ZCuSiO_2$ estudiados en el Capítulo V. En

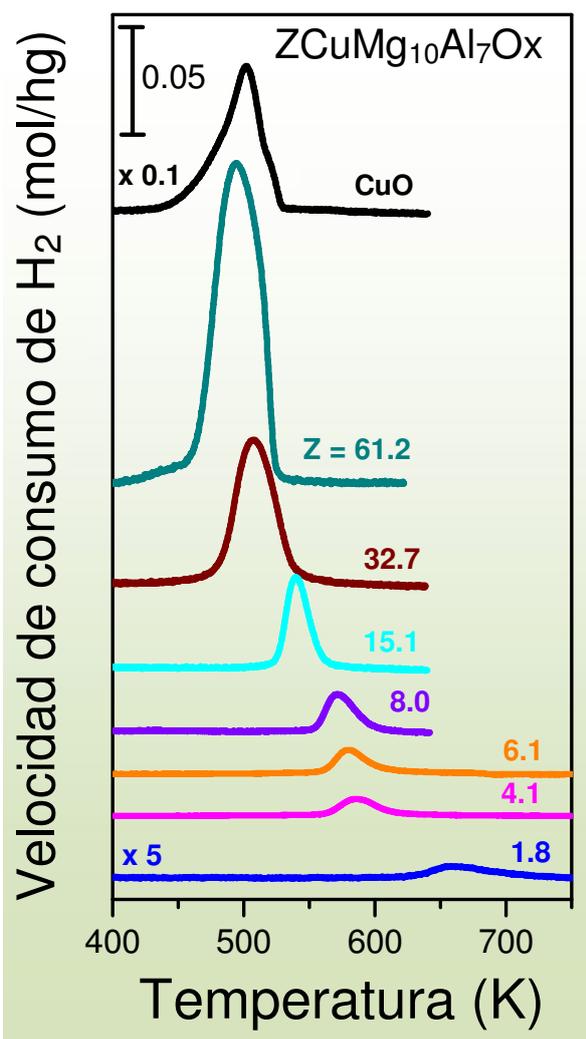


Figura VII.2: Perfiles TPR para los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$

aquel caso, se demostró que el incremento en el contenido de cobre en los catalizadores $ZCuSiO_2$ promovía la formación de especies de CuO tridimensionales de mayor tamaño, y que las mismas se reducían más fácilmente debido a una menor interacción con el soporte. En este sentido, al igual que para los catalizadores monofuncionales metálicos $ZCuSiO_2$, y en base a los resultados de XRD previamente descritos, es posible pensar que al aumentar el contenido de cobre sobre los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ se generen partículas de Cu de mayor tamaño segregadas fuera de la matriz del óxido mixto, que se reducen a menores

temperaturas debido a una menor interacción con el óxido mixto.

Por otro lado, no debe descartarse que estos catalizadores básicos contengan, además de especies de Cu superficiales, iones Cu^{2+} interactuando íntimamente con la

matriz del óxido mixto. Estas especies Cu^{2+} que se encontrarían en el interior del óxido podrían no ser reducidas durante las experiencias de TPR. Para obtener mayor

información acerca de la ubicación de las especies cobre en los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$, se cuantificó a partir de las experiencias de TPR y previa calibración con CuO comercial, la cantidad de moles de Cu reducidos y se la comparó con el número de moles totales de Cu en el catalizador determinado por AAS. Se encontró que en todos los casos el porcentaje de cobre

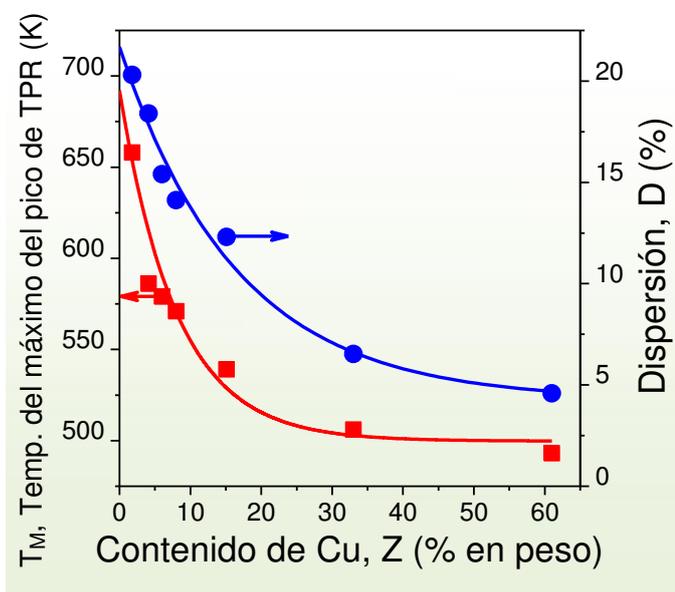


Figura VII.3: Variación de la dispersión de Cu^0 (D) y de la temperatura del máximo del pico de TPR (T_M) con el contenido de cobre (Z).

reducido superaba el 85%, un valor que permite asumir la reducción cuantitativa del cobre en estos materiales, teniendo en cuenta la incertidumbre de las diversas técnicas analíticas (TPR y AAS) empleadas en su cálculo. De este modo se pudo concluir que en estos óxidos mixtos, prácticamente la totalidad de las especies de cobre se encuentra accesible para ser reducida durante las experiencias de TPR.

La dispersión de cobre (D) de estos óxidos mixtos se obtuvo empleando el método combinado, detallado en el ítem III.4.5 del Capítulo III. En la Tabla VII.1 y Figura VII.3 se presentan los resultados obtenidos. Como puede apreciarse, los valores de D crecen a medida que disminuye Z desde 4.6% para $Z = 61.2\%$, hasta 20.3% para $Z = 1.8\%$. Este crecimiento de D va acompañado de una disminución del tamaño de partícula de Cu (L), Tabla VII.1. Los TPR correspondientes a las muestras de baja carga de Cu ($Z < 1.8$) no se pudieron realizar debido a que para estas muestras, la

temperatura de reducción esperada en base a la extrapolación de la Figura VII.3 superaría en gran medida la temperatura típica de reducción de las muestras previo a las experiencias catalíticas (573K). Además, la realización del ensayo de TPR de estas muestras requeriría el empleo de masas de catalizador muy superiores a las empleadas en las restantes experiencias, con la posibilidad de aparición de fenómenos difusionales y/o readsorción del agua generada. Por esta razón no se determinó la dispersión de los mismos.

VII.3.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$

Las propiedades básicas superficiales, tales como el número de sitios básicos superficiales (n_b) y la distribución de fuerza básica (baja, media y alta), se investigaron por desorción a temperatura programada (TPD) de CO_2 . Estas experiencias se realizaron empleando las condiciones operativas descritas en la sección III.4.8.1 del Capítulo III de esta Tesis.

En la Figura VII.4 se presentan los perfiles de TPD de CO_2 obtenidos para algunos óxidos bifuncionales $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ representativos de bajas ($0.3ZCuMg_{10}Al_7O_x$, $1.8CuMg_{10}Al_7O_x$) y altas ($8.0CuMg_{10}Al_7O_x$, $15.1CuMg_{10}Al_7O_x$) cargas de cobre. La desorción del CO_2 en estos materiales se produce en un amplio rango de temperaturas entre 350-700K. La forma de los perfiles obtenidos, sugiere la presencia de sitios básicos superficiales que interactúan con el CO_2 con distinta fuerza. En términos generales, es posible identificar dos picos principales, uno entre 350-450K correspondiente a sitios de baja-media fuerza básica y otro entre 450-650K que correspondería a CO_2 adsorbido sobre sitios de media-alta fuerza básica. Si se

comparan estos resultados con los obtenidos en el Cap. VI para los óxidos simples MgO y Al_2O_3 , Figura VI.2, puede observarse que los óxidos mixtos $Z\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ presentan un comportamiento intermedio entre ambos óxidos simples, con pérdida de los sitios fuertemente básicos. Además los números de sitios básicos (n_b) de los óxidos $Z\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$ también son intermedios entre los valores del MgO ($655 \mu\text{mol/g}$) y Al_2O_3 ($69 \mu\text{mol/g}$) (Tabla VI.2).

Analizando los perfiles de desorción de CO_2 de estos óxidos mixtos, puede apreciarse que los mismos no se ven mayormente modificados por el incremento de Z en los catalizadores, sugiriendo que las propiedades básicas de estos materiales están esencialmente relacionadas con las características de la matriz de Mg-Al y no resultan directamente atribuibles a las especies de Cu . Este comportamiento concuerda con resultados previos que indicaban que para una dada relación Mg/Al , tanto el óxido mixto Cu-Mg-Al como su par sin Cu presentaban prácticamente las mismas

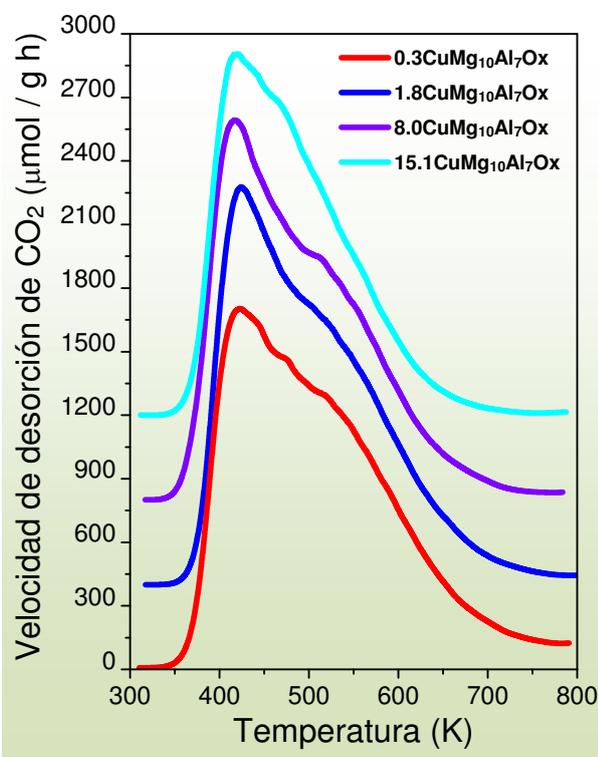


Figura VII.4: Perfiles de TPD CO_2 para los catalizadores $Z\text{CuMg}_{10}\text{Al}_7\text{O}_x$

propiedades básicas [2]. No obstante, y si bien no se realizaron deconvoluciones de las señales de TPD, se advierte en los perfiles de desorción de los catalizadores de menor carga metálica un ligero aumento de la proporción de sitios de fuerza media-alta en comparación a los catalizadores con altas cargas de cobre. Este resultado es esperable teniendo en cuenta el amplio rango de carga metálica empleada, $0.3\% \leq Z \leq 61.2\%$ y que en dicho rango el Cu introduce modificaciones estructurales en el

óxido mixto que podrían tener efecto sobre las propiedades superficiales.

Por integración de los perfiles de desorción de CO₂ de la Figura VII.4, se obtuvo el número de sitios básicos (n_b) para todos los catalizadores ZCuMg₁₀Al₇O_x investigados. Los valores de n_b , que se presentan en la Tabla VII.1, disminuyen ligeramente al incrementarse la carga de cobre. Esa disminución podría ser la consecuencia del incremento en el tamaño tanto de partícula de CuO, Figura VII.1, como de las partículas de CuO superficiales, Tabla VII.1, las cuales obstruirían los sitios básicos superficiales, tornándolos inaccesibles para el CO₂. Otra explicación podría basarse en un enriquecimiento superficial en Cu a altas cargas, con el consecuente bloqueo de los sitios básicos superficiales, el cual podría corroborarse por XPS. De esta manera, podría concluirse que el incremento de la carga de cobre en los catalizadores ZCuMg₁₀Al₇O_x promueve la formación de partículas de CuO de mayor tamaño que se ubicarían preferentemente sobre sitios básicos superficiales de fuerza media-alta.

VII.4. Caracterización de los óxidos ZCuMO_x

Se prepararon y caracterizaron óxidos bifuncionales metal-base o metal-ácido del tipo ZCuMO_x, con similar carga de Cu. Concretamente, se prepararon catalizadores ZCuMgO-C, ZCuMgO-I, ZCuAl₂O₃-C y ZCuAl₂O₃-I, donde C e I indican el método de preparación por coprecipitación e impregnación, respectivamente.

VII.4.1. Caracterización textural y estructural

Las superficies específicas (S_g) de los óxidos ZCuMO_x se determinaron

empleando el método BET y se presentan en la Tabla VII.2. Como puede apreciarse, los catalizadores preparados por la técnica de coprecipitación (ZCuMO_x-C), exhiben superficies específicas superiores a sus homólogos sintetizados por impregnación (ZCuMO_x-I). Esto podría deberse al bloqueo parcial de los poros del soporte por especies de Cu depositadas durante el procedimiento de impregnación. Por la misma razón, los óxidos ZCuMO_x-I exhiben menores áreas superficiales que la de los correspondientes soportes descritos en el Capítulo VI de esta Tesis (Tabla VI.1).

La identificación y caracterización de las fases cristalinas presentes en los catalizadores ZCuMO_x se realizó por difracción de rayos X (XRD) utilizando las fichas ASTM para polvos. Los difractogramas de los óxidos ZCuAl₂O₃ sin reducir Figura VII.5 exhiben bandas anchas que corresponden a γ -Al₂O₃ cuasi-amorfa. Por otro lado, las muestras ZCuMgO mostraron sólo señales de difracción del MgO. En ninguno de los catalizadores ZCuMO_x analizados se detectaron fases cristalinas de cobre, lo que indica que este metal, o se encuentra altamente disperso sobre la superficie formando dominios amorfos no detectables por XRD, o bien permanece íntimamente asociado dentro de la estructura del óxido luego de la calcinación.

Tabla VII.2: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores ZCuMO_x.

Catalizador	Contenido de Cu, Z ^a (% peso)	S _g ^b (m ² /g)	D ^c (%)	T _M ^d (K)	L ^e (nm)	A _{Cu} ^f (m ² /g _{cat})	n _b ^g (μmol/g)
7.1CuMgO-I	7.1	31	10.9	497	9.5	5.0	242
9.8CuMgO-C	9.8	198	2.0	518	52.0	1.3	652
6.9CuAl ₂ O ₃ -I	6.9	172	16.3	488	6.4	7.2	61
6.4CuAl ₂ O ₃ -C	6.4	211	13.9	518	7.5	5.7	45

^a Calculado por AAS; ^b Superficie específica BET; ^c Dispersión de Cu⁰ calculada por titulación con N₂O; ^d Temperatura máxima del pico de TPR; ^e Tamaño de partícula de Cu calculado a partir de D; ^f Área específica de Cu⁰ medida a partir de D; ^g número de sitios básicos por TPD de CO₂.

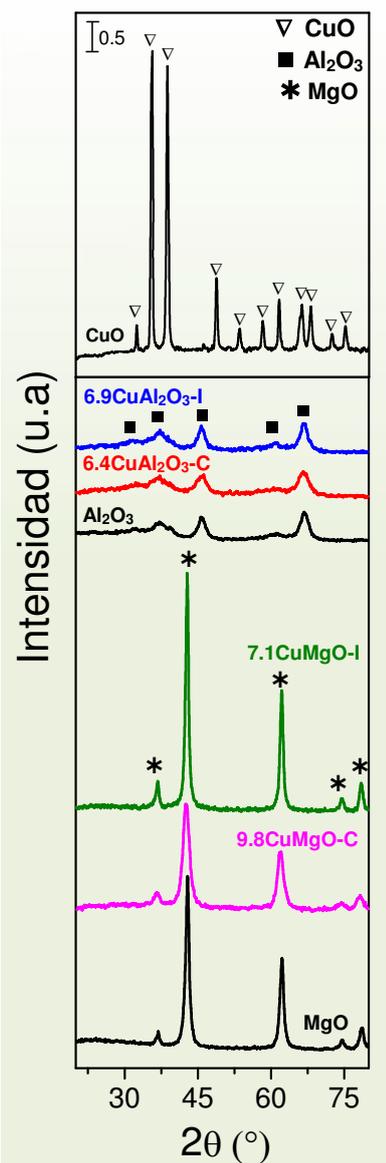


Figura VII.5: Difractogramas obtenidos para los óxidos ZCuMO_x.

∇ CuO tenorita ASTM 5-0661
 * MgO periclase ASTM 4-0829
 ■ γ -Al₂O₃ ASTM 10-425

VII.4.2. Determinación de la reducibilidad y dispersión de Cu en los catalizadores ZCuMO_x

El estudio de la reducibilidad de las especies de Cu presentes en los catalizadores ZCuMO_x se realizó por medio de experiencias de reducción a temperatura programada (TPR). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VII.6. La determinación de la dispersión de Cu⁰ (D) se realizó como se explicó anteriormente (ítem III.4.5 del Capítulo III). En la Tabla VII.2 se presentan además de los valores de D, los valores de temperatura del máximo del pico de TPR (T_M) y de tamaño de partícula de Cu (L).

Previa calibración con masas conocidas de CuO, los resultados de TPR muestran que los catalizadores

6.9CuAl₂O₃-I y 6.4CuAl₂O₃-C se reducen completamente generando un único pico a \approx 490-520K (Figura VII.6). Esto

indicaría que el cobre se encuentra disperso y accesible a

la reducción formando especies Cu⁰, lo cual es

confirmado por los altos valores de D medidos para estas muestras (Tabla VII.2). La forma y tipo de asimetría (con cola del lado de baja temperatura) del pico de reducción obtenido es compatible con una cinética de reducción de primer orden tanto en la concentración del hidrógeno como en la cantidad de especies reducibles [7,8].

Contrariamente, los perfiles de TPR de los catalizadores 7.1CuMgO-I y 9.8CuMgO-C mostraron picos de reducción anchos y asimétricos (Fig. VII.6). En estas muestras sólo el 33-40% de los iones Cu²⁺ se redujeron, sugiriendo la existencia de una fuerte interacción Cu-Mg que dificulta la reducción. Los valores de D de las muestras ZCuMgO resultaron menores que los de los óxidos ZCuAl₂O₃ (Tabla VII.2). Además, como muestra la Figura VII.5, los óxidos ZCuMgO exhiben líneas de difracción anchas consistentes con una pérdida de cristalinidad respecto del MgO (79% para 9.8CuMgO-C y 99% para 7.1CuMgO-I). La sustitución de iones Cu²⁺ por Mg²⁺ dentro de la estructura del MgO podría explicar estos resultados.

En efecto, cálculos de la constante de red (*a*) en MgO (*a* = 4.214 Å), 7.1CuMgO-I (*a*=4.222 Å) y 9.8CuMgO-C (*a* = 4.246 Å) confirman la expansión de la red del MgO en los óxidos ZCuMgO, ya que el radio iónico del Cu²⁺ en coordinación octaédrica (*r*_{Cu²⁺} = 0.73 Å) es levemente mayor al del Mg²⁺ en el MgO (*r*_{Mg²⁺} = 0.72 Å). De este modo, el pico de reducción ancho y asimétrico (con cola del lado de alta temperatura) indicaría la presencia de especies superficiales reducibles y de especies ubicadas en la fase volumen, difícilmente reducibles.

A partir de los valores de T_M presentados en la Tabla VII.2 se puede observar que, para el mismo tipo de catalizador (ZCuMgO o ZCuAl₂O₃), los que fueron preparados por la técnica de coprecipitación presentan el máximo del TPR (T_M) a mayores temperaturas que

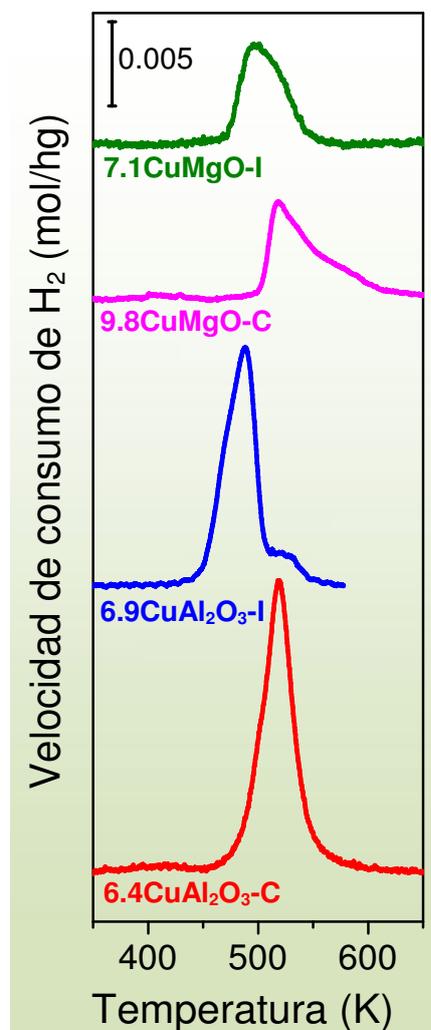


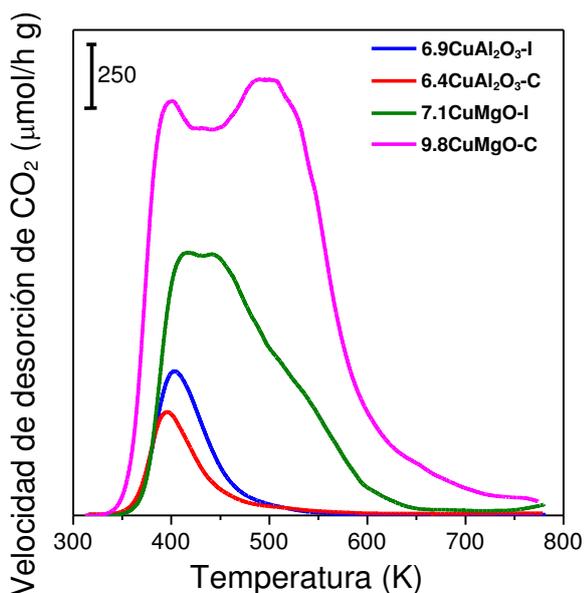
Figura VII.6: Perfiles de TPR de las muestras ZCuMgO y ZCuAl₂O₃.

los preparados por impregnación. Este comportamiento es consecuencia del método de preparación, ya que en el caso de las muestras coprecipitadas, las especies de Cu se encuentran en la fase volumen del óxido, y por lo tanto presentan una mayor interacción con la matriz del óxido. Contrariamente, en las muestras impregnadas las especies a reducir se ubican preferentemente en la superficie.

VII.4.3. Determinación de las propiedades básicas superficiales de los catalizadores ZCuMO_x

Las propiedades básicas de los óxidos bifuncionales ZCuMO_x se determinaron al igual que para los otros materiales de esta Tesis, por TPD de CO₂. En la Figura VII.7 se presentan los perfiles de TPD de CO₂ obtenidos. La integración de los perfiles de la Fig. VII.7 permitió el cálculo de n_b (Tabla VII.2).

Los óxidos 9.8CuMgO-C y 7.1CuMgO-I presentan sitios que desorben el CO₂ en un amplio rango de temperatura, entre 350 y 700K, en concordancia con las



propiedades fuertemente básicas del catión Mg²⁺. Sin embargo si se comparan estos resultados con el del MgO (Figura VI.2), se observa que los óxidos con cobre contienen una menor proporción de sitios fuertes que desorben el CO₂ a \cong 550K. Los valores de n_b sugieren que el óxido preparado por impregnación, 7.1CuMgO-I, en el que existen especies de Cu superficiales que posiblemente bloqueen

Figura VII.7: Perfiles de TPD CO₂ de los catalizadores ZCuMO_x.

los sitios básicos del soporte MgO, posee un menor número de sitios básicos que el preparado por coprecipitación, 9.8CuMgO-C. Además, ambos óxidos ZCuMgO presentan menores valores de n_b que el MgO puro (655 $\mu\text{mol/g}$). Este resultado y la disminución de la contribución de sitios básicos fuertes, se explica por las modificaciones estructurales que introduce el catión Cu^{2+} en las formulaciones ZCuMgO, como se discutió en el inciso VII.4.2.

Por otro lado, los óxidos ZCuAl₂O₃ presentan valores de n_b (Tabla VII.2) y de distribución de fuerza básica muy similares a la alúmina pura (Figura VI.2 y Tabla VI.2).

VII.5. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales ZCuMO_x y ZCuMg₁₀Al₇O_x

El desempeño catalítico de los óxidos ZCuMO_x y ZCuMg₁₀Al₇O_x durante la conversión de 1,3-BDO, se investigó a 523K y presión atmosférica en un reactor de lecho fijo y en un rango de tiempos de contacto (W/F_{BDO}^0) que permitiera obtener conversiones de 1,3-BDO comparables de aproximadamente 30%. Al igual que los otros catalizadores estudiados en esta Tesis, se observó en las experiencias catalíticas una leve desactivación inicial, por lo cual los resultados catalíticos fueron obtenidos por extrapolación a $t=0$.

Similarmente a lo discutido en capítulos anteriores, los productos obtenidos durante la conversión de 1,3-BDO sobre óxidos ZCuMO_x y ZCuMg₁₀Al₇O_x, fueron clasificados en dos grandes grupos, dependiendo de si se producen por reacciones de deshidratación o deshidrogenación (Figura VII.8). Además, para facilitar la discusión de los resultados, se mantuvo la misma subdivisión dentro de los productos de

deshidrogenación (grupos HY y RA) y de deshidratación (UOL, SOL, C=C y K). Por lo tanto, la Figura VII.8 es el esquema de reacción visto en capítulos anteriores pero adaptado a los resultados obtenidos sobre los catalizadores bifuncionales.

VII.5.1. Rol del sitio metálico, efecto de las propiedades ácido-básicas y del método de preparación de catalizadores bifuncionales ZCuMOx

El desempeño catalítico de estas muestras ZCuMOx se resume en la Tabla VII.3. Como puede observarse, la conversión a t=0 de los catalizadores ZCuMOx varía entre 23.3-40.0%. Los valores de W/F_{BDO}^0 empleados para alcanzar dichas conversiones

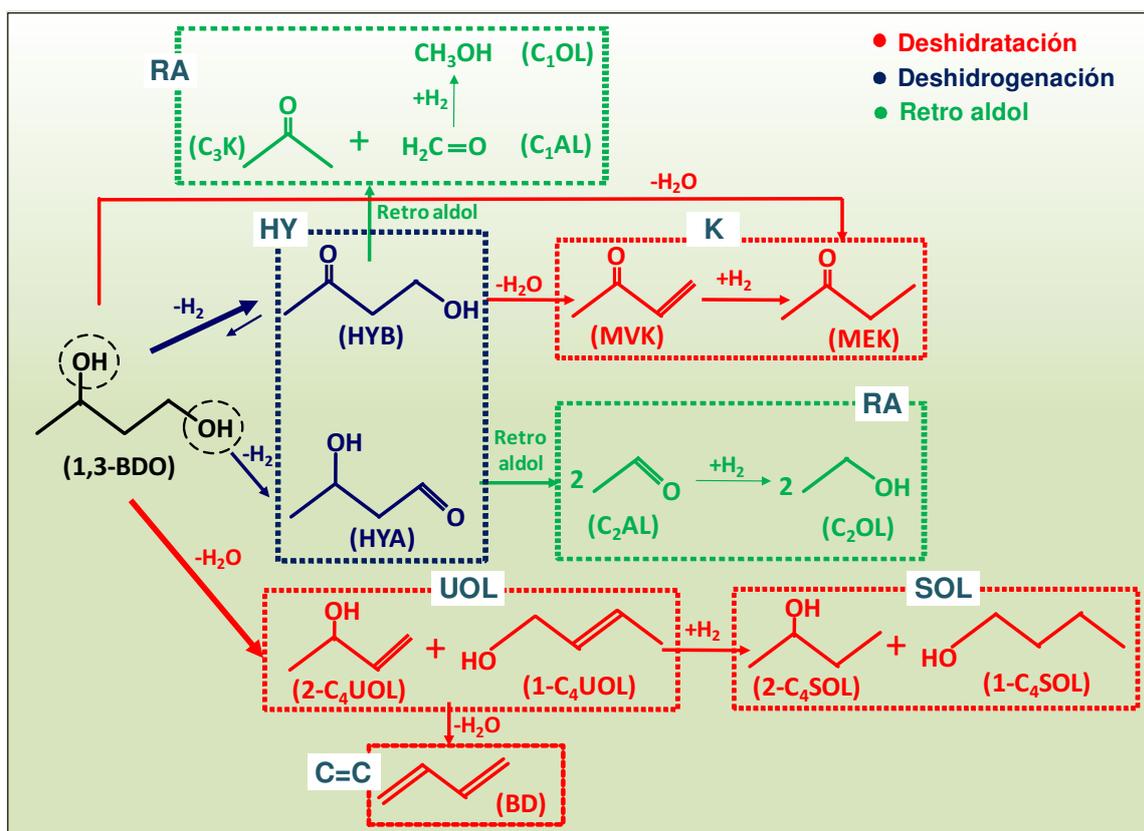


Figura VII.8: Esquema de reacción sobre catalizadores bifuncionales ZCuMg₁₀Al₇Ox y ZCuMOx

1,3-BDO: 1,3-butanodiol; HYB: 4-hidroxi-2-butanona; HYA: 3-hidroxi butanal; C₂AL: Acetaldehído; C₂OL: Etanol; C₃K: Acetona; C₁AL: Formaldehido; C₁OL: Metanol; MVK: Metil vinil cetona; MEK: Metil etil cetona; 2-C₄UOL: 3-buten-2-ol; 1-C₄UOL: 2-buten-1-ol; BD: butadieno; 2-C₄SOL: 2-butanol; 1-C₄SOL: n-butanol

Capítulo VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo ZCuM_IM_{II}O_x y ZCuMO_x

(0.52-5.4 gh/mol), son comparables a los utilizados para alcanzar similares conversiones sobre los catalizadores ZCuSiO₂ cuyos resultados fueron presentados en el Capítulo V.

Los valores de r_{BDO} de los catalizadores bifuncionales ZCuMO_x (Tabla VII.3) resultaron ≈ 10 -50 veces mayores que los observados sobre los óxidos MgO y Al₂O₃ (Capítulo VI, Figura VI.7) y similares a los valores obtenidos sobre los catalizadores ZCuSiO₂ (Capítulo V, Figura V.13). Este aumento de la actividad sobre las muestras ZCuMO_x respecto de los respectivos óxidos simples puros, se debe a la habilidad de las especies Cu⁰ para promover la ruptura del enlace O-H del 1,3-BDO, favoreciendo las reacciones de deshidrogenación, independientemente de la naturaleza ácido-básica del soporte.

Debido a que las especies superficiales de Cu⁰ son las responsables del incremento de la actividad en las muestras ZCuMO_x respecto de los óxidos simples, los óxidos preparados por impregnación (ZCuMO_x-I) resultaron más activos que sus homólogos preparados por coprecipitación (ZCuMO_x-C), Tabla VII.3. Por ejemplo, la menor actividad (r_{BDO}) observada sobre el catalizador 9.8CuMgO-C respecto de

Tabla VII.3: Resultados catalíticos obtenidos para la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores ZCuMO_x

Catalizador	X _{BDO} ^a (%)	r _{BDO} ^a (mmol/hg)	TOR ^b (s ⁻¹)	r _{-H2} ^c (mmol/hg)	r _{-H2O} ^d (mmol/hg)	r _{-H2} /r _{BDO}	r _{-H2O} /r _{BDO}
7.1CuMgO-I	35.5	352.2	0.80	233.8	118.4	0.66	0.34
9.8CuMgO-C	40.0	73.6	0.65	49.6	24.0	0.67	0.33
6.9CuAl ₂ O ₃ -I	23.7	455.8	0.71	189.1	266.7	0.41	0.59
6.4CuAl ₂ O ₃ -C	23.3	328.2	0.65	96.5	231.7	0.29	0.71

Condiciones de reacción: T=523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W/F_{BDO}⁰=0.5-5.4 gh/mol; D_p=0.29 mm; F_{N₂}⁰= 150 mL/min]

^a a t=0

^b mol 1,3-BDO/s mol Cu superficial

^c Velocidad de deshidrogenación: $r_{-H2} = r_{HY} + r_{RA}$

^d Velocidad de deshidratación: $r_{-H2O} = r_K + r_{UOL} + r_{SOL} + r_{C=C}$

7.1CuMgO-I, se debe a que en el catalizador 9.8CuMgO-C, los iones Cu²⁺ se encuentran más ocluidos en la matriz del óxido, tal como lo mostraron los resultados de TPR (Figura VII.6). Este comportamiento puede ser explicado considerando que la especie metálica es mucho más activa que los sitios con propiedades ácido-básicas de la matriz y que los valores de dispersión de Cu⁰ de los catalizadores preparados por impregnación son mayores que los de los óxidos coprecipitados (Tabla VII.2).

Se calcularon los valores de actividad específica expresada como moles de 1,3-BDO convertidos por segundo y mol de cobre superficial, o “turnover rate” (TOR), para todos los óxidos ZCuMOx (Tabla VII.3). El hecho de que todos los valores de TOR sean similares independientemente del tipo de óxido y método de preparación, confirma la participación del Cu⁰ en las etapas de reacción cinéticamente relevantes.

En términos generales, los catalizadores ZCuMgO deshidrogenaron al 1,3-BDO mientras que sobre los catalizadores ZCuAl₂O₃ predominó la deshidratación (Tabla VII.3). Sin embargo, la presencia de sitios metálicos en estas formulaciones catalíticas modificó las propiedades deshidrogenantes y deshidratantes de sus homólogos sin cobre. Por ejemplo, el Cu en los catalizadores ZCuMgO mejora las propiedades deshidrogenantes del MgO (discutidas en el Cap. VI) aumentando la relación r_{-H_2}/r_{BDO} desde 0.26 en el MgO (Figura VI.8) hasta aproximadamente 0.66 en los ZCuMgO (Tabla VII.3). Por otro lado, en las muestras ZCuAl₂O₃, el Cu disminuye la habilidad deshidratante de la Al₂O₃, sobre la que se midió un valor de r_{-H_2O}/r_{BDO} de 0.86 (Figura VI.8), mientras que sobre las muestras ZCuAl₂O₃ se obtuvo un valor de $\approx 0.6-0.7$ (Tabla VII.3).

En la Tabla VII.4, se presentan las selectividades hacia los distintos productos de reacción para cada catalizador ZCuMOx investigado. Como puede apreciarse, las

selectividades obtenidas varían notablemente de acuerdo a las propiedades ácido-básicas de la matriz o soporte y al método de preparación de cada catalizador.

Para investigar más detalladamente el efecto de las propiedades metálicas y ácido-básicas de los óxidos $ZCuMO_x$ sobre la selectividad hacia los productos de deshidratación y deshidrogenación, en la Figura VII.9 se presenta la distribución de productos de deshidratación (r_i/r_{-H_2O} con $i = K, UOL, SOL$ y $C=C$) y en la Figura VII.10, la distribución de productos de deshidrogenación (r_i/r_{-H_2} con $i = HY$ y RA) para todos los óxidos $ZCuMO_x$ investigados. En cada caso, las velocidades de formación de los grupos de productos UOL (r_{UOL}), SOL (r_{SOL}), $C=C$ (r_{BD}), K (r_K), HY (r_{HY}) y RA (r_{RA}) a $t=0$ fueron calculadas como el cociente entre el rendimiento a los productos UOL, SOL, $C=C$, K, HY y RA a $t=0$ y el tiempo de contacto.

Sobre todos los catalizadores $ZCuMO_x$ los principales productos de deshidratación fueron los compuestos K (Figura VII.9). Independientemente de las propiedades ácido-básicas de la matriz o soporte, la relación r_K/r_{-H_2O} fue de 0.65-0.75. La formación de

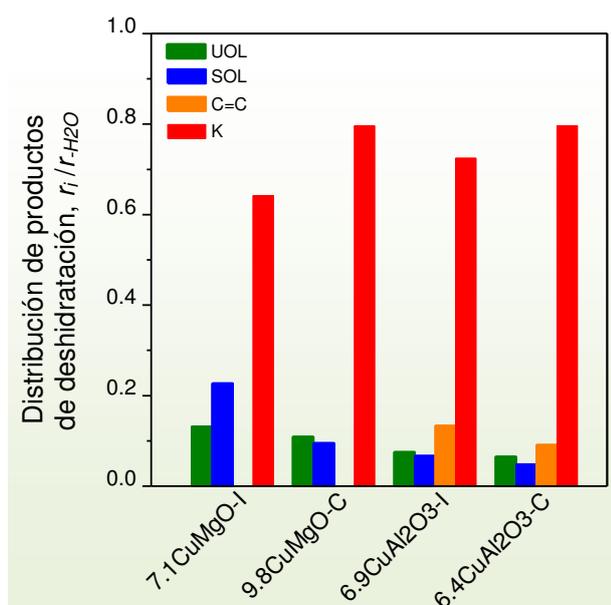


Figura VII.9: Distribución de productos de deshidratación (r_i/r_{-H_2O}) sobre catalizadores $ZCuMO_x$

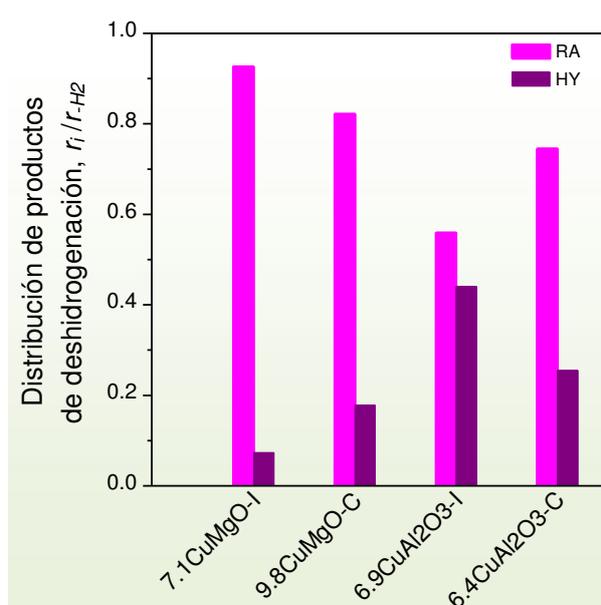


Figura VII.10: Distribución de productos de deshidrogenación (r_i/r_{-H_2}) sobre catalizadores $ZCuMO_x$

Tabla VII.4: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, C=C, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores ZCuMO_x.

Catalizador	Selectividades molares (%)											
	RA				K		C=C	UOL		SOL		HY
	C ₂ OL	C ₂ AL	C ₁ OL	C ₃ K	MEK	MVK	BD	2-C ₄ UOL	1-C ₄ UOL	2-C ₄ SOL	1-C ₄ SOL	HYB
7.1CuMgO-I	3.3	15.2	6.3	31.1	11.4	10.2	0.0	4.4	0.0	1.5	6.1	4.4
9.8CuMgO-C	4.8	13.6	8.6	23.2	20.4	5.5	0.0	3.5	0	1.0	2.1	10.9
6.9CuAl ₂ O ₃ -I	0.7	14.5	0.7	2.5	39.2	3.2	7.8	2.1	2.3	2.4	1.5	14.5
6.4CuAl ₂ O ₃ -C	1.0	12.0	1.0	3.5	53.0	3.2	6.4	2.1	2.5	2.0	1.4	6.0

Condiciones de reacción: T=523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W/F_{BDO}⁰=0.5-5.4 gh/mol; D_p=0.29 mm; F_{N₂}⁰=150 mL/min]

alcoholes insaturados (UOL) no fue relevante sobre ningún catalizador, mientras que su hidrogenación consecutiva a alcoholes saturados (SOL) estuvo favorecida sobre la muestra 7.1CuMgO-I debido a sus propiedades básicas y posiblemente a la mayor dispersión del Cu⁰ en ella comparada con la de la muestra 9.8CuMgO-C. Sólo los catalizadores ZCuAl₂O₃ y debido a la mayor acidez de la Al₂O₃ respecto del MgO, producen la olefina BD que proviene de la deshidratación consecutiva de los UOL (compuesto C=C en la Figura VII.8). Las leves diferencias observadas en la distribución de productos de deshidratación entre 6.9CuAl₂O₃-I y 6.4CuAl₂O₃-C son el reflejo de la menor dispersión metálica en 6.4CuAl₂O₃-C, de modo que los sitios ácidos superficiales de la Al₂O₃ están más expuestos y por lo tanto más susceptibles de interactuar con los compuestos HY, deshidratándolos y formando productos K en mayor proporción.

La Figura VII.10 muestra que los principales productos de deshidrogenación sobre todos los catalizadores ZCuMO_x son los productos derivados de la retroaldolización consecutiva de HYA y HYB (C₃K, C₁AL, C₂AL, C₂OL y C₁OL), que constituyen el grupo RA (Figura VII.8). No obstante, las muestras ZCuMgO exhiben una relación r_{RA}/r_{H_2} mucho mayor que la de los catalizadores ZCuAl₂O₃. Esto puede explicarse considerando las propiedades básicas del MgO ya discutidas en el Cap. VI y la moderadamente baja dispersión de las especies Cu⁰ en los óxidos ZCuMgO (Tabla VII.2). De esta manera, el rol del MgO resulta evidente en la distribución de productos de deshidrogenación: ambas muestras ZCuMgO adsorben fuertemente los productos HY sobre los sitios básicos del óxido provocando la ruptura del enlace C-C y generando una mayor proporción de productos oxigenados de cadena corta (compuestos RA).

VII.5.2. Resultados catalíticos obtenidos empleando catalizadores bifuncionales

$ZCuMg_{10}Al_7O_x$. Efecto del contenido de Cu

La presencia combinada de Al^{3+} y Mg^{2+} en la formulación catalítica de los catalizadores coprecipitados $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ mejora la accesibilidad de los átomos de Cu a la reducción y la dispersión de las especies Cu^0 , comparadas con el catalizador $9.8CuMgO-C$ (Tablas VII.1 y VII.2). Se analizará a continuación el efecto catalítico de variar en los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ el número de especies de Cu^0 superficiales, variando la carga metálica. Por lo tanto, los catalizadores bifuncionales metal/ácido-básicos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ fueron ensayados en la conversión de 1,3-BDO.

En el Capítulo V, se discutió que sobre los catalizadores $ZCuSiO_2$, la formación de alcoholes insaturados (UOL) por deshidratación del 1,3-BDO era insignificante frente a la deshidrogenación (compuestos HY). De esta manera, sobre los catalizadores monofuncionales metálicos $ZCuSiO_2$ la actividad deshidratante de los mismos estuvo limitada a la formación de MVK y MEK (compuestos K). Por otro lado, en el Capítulo VI se demostró que la actividad y distribución de productos durante la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores monofuncionales MO_x depende de las propiedades ácido-básicas del catalizador. En efecto, los óxidos simples ácidos deshidrataban el diol formando alcoholes insaturados (UOL) y olefinas ($C=C$), mientras que sobre los óxidos básicos también predominaba la deshidratación pero además éstos deshidrogenaban al 1,3-BDO y favorecían la ruptura del enlace C-C formando oxigenados de cadena corta (compuestos RA), Figura VI.8 y Tabla VI.4. Teniendo en cuenta estas conclusiones, es esperable que los catalizadores bifuncionales metal/ácido-básicos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ tengan un comportamiento que combine los reportados anteriormente

Capítulo VII: Conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-base del tipo $ZCuM_iM_{ii}O_x$ y $ZCuMO_x$

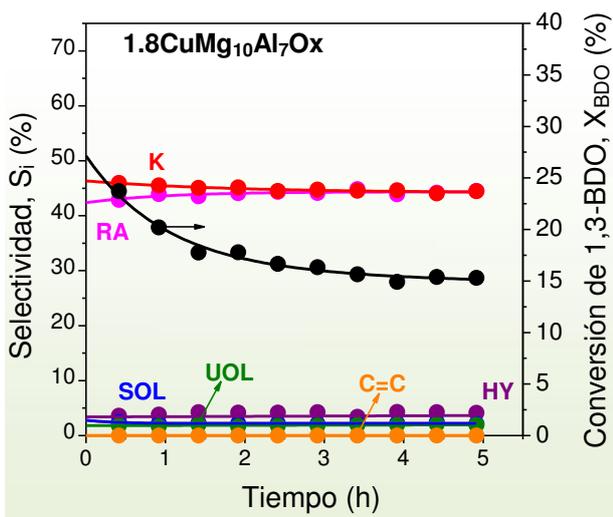


Figura VII.11: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre $1.8CuMg_{10}Al_7O_x$. [T=523K; $P_{BDO}^0=2.33kPa$; $W/F_{BDO}^0=2.2gh/mol$; $D_p=0.29 mm$; $F_{N_2}^0=150 mL/min$]

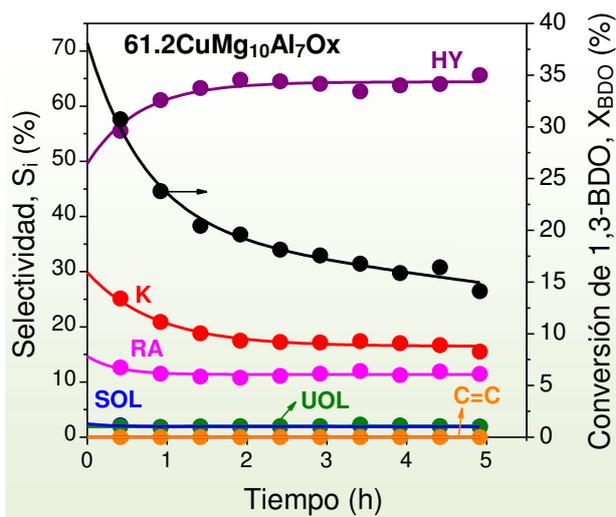


Figura VII.12: Variación de la conversión de 1,3-BDO y la selectividad con el tiempo de reacción sobre $61.2CuMg_{10}Al_7O_x$. [T=523K; $P_{BDO}^0=2.33kPa$; $W/F_{BDO}^0=0.8gh/mol$; $D_p=0.29 mm$; $F_{N_2}^0=150 mL/min$]

para los sólidos $ZCuSiO_2$ y MO_x . Las Figuras VII.11 y VII.12 muestran dos ensayos típicos llevados a cabo sobre óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ con bajo y alto contenido de cobre, respectivamente. En las mismas se presenta la evolución de la conversión y las selectividades a los distintos grupos de productos con el tiempo de reacción. Las experiencias catalíticas se realizaron a 523K, presión atmosférica y una presión parcial de 1,3-BDO de 2.33 kPa, en un rango W/F_{BDO}^0 de 0.8-22.4 (gh/ mol). El W/F_{BDO}^0 se varió con el objeto de obtener conversiones de 1,3-BDO similares de alrededor del 30%. Al igual que los catalizadores $ZCuSiO_2$ (Capítulo V) y MO_x (Capítulo VI), los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ exhiben una leve desactivación inicial y por esta razón se determinó la conversión de 1,3-BDO (X_{BDO}) extrapolada a $t=0$. Los valores de X_{BDO} obtenidos para estos catalizadores varían entre 17-38%

Tabla VII.5: Conversión de 1,3-BDO a $t=0$ obtenidos en los ensayos catalíticos con $ZCuMg_{10}Al_7O_x$

Catalizador	W/F_{BDO}^0 (gh/mol)	X_{BDO} (%)
0.3CuMg₁₀Al₇O_x	22.4	17.4
0.6CuMg₁₀Al₇O_x	10.4	26.1
1.8CuMg₁₀Al₇O_x	2.2	27.0
4.1CuMg₁₀Al₇O_x	1.0	27.8
6.1CuMg₁₀Al₇O_x	1.2	31.2
8.0CuMg₁₀Al₇O_x	0.8	30.2
15.1CuMg₁₀Al₇O_x	0.7	31.2
32.7CuMg₁₀Al₇O_x	0.7	35.7
61.2CuMg₁₀Al₇O_x	0.8	38.0

(Tabla VII.5). Lo primero que se observa en la Tabla VII.5 es que los catalizadores de baja carga de cobre ($Z < 1.8\%$) fueron mucho menos activos que los de alta carga y por lo tanto, para obtener conversiones del mismo orden, se necesitó emplear tiempos de contacto mucho mayores. Aún así, no fue posible ensayar el catalizador $0.3CuMg_{10}Al_7O_x$ a un nivel de conversión de $\cong 30\%$ ya que para ello se hubiese requerido emplear una masa de catalizador muy superior a la capacidad del reactor disponible.

En la Tabla VII.6 se presentan las selectividades hacia los productos de reacción obtenidas a $t=0$ en los ensayos catalíticos efectuados sobre los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ a una $X_{BDO} \cong 30\%$.

En la misma se observa una diferencia importante en la distribución de productos obtenidos sobre los catalizadores con baja carga de cobre, respecto a los catalizadores de mayor contenido metálico. De esta manera, sobre los catalizadores con baja carga de cobre ($Z < 1.8\%$), donde las escasas partículas de cobre son pequeñas y se encuentran posiblemente altamente dispersas, Figura VII.3 y Tabla VII.1, las propiedades ácido-básicas de la matriz del óxido $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ son muy relevantes, favoreciéndose en similar medida las reacciones de deshidratación (grupos K, UOL y SOL) y las de deshidrogenación (grupos HY y RA). Por otro lado, los catalizadores con alta carga de Cu ($Z > 30\%$), que exhiben partículas de cobre más grandes (Tabla VII.1), propician claramente las reacciones de deshidrogenación.

A partir de los valores de X_{BDO} y W/F_{BDO}^0 de la Tabla VII.5, se determinaron las velocidades de conversión de 1,3-BDO a $t=0$ (r_{BDO} , mol/hg) para todos los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ ensayados. También se calcularon a partir de los rendimientos a $t=0$, las velocidades de formación de los productos (r_i , $i = HY, K, RA, UOL, SOL, C=C$, mol/hg) para todos los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ agrupados según lo explicitado en

Tabla VII.6: Selectividades hacia los productos UOL, SOL, K, HY y RA obtenidas a t=0 durante la conversión de 1,3-BDO sobre los catalizadores ZCuMg₁₀Al₇Ox.

Catalizador	Selectividades molares (%)											
	RA				K		UOL		SOL		HY	
	C ₂ OL	C ₂ AL	C ₁ OL	C ₃ K	MEK	MVK	2-C ₄ UOL	1-C ₄ UOL	2-C ₄ SOL	1-C ₄ SOL	HYB	HY
0.3CuMg₁₀Al₇Ox	14.5	4.7	14.4	14.2	16.9	21.5	5.4	2.6	1.2	1.1	1.0	1.0
0.6CuMg₁₀Al₇Ox	8.1	9.1	14.5	14.3	32.0	11.4	2.6	2.2	1.5	1.5	0.7	0.7
1.8CuMg₁₀Al₇Ox	2.6	16.1	6.3	17.5	42.5	3.8	2.2	2.4	0.9	1.4	3.4	3.4
4.1CuMg₁₀Al₇Ox	2.7	16.5	4.5	12.3	46.9	3.8	2.4	2.6	1.6	1.7	3.8	3.8
6.1CuMg₁₀Al₇Ox	2.8	14.9	4.5	12.3	44.6	4.5	2.2	2.2	2.2	2.0	5.1	5.1
8.0CuMg₁₀Al₇Ox	2.6	15.9	5.9	12.7	39.2	3.8	1.8	2.4	2.6	2.4	5.8	5.8
15.1CuMg₁₀Al₇Ox	2.3	13.8	3.9	10.2	42.8	3.5	1.5	2.0	2.2	2.2	11.3	11.3
32.7CuMg₁₀Al₇Ox	1.2	9.6	2.0	7.6	33.5	4.7	1.2	1.5	1.5	1.7	34.9	34.9
61.2CuMg₁₀Al₇Ox	0.9	6.6	1.4	4.8	22.5	6.4	0.7	0.7	1.9	1.3	51.0	51.0

Condiciones de reacción: T=523K; P_{BDO}⁰=2.33 kPa; W/F_{BDO}⁰=0.8-22.4 gh/mol; D_p=0.29 mm; F_{N₂}⁰= 150 mL/min]

el Esquema de la Figura VII.8. Estos resultados se presentan en la Figura VII.13. Previamente en capítulos anteriores, se demostró que la actividad (r_{BDO}) de los catalizadores $ZCuSiO_2$ resultó entre 100 y 300 veces mayor que la actividad de los óxidos MO_x (3-30 mmol/hg). Además, en el inciso VII.5.1, se discutió que los óxidos $ZCuMO_x$ ($M = Mg^{2+}$ o Al^{3+}), presentaban valores de r_{BDO} de entre 70-330 mmol/hg (Tabla VII.3), para los óxidos coprecipitados, dependiendo del catión M. De este modo, los valores de velocidad obtenidos sobre los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ permiten inferir el mayor o menor rol de la función metálica, dependiendo de la carga de Cu. De esta manera, al analizar los resultados de la Figura VII.13 es posible identificar dos comportamientos bien diferenciados. Para óxidos mixtos con valores de Z menores a 8.0% (zona I de la Fig. VII.13), se observa que la velocidad de conversión del 1,3-BDO crece monótonicamente con la carga de Cu. Esto es concordante con el hecho de que el tamaño de partícula de Cu para este rango de Z no varía apreciablemente (Tabla VII.1), y por lo tanto la actividad aumenta con el número de sitios metálicos expuestos (A_{Cu}) [3]. Además, en coincidencia con este análisis, la muestra de menor carga metálica, $0.3CuMg_{10}Al_7O_x$, presenta un valor de actividad muy similar al del MgO puro reportado en la Fig. VI.7. Por otro lado, para valores de Z superiores a 8.0% (zona II de la Fig. VII.13), se aprecia un cambio en el comportamiento catalítico y la curva de velocidad de conversión del 1,3-BDO se aplanan, evidenciando la presencia de partículas de Cu de mayor tamaño menos activos (Tabla VII.1).

La velocidad de formación de los productos derivados de la descomposición de la HYB y HYA (grupo RA) y de la deshidratación de la HYB (grupo K) presentan un máximo a una carga de Cu de $\cong 15\%$. Esto se explica teniendo en cuenta que, como se mencionó previamente, la función ácido-básica de la matriz del catalizador tiene mayor relevancia a bajas cargas de Cu, como lo indica la mayor cantidad de sitios

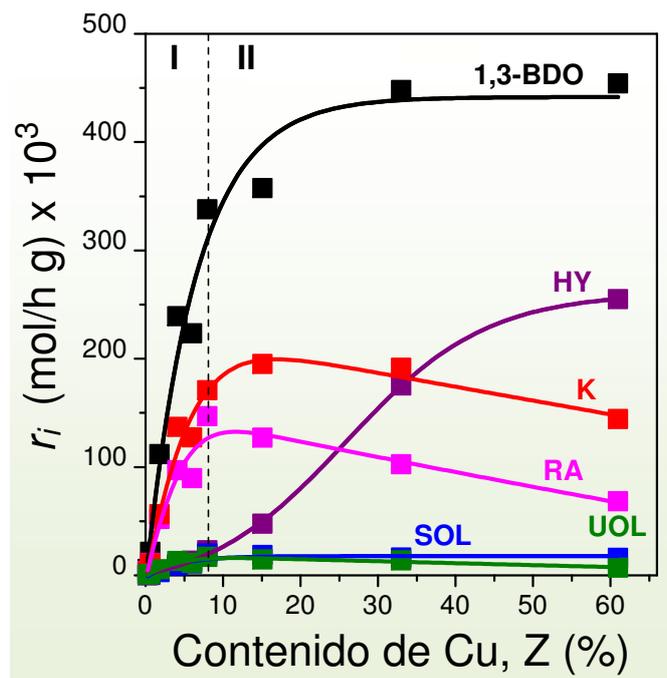


Figura VII.13: Velocidades de conversión del 1,3-BDO y de formación de los grupos de productos de reacción en función del contenido de cobre de los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$. [Condiciones ídem Tabla VII.6]

básicos medidos sobre esos catalizadores (Tabla VII.1). Sobre las muestras con mayor contenido metálico, la velocidad de formación del grupo HY por deshidrogenación del 1,3-BDO se favorece en correspondencia con una disminución en el número de sitios básicos y con la mayor área expuesta de Cu^0 (Tabla VII.1).

Con el objeto de investigar en más detalle el efecto de la carga metálica de los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$

sobre la distribución de productos, en las Figura VII.14 y Figura VII.15, se presenta la distribución de productos de deshidratación (r_i/r_{-H_2O} con $i = K, UOL, SOL$ y $C=C$) y de deshidrogenación (r_i/r_{-H_2} con $i = HY$ y RA) en función del contenido de cobre de los óxidos mixtos.

Como puede apreciarse en la Figura VII.14, los principales productos de deshidratación sobre los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ lo constituyen las cetonas insaturada y saturada obtenidas a partir de HYB (grupo K), independientemente del contenido de cobre del óxido mixto, alcanzado valores de r_K/r_{-H_2O} de entre 80-90%. De forma general se observa que las selectividades hacia los productos de deshidratación son prácticamente independientes del contenido de Cu. En el grupo K, es más abundante la cetona saturada (MEK) en todo el rango de composiciones. No obstante, la cetona insaturada (MVK) se obtiene con selectividad apreciable a bajas cargas de

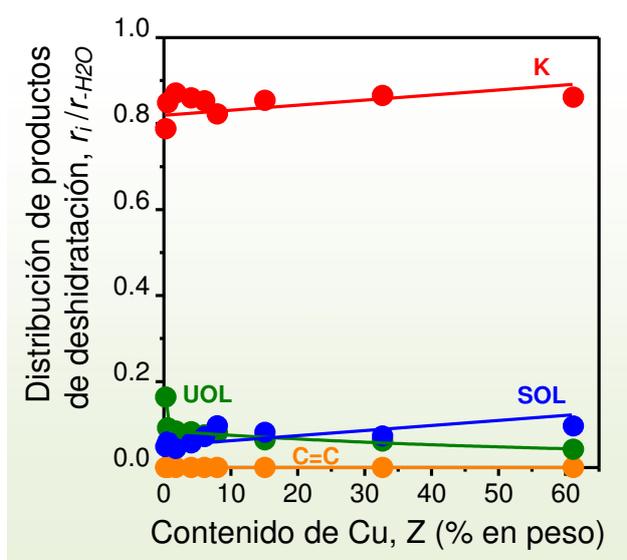


Figura VII.14: Distribución de productos de deshidratación (r_i/r_{H_2O}) sobre catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$.

cobre donde las propiedades básicas del catalizador juegan un rol más importante. Los alcoholes insaturados (UOL), obtenidos por deshidratación del 1,3-BDO exhiben bajos valores de r_{UOL}/r_{H_2O} que disminuyen ligeramente con el contenido de Cu debido a que los UOL se convierten en alcoholes saturados (SOL) por hidrogenación de sus enlaces $C=C$. Este resultado es

similar al observado para los óxidos $ZCuMO_x$, Fig. VII.9. La Figura VII.14, también muestra que independientemente del contenido metálico, ninguno de los óxidos $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ produce la olefina BD (grupo $C=C$), que puede ser obtenida por deshidratación de los UOL, en concordancia con las propiedades básicas de estos óxidos.

Por otro lado, la Figura VII.15, claramente muestra que los productos HY (principalmente HYB), que son muy inestables a la temperatura de reacción empleada, se obtienen con muy baja relación r_{HY}/r_{H_2} sobre los óxidos mixtos con baja carga metálica, ya que se descomponen rápidamente a los productos RA sobre los sitios básicos superficiales del óxido. A medida que

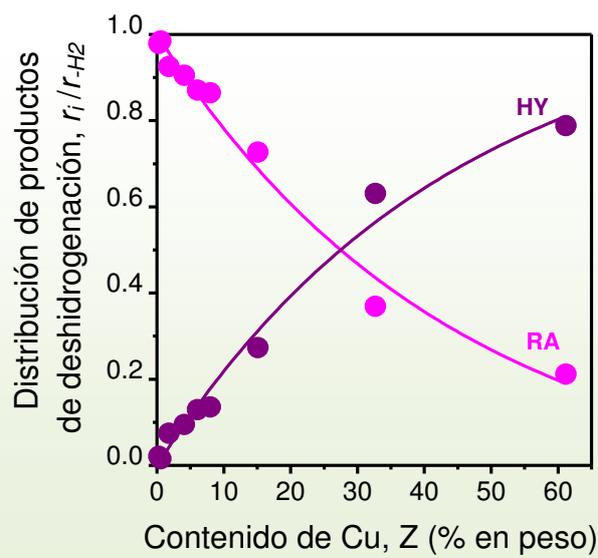


Figura VII.15: Distribución de productos de deshidrogenación (r_i/r_{H_2}) sobre catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$.

crece el contenido de Cu en los óxidos, la hidroxicetona (HYB) se ve más favorecida debido a la presencia de partículas de cobre más grandes, sobre los que la interacción $HYB-Cu^0$ es más débil de modo que las reacciones consecutivas a la formación de HYB, que conducen a compuestos RA y K, no se favorecen, como fue explicado anteriormente.

VII.6. Conclusiones

En este capítulo se estudió la conversión de 1,3-butanodiol sobre catalizadores bifuncionales metal/ácido-básicos constituidos por óxidos mixtos conteniendo cobre. Se prepararon por coprecipitación e impregnación a humedad incipiente, óxidos identificados como $ZCuMO_x$ (donde Z es la carga de Cu y $MO_x = MgO$ o Al_2O_3). Además se preparó por coprecipitación una serie de catalizadores $ZCuM_I M_{II}O_x$ (donde $M_I = Mg^{2+}$ y $M_{II} = Al^{3+}$). La carga de cobre se varió en un amplio rango en el caso de los óxidos $ZCuMO_x$ (0.3-61.2% en peso) y fue prácticamente constante y cercana a 8% para los óxidos $ZCuMO_x$. Ambas series se caracterizaron por numerosas técnicas y se ensayaron catalíticamente. El objetivo fue analizar la combinación de funciones catalíticas: función ácido-básica (aportada por cationes Mg^{2+} y/o Al^{3+}) y función metálica (Cu^0) sobre el desempeño catalítico en la transformación de 1,3-BDO.

Los catalizadores bifuncionales cobre-ácido o cobre-base $ZCuMO_x$ son más activos para convertir el 1,3-BDO que los óxidos simples respectivos, MgO y Al_2O_3 . Esta mayor actividad se atribuye a la participación de las especies superficiales de cobre (Cu^0) en las etapas cinéticamente relevantes, como lo demuestra la constancia en los valores de TOR, para los distintos cationes M y métodos de preparación. Los

átomos de Cu^0 promueven la ruptura del enlace O-H, orientando el camino de reacción hacia la deshidrogenación. De este modo, los catalizadores impregnados son más activos que los coprecipitados debido a la mayor dispersión de las especies Cu^0 .

La distribución de productos de deshidrogenación depende de la dispersión de Cu^0 y de las propiedades ácidas o básicas del óxido. Los principales productos de deshidrogenación sobre los óxidos $ZCuMO_x$ son los productos derivados de la retroaldolización consecutiva de HYA y HYB (grupo RA). Las muestras $ZCuMgO$ permiten obtener mayor selectividad a compuestos RA que los óxidos $ZCuAl_2O_3$ debido a que la moderadamente baja dispersión de las especies Cu^0 en los óxidos $ZCuMgO$ pone en evidencia el rol del MgO y sus propiedades básicas. De esta manera, ambas muestras $ZCuMgO$ adsorben fuertemente los productos HY sobre los sitios básicos del MgO provocando la ruptura del enlace C-C del 1,3-BDO y generando una mayor proporción de productos oxigenados de cadena corta (compuestos RA).

Sobre los catalizadores $ZCuMO_x$ los principales productos de deshidratación son las cetonas saturadas e insaturadas (grupo K), independientemente de las propiedades ácido-básicas de la matriz o soporte. Tanto los catalizadores $ZCuAl_2O_3$ como los $ZCuMgO$ producen en baja proporción los UOL y los alcoholes saturados derivados de éstos (SOL). Sólo los catalizadores $ZCuAl_2O_3$ y debido a la mayor acidez de la Al_2O_3 respecto del MgO , promueven la formación de la olefina BD (grupo C=C) por deshidratación consecutiva de los UOL.

El desempeño catalítico de los catalizadores $ZCuMg_{10}Al_7O_x$ depende del contenido metálico, Z. De esta manera, la velocidad de conversión del 1,3-BDO aumenta con el aumento del número de especies de Cu^0 superficiales. La presencia de partículas grandes de Cu^0 a altas cargas metálicas, favorece las reacciones de deshidrogenación, mientras que a bajas cargas, las propiedades ácido-básicas de la

matriz del óxido mixto juegan un rol importante en la aparición de productos de deshidratación y de ruptura de enlace C-C. Sobre los catalizadores con baja carga de cobre que contienen pocas partículas de cobre superficiales pequeñas, el efecto de las propiedades ácido-básicas del óxido es evidente ya que favorecen la formación de compuestos de cadena corta obtenidos por descomposición de HY (RA), los alcoholes derivados de la deshidratación de 1,3-BDO (UOL) y los compuestos K (principalmente MVK). A medida que crece el contenido de Cu en los catalizadores la actividad sobre la función metálica empieza a prevalecer frente a las propiedades ácido-básicas de la matriz. De esta manera, se favorecen los productos derivados de hidrogenaciones-deshidrogenaciones (HYB, MEK, SOL) en detrimento de los de deshidratación (UOL, MVK) y de descomposición (RA). Finalmente, los catalizadores con alta carga de Cu que exhiben partículas de cobre más grandes, propician claramente la obtención de la hidroxiketona.

VII.7. Referencias

-
- [1] Sanderson, R.T. *Chemical Bonds and Bond Energy, 2nd ed., Academic Press, New York*, 1976.
- [2] Di Cosimo, J.I., Torres G. y Apesteguía, C.R. *J. Catal.*, 208 (1), 114-123 (2002).
- [3] Torres, G., Apesteguía, C.R. y Di Cosimo, J.I. *Appl. Catal., A:General*, 317, 161-170 (2007).
- [4] Di Cosimo, J.I., Acosta A. y Apesteguía, C.R., *J. Molec. Catal. A; Chemical*, 222, 87-96 (2004).
- [5] Di Cosimo, J.I., Díez, V.K., Xu, M., Iglesia E. y Apesteguía, C.R. *J. Catal.* 178, 499-510 (1998).

[6] Xu, M., Gines, M. J. L., Hilmen, A-M., Stephens, B. L. y Iglesia, E. *J. Catal.*, 171, 130–147(1997).

[7] Cioci, F., Lavecchia, R., Fierro, G., Lo Jacono, M. y Inversi, M. *Thermochimica Acta* 287, 351-362 (1996)

[8] Fierro, G., Lo Jacono, M., Inversi, M., Porta, P., Lavecchia R. y Cioci, F. *J. Catal.* 148, 709-721 (1994).

CAPITULO VIII: Conclusiones y tareas futuras

Indice de contenidos

VIII.1. Conclusiones finales 2

VIII.2. Tareas futuras..... 5

VIII.1. Conclusiones finales

Los polioles que pueden ser obtenidos como derivados de la biomasa presentan un gran potencial para la generación de productos químicos valiosos. Sin embargo, en la actualidad existen muy pocos procesos comerciales implementados industrialmente destinados a la valorización de dichos polioles. Por este motivo, aparecen oportunidades de investigación y desarrollo, tendientes a generar aplicaciones de los mismos. Por este motivo en esta tesis se ha investigado la transformación de polioles en compuestos oxigenados valiosos, en fase gaseosa y mediante catálisis heterogénea.

Se eligió como compuesto modelo de poliol al 1,3-butanodiol (1,3-BDO), ya que el mismo combina en cuatro átomos de carbono, una función oxidrilo primaria y una secundaria no adyacentes. Estas características, junto con su peso molecular y punto de ebullición, lo convierten en un compuesto complejo, en el que se puede estudiar la reactividad y transformación de cada función OH por separado.

Los resultados de esta tesis muestran que es factible lograr la valorización catalítica de este tipo de compuestos mediante reacciones de deshidratación o reacciones consecutivas de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación, utilizando ya sea:

- i) Catalizadores monofuncionales metálicos tipo Cu-SiO₂
- ii) Catalizadores monofuncionales tipo óxidos simples con diferentes propiedades ácido-básicas
- iii) Catalizadores bifuncionales metal/ácido-base tipo óxidos mixtos Cu-Mg, Cu-Al y Cu-Mg-Al

Se estudió la conversión de 1,3-BDO sobre catalizadores de cobre-sílice

preparados por intercambio iónico usando la técnica de quimisorción-hidrólisis. Se prepararon, caracterizaron por numerosas técnicas y se ensayaron catalíticamente catalizadores identificados como $ZCuSiO_2$, donde Z representa la carga de Cu, la cual se varió en un amplio rango entre 1-25% en peso. Se encontró que todas las reacciones que se producen sobre este tipo de catalizadores (de deshidrogenación, deshidratación y ruptura de enlace C-C) son promovidas por sitios de cobre reducidos. Se demostró que la reducibilidad del metal, la dispersión y la interacción metal-sílice dependen fuertemente de la carga de cobre, la cual también determina las propiedades deshidrogenante o deshidratante de los catalizadores $ZCuSiO_2$. De esta manera, la distribución de productos podría orientarse hacia la obtención de la β -hidroxicetona (4-hidroxi-2-butanona) o hacia la cetona saturada ajustando adecuadamente el tiempo de contacto y la carga de cobre. Sobre catalizadores con baja carga de cobre (1-12% peso), se obtiene principalmente la cetona saturada (metil etil cetona). Por el contrario, sobre catalizadores con altos contenidos de cobre (15-25 % peso) el producto principal es la β -hidroxicetona en el rango de tiempo de contacto estudiado.

También se prepararon, caracterizaron y ensayaron distintos óxidos simples con diferentes propiedades ácido-básicas tales como MgO, Y_2O_3 , CeO_2 , ZnO, Nb_2O_5 , TiO_2 , Al_2O_3 y ZrO_2 . Se encontró que la actividad y distribución de productos durante la conversión de 1,3-BDO dependen de las propiedades ácido-básicas del catalizador, de modo que los catalizadores con propiedades básicas resultaron, en general, más activos. Por otro lado, si bien todos los óxidos ensayados, mayoritariamente deshidratan el diol, la distribución de productos puede orientarse hacia la formación de alcoholes insaturados y olefinas sobre óxidos ácidos o hacia la cetona insaturada sobre óxidos básicos. Estos últimos, además de deshidratar el diol, lo deshidrogenan y

favorecen la ruptura del enlace C-C formando oxigenados de cadena corta. Los aldoles como la β -hidroxicetona no se obtienen con rendimientos relevantes sobre estos catalizadores en las condiciones ensayadas.

Finalmente, se prepararon, caracterizaron y ensayaron distintos óxidos mixtos del tipo Cu-Mg, Cu-Al y Cu-Mg-Al con diferentes propiedades ácido-básicas. Se demostró que los catalizadores bifuncionales cobre-ácido o cobre-base son más activos para convertir el 1,3-butanodiol que los óxidos simples. El incremento de la actividad se atribuye a la habilidad de los átomos de Cu^0 de promover la ruptura del enlace O-H, en la etapa controlante de la velocidad de reacción, orientando por lo tanto, el camino de reacción hacia la deshidrogenación. La actividad y distribución de productos depende tanto de la dispersión de Cu^0 como de las propiedades ácidas o básicas del óxido. Se encontró que la actividad aumenta con el área de especies Cu^0 expuesta. Para una dada relación Mg/Al que confiere al óxido mixto propiedades básicas moderadas, la distribución de productos puede guiarse hacia la formación de determinados productos, variando la carga de cobre. A bajas cargas de cobre, se obtienen catalizadores con alta dispersión de las especies Cu^0 y el efecto de las propiedades básicas del óxido son más notables, predominando la formación de compuestos de retroaldolización (ruptura de enlace C-C) y las cetonas, principalmente insaturada. Por otro lado, utilizando catalizadores con altas cargas de cobre, que poseen una dispersión mucho menor, se puede obtener la β -hidroxicetona en alta selectividad y la cetona saturada en menor proporción.

Mediante la elección adecuada del tipo de catalizador y de las condiciones operativas, las reacciones mencionadas constituyen una forma eficiente y sustentable de obtención de alcoholes insaturados y saturados, de aldoles del tipo hidroxicetonas y de cetonas saturada e insaturada, entre otros productos oxigenados de gran valor

comercial.

VIII.2. Tareas futuras

De las investigaciones y conclusiones de esta tesis pueden derivarse nuevas líneas de investigación tales como:

a) Aplicar estos conocimientos al estudio de la transformación de otros polioles derivados de la biomasa que presentan interés industrial, tales como glicerol, propilenglicol, etilenglicol, 1,2-butanodiol, entre otros.

a₁) dioles de 4 átomos de carbono: 1,2-BDO, 1,4-BDO con el objetivo de estudiar el efecto de variar la posición de los grupos OH sobre el desempeño catalítico de los catalizadores estudiados en la tesis.

a₂) dioles de 2 y 3 átomos de carbono: etilenglicol (empleado como anticongelante, en la fabricación de poliéster y como disolvente en la industria de pinturas y plásticos), glicerol (cuyas aplicaciones industriales se describieron extensamente en esta tesis), propilenglicol (empleado en la producción de poliésteres, detergentes líquidos, alimentos, cosméticos, fármacos entre otras aplicaciones), etc. La importancia en la valorización de estos polioles radica en el hecho que la mayoría de estos pueden ser obtenidos a partir de la biomasa.

b) Estudiar la transformación por reacciones de deshidratación y deshidrogenación de otros polioles de mayor número de átomos de carbono (azúcares o derivados de azúcares como la dihidroxiacetona) en fase líquida.

Estudiar la aplicabilidad de otros metales distintos de cobre en la formulación catalítica o de otros sólidos con propiedades ácidas o básicas.

ANEXO

Para la estimación de las propiedades termodinámicas necesarias para el cálculo de los calores de reacción y de la capacidad calorífica de los productos principales se empleó el método de contribución de grupos de Andersen, Beyer y Watson [1]. En dicho método se evalúan las propiedades termodinámicas en el estado gaseoso ideal considerando que el compuesto se ha formado a partir de un grupo tomado como base en el que se van introduciendo las modificaciones adecuadas hasta obtener la molécula deseada. En este sentido, cada compuesto se considera formado por un grupo básico que se modifica mediante la sustitución de otros grupos. Por ejemplo, todos los hidrocarburos parafínicos pueden considerarse como derivados del metano, mediante sustituciones sucesivas de grupos $-CH_3$ por átomos de hidrógeno.

Andersen, Beyer y Watson han revisado diversos métodos empíricos para correlacionar los calores de formación ($\Delta H_f^0 (298.1)_{(g)}$), entropías y capacidades caloríficas (C_p) de compuestos orgánicos presentando un esquema en el cual estas propiedades para el estado gaseoso ideal se discriminan en contribuciones que se atribuyen a los grupos atómicos. Por medio de las tablas resultantes se estiman las propiedades de moléculas complejas sumando las contribuciones de los grupos componentes.

A continuación se detalla el cálculo de las entalpías de formación y de las capacidades caloríficas a 298.1 K y fase gas para los compuestos 1,3-BDO, HYB, MVK y MEY.

[1] Klotz, M., Rosenberg, R.M., Termodinámica Química-Teórica y Métodos básicos. Ed. AC., España, p. 229-237 (1987)

Tabla A.1: Determinación de las propiedades termodinámicas de 1,3-BDO

1,3-Butanediol (1,3-BDO)		C.A	C.B	ΔH_f^0 [Kcal/mol]	Cp para gas a T [K]		
					a	10 ³ b	10 ⁶ c
Grupo Base	CH ₄			-17.90	3.42	17.85	-4.16
Sustitución Primaria	CH ₃ -CH ₃			-2.20	-2.04	24.00	-9.67
Sustitución Secundaria	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	1	1	-4.50	-0.97	22.86	-8.75
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2	2	-6.80	1.52	19.95	-8.57
Sustitución -CH₃ por OH-	(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ OH			-32.70	3.17	-14.86	5.59
	CH ₃ -CHOH-CH ₂ -CH ₂ OH			-32.70	3.17	-14.86	5.59
Suma de contribuciones				-107.20	10.49	91.88	-33.67

Tabla A.2: Determinación de las propiedades termodinámicas de HYB

4-Hydroxy-2-Butanone (HYB)		C.A	C.B	ΔH_f^0 [Kcal/mol]	Cp para gas a T [K]		
					a	10 ³ b	10 ⁶ c
Grupo Base	CH ₄			-17.90	3.42	17.85	-4.16
Sustitución Primaria	CH ₃ -CH ₃			-2.20	-2.04	24.00	-9.67
Sustitución Secundaria	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	1	1	-4.50	-0.97	22.86	-8.75
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2	2	-6.80	1.52	19.95	-8.57
	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	3	2	-8.00	-1.19	28.77	-12.71
Sustitución -CH₃ por OH-	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -CH ₂ OH			-32.70	3.17	-14.86	5.59
Sustitución 2 -CH₃ por O= (Cetona)	CH ₃ -(C=O)-CH ₂ -CH ₂ OH			-13.20	5.02	-66.08	30.21
Suma de contribuciones				-95.70	11.15	69.43	-21.76

Tabla A.3: Determinación de las propiedades termodinámicas de MVK

Metil vinil cetona (MVK)		C.A.	C.B.	ΔH_f^0 [Kcal/mol]	Cp para gas a T [k]		
					a	10^3b	10^6c
Grupo Base	CH ₄			-17.90	3.42	17.85	-4.16
Sustitución Primaria	CH ₃ -CH ₃			-2.20	-2.04	24.00	-9.67
Sustitución Secundaria	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	1	1	-4.50	-0.97	22.86	-8.75
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	2	2	-6.80	1.52	19.95	-8.57
	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -CH ₃	3	2	-8.00	-1.19	28.77	-12.71
Formación de 1 doble enlace	(CH ₃) ₃ -C-CH=CH ₂	1	2	30.00	1.56	-14.87	5.57
Sustitución 2 -CH ₃ por O= (Cetona)	CH ₃ -(C=O)-CH=CH ₂			-13.20	5.02	-66.08	30.21
Suma de contribuciones				-27.80	8.43	50.95	-14.93

Tabla A.4: Determinación de las propiedades termodinámicas de MEK

Metil etil cetona (MEK)		C.A.	C.B.	ΔH_f^0 [Kcal/mol]	Cp para gas a T [k]		
					a	10^3b	10^6c
Grupo Base	CH ₄			-17.90	3.42	17.85	-4.16
Sustitución Primaria	CH ₃ -CH ₃			-2.20	-2.04	24.00	-9.67
Sustitución Secundaria	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	1	1	-4.50	-0.97	22.86	-8.75
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	2	-5.20	1.11	18.47	-6.85
	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	2	2	-6.80	1.52	19.95	-8.57
	(CH ₃) ₃ -C-CH ₂ -CH ₃	3	2	-8.00	-1.19	28.77	-12.71
Sustitución 2 -CH ₃ por O= (Cetona)	CH ₃ -(C=O)-CH ₂ -CH ₃			-13.20	5.02	-66.08	30.21
Suma de contribuciones				-57.80	6.87	65.82	-20.50

El calor de reacción de cada reacción medido a la temperatura en que se realizaron la mayoría de los ensayos catalíticos (523K) se determinó de acuerdo a la Ecuación A.1:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \Delta a (T - T_0) + \frac{1}{2} \Delta b (T^2 - T_0^2) + \frac{1}{3} \Delta c (T^3 - T_0^3) \quad (\text{Ec A.1})$$

donde ΔH_R^0 es la entalpía de reacción a 298 K, siendo ΔH_R^0 calculada por la Ecuación A.2:

$$\Delta H_R^0 = \sum_j \nu_j \cdot \Delta H_{f_j}^0 \quad (\text{Ec A.2})$$

donde ν_j es el coeficiente estequiométrico del compuesto en la reacción analizada;

Los valores de Δa , Δb y Δc se determinaron mediante las Ec. A.3, A.4 y A.5 respectivamente

$$\Delta a = \sum_j \nu_j \cdot a_j \quad (\text{Ec A.3})$$

$$\Delta b = \sum_j \nu_j \cdot b_j \quad (\text{Ec A.4})$$

$$\Delta c = \sum_j \nu_j \cdot c_j \quad (\text{Ec A.5})$$

Los parámetros correspondientes al H_2 y al H_2O se obtuvieron del Manual del Ingeniero Químico (Perry) sexta edición.

$$\Delta H_R^0 H_2 = 0 \text{ Kcal/mol};$$

$$a H_2 = 6.62;$$

$$10^3 b = 0.81;$$

$$10^6 c = 0;$$

$$\Delta H_R^0 \text{ H}_2\text{O} = -57.8 \text{ Kcal/mol};$$

$$a \text{ H}_2\text{O} = 8.22;$$

$$10^3 b = 0.15;$$

$$10^6 c = 1.34$$

En base a los resultados de las Ec. A.1, A.2, A.3, A.4 y A.5, se confeccionó la Tabla A.5, donde se puede observar que las reacciones de formación de HYB o MVK a partir de 1,3-BDO son endotérmicas, mientras que la de formación de MEK es exotérmica

Tabla A.5: Propiedades termodinámicas de las principales reacciones catalíticas propuestas en esta tesis

Reacciones	Propiedades				
	Δa	Δb	Δc	ΔH_R^0 (298K)	ΔH_R (523K)
1,3-BDO \rightarrow HYB + H ₂	7.28	-2.164E-2	1.191E-5	11.5	12.0
1,3-BDO \rightarrow MVK + H ₂ + H ₂ O	12.78	-3.997 E-2	2.008E-5	21.6	22.3
1,3-BDO \rightarrow MEK + H ₂ O	4.6	-2.591 E-2	1.451E-5	-8.4	-8.7