



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, en el campo de la Catálisis Heterogénea.

**“HIDROGENÓLISIS SELECTIVA DE BIO-GLICEROL A
1,2-PROPILÉNGLICOL SOBRE CATALIZADORES DE
CROMITO DE COBRE”**

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC),
dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional
de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Agustin Brondino

Director de Tesis: Miguel Ángel Baltanás
Co-director de Tesis: Adrian Lionel Bonivardi

Jurados: Adolfo Castro Luna
Hugo Destefanis
Carlos Querini

2016

empezar por el principio y continuar hasta llegar al final, para allí detenerse

Lewis Carroll

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a mis supervisores, Dr. Miguel Ángel Baltanas y Dr. Adrian Bonivardi, por brindarme su desinteresado apoyo a lo largo de todo este proceso.

Especialmente a Hugo, Pedro y Titino por su tiempo y experiencia, a Dante por su consejo y a los restantes miembros del Grupo de Oleoquímica y Catálisis de INTEC: Marta, Sebastián, Esteban, Celina, Julia, Sandra, Pamela y en particular a Alejo por los mates y música compartidos.

A todo el personal de INTEC.

Al CONICET por otorgarme las becas de postgrado tipo I y II que me permitieron realizar el Doctorado.

A la UNL, la ANPCyT y CONICET por otorgarnos los fondos que permitieron llevar a cabo el trabajo incluido en esta tesis.

RESUMEN

Al comenzar a materializarse la producción de biodiesel en gran escala se hizo evidente la necesidad de tener en cuenta a su co-producto principal: la glicerina. Por cada 10 toneladas de biodiesel se produce 1 tonelada de glicerina y, por lo tanto, incorporar valor agregado a este co-producto es uno de los temas claves en la ecuación económica de dicho biocombustible. La depresión de precios resultante de esta sobreproducción de glicerol, debida a su relativamente baja demanda industrial representa, no obstante, una oportunidad para el desarrollo de nuevas aplicaciones. La conversión catalítica selectiva hacia 1,2-propilénglicol se presenta como una atractiva ruta de bajo costo y económicamente viable, dado que este compuesto es un 'commodity' utilizado en la producción de anticongelantes, fluidos funcionales, pinturas, humectantes y resinas de poliésteres.

El objetivo del presente trabajo fue analizar el desempeño de catalizadores de cromito de cobre, promovidos con bario, en la síntesis selectiva de 1,2-propilénglicol a partir de glicerol. Se evaluó la actividad catalítica de un conjunto de catalizadores compuestos por Cu-CrO-Ba, preparados con distintas concentraciones del promotor, lixiviados o no, en un reactor tubular de lecho fijo operado en condiciones de conversión integral bajo un amplio rango de presiones y temperaturas (0,22-1,5 MPa y 473-503 K), alimentado con una solución de glicerol al 40 %p/p en agua y una relación molar $H_2/GLI = 39/1$. Cuando se trabajó en fase vapor, a bajas presiones (0,22 MPa), las limitaciones termodinámicas no permitieron alcanzar rendimientos máximos como los obtenidos cuando se operó a mayores presiones (1,5 MPa), preferentemente con el glicerol en fase líquida. Los resultados obtenidos mostraron que la tendencia en la actividad observada se corresponde con una dependencia proporcional, aunque no directa, con el contenido de Cu de los catalizadores independientemente del porcentaje de Ba utilizado.

Se analizó el desempeño de los catalizadores bajo sucesivos ciclos de reacción-reactivación y se encontró que la desactivación inicial característica de estos materiales puede asociarse a un cambio en el estado de oxidación del cobre activo. El estudio en conjunto de todos ellos permitió establecer que el bario actúa como promotor en la estabilidad catalítica, al menos a largo plazo, cumpliendo un rol de soporte estructural. No obstante, el mantenimiento de

performance luego de sucesivos ciclos de operación se ve deteriorado luego de 'excursiones' a mayores presiones parciales de glicerol. Los resultados de conversión de glicerol a 0,2 y 0,44 MPa de presión total ($H_2/GLI = 39/1$), en un caso, o variando la presión parcial de glicerol respecto de aquella del punto de rocío (p/p^o) entre 0,12 y 0,40 (0,16 MPa), en el otro, sugieren que la pérdida de actividad observada puede atribuirse a la condensación fraccionada de glicerina en la porción de poros más pequeños del catalizador.

Con el catalizador de mejor desempeño se realizó un estudio cinético operando en modo continuo, utilizando un reactor tubular de lecho fijo cuasi isotérmico cargado con el catalizador finamente dividido y alimentado con una solución de glicerol en agua (40 %p/p) introducida desde un premezclador/vaporizador, utilizando hidrógeno como gas diluyente y reactivo. Las experiencias se realizaron en un amplio rango de condiciones de proceso: temperatura, entre 473 y 503 K; presión, entre 0,22 y 0,84 MPa y tiempos de residencia desde 0 a 43 g h mol⁻¹. Para interpretar los resultados experimentales se utilizó un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson basado en el mecanismo de deshidratación/hidrogenación y con adsorción competitiva en un solo sitio de glicerol, acetol, 1,2-PPG e hidrógeno. El modelo considera la influencia en la velocidad de reacción global de la presencia de glicerol tanto en fase vapor como líquida, producto de la condensación capilar –indeseada– dentro de los poros del catalizador. La fracción de poros ocupados por el glicerol condensado fue estimada utilizando la ecuación de Kelvin y la distribución de tamaño de poros, obtenida mediante isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. El modelo cinético propuesto permitió un ajuste satisfactorio de los datos experimentales.

CONTENIDO

Capítulo 1: Introducción y aspectos generales	1
1.1 Contexto	2
1.1.1 Glicerol y biocombustibles	3
1.1.2 Refinación vs. conversión del glicerol a productos de alto valor	4
1.2 Hidrogenólisis selectiva del glicerol	7
1.3 Breve revisión de la literatura	9
1.3.1 Catalizadores	9
1.3.1.1 Metales nobles	11
1.3.1.2 Metales de transición de la primera fila	14
1.3.1.2.1 Cromito de cobre	16
1.3.2 Mecanismo de reacción y el rol del cobre	18
1.3.3 Condiciones de operación	21
1.4 Motivación y objetivos de la tesis	24
1.5 Referencias	26
Capítulo 2: Condiciones de reacción, preparación de catalizadores y equipo experimental	31
2.1 Introducción	32
2.1.1 Consideraciones sobre el sistema reaccionante	35
2.1.2 Consideraciones sobre la concentración de glicerol en agua	39
2.2 Catalizadores utilizados	40
2.2.1 Preparación de catalizadores	42
2.2.2 Catalizadores comerciales	45
2.2.3 Caracterización química y estructural	46
2.2.4 Resultados experimentales	46
2.3 Equipo de reacción	52
2.3.1 Preparación de las soluciones de glicerol	58
2.3.2 Configuración para la fase líquida	58
2.4 Detección de reactivos y productos	58
2.5 Análisis complementarios	61
2.5.1 Residuos de glicerol y productos de condensación sobre los catalizadores	61
2.6 Referencias	63

Capítulo 3: Conversión de glicerol a 1,2-propilenglicol con catalizadores de Cu-CrO-Ba: Comparación de los efectos de la estrategia de preparación operando tanto en fase líquida como vapor en un reactor de lecho fijo	67	
3.1	Introducción	68
3.2	Medidas de actividad catalítica	72
3.2.1	Activación de los catalizadores	73
3.2.2	Medidas en fase vapor	73
3.2.2	Medidas en fase líquida	74
3.3	Resultados y discusión	75
3.3.1	Fase vapor	77
3.3.2	Fase líquida	89
3.5	Conclusiones	96
3.6	Referencias	98
Capítulo 4: Conversión de glicerol a 1,2-propilenglicol con catalizadores de Cu-CrO-Ba: Evolución de la actividad y estabilidad bajo ensayos acelerados de reutilización. Efecto de la condensación capilar.	101	
4.1	Introducción	102
4.2	Caracterización estructural del catalizador durante la activación	108
4.3	Medidas de actividad catalítica	115
4.3.1	Evolución inicial de la actividad	115
4.3.2	Seguimiento de la actividad bajo distintos pre-tratamientos	116
4.3.3	Efecto de la presión parcial del glicerol sobre la actividad	117
4.4	Resultados y discusión	118
4.4.1	Evolución de la actividad y estabilidad	118
4.4.2	Efecto de la presión parcial del glicerol sobre la actividad	128
4.5	Conclusiones	137
4.6	Referencias	138
Capítulo 5: Estudio cinético de la hidrogenólisis de glicerol en fase vapor sobre un catalizador de Cu-CrO-Ba: influencia de la condensación capilar	141	
5.1	Introducción	142
5.2	Experimental	143
5.2.1	Catalizador y caracterización	143
5.2.2	Ensayos cinéticos	144
5.3	Resultados y discusión	146
5.3.1	Estructura del catalizador	146

5.3.2	Hidrogenólisis de glicerol sobre Cu-CrO-Ba(1/10)	148
5.3.3	Modelo del reactor e influencia de la condensación capilar en la velocidad de reacción	151
5.3.4	Verificación de ausencia de limitaciones de transferencia de materia	153
5.3.5	Cinética de la hidrogenólisis de glicerol	156
5.3.6	Utilización del modelo cinético para simular otros resultados de desempeño catalítico	165
5.3.7	Un modelo completo	168
5.4	Conclusiones	172
5.5	Referencias	174
Capítulo 6: Conclusiones		177
Anexos:		
A2.1	Cálculo de propiedades termodinámicas asociadas a la evaluación de la reacción de deshidratación de glicerol a acetol (R_2)	181
A2.2	Detalle de la preparación de los catalizadores empleados	187
A2.3	Isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre los catalizadores preparados y las muestras comerciales utilizadas	189
A2.4	Calibrado del cromatógrafo	195
A4.1	Isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre catalizadores reducidos y distribución de tamaño de poros por el método BJH	200
A4.2	Seguimiento del desempeño (conversión de glicerol y selectividad a los distintos productos relevantes) en función del tiempo luego de distintos pre-tratamientos de activación/reactivación en línea para los catalizadores de cromito de cobre preparados. Figuras complementarias	201
A4.3	Procesamiento de datos para estudios con largos períodos en línea.	205
A4.4	Detalle de cromatograma de muestra de efluente líquido cuando se opera a bajas conversiones de glicerol	206
A5.1	Código de MATLAB utilizado	207
A5.2	Análisis cromatográfico de extractos (por derivatización) de muestras sólidas del catalizador post-reacción	210
A5.3	Derivación de las expresiones cinéticas de la hidrogenólisis de glicerol	211

Capítulo 1

Introducción y aspectos generales

1.1 Contexto

El uso de materias primas obtenidas a partir de fuentes renovables se convirtió en un eje fundamental en la búsqueda del llamado desarrollo sustentable de la sociedad capitalista. Esto llevó a que en los últimos años se renueve el interés en el diseño e implementación de los denominados procesos verdes [1], basados en la utilización de biomasa vegetal para la producción de insumos industriales (fibras, adhesivos, plásticos, entre otros) y combustibles limpios.

Hasta el presente, el principal destino del procesamiento de la biomasa fue la alimentación humana y animal y –aunque existen varios ejemplos de su uso en productos de relevancia comercial como papel, cartón, madera, lana y algodón en embalaje, construcción, vestimenta, entre otros, y su creciente aplicación como fuente de energía– los principales esfuerzos industriales se concentraron en la producción de materiales e insumos completamente sintéticos formulados a base del petróleo. Consecuentemente, luego de décadas de investigación y desarrollo, el procesamiento de petróleo se hizo muy eficiente y hoy se puede decir que la sociedad actual no sólo depende del mismo como fuente de combustible sino que también de sus derivados.

El interés, principalmente de países desarrollados, en obtener productos químicos y energía a partir de fuentes renovables para competir con la vía petroquímica, ha estado impulsando desarrollos tecnológicos basados en la optimización del uso de la biomasa y la consecuente reducción de los efectos perjudiciales de la actividad industrial sobre el medio ambiente. Resulta claro que nuestro país no puede estar ajeno a tales desarrollos, en tanto se respeten los aspectos de la sustentabilidad relacionados al uso del suelo, el agua y el aire.

El cambio tecnológico asociado al reemplazo de derivados de la industria petroquímica por aquellos de fuentes de la biomasa implica un esfuerzo considerable en investigación y desarrollo debido a la diferencia fundamental de la naturaleza de la materia prima. Los derivados del petróleo se caracterizan por su bajo contenido de grupos funcionales, lo que los hace directamente aprovechables para su uso como combustibles luego de un procesamiento catalítico apropiado (craqueo para control de peso molecular, isomerización para control del número de octanos, etc.). Al contrario, para producir compuestos químicos como intermediarios de síntesis a partir de fuentes fósiles, a éstos se les deben agregar grupos funcionales y el principal desafío es hacerlo

selectivamente (por ejemplo agregar $-C=O$ sin oxidar completamente los reactivos a CO_2 y H_2O). A diferencia del petróleo, los derivados de fuentes vegetales (celulosa, azúcares, etc.) contienen un exceso de grupos funcionales, por lo que el verdadero desafío en este caso es remover selectivamente algunos de los grupos funcionales, manteniendo los deseados.

1.1.1 Glicerol y biocombustibles

En este contexto se destaca el glicerol (1,2,3-propanotriol), un líquido viscoso incoloro, inodoro y con un sabor dulce, que se encuentra en la naturaleza en forma de glicéridos y también como un importante intermediario en el metabolismo de los seres vivos. Su molécula contiene tres grupos hidroxilos, que son los responsables de su carácter higroscópico y su solubilidad total en agua y alcoholes [2]. Tradicionalmente, se lo obtiene como co-producto de cuatro procesos distintos: fabricación de jabones, producción de ácidos grasos, producción de ésteres de ácidos grasos y fermentación microbiana. Además puede ser sintetizado por vía petroquímica a partir del óxido de propileno.

En la actualidad, la principal vía de obtención de glicerol es a partir de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol, esquematizada en la Figura 1.1. El glicerol se genera a razón de 1 mol por cada 3 moles de ésteres metílicos de ácidos grasos (o FAMES, por su sigla en inglés) sintetizados, aproximadamente el 10 %p/p del producto total. La transformación directa de aceites vegetales y grasas animales en FAMES se conoce hace más de un siglo, sin embargo, recién en los últimos años, producto de más de una década de investigación, desarrollo y optimización del proceso, ha ganado preponderancia por su rol en la manufactura de biodiésel de alta calidad utilizando como materia primera aceites de origen vegetal tales como los de colza, soja, palma y girasol.

La sanción de la Ley Nacional de Biocombustibles en nuestro país –y similares en la Unión Europea– que establece que los combustibles utilizados para el transporte y en centrales termoeléctricas contengan al menos un corte de bio-compuestos renovables (actualmente exige un 10%), ha dado un fuerte impulso a la producción y consumo de biodiésel y bioetanol. En este marco, en Argentina se produjeron cerca de 2,4 millones de toneladas de biodiésel en el año 2012, habiéndose exportado un 63% de dicha producción, mientras que la producción mundial de este combustible alcanzó un total de 23,4 millones de

toneladas, lo que se traduce en el agregado al mercado de alrededor de 2,3 millones de toneladas de glicerol.

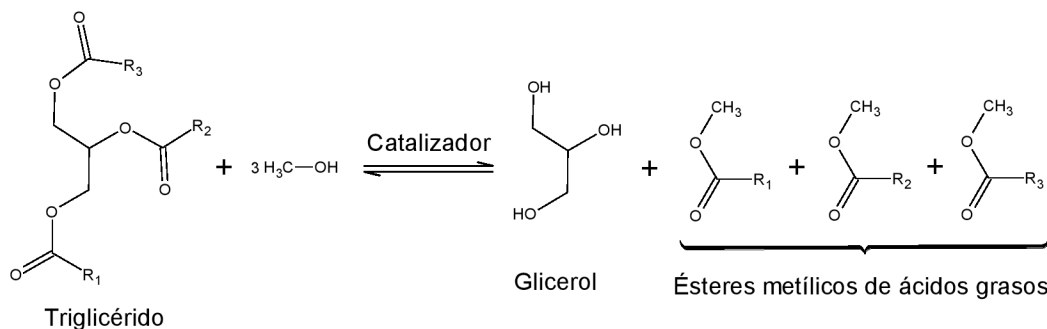


Figura 1.1: Transesterificación de un triglicérido con metanol.

Si bien la producción global de biodiésel es limitada, la depresión de precios resultante de la sobreproducción de glicerol debida a su relativamente baja demanda industrial (200.000 TN/año en EE.UU.) representa una oportunidad para el desarrollo de nuevas aplicaciones. Por ello, no es casual que el uso de este compuesto haya despertado el interés de los mercados para utilizarlo como un importante vector para la producción de insumos químicos de alto valor agregado y que recientemente haya sido catalogado como un intermediario clave para el desarrollo de futuras bio-refinerías [3].

1.1.3 Refinación vs. conversión del glicerol a productos de alto valor

La concentración del co-producto glicerol es un aspecto clave en la ecuación económica de los procesos convencionales de producción de biodiésel. Como la mayoría de las plantas que operan en forma continua o discontinua utilizan catalizadores homogéneos –siendo el más común el hidróxido de potasio–, el glicerol obtenido como resultado de la transesterificación se encuentra en una mezcla de metanol, agua, sales inorgánicas (residuos del catalizador), ácidos grasos libres, mono-, di- y tri-glicéridos, metil-ésteres y una gran variedad de componentes orgánicos que dependen del proceso utilizado. Como tal, es un producto crudo y diluido con una concentración de glicerol cercana al 50%, con pocos usos directos, de muy bajo valor. Además, su disposición final como residuo es dificultosa debido a que su contenido en metanol lo clasifica como peligroso.

Los tratamientos posteriores del glicerol crudo involucran neutralización y reciclado para eliminar el exceso de catalizador y jabones. Luego de la neutralización y separación de los ácidos grasos libres, el metanol puede ser removido mediante un proceso de evaporación 'flash' bajo vacío y, dependiendo del tipo de proceso de separación utilizado, la pureza final puede alcanzar el 80-95%. Éste sigue siendo un producto crudo, pero pre-tratado, que se vende típicamente a refinerías industriales a bajo costo, debido a que la principal forma de comercialización del glicerol es como producto altamente refinado (concentración superior a 97%). Un proceso de refinamiento ulterior puede elevar la pureza hasta 99,5-99,7%, utilizando destilación por vacío o resinas de intercambio iónico. Sin embargo, realizar todas estas etapas resulta demasiado costoso para las pequeñas plantas de biodiésel por lo que generalmente descartan este co-producto como desecho o lo venden a las refinerías o plantas de mayor producción que cuentan con el proceso de refinamiento integrado.

A pesar de los esfuerzos en reducir los costos en el proceso de fabricación de biodiésel (por ejemplo utilizando catalizadores heterogéneos), tales costos siguen siendo muy superiores a los de la obtención de combustibles de fuentes fósiles. Considerando que el volumen de producción estimado para los próximos años superará la demanda actual de las aplicaciones tradicionales –farmacéutica, cosméticos y productos alimenticios–, reduciendo aún más su precio, la opción de vender el glicerol como co-producto refinado no es una alternativa viable si se pretende alcanzar una progresiva reducción de los subsidios a la producción de biocombustibles. Esto motiva el desarrollo de diversas alternativas que ponen en foco al glicerol de alta pureza como materia prima ideal para la conversión selectiva a productos químicos de mayor valor y demanda. Como la estructura multifuncional del glicerol permite que sea modificado por diferentes reacciones –entre ellas, oxidación, hidrogenólisis, deshidratación, pirólisis o gasificación, esterificación, fermentación, esquematizadas en la Figura 1.2– resulta más que evidente la amplia variedad de productos químicos que pueden obtenerse a partir del mismo [4].

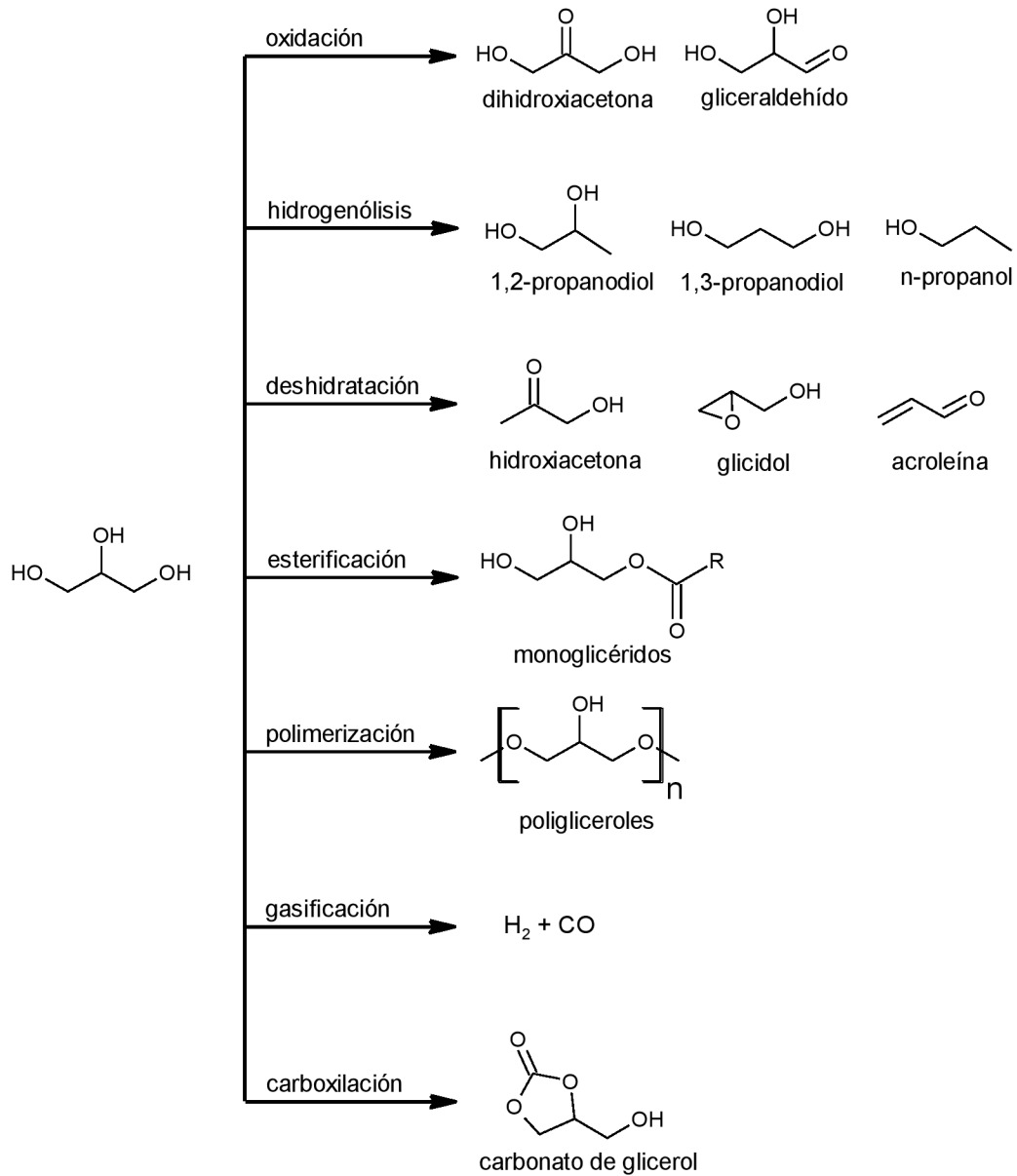


Figura 1.2: Ejemplos de conversión del glicerol.

1.2 Hidrogenólisis selectiva del glicerol

La hidrogenólisis es una reacción química mediante la cual un enlace simple carbono-carbono o carbono-heteroátomo se escinde o se somete a "lisis" con la adición simultánea de un átomo de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes. El heteroátomo puede variar, pero por lo general es oxígeno, nitrógeno o azufre. Como el glicerol es un compuesto saturado con un alto contenido de oxígeno ($O/C = 1$), uno de los más elevados entre los 'commodities' más comunes del mercado, la ruptura de los enlaces C–O se presenta como una de las rutas más atractivas para su conversión catalítica, sirviendo su estudio como reacción modelo para la reducción de compuestos derivados de la biomasa más complejos en su estructura, como los azúcares [5]. Entre los posibles productos de la hidrogenólisis del glicerol (GLI) pueden enumerarse el 1,2-propilenglicol (1,2-PPG), 1,3-propilenglicol (1,3-PPG), etilenglicol (ETG) y hasta alcohol propílico e iso-propílico, todos compuestos de mayor valor que el precursor, de gran importancia industrial y, más importante aún, cuya principal vía actual de obtención es la petroquímica.

Las diferentes vías de hidrogenólisis catalítica del glicerol se muestran en la Figura 1.3. La hidrogenólisis de los grupos hidroxilos primarios lleva a 1,2-PPG y luego a 2-propanol o 1-propanol. Alternativamente podría formarse primero 1,3-PPG, y luego de la eliminación consecutiva del grupo OH restante llevaría a 1-propanol. Una posterior hidrogenólisis de cualquiera de los alcoholes propílicos permitiría obtener propano. La ruptura de los enlaces C–C de los compuestos anteriores puede llevar a productos de degradación como ETG, etanol, metanol, metano y CO_2 . Pueden también producirse reacciones secundarias de condensación, eterificación e interacción con los solventes

De todos estos productos alternativos se destaca el 1,2-propanodiol o propilenglicol, un diol de particular importancia debido a su uso como materia prima para numerosos procesos, con una demanda anual global de 1,4 millones de toneladas y un crecimiento anual estimado en un 4% de la misma. Es un compuesto no tóxico, aprobado como aditivo para alimentos, ampliamente utilizado en la producción de resinas de poliésteres (34%), como solvente o excipiente en cosméticos y fármacos (18%), detergentes líquidos (11%), fluidos funcionales (21%) y en una diversa rama de aplicaciones (saborizantes, aromatizantes, humectante en cigarrillos, pinturas, etc.) [6]. Particularmente, interesa su creciente expansión en el mercado de los fluidos funcionales como

agente anti-congelante, debido a la creciente preocupación sobre la toxicidad para humanos y animales de los productos con base de etilén-glicol. El 1,2-PPG, en cambio, es biodegradable, puede ser metabolizado muy fácilmente por el ser humano y, además, se caracteriza por su baja irritabilidad aún a altas concentraciones.

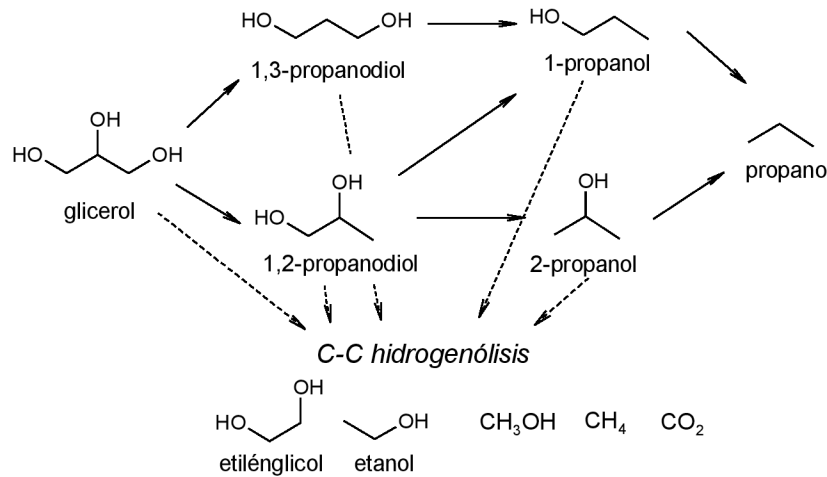


Figura 1.3: Posibles vías de reacción de hidrogenólisis del glicerol.

Actualmente, la producción comercial del 1,2-PPG se basa en la hidratación del óxido de propileno, al que a su vez se lo obtiene a partir del propileno. La etapa clave del proceso es la síntesis del intermediario, que –dependiendo de la escala de producción– puede realizarse por cinco tecnologías distintas, de las cuales las principales son la vía de la clorohidrina (Dow), cuestionada por el uso de cloro –un reactivo tóxico y corrosivo– y el proceso de obtención de óxido de propileno-estireno (LyondellBasell y Shell). En contraste con la vía petroquímica, en los últimos años comenzó a cobrar relevancia su producción en base a fuentes renovables de biomasa y en particular a partir del glicerol [7]. Los primeros resultados sobre el tema se remontan al año 1932, cuando el grupo de Adkins reportó por primera vez la posibilidad de obtener 1,2-PPG a partir de glicerol utilizando catalizadores de cromito de cobre (CuO.CuCr₂O₄) [8]. Ejemplos más recientes, enmarcados en el auge de los procesos verdes, incluyen el uso de catalizadores de cobre máscicos y soportados (CuZnO, Cu/Si, etc.), de rutenio soportados y algunos catalizadores complejos homogéneos que demostraron ser efectivos y selectivos en un variado rango de temperaturas y presiones de 473 a 523 K y 1,5 a 25 MPa.

Actualmente, los procesos basados en glicerol ya están siendo utilizados en emprendimientos comerciales [9], por ejemplo desde 2011 Archer-Daniels Midland (ADM) produce bio-propilenglicol de grado industrial o para aplicaciones de farmacopea grado USP, a partir de glicerol y sorbitol en su planta de Illinois. Además, BASF y Oleon instalaron en 2012 una planta en Bélgica con una producción anual estimada en 20.000 toneladas, a su vez Dow instaló en el año 2007 una planta piloto en Texas con la capacidad de producir 15.000 TN/año. Particularmente en nuestro país (en la provincia de San Luis), se prevé la construcción de una planta piloto, con financiamiento estatal y privado, para la producción de 1,2-propilenglicol cuyo objetivo a mediano plazo consiste en transferir al sector productivo este proceso catalítico e integrarlo a futuras biorrefinerías.

Es por ello que en esta tesis se propone generar conocimientos de interés básico y tecnológico en la utilización de catalizadores bifuncionales heterogéneos (ácido-base y metálicos) para la transformación de glicerol en 1,2-PPG con buena productividad y selectividad, empleando materiales catalíticos de bajo costo y de alta durabilidad. Las reacciones en las que se trabajará son de claro interés pues procuran dar un aprovechamiento integral y mayor valor agregado a la producción agroindustrial.

1.3 Breve revisión de la literatura

1.3.1 Catalizadores

Los primeros trabajos que se encuentran en la bibliografía referidos a la hidrogenólisis de glicerol se remontan a finales de los años 80 y primera mitad de los años 90, cuando la producción de biodiésel aún no había alcanzado los niveles actuales y el principal interés de estudio sobre la biomasa era el desarrollo de procesos de hidrogenólisis de carbohidratos para obtener glicoles de mayor valor, entre los que se encontraba el glicerol como un producto secundario e intermediario hacia otros dioles. Es por ello que a éste se le asignó el rol de molécula modelo para el estudio de la hidrogenólisis de polioles de mayor peso molecular tales como sorbitol, xilitol, etc. [10].

Debido a que el 1,2-PPG no era el único producto deseado, todos estos procesos se caracterizan, principalmente, por sus dispares selectividades hacia una amplia variedad de compuestos y, desde una mirada tecnológica, por las

operaciones a altas presiones y temperaturas y el uso de soluciones muy diluidas de los reactivos. Entre los primeros trabajos se encuentra el de Che [11], que patentó para Celanese un proceso en una etapa para la hidrogenólisis catalítica de glicerol diluido al 30% en un solvente orgánico básico, utilizando gas de síntesis como fuente de hidrógeno, a una presión de 32 MPa y a 473 K, en presencia de un catalizador homogéneo basado en un complejo de rodio ($\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acetil acetato})$) y ácido tungstico. Luego de 24 h la conversión fue total con rendimientos del 20% y 30% a 1,3-PPG y 1,2-PPG, respectivamente.

Se destacan también los aportes de Casale y colaboradores que, tomando como base sus trabajos previos de modelado cinético a escala laboratorio y planta piloto de la reacción de hidrogenólisis de sorbitol [12], desarrollaron un proceso para Novamont [13] para obtener 1,2-PPG a partir de soluciones acuosas de glicerol al 30% con rendimientos cercanos a 70% utilizando un reactor batch, a una presión de 13 MPa de hidrógeno y temperaturas entre 513 y 543 K con catalizadores de rutenio soportado en carbón activado. Este proceso mejoró notablemente su rendimiento cuando se utilizó un catalizador de óxido de cobre y zinc previamente reducido [14], trabajando con reactores continuos a una presión de 15 MPa, obteniendo selectividades cercanas al 95%, pero con una importante producción de etilenglicol, cercana al 5% restante.

Haas y colaboradores realizaron un interesante aporte al desarrollar una patente para Degussa [15], describiendo un proceso continuo de dos etapas para la producción simultánea de 1,2-PPG y 1,3-PPG a partir de soluciones acuosas de glicerol al 20%, que involucra primero la deshidratación en fase gas a acroleína e hidroxiacetona a una temperatura de 573 K sobre un catalizador ácido y su posterior hidrogenación con catalizadores de Ni a 4 MPa para obtener los glicoles con rendimientos del 60% y 10% a 1,3-PPG y 1,2-PPG, respectivamente.

A diferencia de los procesos anteriores, Schuster y Eggersdorfer [16] estudiaron para BASF la producción de 1,2-propanodiol utilizando soluciones de glicerol (hasta un 20% de agua), por ejemplo glicerol-monohidrato, operando tanto en forma continua, con reactores 'trickle-bed', como discontinua en reactores batch, con un catalizador compuesto principalmente por cobalto y cobre, conteniendo además molibdeno, manganeso y un poliacido inorgánico, alcanzando rendimientos del 95% trabajando a presiones entre 25 y 29 MPa y

temperaturas de 493 a 523 K, pero con importantes cantidades del co-producto n-propanol.

Este primer análisis de la bibliografía no pretende abarcar la totalidad de patentes y trabajos sobre el tema sino que sirve como introducción a los distintos ejes a desarrollar en cuanto a cómo abordar esta reacción desde la química catalítica. El uso de catalizadores heterogéneos frente a los complejos sistemas homogéneos, el paso de procesos discontinuos a procesos continuos para el procesamiento de grandes volúmenes de materia prima y, fundamentalmente, la comprensión de los aspectos propios de la catálisis (mecanismos de reacción, intermediarios estables y sitios activos, etc.) son algunos de los aspectos retomados en la actualidad y en los que se pondrá énfasis en el análisis de la bibliografía más reciente con el objetivo de comprender en detalle el camino a seguir en el diseño de procesos eficientes en la conversión del glicerol.

Como lo indica su nombre, la reacción de hidrogenólisis utiliza hidrógeno como reactivo y –por lo tanto– los catalizadores elegidos deben tener la capacidad de activar las moléculas de H₂. Es por ello que los principales esfuerzos realizados en los últimos años orientados al diseño de sistemas catalíticos se centraron en el uso de catalizadores metálicos como principal función.

1.3.1.1 Metales nobles

Los metales nobles son ampliamente utilizados como catalizadores de hidrogenación. Por lo tanto, no sorprende que el *rutenio* sea uno de los componentes activos más utilizados en la hidrogenólisis del glicerol. Los primeros estudios de Montassier y col. mostraron que la hidrogenólisis de glicerol al 4% en solución acuosa sobre Ru/C a 483 K y 6,0 MPa de H₂ genera como principal producto ETG (selectividad inicial cerca de 50%), luego etano (25%) y 1,2-PPG (12%), liberando al carbono perdido en la ruptura del enlace C–C como metano [17]. El envenenamiento con azufre de la superficie de Ru les permitió aumentar la selectividad inicial a 1,2-PPG (hasta un 79%). Estudios recientes sobre catalizadores de rutenio soportado en carbón demostraron que operando en condiciones más moderadas de presión o temperatura el producto principal es 1,2-PPG. Sin embargo, la formación de ETG siempre está presente y la selectividad a 1,2-PPG nunca supera el 80% sin la utilización de aditivos o co-catalizadores.

El grupo de Suppes comparó la actividad de varios catalizadores comerciales de hidrogenación en la hidrogenólisis de soluciones concentradas de glicerol (80% en agua) a 473 K y relativamente bajas presiones de 1,4 MPa de H₂ [18]. Luego de 24 horas de reacción el Pd/C mostró muy baja actividad, el Pt/C fue el más selectivo (selectividad a 1,2-PPG de 82,7%), pero el más activo fue el Ru/C (40% de selectividad y 43,7% de conversión). Esta tendencia también fue reportada por otros autores quienes obtuvieron mejores selectividades a 1,2-PPG con el Pt/C [19, 20].

Una constante de los catalizadores de metales nobles es la generación de más de un producto de reacción. Entre los distintos esfuerzos por direccionar la selectividad a un único producto, el más utilizado es el agregado de un ácido. Según el grupo de Tomishige, la combinación de la resina ácida de intercambio catiónico macrorreticular Amberlyst 15 con catalizadores de Ru/C comerciales –entre varios co-catalizadores ácidos de Brønsted ensayados tales como zirconia sulfonada, zeolitas y H₂SO₄ disuelto– resultó ser la más efectiva para aumentar la conversión y selectividad a 1,2-PPG [19, 21]. La adición de HCl disminuyó significativamente la actividad debido al envenenamiento con cloro del rutenio. El uso de esta resina junto con Rh/C y Rh/SiO₂ también mejoró la actividad catalítica, pero en menor medida que para los de rutenio, mientras que en el caso de Pd/C y Pt/C no fue muy efectiva. En trabajos posteriores, optimizaron la preparación de catalizadores de Ru/C a partir del precursor Ru(NO)(NO₃)₃ y su calcinación bajo flujo de Ar a 573 K obteniendo mejores resultados que con los catalizadores comerciales y, combinando el catalizador preparado con la resina Amberlyst 15, alcanzaron conversiones de glicerol cercanas a 80% y selectividades a 1,2-PPG de 75% a 393 K y 8,0 MPa de H₂. No obstante, las selectividades a los productos de degradación seguían siendo muy elevadas (17%) [22]. Una desventaja del uso de resinas de intercambio es la temperatura de reacción, limitada principalmente por su estabilidad térmica. El uso de resinas más resistentes permite trabajar el sistema a 453 K obteniendo conversiones mucho mayores que las posibles a 393 K con la resina Amberlyst 15, pero sin mejorar la selectividad a 1,2-PPG (70,2%) [23].

Como los ácidos inorgánicos son más estables térmicamente que las resinas y pueden usarse a mayores temperaturas, Balaraju y col. estudiaron la hidrogenólisis de glicerol acuoso con combinaciones entre un catalizador comercial de Ru/C y diferentes ácidos como el ácido nióxico, ácido 12-

tungstosfórico (TPA) –soportado en zirconio– y sales de cesio de TPA –sólidas y soportadas en zirconio–, y encontraron una correlación lineal entre la acidez total del catalizador (medida por desorción a temperatura programada de amoníaco) y la conversión alcanzada [24]. Los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores de niobio de sitios ácidos moderados y, aún bajo condiciones optimizadas de reacción a 453 K y 8,0 MPa de H₂, la conversión no superó el 65% y la selectividad a 1,2-PPG fue baja (menor a 60%) y a ETG muy alta (cerca al 30%).

Como alternativa a la adición de un catalizador ácido externo, Alhanash y col. probaron utilizar directamente a los ácidos sólidos como soporte. Para ello prepararon rutenio soportado sobre una sal de heteropoliácido de cesio (Cs_{2,5}H_{0,5}[PW₁₂O₄₀]) y lo usaron en la hidrogenólisis de glicerol en solución acuosa, obteniendo luego de 10 horas de reacción a 423 K y a una muy baja presión de H₂ de 0,5 MPa una excelente selectividad a 1,2-PPG (cerca de 96%) a bajas conversiones (21%) [25]. Al contrario de lo esperado, la operación a mayores temperaturas no produjo aumentos considerables de la conversión pero favoreció la formación de ETG; la caída de la selectividad a 1,2-PPG fue acompañada de la aparición de acetol (selectividad de 5,7 y 8,6% a 453 y 473 K respectivamente). Siguiendo la misma estrategia, Vasiliadou y col. prepararon catalizadores de rutenio soportados en alúmina con sitios ácidos moderados y ensayaron la hidrogenólisis de glicerol anhidro a 513 K y 8,0 MPa de H₂ [26]. En estas condiciones extremas se produjo una hidrogenólisis excesiva del glicerol; los principales productos generados son los alcoholes propílicos 1- y 2-PrOH (45% de selectividad en conjunto a conversiones del 69%). De la comparación y caracterización de los materiales preparados encontraron que tanto la conversión como la selectividad a estos productos se favorecían con el aumento de la acidez total de los catalizadores.

El uso de platino también fue analizado. Gandarias y col. reportaron en 2010 la hidrogenólisis de glicerol con catalizadores de Pt sobre soportes ácidos de sílice-alúmina amorfa [27]. A 493 K y 4,5 MPa de H₂ la selectividad a 1,2-PPG fue de 32% con bajas conversiones (19%) destacándose la sobrehidrogenólisis a propanol (54% de selectividad), por su parte las reacciones simultáneas de degradación, entendidas como la producción de compuestos mediante la ruptura de enlaces C–C, fueron menores (8,3%). A mayores temperaturas de 513 K, la conversión alcanzó 90% pero la selectividad a PPG cayó a 11,2% mientras que

los productos de sobrehidrogenólisis y degradación prevalecieron (59,7 y 23% respectivamente).

Las bases también son usadas como co-catalizadores, aunque en menor medida que los ácidos. Feng y col. reportaron la hidrogenólisis de glicerol catalizada por Ru/TiO₂ en la presencia de varias bases a 443 K [28]. El agregado de litio o sodio aumentó considerablemente la conversión y la selectividad a 1,2-PPG disminuyendo también la del ETG. La mayor conversión de glicerol (89,6%) y la mayor selectividad (86,8%) fueron observadas usando LiOH, pero aún así la selectividad a ETG fue considerable (7,5%). Centrados los estudios en el efecto del Li como aditivo, encontraron que a medida que la cantidad del mismo aumentaba la conversión y selectividad a 1,2-PPG alcanzaba un máximo y luego comenzaba a disminuir. En contraste, la selectividad a ETG disminuyó siempre.

Maris y Davis investigaron la adición de bases en catalizadores de Ru/C o Pt/C en la hidrogenólisis de soluciones muy diluidas de glicerol (1%) a 473 K [20]. La presencia de NaOH o CaO al 0,8 M mejoró la velocidad de reacción sobre ambos catalizadores, aunque este aumento fue más notable sobre el Pt. Los principales productos fueron 1,2-PPG, ETG y lactatos, habiéndose formado éstos últimos sólo en condiciones básicas. Yuan et al. investigaron la hidrogenólisis de glicerol (20% en agua) sobre catalizadores de Pt soportados en bases sólidas como MgO e hidrotalcitas a 493 K y a 3,0 MPa y obtuvieron mejores rendimientos con estos catalizadores que utilizando la combinación de Pt/C con NaOH [29]. Se destacó particularmente el Pt soportado sobre el precursor de hidrotalcita (Pt/HLT), con una selectividad a 1,2-PPG de 93% a una conversión de 92,1%, aunque con una selectividad a ETG del 3,9%.

1.3.1.2 Metales de transición de la primera fila

Además de los metales nobles, metales tales como cobre, níquel y cobalto son ampliamente usados en la hidrogenación catalítica, principalmente de grasas y aceites vegetales. Si bien estos metales se caracterizan por tener una actividad mucho menor que la de otros metales nobles, sus precios más bajos y mayor resistencia al envenenamiento por trazas hace que su uso sea de importancia práctica y es por ello que su aplicación en la investigación de la reacción de hidrogenólisis de glicerol se ha desarrollado intensamente. El cobre es el más usado como componente activo debido a su alta selectividad a 1,2-PPG. El cromito de cobre, un catalizador convencional para hidrogenaciones, mostró una

muy excelente performance y es usado en los proyectos comerciales industriales, por lo que se le dedicará, más adelante, mayor atención en la revisión de los trabajos publicados.

Los catalizadores de Cu-ZnO son conocidos por su uso en importantes aplicaciones industriales como la síntesis de metanol, la reacción de gas de agua y el reformado de metanol con vapor de agua. Si bien no se caracterizan por su uso en reacciones de hidrogenación también fueron estudiados para la hidrogenólisis de glicerol. Wang y Liu prepararon estos catalizadores por co-precipitación con distintas proporciones entre los metales obteniendo los mejores resultados con la relación Cu/Zn = 1/1 [30]. La pre-reducción del Cu-ZnO bajo flujo de H₂ a 623 K fue fundamental para evitar la agregación de partículas de Cu durante reacción y así obtener altas selectividades a 1,2-PPG (83,6% a conversiones de 22,5%). Con el mismo criterio de trabajo y con similares resultados Balaraju y col. estudiaron la reacción a 473 K pero a menores presiones (2,0 MPa) y obtuvieron, pre-reduciendo a 573 K, mejores selectividades a 1,2-PPG (92%) a relativamente mayores conversiones de glicerol (37%) [31]. Las bajas actividades y la considerable formación de ETG (3-10% de selectividad) entre los productos de reacción, relegó a estos catalizadores a un segundo plano y favoreció el uso de formulaciones más complejas con el agregado de un tercer o cuarto metal (por ejemplo, aluminio).

Meher y col. estudiaron la hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de óxidos mixtos de Cu/Zn/Al preparados por calcinación de un precursor de tipo hidrotalcita, usando soluciones acuosas concentradas de glicerol al 80%. Luego de 24 horas a 473 K y 1,4 MPa de H₂ la conversión alcanzada fue de 48% con 94% de selectividad a 1,2-PPG sobre el catalizador optimizado (Cu/Zn/Al = 1/1/4). Usando glicerol crudo (83%) producto de reacciones de transesterificación y neutralizado –con desmetanolizado ulterior– el catalizador fue activo, pero la selectividad sólo alcanzó el 76% [32]. Zhou y col. también prepararon estos catalizadores por co-precipitación con distintas formulaciones, operando en reactores de lecho fijo a 493 K y altas presiones (4,0 MPa). Obtuvieron los mejores resultados con el catalizador Cu/Zn/Al = 1/1/0,5 con conversiones cercanas a 81,5% y selectividades a 1,2-PPG de 93,4% y a ETG de 2,7% [33].

Los catalizadores de cobre con sílice, alúmina y diversos soportes también fueron estudiados para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PPG. Huang y col.

utilizaron catalizadores de Cu-SiO₂ siguiendo distintas estrategias en su preparación, con cargas de CuO superiores al 30% [34]. Los mejores resultados correspondieron a los preparados por el método de precipitación-gel frente a los preparados por impregnación del cobre sobre los soportes de sílice. Con el catalizador pre-reducido y operando a 473 K y muy altas presiones (9,0 MPa), usando soluciones concentradas de glicerol en agua al 80% alcanzaron conversiones de 73% con una selectividad a 1,2-PPG superior a 94%. En estas condiciones la selectividad a ETG fue cercana al 3,6%. El grupo de Rode utilizó catalizadores de Cu-Al₂O₃ preparados por co-precipitación en la hidrogenólisis de glicerol diluido al 20% en agua a 493 K y 7,0 MPa de H₂ resultando altas selectividades a 1,2-PPG (cercanas a 91%) con una conversión de 38% [35]. Estos catalizadores fueron más activos que los de cromito de cobre pero su selectividad a ETG fue mucho mayor (5%).

También fueron utilizados óxidos básicos para soportar cobre, como se desprende del trabajo de Yuan y col. que prepararon catalizadores de Cu-MgO tanto por el método de co-precipitación como por impregnación [36]. El catalizador básico co-precipitado con una carga de CuO al 15% mostró un excelente rendimiento a 1,2-PPG (97,2% de selectividad y 72% de conversión) operando a muy bajas temperaturas 453 K y presiones moderadas de 3,0 MPa. El agregado de NaOH aumentó la efectividad del catalizador llegando a 82% de conversión y selectividades casi nulas a ETG (0,3%).

Los catalizadores de níquel soportados [37] y Ni Raney [38] también fueron utilizados en la reacción de hidrogenólisis. Uno de los principales productos es el 1,2-PPG, pero la ruptura de los enlaces de C-C a ETG o etanol es mucho más pronunciada resultando en selectividades muy elevadas a estos productos de degradación (mayor a 10%).

1.3.1.2.1 Cromito de cobre

Los catalizadores de cromito de cobre han sido usados extensivamente por años en varios procesos industriales tales como la hidrogenación parcial de aceites vegetales y ácidos grasos o la descomposición o deshidratación de alcoholes. Su excepcional actividad catalítica en la hidrogenólisis selectiva del glicerol a 1,2-PPG, frente a otros catalizadores típicos de hidrogenación, fue analizada en los trabajos del grupo de Suppes [18] quienes obtuvieron selectividades cercanas al 85% a una conversión de 55% a partir de soluciones

concentradas de glicerol (80% en agua) a 473 K y relativamente bajas presiones (1,4 MPa de H₂). El uso de mayores presiones (2,1 MPa) aumentó considerablemente el rendimiento de la reacción (de 47 a 59%) favoreciendo tanto la conversión (65,3%) como la selectividad a 1,2-PPG (89,6%). Así como este grupo, la mayoría de los trabajos que utilizaron Cu-Cr usaron formulaciones comerciales y son pocos los que se concentraron en las condiciones de preparación y su efecto en la actividad.

El grupo de Liang preparó catalizadores de Cu-Cr sobre plantillas de carbón para obtener materiales con alta área superficial luego de su calcinación en aire a 573 K y estudiaron la influencia de las concentraciones de cobre y cromo [39]. Los resultados en actividad y selectividad fueron mejores con los catalizadores con bajo contenido de cobre (Cu/Cr = 1/2) respecto a los preparados con las cantidades equimolares convencionales. Esta relación estequiométrica favorece la formación de la fase CuCr₂O₄ a la cual atribuyeron el rol de principal fase activa en la reacción. Usando soluciones de glicerol al 40% a 483 K y 4,15 MPa, con los catalizadores pre-reducidos en H₂ a 613 K, se alcanzaron selectividades muy elevadas a 1,2-PPG (97,1%) a conversiones cercanas al 51%.

Con el mismo criterio de trabajo Kim y col. encontraron que el Cr₂O₃ en sí mostró una mínima actividad catalítica y la impregnación de cobre sobre este óxido como soporte tampoco produjo significativas mejoras en la actividad (encontrando los autores, además, que el Cr₂O₃ es el principal responsable de las reacciones de craqueo y polimerización) [40]. Sin embargo, cuando coprecipitaron cobre y cromo bajo la relación Cu/Cr = 1/2 favoreciendo la formación de la espinela ácida CuCr₂O₄, tanto la actividad como selectividad aumentaron considerablemente [41]. En la identificación de las fases del catalizador reducido encontraron que parte del cobre aún se hallaba como Cu²⁺, presentando las características propias de una espinela. Las espinelas son conocidas por su capacidad de almacenar hidrógeno dentro de su estructura [42] y –por ende– por su excelente desempeño en reacciones de hidrogenación. Esta capacidad, conjugada con sus propiedades ácidas, permitió que éste sea uno de los catalizadores con mejor performance alcanzada. Luego de 24 horas de reacción a 493 K y 8,0 MPa se tuvieron rendimientos superiores al 90% a 1,2-PPG.

Los materiales basados en cromito de cobre se caracterizan por poseer, en sus distintas formulaciones comerciales, promotores metálicos (alcalino térreos o del grupo VIII) que confieren, según la composición y método de preparación,

distintas propiedades catalíticas. Para la hidrogenólisis del glicerol, sólo el grupo de Mane estudió la influencia de distintos promotores (Al, Ba, Zn) en la actividad y estabilidad de estos catalizadores [43]. Entre ellos, el cromito de cobre promovido con bario mostró mayor actividad (34% de conversión frente al 16% obtenido con el catalizador sin promover) y una selectividad de 85% a 1,2-PPG en ensayos 'batch', mientras que operando en continuo se trabajó a mayores conversiones (65%) con una estabilidad mucho mayor comparada con la de los catalizadores sin promover. El efecto promotor en la actividad se atribuyó principalmente al aumento en la acidez superficial, asociada a la reacción de deshidratación inicial. Por otro lado, la estabilidad y selectividad se explicaron mediante la estabilización de los cristales de Cu^0 por efecto del BaCrO_4 . Lo llamativo de este estudio son las grandes cantidades usadas del promotor, hasta un 40%, que lo convertían prácticamente en un catalizador de cobre y bario.

1.3.2 Mecanismo de reacción y el rol del cobre

Entender el mecanismo de reacción es un primer paso para el diseño racional de catalizadores. Los distintos mecanismos propuestos para la reacción de deshidroxilación de glicerol y otros polioles han sido revisados en detalle recientemente [44]. Por más que la mayor parte de las contribuciones mencionan la hidrogenólisis como una ruptura del enlace C–O por la acción directa de una molécula de hidrógeno sobre una superficie metálica, el mecanismo actual involucra una eliminación seguida de una etapa de reducción. Bajo condiciones alcalinas, el 1,2-PPG se forma vía el gliceraldehído, a través de una deshidrogenación inicial seguida de la eliminación de agua y dos etapas de reducción finales, como puede verse en la Figura 1.4 [10]. Considerar a deshidrogenación como una oxidación puede sorprender a primera vista, pero facilita la etapa de eliminación de agua al haberse formado un sistema conjugado.

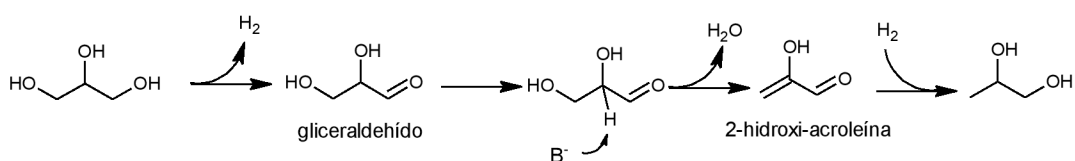


Figura 1.4: Formación de 1,2-PPG a partir de glicerol bajo condiciones básicas.

Bajo condiciones ácidas, el acetol (1-hidroxiopropanona o hidroxiacetona) es generalmente aceptado como intermediario clave en la formación de 1,2-PPG [18, 21]. El acetol se puede formar por vía de la deshidratación directa del glicerol, una subsiguiente tautomerización ceto-enólica y finalmente una hidrogenación a 1,2-PPG, como puede verse en la Figura 1.5. En principio, la eliminación de la molécula de agua catalizada por el ácido puede escindir tanto un hidroxilo secundario como uno primario, llevando a 3-hidroxiopropanal o acetol, respectivamente, siendo este último termodinámicamente más estable.

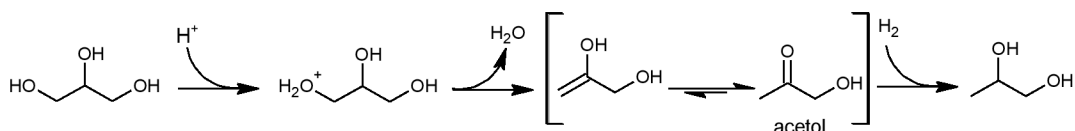


Figura 1.5: Formación de 1,2-PPG a partir de glicerol bajo condiciones ácidas.

De esta manera los catalizadores deben ser bifuncionales, integrando la función deshidratante –propia de materiales ácidos– con la hidrogenante/deshidrogenante –propia de los metales–. Vasiliadou y Lemonidou centraron sus estudios en el rol de la función metálica [45], mediante la preparación de catalizadores con distintas cargas de cobre soportados en sílice y zeolitas HMS, sugiriendo que el tamaño de la partícula de cobre juega un rol clave en la actividad –informada como conversión– y también en la selectividad a 1,2-PPG. Estos estudios se realizaron a muy altas presiones (8,0 MPa). Así, no fueron determinados los intermediarios de reacción, asumiendo que la reacción se llevaba adelante mediante la ruptura directa del enlace C-O. En el caso de Bienholz y col. realizaron la hidrogenólisis de glicerol tanto en fase líquida como en fase vapor con catalizadores de cobre sobre sílice preparados por intercambio iónico [46]. En la fase líquida encontraron similares resultados existiendo una correlación lineal entre la actividad y la superficie de Cu⁰ medida por quimisorción de N₂O. Mediante el uso de menores presiones en la fase vapor, pudieron distinguir entre las dos etapas de la reacción, realizando estudios por separado de la deshidratación de glicerol a acetol y la hidrogenación de acetol a 1,2-PPG. Así, encontraron que la velocidad de reacción de ambas etapas también se correlacionaba directamente con la superficie de cobre.

Para catalizadores de cobre soportado, el grupo de Sato expuso las distintas rutas posibles para la reacción de deshidratación de glicerol destacando el rol principal del cobre [47]. La deshidratación directa puede ocurrir cuando el glicerol interacciona con el cobre formando un alcóxido. Se forma acetol mediante una posterior eliminación de un radical OH perteneciente a un grupo hidroxilo primario. Por otro lado, el mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación también es posible mediante una ruta que involucre los hidroxilos primarios y terciarios. Así, el glicerol se puede convertir a 2-hidroxiopropanal que luego se tautomeriza a acetol. El rol del soporte no fue descartado, ya que para que estas interacciones sean selectivas a acetol es necesario un soporte ácido. En este sentido, la eliminación del radical OH en la segunda etapa de ambos mecanismos tiene que proceder mediante el ataque de un sitio ácido. Ambas rutas de reacción propuestas pueden verse en la Figura 1.6.

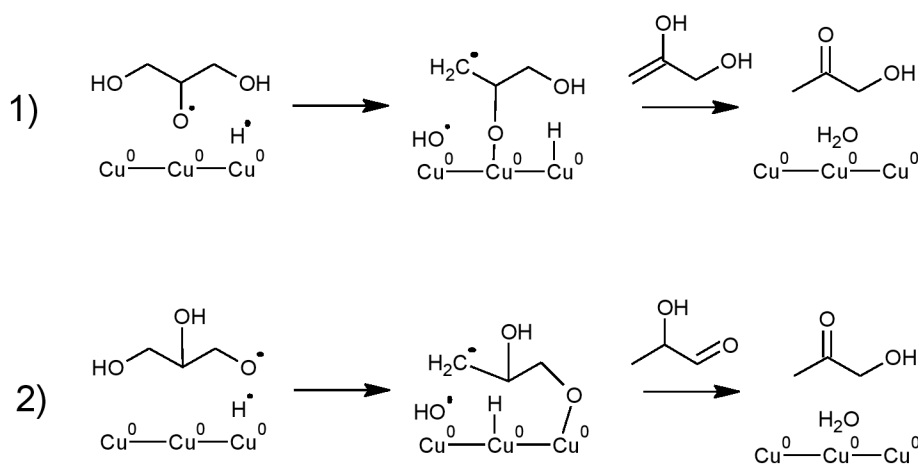


Figura 1.6: Rutas de reacción superficiales de glicerol a acetol sobre catalizadores de cobre: 1) deshidratación directa y 2) deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación según Ref. [47].

La posibilidad de la coexistencia de ambas rutas sobre catalizadores de cromito de cobre también fue reportada por el grupo de Liang [48]. Como el gliceraldehído sólo fue detectado en cantidades de trazas y en condiciones muy particulares (bajas presiones y temperaturas, en atmósfera de Ar), confirmaron que la deshidratación directa es la ruta principal, pero sin descartar el importante rol del cobre en la misma [49]. El conjunto de sus estudios les permitió proponer un posible mecanismo de reacción de la reacción de hidrogenólisis de glicerol sobre los catalizadores de cromito de cobre que se muestra en la Figura 1.7.

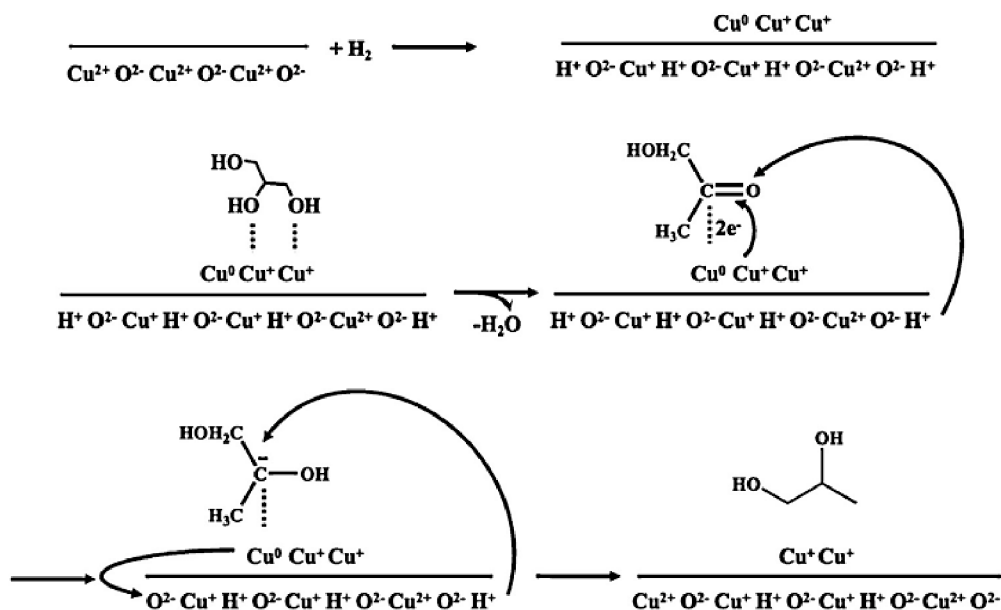


Figura 1.7: Posible mecanismo de reacción para la hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de cromito de cobre según Ref. [48].

Muchos estudios centraron su objetivo en el desarrollo de materiales con una función metálica estable, ya que ésta se ve severamente afectada durante la reacción. Por ejemplo, Huang y col. [50] estudiaron los efectos de la concentración residual del Na. Si bien su presencia, producto del método de preparación, afectaba las propiedades estructurales y actividad del catalizador, en concentraciones adecuadas prevenía el lixiviado de las partículas activas de cobre. El sinterizado de Cu en catalizadores de Cu-Zn durante la reacción también fue descrito recientemente en un trabajo realizado por el grupo de Claus [51], en el que se alude al agua utilizada como solvente y a las altas temperaturas de trabajo como principales causas de desactivación. No obstante, pudieron contrarrestar estos efectos precipitando galio junto con el cobre y el zinc.

1.3.3 Condiciones de operación

La reacción no sólo se puede optimizar por el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos sino que la ingeniería de las reacciones químicas también puede contribuir sustancialmente. Un caso particular lo representa el enfoque del grupo de Suppes [52]. En ese trabajo se aisló el intermediario acetol a partir de la deshidratación del glicerol utilizando una técnica de destilación reactiva.

Aprovechando que el acetol es mucho más volátil que el glicerol, se removieron los productos en forma de vapor a medida que se formaban durante la reacción, evitando de esta forma las reacciones de degradación del intermediario asociadas a largos tiempos de exposición sobre estos catalizadores. De esta forma pudieron obtener altas conversiones de glicerol (superiores al 85%) con selectividades a acetol superiores al 90%. Una hidrogenación posterior del acetol a 1,2-PPG puede llevarse a cabo en condiciones más moderadas con selectividades cercanas al 100%.

También se pueden obtener muy altos rendimientos a 1,2-PPG realizando la hidrogenólisis de glicerol en fase gas. Huang y col. compararon el desempeño de un catalizador co-precipitado de $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ operando en fase líquida y fase vapor [37]. En la fase vapor obtuvieron una conversión de 92% y una selectividad de 96% a 463 K y 0,64 MPa. Por otro lado, en fase líquida y con el mismo catalizador, se requirieron condiciones más extremas (473 K y 5,0 MPa de H_2) y aún así las selectividades alcanzadas fueron menores (80,1% a 20% de conversión). Con otro enfoque, el grupo de Sato utilizó catalizadores de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ operando a presión ambiente pero imponiendo un gradiente de temperatura en el lecho catalítico [53]. La deshidratación requiere relativamente altas temperaturas para su activación, mientras que la hidrogenación se ve favorecida con menores temperaturas y altas concentraciones de hidrógeno. Así, operando el reactor con alta temperatura a la entrada y con disminución progresiva de esta variable a la largo del mismo (de 473 a 393 K), obtuvieron rendimientos cercanos a 96% a 1,2-PPG a conversión total, mientras que el rendimiento a temperaturas constantes (por ejemplo 463 K) resultó ser de 80%. De esta manera, mostraron que contemplando las limitaciones termodinámicas se pueden desarrollar procesos selectivos a muy bajas presiones.

Una de las principales características de operar en fase vapor es la baja selectividad a productos indeseados como el ETG. Esto puede explicarse por las condiciones de dilución en las que se encuentra el glicerol, ya que para poder hidrogenarlo a bajas presiones es necesario un exceso del gas con altas relaciones molares de H_2 a glicerol (H_2/GLI), generalmente superiores a 100/1, aprovechando además su uso como 'carrier'. Esto hace que el volumen del reactor sea muy grande. Un caso extremo es el proceso propuesto por Tuck y Tilley que necesitó relaciones de 500 a 1 para operar con conversiones cercanas al 100% y obtener selectividades cercanas a 96% [54].

Como alternativa, la operación en continuo pero a altas presiones, con el glicerol en la fase condensada, permite trabajar con menores concentraciones de hidrógeno. Schmidt y col. obtuvieron rendimientos netos a 1,2-PPG cercanos a 94% operando al 100% de conversión de glicerol utilizando Cu Raney en un reactor de lecho fijo en régimen de 'trickle-bed' a relativamente bajas presiones (1,4 MPa) y soluciones concentradas de glicerol (80%) [55]. Un parámetro clave para obtener estos resultados fue la relación H_2/GLI cercana a 30/1. Estos catalizadores, además del cromito de cobre usado como comparación, fueron estables a lo largo de cinco días de operación. Por su parte, Huang y col. usaron catalizadores de $Cu-SiO_2$ [34]. Operando con una particular solución de glicerol (40% glicerol, 10% agua y 50% metanol) y a presiones de 6.0 MPa obtuvieron interesantes rendimientos a 1,2-PPG. Aún con relaciones $H_2/GLI = 22/1$, las selectividades fueron superiores a 95% y la conversión se mantuvo estable a 80% por más de 200 horas de operación [34]. Rode y col. operaron con los catalizadores de cromito de cobre promovidos con bario antes descritos, en modo continuo a 493 K y 4,0 MPa con soluciones de glicerol al 20% en isopropanol usando relaciones molares $H_2/GLI = 6/1$. Así obtuvieron conversiones estables de 65% y selectividades superiores al 80% a 1,2-PPG por más de 800 horas en línea [56].

Finalmente, hay que destacar que todos los trabajos revisados se concentraron en la preparación de catalizadores y su caracterización, así como en encontrar las variables óptimas para maximizar la conversión de glicerol y la selectividad a 1,2-PPG, pero pocos se dedicaron a analizar la cinética de la reacción. Entre estos últimos se encuentra el aporte de Miller y col., quienes derivaron un modelo cinético basado en el mecanismo de deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación [57]. Para ello, utilizaron reactores trifásicos y un amplio rango de temperaturas y presiones, con catalizadores compuestos por Co, Pd y Re soportados en carbono, con soluciones de glicerol al 40% e NaOH. Sin embargo, ese estudio cinético se llevó a cabo en condiciones donde no se podían despreciar los efectos de la transferencia de masa y energía, lo que hizo que la estimación de los parámetros cinéticos fuese por demás dificultosa. Por su parte, Zhou y col. derivaron un modelo cinético basado en la ruta deshidratación-hidrogenación para un catalizador de $Cu-Zn-Al_2O_3$ [33]. Ellos encontraron que la reacción procede sobre dos sitios catalíticos distintos. En uno, el glicerol, el acetol y el 1,2-propilenglicol se adsorben competitivamente; en

el otro, el hidrógeno se adsorbe disociativamente. Dicho modelo mostró que, a esas presiones, la deshidratación de glicerol a acetol es más lenta que su hidrogenación a 1,2-PPG y que, por lo tanto, es la etapa que limita la reacción.

1.4 Motivación y objetivos de la tesis

En la selección temática de nuestro grupo de trabajo se procura concentrar esfuerzos en el estudio de las transformaciones químicas de materiales abundantes, aquellos con volúmenes de producción capaces de alterar sensiblemente el producto bruto industrial de la región. Esta tesis plantea el estudio conjunto de, por un lado, el desarrollo de materiales catalíticos aptos y capaces de combinar propiedades de alta selectividad y durabilidad para la síntesis de 1,2-propilenglicol desde glicerol y, por otro, establecer los regímenes de trabajo (en cuanto a los parámetros temperatura y presión) que conlleven un bajo costo de producción operando en modo continuo. Estas acciones dan continuidad conceptual a las ya desarrolladas dentro del Área de Ingeniería de las Reacciones y los Reactores Químicos de INTEC, orientadas a la valoración de materias primas nacionales.

La implementación de tecnologías y procesos eficientes de producción de 1,2-propilenglicol a partir de glicerol requiere, no sólo de catalizadores (además de activos y selectivos) estables sino que también de una comprensión de las condiciones de reacción, y sus fundamentos, que maximicen los rendimientos y contemplen también las diferentes alternativas y estrategias de puesta en línea. Como estos objetivos son complementarios y no excluyentes, se estudian en esta tesis los principales aspectos vinculados a tales enfoques.

De todos los catalizadores empleados en la hidrogenólisis de glicerol, los de cromito de cobre son los que se han destacado, no sólo por sus altas selectividades sino también por su durabilidad, por lo que han sido elegidos para realizar estos estudios. Para ello se ha focalizado su preparación centrando la atención en el rol del bario como promotor, elemento generalmente usado en formulaciones comerciales, poniendo énfasis en su influencia sobre el desarrollo de distintas estrategias de puesta en línea del proceso capaces de dar catalizadores activos, selectivos y estables. La marcada desactivación catalítica encontrada ha sido objeto de debate en publicaciones recientes, por lo que el desarrollo de protocolos de estabilización que contemplen los fenómenos

asociados a la misma aparece como un paso fundamental para lograr materiales que permitan cumplir con los objetivos antes propuestos.

Como la mayoría de los catalizadores hoy disponibles presentan varias desventajas en cuanto a durabilidad (en procesos llevados a cabo en fase líquida) o conversión de los reactivos (en procesos realizados gasificando el glicerol), se ha procurado concentrar esfuerzos en la operación en fase vapor a mayores concentraciones de glicerol (bajas relaciones molares de H_2/GLI) como una alternativa para superar estos inconvenientes. Un aspecto que no ha sido estudiado en detalle en la literatura son los problemas físicos asociados a la operación del glicerol en fase vapor pero a temperaturas que están por debajo de su punto de rocío (al emplearse fracciones molares 'prácticas' del alcohol en vez de diluciones extremas –las que tienen solamente valor académico–) [58]. Hasta el momento, no se han publicado trabajos que contemplen la influencia de la condensación capilar del glicerol dentro de las variables del proceso y mucho menos su influencia en los resultados de actividad observable. De esta forma, esta tesis se plantea desarrollar modelos cinéticos que, sin abarcar en detalle todos los pasos del mecanismo de reacción, expliquen el comportamiento general del sistema reaccionante bajo condiciones de interés ingenieril.

Se ha buscado analizar en detalle los fundamentos subyacentes al modelado de los sistemas reaccionantes involucrados, considerando separadamente etapas de transporte entre fases y pasos cinéticos intrínsecos, identificando en cada caso las constantes de reacción con técnicas de ajuste de modelos multiparamétricos.

Se pretende que este tipo de estudios, utilizando modelos cinéticos realistas e incorporando los fenómenos de transporte al sistema, aporte explicaciones y permita encontrar rutas óptimas para resolver problemas de selectividad y uso continuado de los materiales y por ende de economicidad dentro de cada proceso, evitando a la vez la generación de efluentes y "co-productos" contaminantes (por ejemplo: etilénglico).

Metodológicamente, esta tesis se basa en la interacción "comprensión del estado del arte - diseño de estrategias alternativas y/o procesos - experimentación computacional - experimentación de laboratorio - modelado" en forma iterativa hasta alcanzar conclusiones válidas y generales. De esta manera, contribuyendo al entendimiento de la ingeniería de la reacción, pueden aportarse bases sólidas para el desarrollo de procesos industriales.

1.5 Referencias

- [1] J.N. Chheda, W. Huber, J.A. Dumesic, Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- [2] C.S. Miner, N.N. Dalton, "Glycerol", American Chemical Society Monograph Series. Reinhold Publishing Corp., New York. 1953.
- [3] C.-H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.-X. Fan, G.Q. Lu, Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Biorenewable Source to Value Commodity Chemicals, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 527-549.
- [4] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, From Glycerol to Value-Added Products, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4434-4440.
- [5] Y. Nakagawa, K. Tomishige, Heterogeneous Catalysis of the Glycerol Hydrogenolysis, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 179-190.
- [6] A.E. Martín, F.H. Murphy, en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 17 (4ta. Ed.), Wiley, New York. 1994.
- [7] A. Marinas, P. Bruijninx, J. Ftouni, F.J. Urbano y C. Pinel, Sustainability Metrics for a Fossil- and Renewable-Based Route for 1,2-Propanediol Production: A Comparison, *Catal. Today*, 239 (2015) 31-37.
- [8] H. Adkins, R. Connor, The Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds over Copper Chromite, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1091-1095.
- [9] M. Pagliaro, M. Rossi, "The Future of Glycerol" (2da. Ed.), RSC Green Chemistry No. 8, The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 2010.
- [10] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, Polyol Conversion by Liquid-Phase Heterogeneous Catalysis over Metals, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988) 165-170.
- [11] T.M. Che, Production of Propanediols, U.S. Patent 4.642.394 (1987).
- [12] E. Tronconi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, I. Pasquon, B. Casale, L. Marini, A Mathematical Model for the Catalytic Hydrogenolysis of Carbohydrates, *Chem. Eng. Sci.* 47 (1992) 2451-2456.
- [13] B. Casale, A.M. Gómez, Catalytic Method of Hydrogenating Glycerol, U.S. Patent 5.276.181 (1994).
- [14] B. Casale, A.M. Gómez, Method of Hydrogenating Glycerol, U.S. Patent 5.214.219 (1993).

- [15] T. Haas, A. Neher, D. Arntz, H. Klenk, W. Girke, Process for the simultaneous production of 1,2- and 1,3-propanediol, U.S. Patent 5.426.249 (1995).
- [16] L. Schuster, M. Eggersdorfer, Preparation of 1,2-Propanediol, U.S. Patent 5.616.817 (1997).
- [17] C. Montassier, J.C. Ménézo, L.C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, Aqueous Polyol Conversions on Ruthenium and on Sulfur-Modified Ruthenium, *J. Mol. Catal.* 70 (1991) 99-110.
- [18] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225-231.
- [19] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, Highly Active Metal-Acid Bifunctional Catalyst System for Hydrogenolysis of Glycerol under Mild Reaction Conditions, *Catal. Commun.* 6 (2005) 645-649.
- [20] E.P. Maris, R.J. Davis, Hydrogenolysis of Glycerol over Carbon-Supported Ru and Pt Catalyst, *J. Catal.* 249 (2007) 328-337.
- [21] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol Conversion in the Aqueous Solution under Hydrogen over Ru/C + an Ion-Exchange Resin and its Reaction Mechanism, *J. Catal.* 240 (2006) 213-221.
- [22] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, Development of a Ru/C Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in Combination with an Ion-Exchange Resin, *Appl. Catal. A: Gen.* 318 (2007) 244-251.
- [23] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol Catalyzed by a Heat-Resistant Ion-Exchange Resin Combined with Ru/C, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007) 30-35.
- [24] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, B.L.A. Prabhavathi Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, Influence of Solid Acids as Co-Catalysts on Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycerol over Ru/C Catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 354 (2009) 82-87.
- [25] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediol Over Ru: Polyoxometalate Bifunctional Catalyst, *Catal.Lett.* 120 (2007) 307-311.
- [26] E.S. Vasiliadou, E. Heracleous, I.A. Vasalos, A.A. Lemonidou, Ru-Based Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis – Effect of Support and Metal Precursor, *Appl. Catal. B: Env.* 92 (2009) 90-99.

- [27] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of Glycerol to Propanediols over a Pt/ASA Catalyst: The Role of Acid and Metal Sites on Product Selectivity and the Reaction Mechanism, *Appl. Catal. B: Env.* 97 (2010) 248-256.
- [28] J. Feng, J. Wang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen, X. Li, Effect of Base Additives on the Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Ru/TiO₂ Catalyst, *Chem. Lett.* 36 (2007) 1274-1275.
- [29] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, Pt/Solid-Base: A Predominant Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in a Base-Free Aqueous Solution, *Catal. Lett.* 130 (2009) 261-265.
- [30] S. Wang, H. Liu, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Catalyst, *Catal. Lett.* 117 (2007) 62-67.
- [31] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, R.B.N. Prasa, N. Lingaiah, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2 Propanediol Over Cu-ZnO Catalyst, *Catal. Lett.* 126 (2008) 119-124.
- [32] L.C. Meher, R. Gopinath, S.N. Naik, A.K. Dalai, Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycerol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(4) (2009) 1840-1846.
- [33] Z.M. Zhou, X. Li, T.Y. Zeng, W.B. Hong, Z.M. Cheng, W.K. Yuan, Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalyst, *Chin. J. Chem. Eng.* 18(3) (2010) 384-390.
- [34] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis, *Chem. Mater.* 20(15) (2008) 5090-5099.
- [35] R.B. Mane, A.M. Hengne, A.A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P.H. Mohite, H. S. Potdar, C.V. Rode, Cu:Al Nano Catalyst for Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol, *Catal. Lett.* 135 (2010) 141-147.
- [36] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, Biodiesel Derived Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol on Cu/MgO Catalyst, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7088-7092.
- [37] L. Huang, Y.-L. Zhu, H.-Y. Zheng, Y.-W. Li, Z.-Y. Zeng, Continuous Production of 1,2-Propanediol by the Selective Hydrogenolysis of Solvent-

- Free Glycerol under Mild Conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1670-1675.
- [38] A. Perosa y P. Tundo, Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8535-8537.
- [39] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, Template Preparation of Highly Active and Selective Cu-Cr Catalyst with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis, *Catal. Lett.* 130 (2009) 169-176.
- [40] N.D. Kim, S. Oh, J.B. Joo, K.S. Jung, J. Yi, Effect of Preparation Method on Structure and Catalytic Activity of Cr-Promoted Cu Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2) (2010) 431-434.
- [41] N.D. Kim, S. Oh, J.B. Joo, K.S. Jung, J. Yi, The Promotion Effect of Cr on Copper Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Top. Catal.* 53 (2010) 517-522.
- [42] T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, O.V. Makarova, T.A. Krieger, Mechanisms for Hydrogenation of Acetone to Isopropanol and of Carbon Oxides to Methanol over Copper-Containing Oxide Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 455-468.
- [43] R.B. Mane, A.A. Ghalwadkar, A.M. Hengne, Y.R. Suryawanshi, C.V. Rode, Role of Promoters in Copper Chromite Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol, *Catal. Today* 164 (2011) 447-450.
- [44] J. ten Dam, U. Hanefeld, Renewable Chemicals: Dehydroxylation of Glycerol and Polyols, *ChemSusChem* 4 (2011) 1017-1034.
- [45] E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, Investigating the Performance and Deactivation Behaviour of Silica-Supported Copper Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 396 (2011) 177-185.
- [46] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Copper Catalyst both in Liquid and Vapour Phase: Correlation Between the Copper Surface Area and the Catalyst's Activity, *Appl. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 153-157.
- [47] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, Vapor-Phase Reaction of Polyols over Copper Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 347 (2008) 186-191.
- [48] Z. Xiao, C. Li, J. Xiu, X. Wang, C.T. Williams, C. Liang, Insights into the Reaction Pathways of Glycerol Hydrogenolysis over Cu-Cr Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 365 (2012) 24-31.

- [49] Z. Xiao , X. Wang, J. Xiu, Y. Wang, C.T. Williams, C. Liang, Synergetic Effect between Cu^0 and Cu^+ in the Cu-Cr Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol, *Catal. Today* 234 (2014) 200-2007.
- [50] Z.W. Huang, F. Cui, H.X. Kang, J. Chen, C.G. Xia, Characterization and Catalytic Properties of the CuO/SiO_2 Catalyst Prepared by Precipitation-Gel Method in the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Effect of Residual Sodium, *Appl. Catal. A: Gen.* 366 (2009) 288-298.
- [51] A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P.Claus, Prevention of Catalyst Deactivation in the Hydrogenolysis of Glycerol by Ga_2O_3 -Modified Copper/Zinc Oxide Catalyst, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 999-1005.
- [52] C.-W. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, Dehydration of Glycerol to Acetol via Catalytic Reactive Distillation, *AIChE J.* 52(10) (2006) 3543-3548.
- [53] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, Dehydration-Hydrogenation of Glycerol into 1,2-Propanediol at Ambient Hydrogen pressure, *Appl. Catal. A: Gen.* 371 (2009) 60-66.
- [54] M.W.M. Tuck, S.N. Tilley, Vapour-Phase Hydrogenation of Glycerol, *WO* 2007/010299 A1 (2007).
- [55] S.R. Schmidt, S.K. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Bhagat, R.L. Augustine, Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney® Cu Catalyst, *Top. Catal.* 53 (2010) 1214-1216.
- [56] C.V. Rode, A.A. Ghalwadkar, R.B. Mane, A.M. Hengne, S.T. Jadkar, N.S. Biradar, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Comparison of Batch and Continuous Process Operations, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 1385-1392.
- [57] Y. Xi, J.E. Holladay, J.G. Frye, A.A. Oberg, J.E. Jackson, D.J. Miller, A Kinetic and Mass Transfer Model of Glycerol Hydrogenolysis in a Trickle-Bed Reactor, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 1304-1312.
- [58] C. Hulteberg, A. Leveau, J.G.M. Brandin, Pore Condensation in Glycerol Dehydration, *Top. Catal.* 56 (2013) 813-821.

Capítulo 2

Condiciones de reacción, preparación
de catalizadores y equipo experimental

2.1 Introducción

El creciente interés en el desarrollo de procesos a escala industrial para la valorización del glicerol –destacándose entre ellos como principal alternativa la producción de 1,2-propilén-glicol– ha concentrado la mayoría de los esfuerzos en el diseño de sistemas catalíticos capaces de lograr una síntesis selectiva dentro de un mismo reactor. Gran parte de estos trabajos utilizaron en sus estudios equipos ‘batch’, aunque cada vez son más los que proponen el uso de reactores continuos, al ser ésta una tecnología más apropiada para los volúmenes de producción característicos de las ‘commodities’.

No obstante estos avances, no se puede decir hoy en día que existan condiciones típicas de operación y/o una composición de alimentación de referencia para ser tomados como punto de partida en futuros desarrollos. Esto puede atribuirse, principalmente, al particular origen de la materia prima, la que (dependiendo de la etapa de separación alcanzada luego de la síntesis inicial de biodiésel) puede encontrarse como glicerol crudo –en una solución con diversas sales producto de la neutralización [1,2]–, glicerol refinado de grado técnico o, en el caso más común, como glicerol purificado hasta el grado USP y luego diluido en solución acuosa.

En este contexto, la comparación de los resultados de los diversos estudios publicados se presenta como una tarea, cuanto menos, dificultosa. Cuando se usan reactores discontinuos de tipo ‘slurry’, no sólo las concentraciones de las soluciones acuosas de glicerol utilizadas parten desde 10 %p/p hasta glicerol anhidro, sino que los experimentos involucran tiempos de 5 a 40 h, temperaturas de reacción de 413 a 543 K y presiones de hidrógeno desde 0,5 hasta 10 MPa. Así, se obtienen conversiones desde 23 hasta 100% con selectividades a 1,2-propilén-glicol de 20 a 95% y una amplia variedad de co-productos. Cuando se usan equipos continuos las condiciones de reacción utilizadas, aunque optimizadas para alcanzar mejores rendimientos, también son muy distintas [3-13].

Los procesos que usan reactores de lecho fijo se prefieren por sobre los discontinuos (generalmente presentados como ensayos de tipo ‘batch’ o ‘semibatch’ en reactores ‘slurry’) debido a que los primeros permiten en su operatoria el uso de mayores relaciones catalizador/reactivos, superando así los inconvenientes inherentes a la baja actividad específica de ciertos catalizadores, como es el caso de los que contienen metales no nobles como el cobre. Al

mismo tiempo, en los de lecho fijo pueden obtenerse mayores selectividades, ya que permiten reducir el tiempo de residencia de los productos dentro del reactor, evitando el contacto por acumulación y, en consecuencia, la formación de co-productos de degradación indeseados. Además, la versatilidad de condiciones de trabajo que admite esta configuración “clásica” conlleva la posibilidad de desarrollar la reacción con el glicerol tanto en fase líquida –a elevadas presiones– como también en fase vapor –con altas relaciones molares de hidrógeno a glicerol (en adelante definida como H_2/GLI) y a presiones iguales o ligeramente superiores a la atmosférica–. Un resumen que muestra los distintos parámetros de proceso utilizados en la bibliografía se presenta en la Tabla 2.1, focalizada solamente en el empleo de catalizadores de cobre (preponderantes hasta el momento a nivel industrial).

Como ya se dijera en el capítulo introductorio, la propuesta de esta tesis plantea el estudio conjunto de, por un lado, el desarrollo de materiales catalíticos aptos y capaces de combinar propiedades de alta selectividad y durabilidad y, por otro, de los regímenes de trabajo (en cuanto a las variables de temperatura y presión) que permitan un bajo costo de producción operando en modo continuo. Con este fin, se construyó un equipo que permite realizar estudios de desempeño catalítico (actividad, selectividad, estabilidad) utilizando reactores tubulares de lecho fijo. Como los procesos más selectivos se basan en catalizadores de cromito de cobre (Cu-CrO), se utilizaron en los ensayos tanto materiales comerciales como preparados en el laboratorio.

La disparidad de condiciones revisada demandó un estudio criterioso para la selección de un rango de trabajo relevante en términos ingenieriles el que, aunque acotado por las restricciones autoimpuestas para el desarrollo de esta tesis (bajas relaciones molares H_2/GLI , altas concentraciones de glicerol en solución acuosa, presiones y temperaturas moderadas, etc.), tiene sus fundamentos tanto en el análisis del sistema de reacciones y las posibles limitaciones termodinámicas de cada una, como también en el efecto de la concentración de agua sobre los catalizadores de cobre, entre otros. En este capítulo se revisan brevemente estos aspectos generales y se describen, en detalle, el equipo diseñado y montado para estudiar la reacción de interés, las técnicas analíticas aplicadas para su seguimiento y la metodología de preparación y caracterización de los catalizadores utilizados.

Tabla 2.1: Condiciones de operación utilizadas para realizar la hidrogenólisis de glicerol en reactores continuos de lecho fijo empleando catalizadores basados en cobre.

%p/p GLI	Caudal LIQ (LHSV ^a)	Caudal H ₂ (cm ³ /min)	H ₂ /GLI (mol/mol)	Peso de catalizador (g)	Catalizador	Temp. (K)	Presión (MPa)	Fase	Ref.
20	1,5	167	6/1	20	Cu:Al	493	4	LIQ	[3]
80	2,8	s/datos	4/1	2	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	523	3,2	LIQ	[4]
80	0,44	300	30/1	16,5	Cu Raney®	498	4,13	LIQ	[5]
20	0,84	25	7/1	5 (cm ³)	Cu/ZnO/MO _x	513	0,1	VAP	[6]
80	0,05	s/datos	150/1	5	Cu-ZnO/Al ₂ O ₃	523	0,1	VAP	[7]
20 ^b	1,34	167	6/1	23	Cu-CrO-Ba	493	4	LIQ	[8]
30	0,25	360	141/1	7,2 (cm ³)	Cu/Al ₂ O ₃	473	0,1	VAP	[9]
40	0,2	300	33/1	1	Cu/SiO ₂	528	1,5	VAP	[10]
100	0,08	s/datos	140/1	s/datos	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	463	0,64	VAP	[11]
80	4,6	s/datos	5/1	3	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	493	4,0	LIQ	[12]
40 ^c	0,25	s/datos	22/1	4	Cu/SiO ₂	453	6,0	LIQ	[13]
25-100	2,35	84		85	Cu-CrO	503	0,1	VAP	[14]

^a LHSV tiene unidades de h⁻¹ (es equivalente a W/F, pero empleando caudal de líquido y volumen de catalizador).

^b Solvente iso-propanol.

^c Solvente agua/metanol (1:5 p/p).

2.1.1 Consideraciones sobre el sistema reaccionante

Las principales reacciones que ocurren en el sistema son R₁: la deshidratación de glicerol (C₃H₈O₃) para producir acetol (C₃H₆O₂) como intermediario estable del proceso, R₂: la posterior hidrogenación de acetol a 1,2-propilenglicol (C₃H₈O₂) y, aunque con selectividades muchos menores, R₃: la reacción de degradación de glicerol a etilenglicol (C₂H₆O₂). Las posibles reacciones secundarias e indeseables (sobrehidrogenólisis y condensaciones) no serán contempladas, ya que en los sistemas catalíticos selectivos estudiados, las concentraciones de los compuestos producto de las mismas no son significativas.

Reacción	$\Delta H^{\circ}_{298\text{ K}}$ (kcal/mol)	$\Delta G^{\circ}_{298\text{ K}}$ (kcal/mol)	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-7,06	-16,76	R ₁
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	-12,28	-5,21	R ₂
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	-1,33	-6,84	R ₃

Como se puede deducir al observar las reacciones involucradas, el sistema reaccionante es exotérmico y el desplazamiento de la composición de equilibrio hacia un mayor contenido de productos se ve favorecido a altas presiones parciales de hidrógeno. Estas conclusiones solo pueden aplicarse a las 'reacciones moleculares' que son objeto del análisis macrocinético del proceso. La macrocinética, desde luego, no contempla ninguno de los intermediarios (quimisorbidos sobre los catalizadores) propuestos, los que involucran en sus mecanismos de formación, distintas etapas de deshidrogenación/hidrogenación reversibles.

A diferencia del resto de los componentes, las propiedades termodinámicas del intermediario estable, acetol, no se encuentran en la bibliografía de referencia utilizada generalmente [15]. También vale aclarar que el uso de las propiedades termodinámicas obtenidas a partir de la base de datos de un simulador comercial (Component Plus®), predijo conversiones y selectividades para el equilibrio muy diferentes y contrarias a los resultados experimentales de los trabajos revisados y que –por lo tanto– debieron ser descartadas. De esta

manera, los cálculos para el estudio de las reacciones R_1 y R_2 se realizaron sobre la base de los datos experimentales obtenidos por el grupo de Suppes [16], quienes describieron la existencia de limitaciones termodinámicas en la reacción de hidrogenación de acetol a 1,2-propilenglicol. Esos estudios, realizados en fase vapor, consistieron en la alimentación de soluciones de acetol y/o 1,2-propilenglicol a un reactor de gran volumen, operado a distintas temperaturas y presiones. Mediante la determinación de las concentraciones en equilibrio pudieron determinar la constante de equilibrio para la reacción R_2 , aunque con un grado de dispersión considerable (ver Anexo 2.1 para una revisión más detallada de estos resultados). No obstante, en esta tesis se considera que el uso de dichos valores de referencia, aún teniendo en cuenta que el error inherente a la estimación puede no llevar a resultados exactos, permitirá analizar el sistema reaccionante sobre una base coherente, para así poder alcanzar conclusiones cualitativas más acertadas.

Una particularidad de este sistema de reacción es el amplio rango de volatilidad relativa entre reactivos y productos. Con la excepción del etilenglicol y el 1,2-propilenglicol, todos presentan una gran disparidad entre sus puntos de ebullición a presión atmosférica y sus presiones de vapor a la temperatura de trabajo. Así, dependiendo de las condiciones de trabajo, algunos podrán encontrarse como líquidos y/o como vapores dentro del reactor:

Compuesto	Punto de ebullición a 0,1 MPa (K)	Presión de vapor a 473 K (MPa)
Etilenglicol	467	0,1094
Glicerol	563	0,0058
1,2-Propilenglicol	460	0,1476
Acetol	418	0,4318
Agua	373	1,5516

De este análisis se puede apreciar que una selección racional de las variables operativas para llevar a cabo el proceso debe –en este caso– contemplar factores no habituales. Así, la temperatura de trabajo no sólo estará asociada a la actividad intrínseca del catalizador y/o las limitaciones termodinámicas de la

reacción, y la presión total no podrá definirse únicamente en base a la capacidad hidrogenante del catalizador. Estas variables operativas, junto con la relación molar H_2/GLI , determinarán el conjunto de estados de agregación en el que se encuentren los componentes del sistema reaccionante y, por lo tanto, el régimen de trabajo –y su análisis–. De esta manera, los reactores podrán operar en condiciones de flujo trifásico, con glicerol y agua en una fase condensada (reactor cuya configuración más utilizada es del tipo ‘trickle-bed’), o como reactores bifásicos de lecho fijo convencionales, con estos componentes solo en fase vapor.

La presión parcial del glicerol, al ser el reactivo menos volátil, se usará como parámetro de referencia para distinguir entre estos dos posibles regímenes de trabajo. Cuando se trabaje en condiciones donde ésta sea menor a la presión de vapor a la temperatura de trabajo (i.e., el punto de rocío) se considerará que el proceso se desarrolla en fase vapor. Según este criterio, en el diseño de experimentos no sólo se contemplarán las limitaciones termodinámicas, sino también los límites operativos en donde se ‘incurra’ en condensación del glicerol.

A modo de corolario, en la Figura 2.1 puede observarse la escala de variación de la selectividad de equilibrio a 1,2-propilenglicol (1,2-PPG) para distintas presiones y temperaturas de trabajo al emplear una relación molar $H_2/GLI = 39/1$ y una solución de glicerol en agua al 40 %p/p en la alimentación. La línea de trazos separa dos zonas, delimitadas por el punto de rocío del glicerol, indicando claramente que por debajo de ciertas temperaturas y para las diversas presiones de trabajo posibles, el sistema reaccionante procede en un régimen intrínsecamente trifásico cuando se pretende alcanzar la conversión de equilibrio.

Estos valores de equilibrio fueron calculados con el programa COMPEQ, codificado en el software Digital Visual FORTRAN V 6.0, desarrollado por integrantes de nuestro grupo de investigación de INTEC. El mismo permite calcular la composición de equilibrio químico de un sistema gaseoso en presencia de fases condensadas (líquido) y especies simples (sólidos). La resolución del problema se obtiene por minimización de la energía libre total del sistema empleando multiplicadores de Lagrange, de acuerdo al método BNR (Brinkley-NASA-Rand) [17].

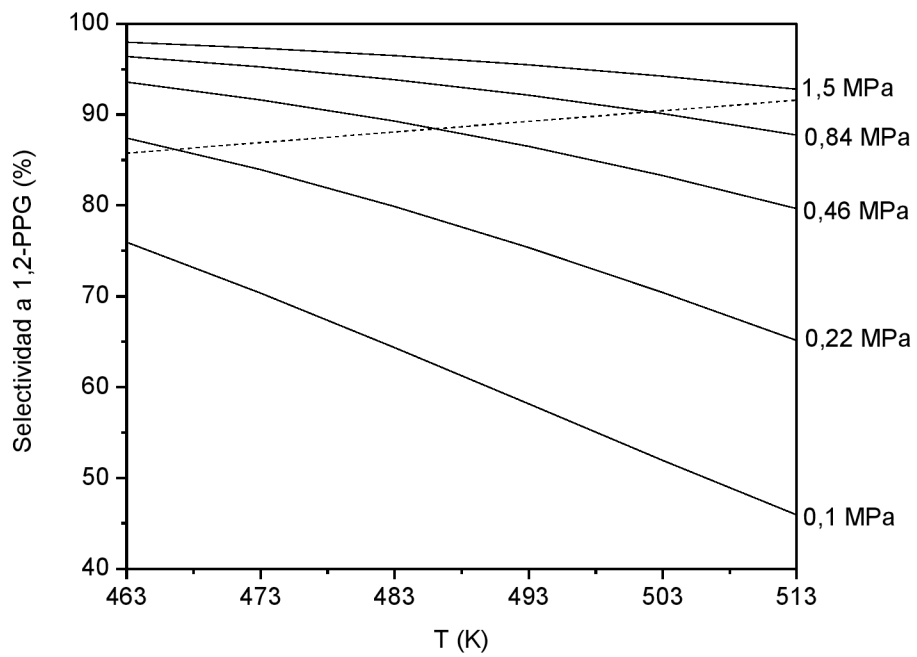


Figura 2.1: Selectividades a 1,2-propiléniglicol en el equilibrio termodinámico a distintas temperaturas y presiones (—). La curva de trazos (--) delimita la zona de condensación del glicerol (zona superior), cuando ya no se tiene solamente fase vapor (cálculos realizados con una relación molar $H_2/GLI = 39/1$ y una solución de glicerol en agua al 40 %p/p).

Los cálculos se realizaron considerando solamente las reacciones R_1 y R_2 en fase vapor, asumiendo despreciable el grado de avance de la reacción R_3 (termodinámicamente favorable) como consecuencia del empleo de un catalizador totalmente selectivo. En el equilibrio la deshidratación de glicerol (R_1) está completamente desplazada hacia los productos, por lo que la conversión es prácticamente 100%. La selectividad, definida en base a moles de carbono, depende entonces del grado de avance de la reacción de hidrogenación (R_2) y, por ende, será mayor a menores temperaturas y mayores presiones totales. Cuando se opera a presiones mayores a 1,5 MPa la selectividad máxima posible, para un amplio rango de temperaturas, es cercana al 100%, no existiendo limitaciones termodinámicas para esta transformación.

2.1.1 Consideraciones sobre la concentración de glicerol en agua

Si bien el agua es usada como solvente en la mayoría de los desarrollos y es, a la vez, uno de los productos de la síntesis de 1,2-PPG, la información relacionada con el efecto de su concentración sobre el desempeño catalítico en la reacción de hidrogenólisis de glicerol es escasa. Entre los principales trabajos asociados a catalizadores donde el cobre es el metal activo, se encuentran los de los siguientes autores:

– Suppes y col. [18], quienes evaluaron la influencia de la concentración de agua en la hidrogenólisis de glicerol con catalizadores de Cu-CrO en reactores 'batch' (a 1,4 MPa y 473 K). Encontraron que a medida que el contenido del agua aumenta, tanto la conversión como la selectividad a 1,2-PPG disminuyen, pero concluyeron que es necesario contar con una mínima concentración de agua en la solución inicial, variable entre 10 y 20 %p/p, ya que por debajo de estos valores la aparición de reacciones secundarias (polimerización del glicerol) provoca una disminución de la selectividad. En sus estudios de la reacción en fase vapor [14], con reactores continuos (a presiones entre 0,1 y 0,4 MPa y a 493 K), evaluaron la influencia del vapor de agua en la generación de co-productos y encontraron que el agua no sólo actúa como moderadora de las reacciones de condensación sino que además, puede cumplir un rol fundamental como regulador de la temperatura del proceso, absorbiendo el calor liberado durante la reacción exotérmica.

– Schmidt y col. [5], quienes estudiaron el desempeño de catalizadores de Cu Raney® en la hidrogenólisis de glicerol con reactores continuos de lecho fijo (a 1,4 MPa y a temperaturas entre 473 y 493 K) utilizando distintos caudales de líquido con un amplio rango de concentraciones de glicerol en agua (50 a 90 %p/p). Informaron resultados óptimos con soluciones de glicerol al 80 %p/p. Usando mayores concentraciones (90%) la selectividad a 1,2-PPG disminuyó, efecto atribuido a la baja difusión del H₂ en glicerol. El uso de soluciones diluidas en agua, manteniendo el caudal constante (caudal total y no de glicerol), generó una disminución de conversión y un aumento de la selectividad a etilenglicol. En estas condiciones –según los autores– prevalece la adsorción competitiva del agua sobre la superficie de cobre y además se inhibe la deshidratación inicial a acetol.

– Mane y col. [3], quienes analizaron el efecto de la concentración de agua, tanto para reacción de deshidratación a acetol como la hidrogenólisis a 1,2-propilenglicol, utilizando catalizadores de Cu:Al en reactores continuos trifásicos (a 0,4 MPa y 493 K). Dentro del rango de trabajo estudiado (concentraciones de glicerol de 20 a 60 %p/p), encontraron resultados óptimos (aunque sin detectar variaciones en la distribución de productos) usando soluciones de glicerol al 40 %p/p y explicaron la disminución de la actividad catalítica a mayores concentraciones como consecuencia de la fuerte adsorción del reactivo sobre los sitios del catalizador.

Estos trabajos permiten concluir que sobre esta cuestión todavía existe información cruzada o controvertida, evidenciando la necesidad de realizar ensayos que contemplen el empleo de distintas concentraciones de agua en la corriente de alimentación de reactivos. Por su parte, el efecto del agua también debe ser considerado en su rol como diluyente: con un criterio de trabajo que pondera el uso de relaciones molares mínimas de H₂/GLI, tanto por razones de economía, procurando minimizar gastos de capital, como operativos (i.e., procurando un mínimo reciclo de gases), con mayores cantidades de agua se favorece la vaporización del glicerol, ya que disminuye su presión parcial.

2.2 Catalizadores utilizados

Los catalizadores de cromito de cobre fueron reportados por primera vez por Adkins y col. demostrando ser activos para la hidrogenación de un amplio rango de compuestos orgánicos [19] y, particularmente, para la hidrogenólisis de varios

compuestos oxigenados, entre ellos el glicerol [20]. Usados extensivamente en varios procesos industriales, como la hidrogenación parcial de aceites vegetales y ácidos grasos o la descomposición o deshidratación de alcoholes, se han destacado por sobre el resto de los catalizadores de hidrogenación por su capacidad de reducir selectivamente los enlaces carbonilo dejando a los enlaces insaturados C=C virtualmente sin tocar. El método de preparación de estos materiales fue descrito en detalle por los mismos autores [21-23] e involucra, como etapa clave, la descomposición térmica de una sal básica de cromato amónico de cobre, obtenida por co-precipitación a partir de soluciones de ambos metales.



El catalizador así obtenido es denominado genéricamente “cromito de cobre” y consiste, efectivamente, en una mezcla íntima de óxido de cobre (CuO) y cromito de cobre (CuCr₂O₄) [24]. En una etapa posterior a la descomposición térmica, el material puede ser lixiviado con un ácido para remover el exceso de CuO.

En la actualidad, la mayoría de los catalizadores de cromito de cobre que se comercializan poseen en su composición nominal cantidades equimolares (o cercanas) de cobre y cromo, correspondientes a las que se obtendrían a partir de la descomposición directa del cromato amónico de cobre sin lixiviado alguno ulterior. Estos materiales también se caracterizan por poseer en su formulación pequeñas concentraciones de distintos promotores metálicos (alcalino térreos o del grupo VII), preferencialmente bario y/o manganeso, ya que su presencia se asocia a una mayor resistencia frente a venenos y a la estabilización del cobre. La excepcional actividad catalítica del Cu-CrO en la hidrogenólisis selectiva del glicerol a 1,2-PPG, frente a otros catalizadores usados generalmente en reacciones de hidrogenación, fue analizada en un trabajo liminar del grupo de Suppes [18] y, aunque usó indistintamente catalizadores con diferentes promotores [25], su rol no fue discutido *in extenso*.

Para llevar a cabo este trabajo de tesis se preparó un conjunto de catalizadores de cromito de cobre promovidos solamente con bario (como estabilizador de la actividad catalítica), empleando un método de co-precipitación y se utilizaron además catalizadores comerciales a modo comparativo. Ambos tipos de materiales se emplearon entonces para realizar los diferentes estudios

de actividad en la reacción de hidrogenólisis de glicerol que se indicarán oportunamente.

2.2.1 Preparación de catalizadores

Los reactivos usados fueron $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich ACS Reagent); amoníaco en solución 25 %v/v, ácido acético 96 %p/p (Merck p.a. EMSURE®) y agua de 16 M Ω , purificada con un equipo de ósmosis inversa (Apema Modelo Osmoion). La preparación se realizó en un balón de vidrio de tres bocas con 1000 mL sumergido dentro de un baño termostatzado (Haake Modelo FS2) programado para trabajar a una temperatura constante de 298 K. El reactor de síntesis estaba equipado con un agitador mecánico de paletas planas de teflón y un electrodo para registro de pH. La alimentación de los reactivos se realizó por la boca restante.

La preparación se realizó según un procedimiento similar al descrito por Adkins [21-23]: se partió de una solución de referencia de 1,33 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, obtenida mediante el agregado de $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ 25 %v/v a una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, hasta alcanzar un pH = 8,5. *A posteriori*, utilizando una bomba peristáltica (Ismatec Modelo ISP4), se adicionó lentamente y a caudal constante (durante 50 min aproximadamente) igual volumen de una solución 1,33 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ o bien de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (con diferentes relaciones molares de cobre y bario pero manteniendo una concentración total de ambos metales constante e igual a 1,33 M). Para evitar la precipitación indeseada de cristales de bario, la solución de nitratos se mantuvo calefaccionada con un baño termostatzado a 353 K. La co-precipitación se realizó bajo agitación intensa y a pH = 7,0-7,3, el que fue controlado mediante el agregado de $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ 25% v/v. En este rango de pH se obtienen los mejores rendimientos [26], ya que en un medio ácido se favorece la formación de cromatos solubles mientras que en uno básico se forman complejos aminocúpricos, también solubles. Una vez finalizado el agregado de los reactivos se mantuvo la agitación durante 30 min y se dejó asentar por igual lapso de tiempo. El precipitado fue separado por decantación y lavado dos veces con agua destilada, luego de lo cual se filtró bajo vacío con un embudo Büchner y se secó durante 12 h a 383 K en estufa con recirculación de aire. El rendimiento de la precipitación, calculado como la relación entre la masa final de precipitado seco obtenido frente a la esperada por balance estequiométrico, varió entre un 90 y 94 %, para las distintas

formulaciones. En el Anexo 2.2, pueden verse más detalles sobre la preparación de los materiales.

El catalizador final se obtuvo por descomposición térmica del precursor precipitado. Ésta es una reacción espontánea y exotérmica que debe llevarse a cabo bajo condiciones controladas de temperatura para obtener un producto homogéneo con resultados reproducibles [27]. Los reactores típicos para calcinación bajo flujo o de muflas sólo cumplen la función de entregar calor, con escasa capacidad de remover el que se genera internamente (un ejemplo de los inconvenientes de trabajar en estas condiciones puede verse en la Figura 2.2). Por lo tanto, la descomposición térmica de los precipitados secos se realizó en dos etapas. Primero, se utilizó una estufa de recirculación interna de aire (Precision Modelo 645) operada siempre por debajo de la temperatura de descomposición autocatalítica (< 520 K). Para ello, se colocaron 7 g de precipitado en placas de Petri, asegurándose una altura de lecho inferior a 2 mm, y mediante una rampa de calentamiento de 1 K/min se llevó la temperatura de la estufa a 493 K y se mantuvo durante 16 h. Luego se incrementó a 503 K y se mantuvo durante 8 h. En estas condiciones, se alcanzó un grado de avance de descomposición de los óxidos inferior al 80%, según el modelo cinético propuesto por Hanic y col. [28]. En una segunda etapa, los materiales fueron calcinados por completo utilizando un reactor de vidrio de 690 cm de largo y 25 mm de diámetro alojado dentro de un horno calefactor, equipado con una termocupla en vaina de vidrio en su interior para el registro de la temperatura interna del lecho en forma independiente. La temperatura del horno se estableció y midió con un controlador-programador de tipo PID (Omega Modelo CN8723). El material seco (8 g, volumen de lecho ~ 25 cm³) se colocó en la parte media del reactor sobre un soporte de vidrio sinterizado entre tapones de lana de cuarzo silanizada y bajo flujo de nitrógeno (80 cm³/min) se calentó primero hasta 473 K a razón de 2 K/min y luego se aumentó la temperatura a 1 K/min hasta alcanzar 623 K y se mantuvo por 2 h. Este límite de trabajo se seleccionó con el fin de obtener materiales con mayor superficie específica, ya que la misma disminuye notablemente con el aumento de la temperatura usada en la etapa final de calcinación [29,30].

Los materiales fueron rotulados como la serie Cu-CrO-Ba(X), donde X indica la relación atómica Ba/Cu nominal utilizada en la preparación.

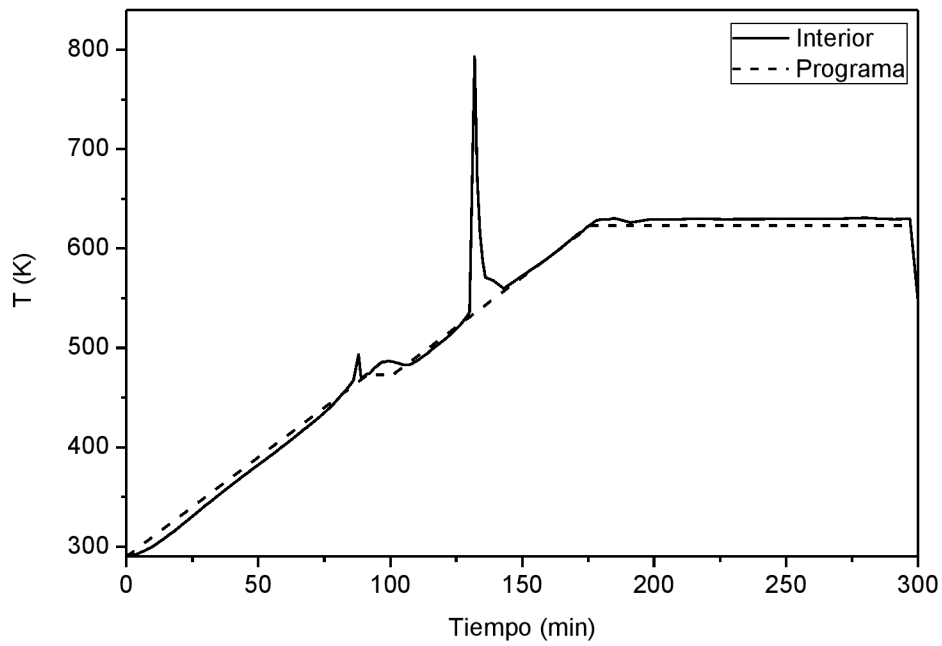


Figura 2.2: Descomposición térmica del precursor de cromito de cobre (Cu-CrO) usando un reactor de 25 mm de diámetro con flujo pasante de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 calefaccionado mediante un horno. Programa (--) y registro (–) de temperatura dentro del lecho para una muestra que no fue pre-calcinada en estufa. Masa de catalizador = 8 g (volumen de lecho $\sim 25 \text{ cm}^3$).

Una serie complementaria de catalizadores se preparó a partir del lixiviado ácido de los anteriores. Según este procedimiento se elimina el exceso de CuO de la estructura, además de la posible disolución de sales sin descomponer, y pueden obtenerse materiales con una mayor área específica [31,32]. A fin de obtener esta serie, se lavaron 10 g de cada catalizador con 40 ml de una solución de ácido acético 10 %v/v. El mezclado se realizó durante 30 min mediante agitación magnética y la separación fue por centrifugado. El sólido remanente fue lavado y centrifugado siete veces con agua destilada, filtrado bajo vacío con un embudo Büchner y finalmente secado durante 12 h a 383 K en estufa con recirculación de aire. Estos catalizadores fueron rotulados, haciendo referencia a su precursor, como Cu-CrO-Ba(X)-L. Para realizar los estudios de reactividad todos los materiales fueron disgregados cuidadosamente en mortero de ágata y luego pelletizados en pastillas de 1 mm de espesor y 13 mm de diámetro.

2.2.2 Catalizadores comerciales

Además de los catalizadores preparados en el laboratorio, en los estudios de desempeño catalítico se utilizaron dos catalizadores comerciales de cromito de cobre:

- Un catalizador denominado G-22 (33,5% Cu, 27,5% Cr y 11,5% Ba; referidos como %p/p) fabricado por Girdler, generalmente utilizado para reacciones de hidrogenación parcial de grasas y aceites comestibles, en particular aceite de soja [33]. En adelante, G-22 GD.
- Un catalizador igualmente denominado G-22 (41% CuO, 43% Cr₂O₃ y 12% BaO; referidos como %p/p) proporcionado por Süd-Chemie, empresa adquirida por Clariant, diseñado para su uso en el proceso de producción de oxoalcoholes, particularmente para la etapa que involucra la hidrogenación de aldehídos. En adelante, G-22 SC.

Como referencia, se usó también un catalizador comercial con alto contenido de cobre de tipo Cu/ZnO/Al₂O₃ denominado S3-85 (31,7% CuO, 49,5% ZnO y 18,8% Al₂O₃; referidos como %p/p), fabricado por BASF, usado generalmente en la síntesis de metanol [34].

2.2.3 Caracterización química y estructural

Tanto los catalizadores preparados como los comerciales fueron sometidos a algunos análisis químicos y estructurales.

La composición química se midió por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivo (ICP–AES) utilizando un equipo Perkin-Elmer Modelo Optima 2100 DV.

La cristalinidad de los materiales se evaluó por difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas se obtuvieron empleando un equipo Shimadzu Modelo XD–D1. El tubo de rayos X se operó a 30 kV y 40 mA, usando una fuente de $\text{CuK}\alpha$ con una velocidad de barrido de 1 °/min y valores de 2θ en el rango de 10 a 80°. Estos análisis se realizaron para identificar diferentes fases volumétricas de los catalizadores y, cuando fue posible, determinar los tamaños de los cristales de las especies identificadas. El tamaño de los cristalitas se estimó utilizando la ecuación de Scherrer [38].

La morfología de los catalizadores se evaluó mediante mediciones del área superficial y la distribución de tamaños de poros de cada uno. Se obtuvieron isothermas de adsorción de N_2 utilizando un equipo Quantachrome Autosorb 1. Todas las muestras se desgasificaron a 473 K en vacío dinámico durante 2 h antes de la medición. El cálculo el área superficial se realizó por el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [35, 36]. En algunos casos, para determinar la distribución de tamaño de poros con mayor precisión se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2020, con el que se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de N_2 sobre los materiales preparados. Para este cálculo se utilizó el método de Barrett-Joyner-Halenda [37] basado en el modelo de Kelvin de llenado de poros.

2.2.4 Resultados experimentales

En la Tabla 2.2 se muestran la composición másica y las principales características morfológicas de los catalizadores preparados. Según el criterio de síntesis utilizado cada mol adicionado de bario reemplaza a uno de cobre; de esta manera, puede apreciarse la disminución del contenido de cobre para las muestras preparadas con mayores cantidades del promotor.

Tabla 2.2: Composición, relación atómica cobre/cromo (Cu/Cr) y cobre/bario (Cu/Ba), superficie específica (S_{BET}) y volumen de poro (V_P) de los catalizadores de cromito de cobre preparados.

Catalizadores ^a	%p/p Cu	%p/p Cr	%p/p Ba	Cu/Cr (at/at)	Cu/Ba (at/at)	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)
Cu-CrO	35,3	27,4	-	1,05	-	68	0,19
Cu-CrO-Ba(1/30)	32,5	26,7	2,8	1,00	25,1	68	0,17
Cu-CrO-Ba(1/10)	29,8	31,0	8,4	0,79	7,7	58	0,16
Cu-CrO-Ba(1/6)	26,3	26,1	13,1	0,82	4,4	60	0,16
Cu-CrO-L	26,2	33,1	-	0,65	-	254	0,35
Cu-CrO-Ba(1/30)-L	23,8	32,4	4,9	0,60	10,5	244	0,35
Cu-CrO-Ba(1/10)-L	17,3	31,1	15,1	0,46	2,5	232	0,31
Cu-CrO-Ba(1/6)-L	14,1	30,1	21,5	0,38	1,4	199	0,30

^a Entre paréntesis se indica la relación atómica Ba/Cu nominal. Con "L" se indican los catalizadores lixiviados.

Las relaciones atómicas obtenidas entre los distintos metales resultaron muy cercanas a las nominales, aunque para el caso de Cu-CrO-Ba(1/10) el contenido de cromo escapa a la tendencia resultando en una relación Cu/Cr menor a la esperada. Para las muestras lixiviadas, aunque el objetivo consistió en la eliminación del CuO en exceso, la pérdida de aproximadamente el 50% de la masa inicial indicó que el lavado ácido también eliminó parte de los otros elementos metálicos, cromo y bario (que se encontraban probablemente en la forma de cromatos solubles). No obstante, las composiciones finales alcanzadas se corresponden con relaciones atómicas de Cu/Cr cercanas a 0,5, propias de la composición de la estructura de CuCr_2O_4 .

Los resultados del análisis por fisisorción de N_2 muestran que los materiales de la serie Cu-CrO-Ba(X) poseen características morfológicas similares, con superficies específicas en el rango de 58 a 68 m^2/g e isothermas de tipo II. Estos valores son equivalentes al de la muestra comercial G-22 SC ($S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2/\text{g}$) mientras que la muestra del catalizador G-22 GD ($S_{\text{BET}} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$) tiene una superficie específica relativamente menor. Las muestras obtenidas por el proceso de lixiviación derivaron, en materiales con áreas superficiales muy elevadas (todas superiores a los 200 m^2/g). Estos resultados pueden explicarse considerando que la disolución de la mayor parte del CuO en el material, ocasionada por el lavado ácido, deja una estructura porosa. En las Figuras 2.3 a 2.6 puede compararse la distribución del tamaño de poros de las muestras preparadas antes y después del lavado ácido (lixiviado). Luego del tratamiento, no sólo aumenta el volumen de poro del material sino que el tamaño promedio de los poros se desplaza a menores valores. Este procedimiento encuentra su análogo en los procesos de activación de los denominados materiales esponjosos, como el Ni o Cu Raney®. En la Figura 2.7 se presenta, también, la distribución de tamaño de poros de las muestras comerciales G-22 SC y G-22 GD. Todas las isothermas de adsorción pueden consultarse en el Anexo 2.3.

El análisis por DRX mostró que los materiales preparados son casi amorfos o, a lo sumo, nanocristalinos. En la Figura 2.8 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a la serie Cu-CrO-Ba(X). Las muestras Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/30) tienen muchas similitudes entre sí, mientras que el Cu-CrO-Ba(1/10) comparte similitudes tanto con Cu-CrO-Ba(1/6) como con las anteriores.

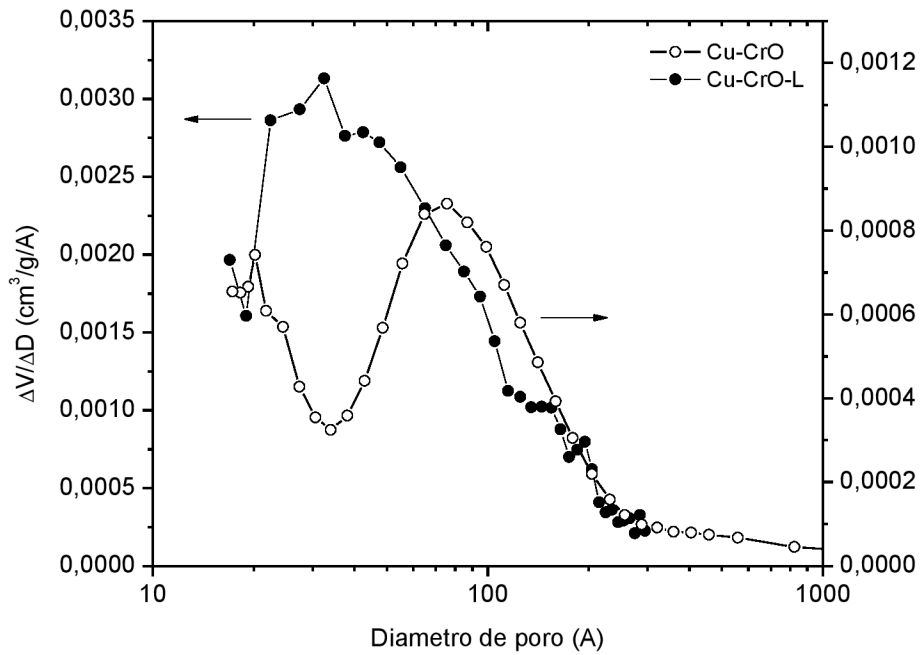


Figura 2.3: Distribución del tamaño de poro de la muestra Cu-CrO. Comparación entre los materiales antes y después del lavado con ácido acético.

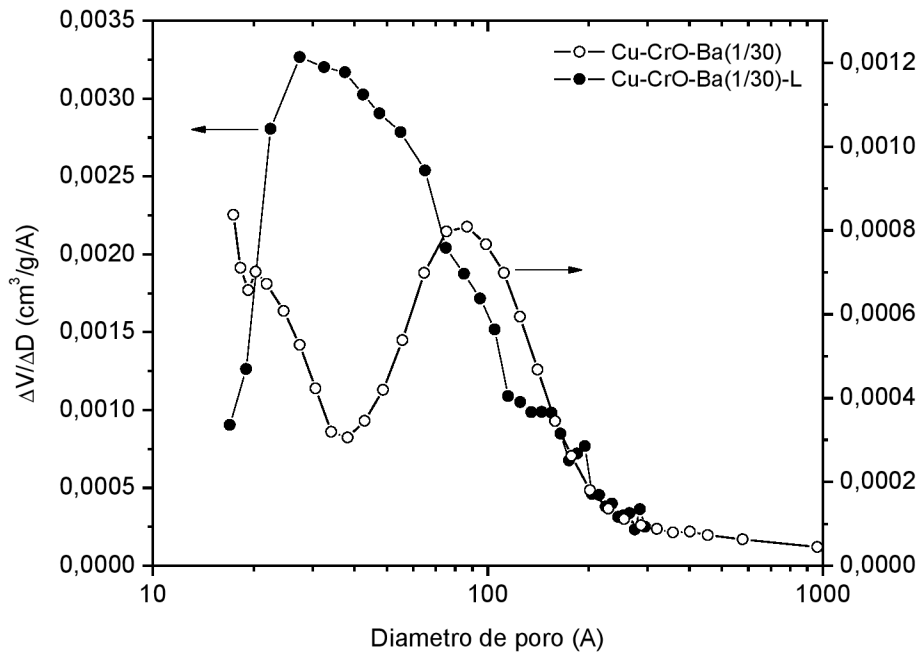


Figura 2.4: Distribución del tamaño de poro de la muestra Cu-CrO-Ba(1/30). Comparación entre los materiales antes y después del lavado con ácido acético.

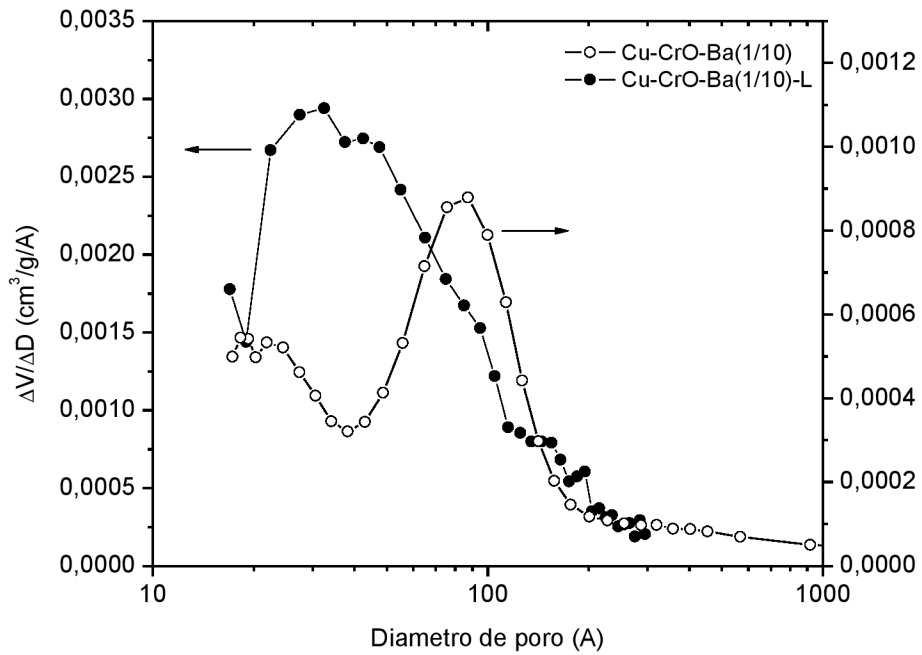


Figura 2.5 Distribución del tamaño de poro de la muestra Cu-CrO-Ba(1/10). Comparación entre los materiales antes y después del lavado con ácido acético.

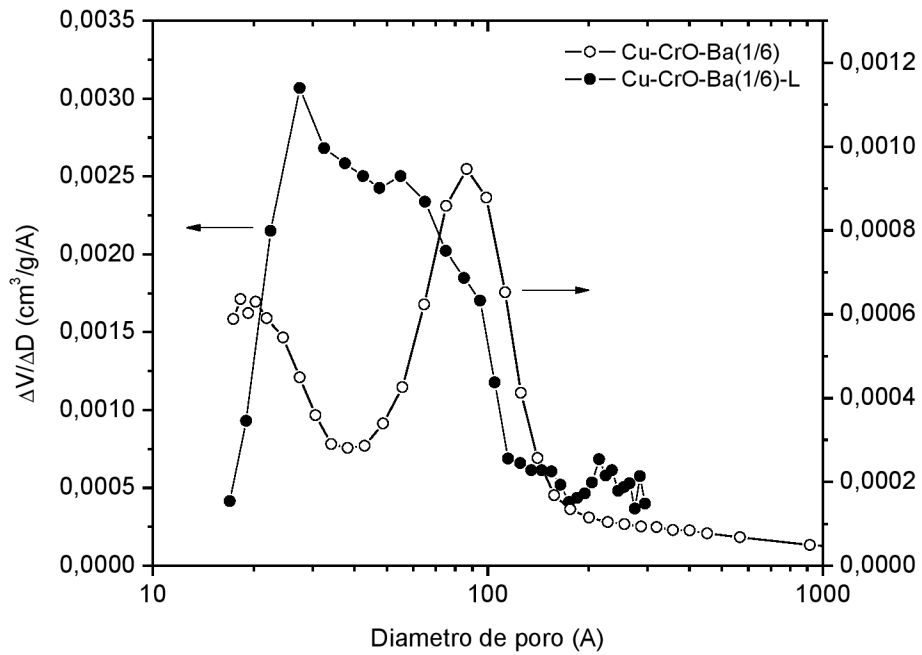


Figura 2.6 Distribución del tamaño de poro de la muestra Cu-CrO-Ba(1/6). Comparación entre los materiales antes y después del lavado con ácido acético.

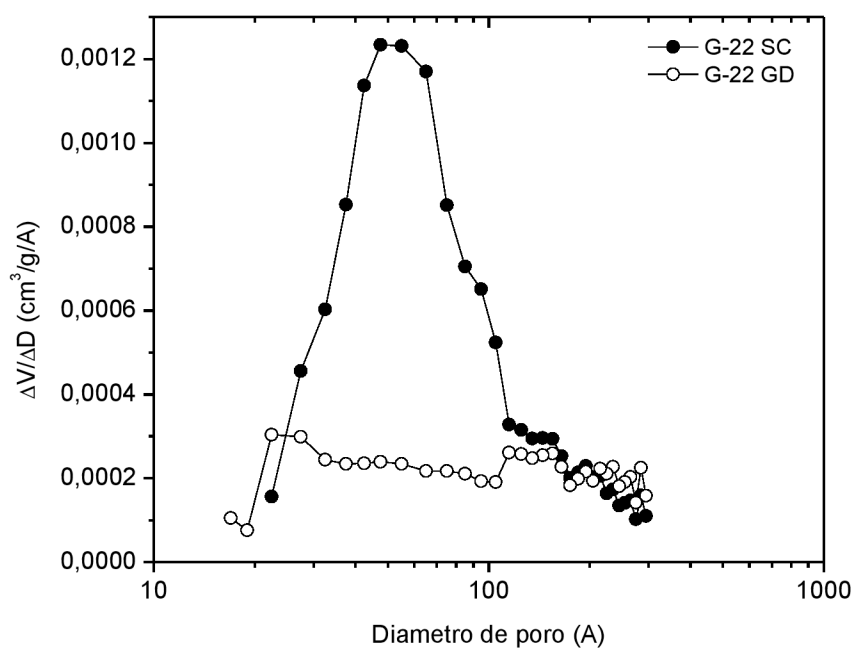


Figura 2.7: Distribución del tamaño de poro de las muestras comerciales de los catalizadores de cromito de cobre.

Aunque resulta bastante difícil identificar los compuestos presentes, en la muestra Cu-CrO-Ba(1/6), que aparece como la más cristalina, puede detectarse la presencia de BaCrO₄. En la Figura 2.9 se presentan los difractogramas de rayos X de los catalizadores comerciales. Del análisis de los mismos se desprende que el G-22 SC también resultó ser amorfo, mientras que el G-22 GD presentó los patrones típicos de estos catalizadores asociados a la presencia de fases cristalinas segregadas de CuO, CuCr₂O₄ y BaCrO₄ [32].

2.3 Equipo de reacción

El equipamiento utilizado para realizar estudios de desempeño catalítico (es decir, de actividad, selectividad y estabilidad) en la síntesis selectiva de 1,2-propilenglicol a partir de mezclas binarias de glicerol/agua e hidrógeno bajo un amplio rango de condiciones operativas (temperatura entre 453 y 503 K y presión entre 0,1 y 5,0 MPa), requirió la construcción local de varios de sus componentes y adecuación completa de un laboratorio ad-hoc. Un esquema del mismo se indica en la Figura 2.10.

El principal criterio de diseño fue la necesidad de controlar la relación molar H₂/GLI y la posibilidad de realizar estudios de puesta en línea, efectuando la activación *in situ* del catalizador y una alimentación controlada de los reactivos, para lo cual se trabajó sobre la base de un sistema modular con una operatoria simple que permitiera conocer, en todo momento, los parámetros de trabajo.

Los gases empleados fueron H₂, N₂ y aire sintético. Los mismos, provenientes de sendos cilindros, se descargan a presión constante por medio de reguladores de alta presión de doble etapa. Luego, cada gas pasa por purificadores diseñados para trabajar a altas presiones que eliminan las trazas de O₂ contenidas en cada uno (Pd/Al₂O₃ para H₂ y MnO/Al₂O₃ para N₂). Las trazas de H₂O se eliminan pasando los gases por un tamiz molecular de 5 Å. No obstante todos los gases usados fueron de ultra alta pureza (H₂ grado 5.0 y N₂ grado 4.8, ambos de INDURA). Todas las líneas de gas fueron provistas con filtros de línea de material poroso (7 µm).

La alimentación de los gases se realizó mediante un módulo de control compuesto por un conjunto de válvulas de bola si/no, manómetros, válvulas de tres vías, controladores de flujo másico (Brooks Modelo 58050-TR) y válvulas de retención. Este módulo permite seleccionar uno o más gases para trabajar en línea y controlar su presión. La presión de trabajo fue ajustada midiéndola con

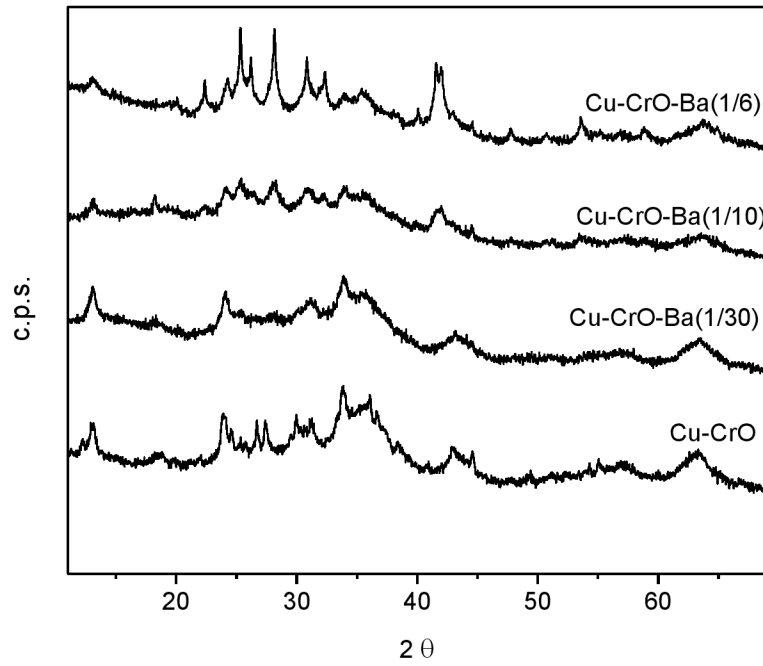


Figura 2.8: Difractogramas de rayos X de las muestras de cromito de cobre preparadas en el laboratorio correspondientes a la serie Cu-CrO-Ba(X) luego de su calcinación bajo flujo de N₂ a 623 K por 2 h.

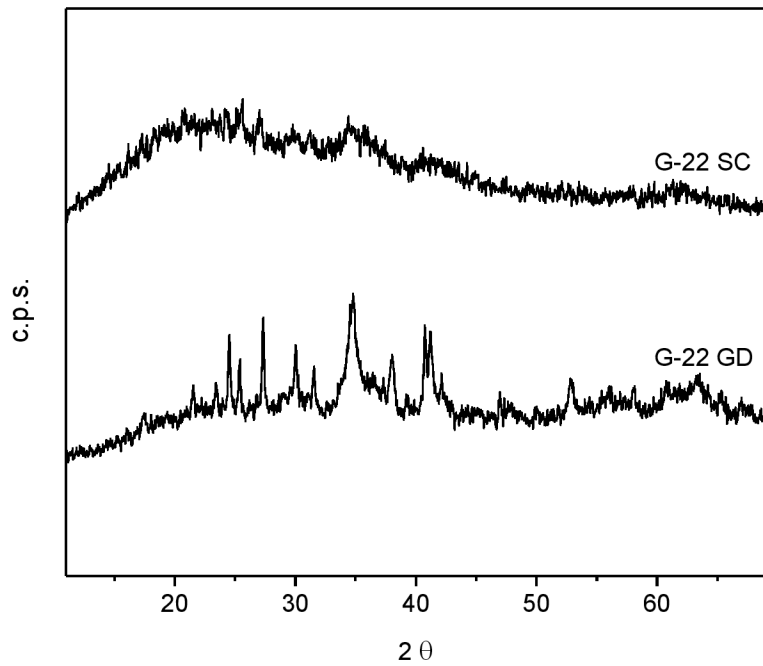


Figura 2.9: Difractogramas de rayos X de las muestras comerciales de los catalizadores de cromito de cobre.

un manómetro de precisión de 0-2 MPa (Accu-Drive Modelo 25, con 1% de exactitud en plena escala de lectura) que cuenta con un aislante de diafragma metálico para minimizar volúmenes muertos y evitar contaminación residual.

La alimentación líquida al reactor se realizó mediante un sistema de bombeo de HPLC (Waters Modelo ALC-100). El mismo cuenta con un filtro de línea (20-30 μm), una bomba dosificadora de alta presión de desplazamiento positivo, un manómetro, válvulas de purga y un sistema de acumuladores/restrictores que modulan los pulsos de la bomba y generan un flujo de líquido continuo. El caudal fue controlado permanentemente utilizando una bureta calibrada comunicada al reservorio de solución acuosa de glicerina.

Los gases y líquidos fueron precalentados y mezclados en un vaporizador previo a su ingreso al reactor. La cámara de vaporización reside en el interior de un tubo de acero inoxidable de 1/4" de diámetro externo y 15 cm de largo relleno con partículas de cuarzo molido (20-40 mesh). La inyección de líquidos en el interior de la cámara se produce mediante un tubo de acero inoxidable de 1/16" de diámetro. El producto de reacción fue colectado en un condensador-separador de acero inoxidable diseñado especialmente para minimizar los tiempos de retención de líquido en la superficie de condensación y permitir un muestreo periódico. La temperatura de condensación se controla usando un circuito cerrado de agua que circula a través de un baño refrigerado (Haake Modelo DC3-K20).

El equipo cuenta con una serie de válvulas de tres vías, para alta presión y temperatura (Swagelok SS-H83XPS4-SH), que conforman un sistema de baipás que permite poner o quitar de línea al reactor y al resto de los componentes, lo que favorece la posibilidad de sectorizar para detectar pérdidas. Para evitar condensaciones el vaporizador y todas las válvulas se encuentran alojados dentro de un horno satélite de calefacción, con recirculación interna, adaptado especialmente para tal fin y controlado por el cromatógrafo de gases. El resto de las tuberías que conectan a los distintos equipos se mantienen a una temperatura por encima de 503 K y son calefaccionadas mediante el recubrimiento con cinta calefactora. La potencia eléctrica entregada a las cintas es regulada con un controlador PID (Omega Modelo CN8723).

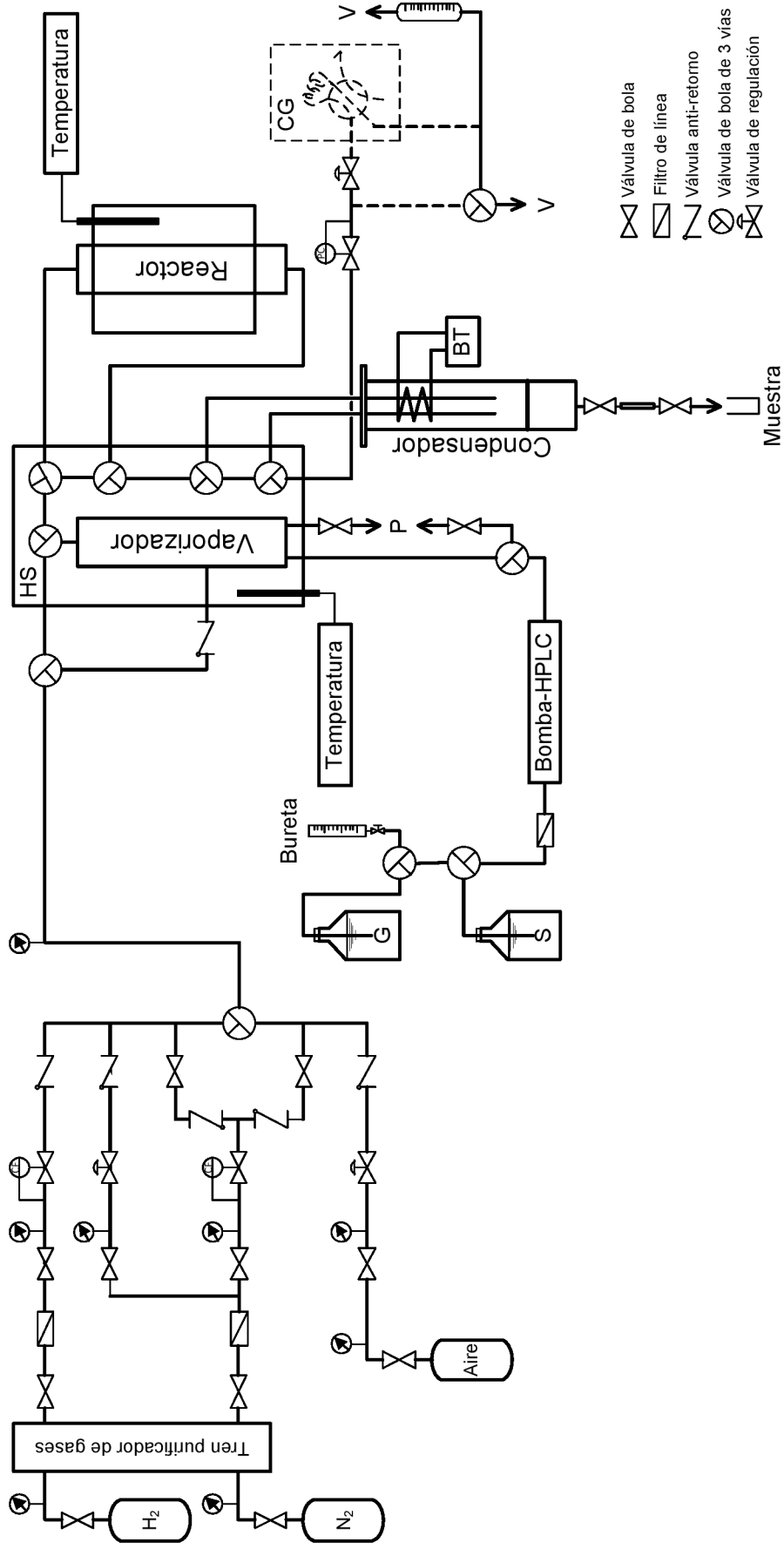


Figura 2.10: Esquema del equipo de reacción utilizado. BT: baño termostatzado, CG: cromatógrafo de gases, CF: controlador de flujo másico, PC: regulador de contra presión, HS: horno satélite, G: solución de glicerol, S: solvente, P: purga, V: venteo.

Se utilizó un reactor de lecho fijo tubular de cobre de 60 cm de largo y 10 mm de diámetro interno. Para obtener una distribución de temperatura uniforme el reactor fue recubierto con una camisa de aluminio cilíndrica de 1,5 cm de espesor y el conjunto fue alojado en un horno calefactor. La temperatura del horno se estableció y midió con un controlador-programador de temperatura de tipo PID (LFE Modelo 2010) y una termocupla tipo J colocada en la camisa que rodea al reactor, a una distancia media de la longitud del lecho. La temperatura de reacción se registró en forma independiente mediante una termocupla J cuya vaina está inmersa en el lecho catalítico y su base hace a la vez de soporte del mismo (ver Figura 2.11). Cada catalizador, seco y fragmentado (40-60 mesh), se diluyó en cuarzo molido de igual granulometría (relación de dilución 1/1 o 1/2 dependiendo de la masa de catalizador usada) y se lo colocó en la parte media del reactor entre tapones de separación de lana de cuarzo silanizada. Además se completó la parte superior del reactor con un lecho de cuarzo molido (20-40 mesh) que favorece la distribución y pre-calefacción de la mezcla reaccionante.

La presión del sistema se controló mediante un regulador de contrapresión tipo Grove Mity-Mite de acero inoxidable, que emplea un gas de referencia para fijar la presión de consigna. El dispositivo opera sobre los gases incondensables a la salida del separador, los que se descargan entonces a baja presión desde el regulador de contrapresión, derivándose una fracción al sistema analítico cromatográfico, instalado en línea. Todas las tuberías fueron calefaccionadas mediante un seguimiento helicoidal de un cable de alta resistencia de aleación Ni-Cr en vaina de teflón ('tracing wire'). El control de la corriente se realiza con un autotransformador de tensión variable de manera tal que la temperatura media en la pared del sistema de tuberías sea cercana a 373 K. Así, se evitan los fenómenos de adsorción del agua y los productos livianos sobre las paredes internas de la tubería.

El gas que ventea pasa por un caudalímetro de burbuja de 90 cm³ de volumen, para la correspondiente medida del caudal volumétrico. Mediante el registro de temperatura y presión ambiente del laboratorio éste puede ser convertido a condiciones STP o NTP, según convenga.

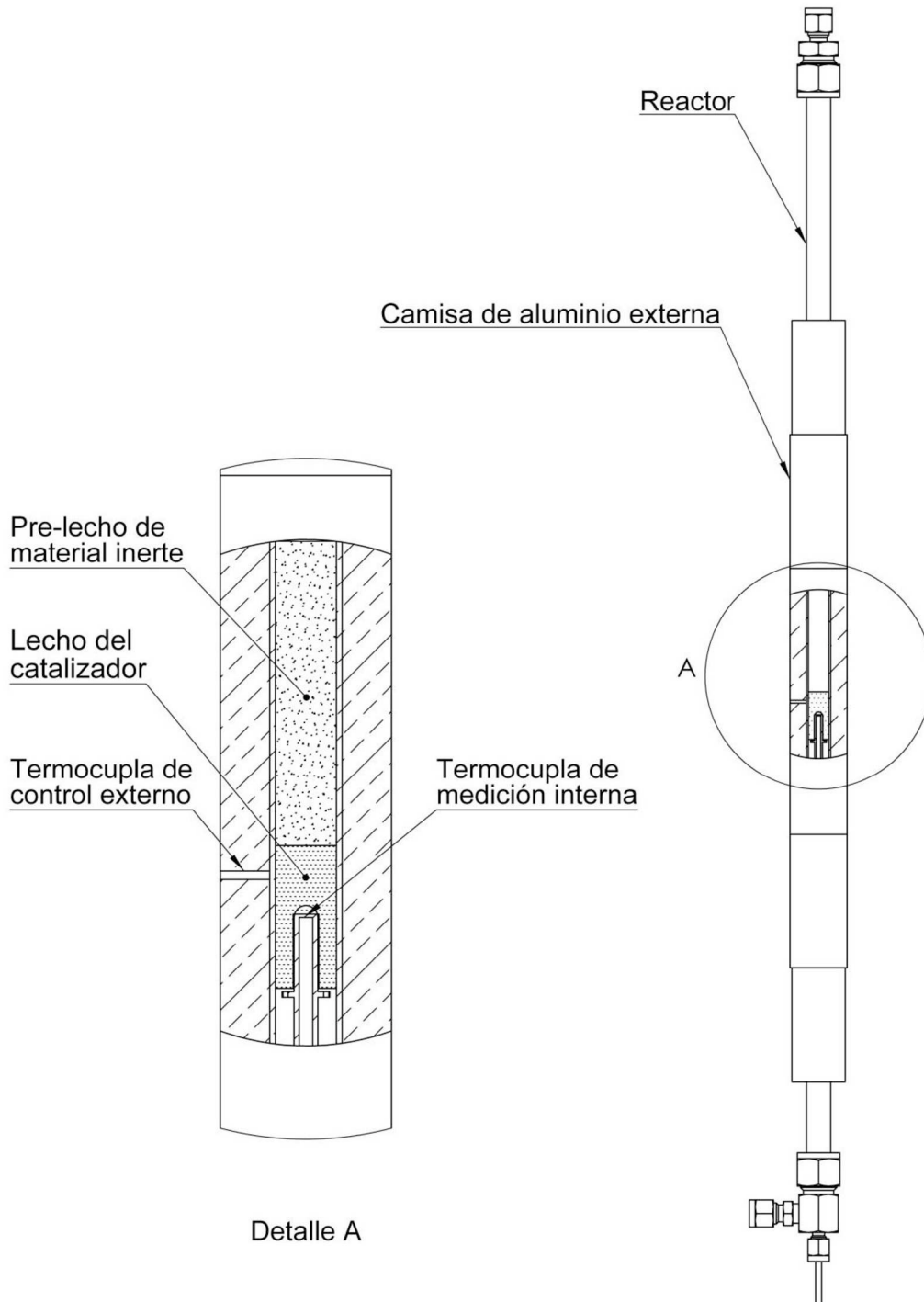


Figura 2.11: Diagrama esquemático del reactor de lecho fijo utilizado y de la carga del catalizador en el mismo (no se muestran los tapones separadores de lana de cuarzo).

2.3.1 Preparación de las soluciones de glicerol

Las soluciones de glicerol se prepararon utilizando una balanza granataria (Mettler Modelo P3, 0-3000g). Se usó agua deionizada (de la misma calidad que para la preparación de catalizadores), previamente degasificada por ebullición, y glicerina anhidra (Cicarelli 99,5% p.a. ACS). La solución se mezcló por agitación magnética, tiempos no menores 30 min, y luego se dejó bajo manta de nitrógeno por otros 30 min en ultrasonido. Finalizado este tratamiento ya se la consideró en condiciones para alimentar directamente el reactor.

2.3.2 Configuración para la fase líquida

El equipo puede ser modificado para operar con reactivos en fase líquida, para ello debe utilizarse una configuración simplificada debido a los complejos fenómenos asociados al flujo de dos fases dentro de tuberías. De esta manera, desacoplando el sistema de baipás y vaporizador, la entrada y pre-mezcla de las corrientes líquida y gaseosa se realiza sobre la cabeza del reactor (ver Figura 2.12). El reactor debe instalarse elevado, por encima del condensador, para que los efluentes líquidos se muevan por efecto de la gravedad hacia este último. El control de presión, temperatura y el procedimiento de muestreo se mantiene sin modificaciones.

2.4 Detección de reactivos y productos

La composición del efluente condensado del reactor se determinó usando un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Modelo Clarus 500. Los principales productos líquidos cuantificados fueron acetol, 1,2-propanodiol, etilenglicol, 1,3-propanodiol y glicerol los que, generalmente, en su conjunto totalizaron el 98% de las áreas cuantificables. Se detectaron también trazas de metanol, propanol y varios pequeños picos sin identificar.

El cromatógrafo está equipado con un detector de ionización de llama (FID) conectado a un integrador (operado con el programa computacional TotalChrom), un inyector split-splitless programado (PSS) y una columna capilar PE-WAX de 30 m de largo, 0,53 mm de diámetro interno y 1 μ m de espesor de fase activa (polietilenglicol). Las temperaturas del bloque de inyección y del detector se mantuvieron constantes en 503 y 533 K respectivamente. Se utilizó H₂ como gas portador con caudal variable, controlado por la presión de cabeza

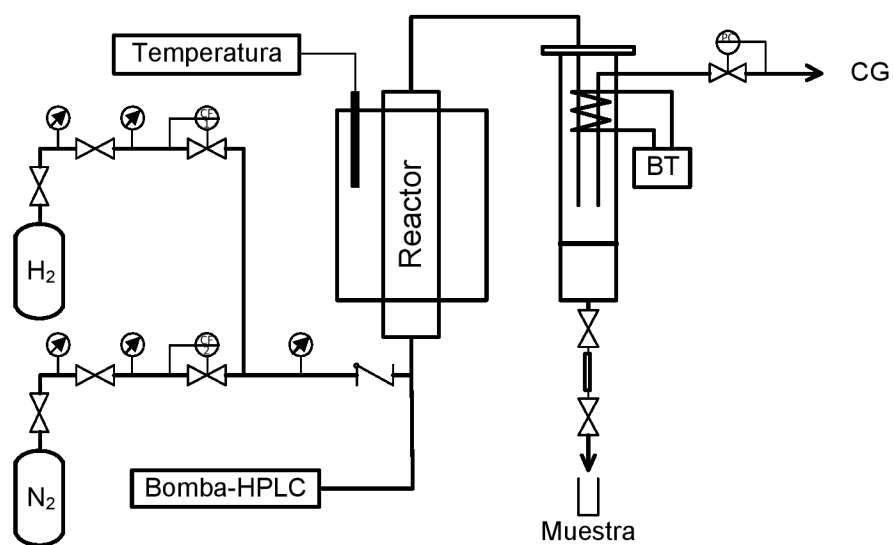


Figura 2.12: Esquema simplificado del equipo de reacción para evaluar desempeño catalítico para la fase líquida del glicerol. CG: Cromatógrafo de gases. BT: Baño termostatzado.

de columna según el siguiente programa: 2 min a 3,5 psi; rampa de 0,2 psi/min hasta 5 psi y mantenimiento de esta presión por 3,5 min. La relación de split usada fue de 1:50. Las muestras se prepararon diluyendo 100 μL del condensado en 1000 μL de solvente (n-propanol o agua) con la adición de 10 μL de estándar interno (n-butanol). El volumen inyectado en la columna fue de 1 μL . Para el calibrado se prepararon soluciones de glicerol y los diferentes productos en agua y se realizaron inyecciones con una microjeringa Hamilton de 5 μL (ver Anexo 2.3).

El programa de temperatura de la columna usado fue: 3 min a 343 K, seguido de una rampa de 20 K/min hasta 493 K y finalmente se mantuvo esa temperatura por 2,5 min. En estas condiciones la columna no es capaz de separar a los alcoholes livianos. Para poder hacerlo, se requieren menores temperaturas al comienzo y un programa de calentamiento más prolongado, pero esto conllevaría la pérdida de resolución en los picos de los componentes pesados, principalmente el glicerol. Frente a esta relación de compromiso, se optó por priorizar un programa corto, que permitiera el análisis de una mayor cantidad de muestras en el tiempo y minimizar el error en la integración de los picos de los componentes más importantes.

Los efluentes gaseosos del reactor fueron analizados empleando un cromatógrafo Shimadzu Modelo 9A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y uno de ionización de llama (FID), ambos conectados a un integrador (programa computacional Clarity Lite), dos columnas de 4 m de largo y 1/8" de diámetro interno con relleno Porapak QS de 80-100 mesh de granulometría y una válvula Valco de seis vías externa, calefaccionada dentro de un horno especialmente diseñado para mantener la temperatura del 'loop' de muestreo alrededor de 373 K. Las temperaturas de las columnas y el bloque de inyección se mantuvieron constantes en 393 y 473 K respectivamente y se utilizó H_2 como gas portador (30 cm^3/min). El detector (TCD) se mantuvo a 453 K y la corriente asignada fue de 120 mA.

Con este cromatógrafo se puede determinar la cantidad de agua, metanol y diferentes alcoholes livianos (posibles productos indeseados), pero las bajas selectividades hacia los mismos y el exceso de hidrógeno usado en la reacción, sólo permitieron detectar trazas de estos últimos en la corriente de efluentes gaseosos. En cambio, la cantidad de agua cuantificada (producto y solvente) se

correspondió, generalmente, con la esperada para la composición de saturación en las condiciones de condensación utilizadas.

2.5 Análisis complementarios

En algunos casos, se realizaron estudios someros destinados a identificar (tanto como fuese posible) los compuestos depositados sobre los catalizadores usados, como se indica a continuación.

2.5.1 Residuos de glicerol y productos de condensación sobre los catalizadores

Las técnicas de caracterización de depósitos sobre los catalizadores (generalmente oxidación a temperatura programada) permiten asociar los productos de descomposición con la temperatura de trabajo y no así una identificación de los compuestos involucrados. En el tipo de reacciones que nos ocupa, donde los productos de deposición son variados, dichos 'depósitos' pueden consistir en glicerol y/o distintos productos de condensación, por lo que existe la necesidad de diferenciarlos. Para ello se adaptó una técnica utilizada para el seguimiento de las reacciones de polimerización del glicerol, a partir de muestras líquidas derivatizadas [39].

El análisis de las muestras derivatizadas se realizó usando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 17A. El cromatógrafo está equipado con un detector de ionización de llama (FID) conectado a un integrador (programa computacional Class GC10), un inyector split-splitless programado (PSS) y una columna capilar Perkin-Elmer Elite, de alta temperatura, PE-1 de 30 m de largo, 0,53 mm de diámetro interno y 1,5 μm de espesor de fase activa. Las temperaturas del bloque de inyección y del detector se mantuvieron constantes en 523 y 613 K respectivamente. Como gas portador se utilizó H_2 con caudal constante (4 cm^3/min). La relación de split usada fue de 1:100. El programa de temperatura de la columna usado fue: 1 min a 373 K, seguido de una rampa de 10 K/min hasta 563 K y finalmente se mantuvo esa temperatura por 1 min.

Las muestras se prepararon disolviendo una alícuota de catalizador (100 mg, aproximadamente) en 1 ml de una solución de sorbitol (estándar interno, 1 mg/ml) en piridina. La derivatización se realizó mediante el agregado de 1 ml de hexametildisilazano (HMDS) y 0,1 ml de ácido trifluoroacético (TFA). Esta mezcla se agitó vigorosamente y se mantuvo a temperatura ambiente por 15 min.

Cuando se utilizan muestras de glicerol o poligliceroles no hay cambios detectables a simple vista (solución incolora), pero con las muestras sólidas al producirse la disolución de los metales del catalizador, principalmente cobre, la solución toma un color azul oscuro). Finalmente se inyectó 1 μl del líquido de la capa superior, utilizando para ello una microjeringa Hamilton de 5 μl .

2.6 Referencias

- [1] C.-W. Chiu, M.A. Dasari, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Removal of Residual Catalyst from Simulated Biodiesel's Crude Glycerol for Glycerol Hydrogenolysis to Propylene Glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(2) (2006) 791-795.
- [2] L.C. Meher, R. Gopinath, S.N. Naik, A.K. Dalai, Catalytic Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycerol over Mixed Oxides Derived from a Hydrotalcite-Type Precursor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48(4) (2009) 1840-1846.
- [3] R.B. Mane, C.V. Rode, Continuous Dehydration and Hydrogenolysis of Glycerol over Non-Chromium Copper Catalyst: Laboratory-Scale Process Studies, *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012) 1043-1052.
- [4] S. Panyad, S. Jongpatiwut, T. Sreethawong, T. Rirksomboon, S. Osuwan, Catalytic Dehydroxylation of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst: Effects of Catalyst Preparation and Deactivation, *Catal. Today* 174 (2011) 59-64.
- [5] S.K. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Bhagat, B. Miryala, R.L. Augustine, S.R. Schmidt, An Efficient, Selective Process for the Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Using Fixed Bed Raney® Copper Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 18(11) (2014) 1419-1426.
- [6] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, T. Jiang, Gas Phase Hydrogenolysis of Glycerol Catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x=Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) Catalyst, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 403-412.
- [7] T. Li, C. Fu, J. Qi, J. Pan, S. Chen, J. Lin, Effect of zinc incorporation manner on a Cu-ZnO/Al₂O₃ Glycerol Hydrogenation Catalyst, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 109 (2013) 117-131.
- [8] C.V. Rode, A.A. Ghalwadkar, R.B. Mane, A.M. Hengne, S.T. Jadkar, N.S. Biradar, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol: Comparison of Batch and Continuous Process Operations, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 1385-1392.
- [9] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, Dehydration-Hydrogenation of Glycerol into 1,2-Propanediol at Ambient Hydrogen pressure, *Appl. Catal. A: Gen.* 371 (2009) 60-66.

- [10] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Copper Catalyst both in Liquid and Vapour Phase: Correlation Between the Copper Surface Area and the Catalyst's Activity, *App. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 153-157.
- [11] L. Huang, Y.-L. Zhu, H.-Y. Zheng, Y.-W. Li, Z.-Y. Zeng, Continuous Production of 1,2-Propanediol by the Selective Hydrogenolysis of Solvent-Free Glycerol under Mild Conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1670-1675.
- [12] Z.M. Zhou, X. Li, T.Y. Zeng, W.B. Hong, Z.M. Cheng, W.K. Yuan, Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalyst, *Chin. J. Chem. Eng.* 18(3) (2010) 384-390.
- [13] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, Highly Dispersed Silica-Supported Copper Nanoparticles Prepared by Precipitation-Gel Method: A Simple but Efficient and Stable Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis, *Chem. Mater.* 20(15) (2008) 5090-5099.
- [14] C.-W. Chiu, A. Tekeei, J.M. Ronco, M.-L. Banks, G.J. Suppes, Reducing Byproduct Formation during Conversion of Glycerol to Propylene Glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(18) (2008) 6878-6884.
- [15] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids* (3rd Ed.), McGraw-Hill Book Co, New York (1977).
- [16] L. Rivera-Ramos, *Equilibrium Limitations and Selectivity on Conversion of Glycerol to Propylene Glycol*, M.S. Thesis, University of Missouri-Columbia, Columbia, Missouri (2006).
- [17] W.R. Smith, R.W. Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms* (1st Ed.), Wiley-Interscience, New York (1982).
- [18] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225-231.
- [19] H. Adkins, R. Connor, The Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds over Copper Chromite, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 1091-1095.
- [20] R. Connor, H. Adkins, Hydrogenolysis of Oxygenated Organic Compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4678-4691.
- [21] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, The Preparation of Copper-Chromium Oxide Catalyst for Hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 1138-1145.

- [22] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, The Preparation of Copper-Chromium Oxide Catalyst for Hydrogenation (Nota al Editor), J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) 2012.
- [23] H. Adkins, E. Burgoyne, H. Schneider, The Copper-Chromium Oxide Catalyst for Hydrogenation, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2626-2629.
- [24] J.D. Stroupe, An X-Ray Diffraction Study of the Copper Chromites and of the "Copper-Chromium Oxide" Catalyst, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 569-572.
- [25] G.J. Suppes, W.R. Sutterlin, M.A. Dasari, Method of Producing Lower Alcohols from Glycerol, US Patent 0244312 A1, Nov.3, 2005.
- [26] W.A. Lazier, H.R. Arnold, Copper Chromite Catalyst, Org. Synth. 19 (1939) 31 y Org. Synth. Coll. 2 (1943) 142.
- [27] G. Calingaert, G. Edgar, Small-Plant-Scale Liquid-Phase Hydrogenation under High Pressure, Ind. Eng. Chem. 26(8) (1939) 878-880.
- [28] F. Hanic, I. Horváth, G. Plesch, Study of Copper-Chromium oxide Catalyst. II. Crystal Data and Thermal Decomposition of Basic Copper(II) Ammonium Chromate, Thermochem. Acta 145 (1989) 19-32.
- [29] V.R. Choudary, S.G. Pataskar, Thermal Decomposition of Ammonium Copper Chromate: Effect of the Addition of Barium, Thermochem. Acta 95 (1985) 87-98.
- [30] F. Hanic, G. Plesch, P. Dolezel, J. Oveckova, Study of Copper Chromite Catalyst. III. Structure and Catalytic Activity of Copper Chromite Catalyst in Reductive Alkylation Reaction, React. Kinet. Catal. Lett. 32(2) (1986) 393-398.
- [31] R. Rajeev, K.A. Devi, A. Abraham, K. Krishnan, T.E. Krishnan, K.N. Ninan, C.G.R. Nair, Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition of Copper Ammonium Chromate Precursor to Copper Chromite Catalyst and Correlation of Surface Parameters of the Catalyst with Propellant Burning Rate, Thermochem. Acta 254 (1995) 235-247.
- [32] S.P. Tonner, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, Characterization of Copper Chromite Catalyst for Methanol Dehydrogenation, App. Catal. 11 (1984) 93-101.
- [33] S. Koritala, H.J. Dutton, Selective Hydrogenation of Soybean Oil. II. Copper-Chromium Catalyst, J. Am. Oil Chem. Soc. 43 (1966) 556-558.

- [34] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, Kinetic Mechanism for the Reaction Between Methanol and Water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 97 (1993) 145-158.
- [35] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [36] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [37] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [38] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Review* 56 (1939) 978-982.
- [39] B. De Meulenaer, B. Vanhoutte, A. Huyghebaert, Development of Chromatographic Method for the Determination of Degree of Polymerization of Polyglycerols and Polyglycerols Fatty Acid Esters, *Chromatographia* 51 (2000) 44-52.

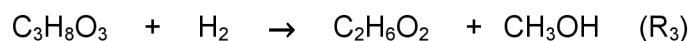
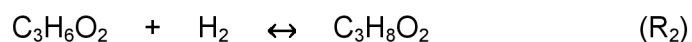
Capítulo 3

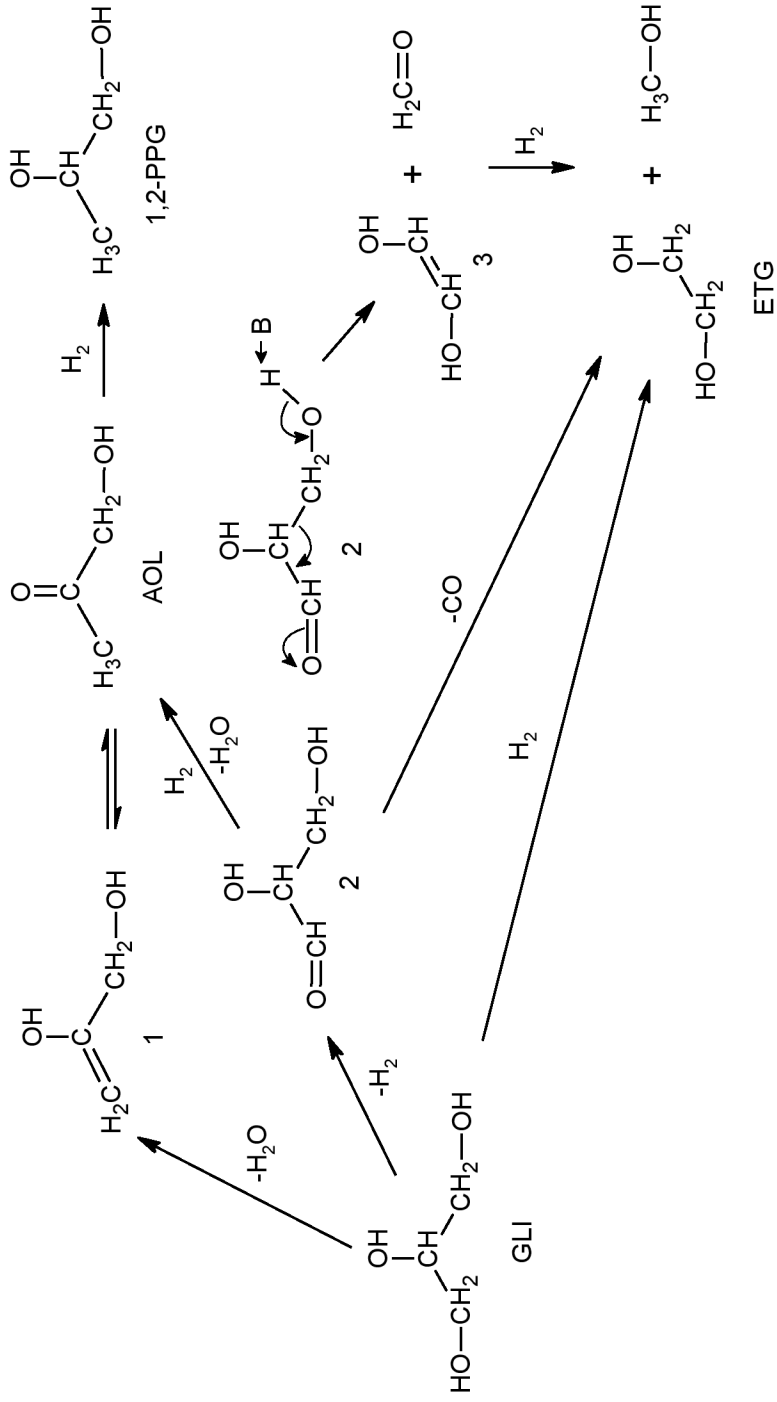
Conversión de glicerol a 1,2-propilén-glicol con catalizadores de Cu-CrO-Ba: Comparación de los efectos de la estrategia de preparación operando tanto en fase líquida como vapor en un reactor de lecho fijo

3.1 Introducción

El mecanismo de reacción propuesto para la hidrogenólisis del glicerol (GLI) a los distintos glicoles sobre un catalizador bi-funcional se muestra en el Esquema 3.1. La formación de 1,2-propilenglicol (1,2-PPG) se lleva a cabo a través de la deshidratación inicial de uno de los grupos hidroxilos primarios del GLI para dar un enol (1), que se encuentra en equilibrio con la hidroxiacetona o acetol (AOL). La hidrogenación de AOL da 1,2-PPG. Uno de los co-productos más comunes en hidrogenólisis de GLI es el etilenglicol (ETG). La posible ruta para su formación es la iniciada por la deshidrogenación del GLI a gliceraldehído (2) que, mediante una reacción retro-Aldol, lleva a la formación de formaldehído y a otro enol (3) y luego, cuando éstos son hidrogenados, dan ETG y metanol (MeOH). Otras rutas potenciales para la formación de los glicoles proponen la deshidratación-hidrogenación del gliceraldehído como etapa previa a la formación de AOL [1]. Por otro lado, también se ha sugerido como posibles vías de formación de ETG la hidrogenólisis directa del enlace C-C [2] o la decarbonilación del gliceraldehído [3].

Muchos de los intermediarios propuestos no son estables o están presentes en concentraciones muy bajas. Por tanto, la macrocinética del sistema puede resumirse en tres expresiones que respetan el mecanismo descrito: R_1 , la deshidratación directa de GLI ($C_3H_8O_3$) para producir AOL ($C_3H_6O_2$); R_2 , la posterior hidrogenación de acetol a 1,2-PPG ($C_3H_8O_2$) y R_3 , la hidrogenólisis directa de GLI a ETG ($C_2H_6O_2$).





Esquema 3.1: Reacciones de hidrogenólisis de glicerol sobre un catalizador bi-funcional [1-3].

Los catalizadores involucrados en la conversión de glicerol a 1,2-PPG contienen generalmente Ru, Ni o Cu. El Ru soportado se ha utilizado en conjunto con una resina de intercambio iónico ácida para facilitar la etapa de deshidratación inicial [2-4,5]. Otros reportes citaron el uso de Ru soportado pero acompañado de Pt y Au [6]. Los catalizadores de Ni generalmente se utilizaron en la forma de Ni Raney® o soportado en Al_2O_3 [7-9]. Aunque el Ru y el Ni mostraron niveles de actividad promisorios, se caracterizaron por promover la ruptura excesiva de los enlaces C-C, resultando en bajas selectividades a 1,2-PPG. Por su parte, los catalizadores que contienen Cu, además de ser una de las opciones más económicas, se han destacado por tener una performance superior en esta reacción, producto de su pobre actividad hidrogenolítica hacia los enlaces C-C y su gran eficiencia en la hidrogenación de los enlaces C=O. Entre éstos, los más usados involucran al cobre soportado, generalmente sobre ZnO [10] o SiO_2 [11,12], o como componente de un sistema de óxidos mixtos, como Cu/Zn/Al [8,13] o cromito de cobre, Cu-CrO (catalizadores de Adkins) [14-18]. Recientemente, algunos reportes también propusieron el agregado de Pd a estos sistemas catalíticos [19].

De estos últimos, los catalizadores de Cu-CrO son los que han mostrado un mejor desempeño. No obstante, la mayoría de los trabajos disponibles en la literatura abierta se han basado en el uso de formulaciones comerciales y son pocos los que se enfocaron en analizar las condiciones de preparación y su efecto en la actividad. De manera sucinta, las contribuciones más destacadas al respecto se reseñan a continuación:

Liang y colaboradores [15] prepararon catalizadores de Cu-CrO por co-precipitación, con distintas relaciones atómicas cobre/cromo (5/1 a 1/5), sobre plantillas de carbón para obtener materiales de alta área superficial por descomposición térmica. Observaron que los catalizadores con bajo contenido de cobre ($\text{Cu/Cr} = 1/2$) presentaban el mejor desempeño en la síntesis de 1,2-PPG (a partir de soluciones acuosas de GLI al 40 %p/p; 483 K; 4,15 MPa) con respecto a los preparados con las cantidades equimolares convencionales. Encontraron que, bajo esta relación estequiométrica, se favorece la formación de la fase CuCr_2O_4 a la cual atribuyeron un rol principal en la actividad de estos catalizadores para esta reacción.

Kim et al. [16], prepararon catalizadores de Cu/CrO por dos métodos diferentes: impregnación por humedad incipiente y co-precipitación convencional.

Luego de evaluar, comparativamente, las propiedades superficiales, estructurales y sus actividades catalíticas en la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PPG (a partir de una solución de GLI de grado técnico al 90 %p/p; 493 K; 8,0 MPa), estos autores observaron que la performance estaba determinada principalmente por la interacción entre el cobre y cromo mediante la formación y reducción de la fase CuCr_2O_4 –cuya estructura corresponde a la de una espinela– obtenida por el método de co-precipitación. En un estudio ulterior, prepararon otra serie de catalizadores por co-precipitación, esta vez, con distintas relaciones atómicas cobre/cromo (1/1 a 1/3) [17]. Al evaluar la actividad encontraron, nuevamente, que en los catalizadores cuya fase predominante era la CuCr_2O_4 (los preparados con la relación 1/2) se tenía el mejor desempeño. Las espinelas son conocidas por su capacidad de almacenar hidrógeno dentro de su estructura y, por ende, por su excelente performance en reacciones de hidrogenación [20].

Mane et al. [18], por su parte, prepararon catalizadores de Cu-CrO por co-precipitación con el agregado de varios promotores (Al, Ba y Zn) en diferentes concentraciones (15 a 40 %p/p). Determinaron su acidez superficial (por adsorción de NH_3) y analizaron su desempeño en la hidrogenólisis de soluciones de glicerol en 2-propanol (concentración de GLI al 20 %p/p; 493 K; 5,2 MPa). Observaron que los catalizadores promovidos con bario, con la mayor acidez superficial, eran más activos que los restantes (con Al, Zn y sin promover) y sugirieron que así se favorecía la reacción de deshidratación inicial. En segundo lugar, a igual carga de cobre (52 %p/p), los catalizadores con un 30 %p/p de Ba fueron los más activos, sugiriendo que mayores concentraciones del promotor evitaban la migración del Cu^0 –asociado a la reacción de hidrogenación– a la superficie. Deben destacarse aquí las elevadas concentraciones de los metales promotores (30-40 %p/p) utilizados por estos autores, convirtiendo prácticamente a los materiales en catalizadores de cobre y bario.

Aunque resulta claro que el bario como promotor tiene que formar parte de las formulaciones estables, el método de preparación tradicional de los catalizadores de cromito de cobre, conocido como método de Adkins, involucra un proceso de lixiviado ácido posterior a la descomposición térmica, cuyo empleo y alcances (en particular para el Ba) aún no han sido reportados para esta reacción.

Es importante mencionar que la mayoría de los trabajos revisados utilizaron en sus estudios reactores ‘batch’, operados generalmente a altas presiones y

con el glicerol en la fase líquida. No obstante, los reactores continuos son cada vez más utilizados, principalmente en la literatura de patentes. Estos últimos pueden ser operados a menores presiones con el glicerol en fase vapor, lo cual conlleva menores costos en equipamiento (típicamente cuando se opera a presión cercana a la atmosférica). Sin embargo, este régimen de trabajo presenta dos grandes inconvenientes: por un lado, la baja selectividad a productos de hidrogenación, lo que obliga a operar el reactor con altas conversiones (mayores cargas de catalizador) para maximizar los rendimientos a 1,2-PPG y, por otro, la utilización de altas relaciones molares entre hidrógeno y glicerol [21], en muchos casos prohibitivas para procesos de aplicación industrial inmediata debido al alto precio del H_2 y los costos de operación asociados al reciclo del mismo. Las ventajas de trabajar con procesos continuos son evidentes y fueron oportunamente mencionadas en el Capítulo 2. Sin embargo hasta el momento han sido pocos los esfuerzos publicados dedicados a analizar comparativamente el desempeño catalítico operando con el glicerol en ambas fases.

En este Capítulo se evalúa la performance de un conjunto de catalizadores de Cu-CrO-Ba, preparados con diferentes concentraciones de Ba, para la hidrogenólisis selectiva de glicerol a 1,2-propilén-glicol utilizando mezclas reaccionantes representativas de una corriente de alimentación real (glicerol en solución acuosa concentrada), en un rango operativo que involucra bajas relaciones molares H_2/GLI . Se pretende estudiar cómo se ven afectadas la actividad y la selectividad operando bajo distintos regímenes de flujo, tanto en fase vapor como en fase líquida, con distintas condiciones de proceso, comparando tales desempeños con la composición de los materiales y los protocolos utilizados en la preparación de estos catalizadores.

3.2 Medidas de actividad catalítica

La actividad catalítica de los materiales fue evaluada utilizando un reactor de lecho fijo tubular de cobre de 60 cm de largo y 10 mm de diámetro interno. Para obtener una distribución de temperatura uniforme el reactor fue recubierto con una camisa de aluminio cilíndrica de 1,5 cm de espesor y el conjunto fue alojado en un horno calefactor accionado por un controlador PID. Cada catalizador, seco y fragmentado (generalmente 1 g; 40 a 60 mesh) se colocó en la parte media del reactor entre tapones de separación de lana de cuarzo silanizada. Además se

completó la parte superior del reactor con un lecho de cuarzo molido (20 a 40 mesh). La descripción en detalle del equipo, la metodología empleada en la preparación y los resultados de los análisis químicos y estructurales de los catalizadores utilizados, ya fueron mencionados en el Capítulo 2.

3.2.1 Activación de los catalizadores

Antes de someter los catalizadores a las mezclas de proceso, éstos fueron reducidos *in situ* según el siguiente protocolo: primero, bajo flujo de N_2 ($332 \text{ cm}^3/\text{min}$), se realizó un calentamiento rápido con una rampa de $3,5 \text{ K}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 403 K . Una vez estabilizada la temperatura (30 min) se agregó H_2 a la corriente ($18 \text{ cm}^3/\text{min}$), generando una mezcla de $H_2/N_2 = 5/95 \text{ v/v}$ con un flujo de $350 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se mantuvieron dichas condiciones por 1 h . Durante este lapso se producen leves variaciones de la temperatura interna del lecho, alcanzándose (de acuerdo a la masa de catalizador y dilución con cuarzo usadas) aumentos de hasta 10 K por sobre la temperatura de consigna. A posteriori, se realizó una segunda rampa de calentamiento de $0,7 \text{ K}/\text{min}$ hasta alcanzar 573 K , temperatura a partir de la cual comenzó a enriquecerse la corriente pasante en hidrógeno hasta sustituir por completo a la alimentación de N_2 . Finalmente se mantuvo a $T = 573 \text{ K}$ bajo flujo de H_2 ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 4 h , límite de temperatura óptimo de acuerdo a numerosos autores [22-24] (N.B.: cuando se usó $T = 453 \text{ K}$, también señalada como óptima [25], los rendimientos obtenidos fueron menores). Terminado el proceso de activación, se enfrió el reactor bajo flujo de hidrógeno hasta la temperatura de reacción y se presurizó el sistema hasta la presión de trabajo deseada, dejándolo estabilizar por 1 h antes de iniciar la corrida.

3.2.2 Medidas en fase vapor

Los estudios de la reacción con el glicerol en fase vapor se realizaron a 493 K y $0,22 \text{ MPa}$. Luego de la activación y una vez estabilizado el sistema se inició el bombeo de una solución acuosa de glicerol al 40 \%p/p con un caudal de $0,137 \text{ cm}^3/\text{min}$ bajo flujo de H_2 de $570 \text{ cm}^3/\text{min}$ (de aquí en mas 'condiciones de referencia', a no ser que se aclare lo contrario). De esta manera, se obtiene una composición de alimentación al reactor que corresponde a las relaciones molares $H_2/H_2O/GLI = 39/7,7/1$ y puede operarse en fase vapor suficientemente por debajo del punto de rocío, siendo la relación entre la presión parcial de

glicerol y la de condensación $p/p^0 = 0,38$. Las corrientes de glicerol y de hidrógeno fueron introducidas en el vaporizador operado a una temperatura de 503 K, mientras que los productos líquidos fueron colectados en el condensador a la presión de trabajo y a 293 K. El LHSV –definido como la relación entre el caudal másico de líquido y la masa de catalizador ($g_{LIQ}/h/g_{CAT}$)– utilizado se eligió para obtener conversiones integrales elevadas. El seguimiento de la reacción se realizó tomando muestras acumuladas en períodos de 30 min y los productos fueron analizados con un equipo de CG equipado con un detector FID y una columna capilar PE–WAX (30 m x 0,53 mm x 1 μ m), como ya se describiera anteriormente.

Cabe mencionar que al comienzo de una corrida experimental, una vez que se modifica la composición de la corriente de alimentación pueden registrarse excursiones térmicas en el interior del reactor (detectándose con la termocupla inmersa en el lecho catalítico saltos de hasta 15 K) mientras la temperatura de la camisa externa del reactor se mantiene constante. Aunque este fenómeno es instantáneo, el reactor requiere de un cierto tiempo para estabilizarse y restablecer la temperatura de consigna. Estas excursiones térmicas fueron minimizadas usando menores cargas de catalizador y/o diluyendo el mismo con material inerte. Además, tomando ciertos recaudos durante la puesta en línea, el incremento de temperatura inicial es prácticamente indetectable: al momento de iniciar la alimentación de glicerol debe operarse con altos caudales de H_2 y bajos caudales de la solución líquida (altas relaciones H_2/GLI) y luego llevar el sistema lentamente hasta la composición de consigna.

3.2.2 Medidas en fase líquida

Los estudios de reacción en fase líquida se llevaron a cabo en el mismo reactor pero con el resto del equipo adaptado como se describió en el Capítulo 2. Para estos ensayos se trabajó con una solución acuosa de glicerol al 40 %p/p a un caudal de 0,083 cm^3/min con un flujo de hidrógeno de 350 cm^3/min , a 473 K y 1,5 MPa. El uso de menores caudales demandó que el seguimiento de la reacción se realizara tomando muestras a intervalos de 1 h. Cabe destacar que en estas condiciones, si se considera que a lo largo del lecho de pre-mezclado se alcanza el equilibrio termodinámico entre las fases (que contempla la distribución de los reactivos en ambas fases líquido/vapor), cerca del 12% del

glicerol alimentado se encontrará como vapor y la fase líquida consistirá en una solución concentrada de GLI al 94,4 %p/p.

3.3 Resultados y discusión

Como ya se dijera, los catalizadores basados en cobre son los más selectivos para la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilenglicol. El cobre, normalmente presente en la forma de CuO, debe ser reducido para que sea activo. Es por ello que, previo a ser sometidos a las mezclas de proceso, todos los catalizadores utilizados fueron activados *in situ* bajo flujo de H₂ siguiendo el pre-tratamiento ya descrito. La temperatura de reducción es uno de los aspectos más importantes a considerar en la puesta en línea y está directamente relacionada con la performance catalítica del material. La Tabla 3.1 permite comparar la producción de 1,2-PPG por masa de catalizador obtenida a iguales condiciones de reacción (493 K y 0,22 MPa) luego de utilizar dos temperaturas de activación de referencia (ambas definidas como óptimas en la literatura), empleando uno de los catalizadores preparados: Cu-CrO-Ba(1/10). Como puede apreciarse, los mejores resultados se obtuvieron con la activación a 573 K –i.e. una productividad un 73% mayor–, ya que a menor temperatura se ha sugerido que la reducción tanto del CuO como del CuCr₂O₄ es incompleta [20]. Consecuentemente, todos los ensayos presentados a continuación se realizaron luego de una pre-reducción a 573 K.

Cabe aclarar que durante las primeras horas de la reacción, estos catalizadores –tanto los preparados en nuestro laboratorio como los comerciales– se desactivaron significativamente, en consonancia con reportes previos basados en el estudio de otras reacciones similares [23,26]. Las posibles razones sugeridas para la desactivación han sido: la formación de coque y/o el envenenamiento del catalizador por una fuerte adsorción de los reactivos o el cambio parcial del estado de oxidación del cobre durante el curso de la reacción [23].

La Figura 3.1 muestra un perfil típico de desactivación, empleando nuevamente el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10), donde se indican las variaciones de la conversión y selectividad en función del tiempo en línea a 493 K y 0,22 MPa. Luego de las primeras 10 h de reacción la desactivación observable es ya mínima y se alcanza un estado pseudo-estacionario con niveles de actividad y selectividad cuasi-estables, por lo que de aquí en más la comparación de

Tabla 3.1: Efecto de la temperatura de reducción bajo flujo de H₂ en la productividad específica inicial de 1,2-PPG para la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Condiciones experimentales: T = 493 K; P = 0,22 MPa; LHSV = 26,1 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1. Catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) (0,35 g).

Temperatura de reducción (K)	Productividad específica inicial (g _{1,2-PPG} /h/g _{CAT})
453	1,14
573	1,97

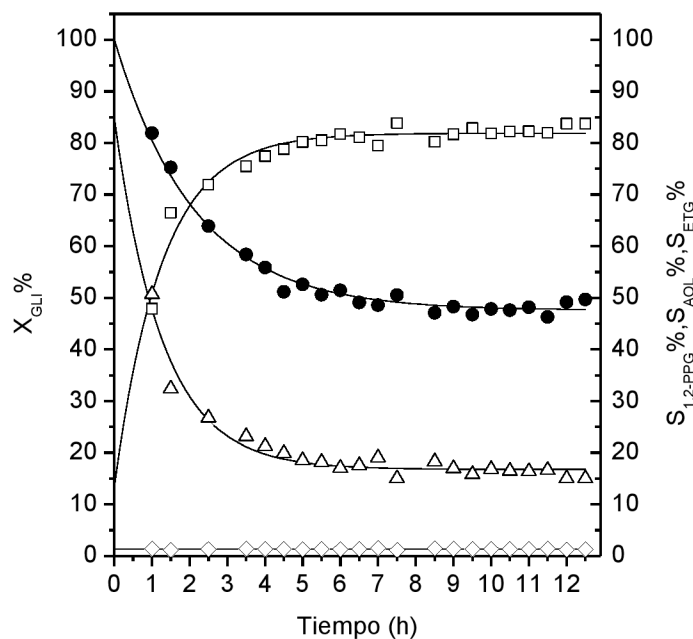


Figura 3.1: Evolución de la conversión de GLI y selectividad a los distintos productos en función del tiempo en línea para el catalizador de Cu-CrO-Ba(1/10). Condiciones experimentales: T = 493 K; P = 0,22 MPa; LHSV = 9 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1 (Reducción a 573 K).

Referencias: □ X_{GLI} % (●), □ S_{AOL} % (□), □ S_{1,2-PPG} % (△), □ S_{ETG} % (◇).

resultados se hará, generalmente, para estas condiciones. Este comportamiento puede aproximarse al de una función exponencial decreciente (N.B.: Cuando la conversión inicial es cercana a 100% y constante durante las primeras horas de operación, el comportamiento se asemeja más al de una función sigmoidea. Desde luego, estos experimentos no son apropiados para cuantificar la conversión inicial). Así, cuando se haga referencia a valores iniciales, los resultados reportados se corresponderán con los obtenidos por la extrapolación al tiempo inicial ($t = 0$) de los datos experimentales.

Pese a que esta desactivación inicial pudiera ser considerada –prima facie– un resultado desalentador, la capacidad de utilizar un mismo catalizador de cromito de cobre en sucesivas experiencias obteniendo iguales conversiones ha sido demostrada en estudios ‘semibatch’ [27]. Además, los ensayos de reactivación en línea (tratamiento bajo atmósfera de H_2) realizados en nuestro laboratorio permitieron reproducir en reiteradas ocasiones los resultados de actividad y, como se verá en el Capítulo 4, se pudo aprovechar la misma carga en el reactor para desarrollar corridas sucesivas bajo distintas condiciones experimentales.

3.3.1 Fase vapor

El desempeño de los catalizadores de cromito de cobre en la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor, preparados con distintas concentraciones de Ba y también de muestras comerciales, se estudió bajo condiciones estandarizadas de presión, temperatura y LHSV (493 K; 0,22 MPa; $9 h^{-1}$). El principal objetivo fue analizar la influencia del contenido de promotor, el método de preparación y las condiciones operativas, mediante la evaluación comparativa del desempeño catalítico en términos de conversión, selectividad y formación de co-productos indeseados.

Los resultados de ‘actividad catalítica inicial’ para los diversos catalizadores de la serie Cu-CrO-Ba(X), así como para el catalizador comercial G-22 SC, se muestran en la Tabla 3.2. Bajo estas condiciones, empleando un ligero exceso de catalizador como para asegurar $X_{GLI}\%$ iniciales cercanas a 100%, las selectividades a 1,2-propilenglicol alcanzadas en todos los materiales estudiados resultaron muy similares ($S_{1,2-PPG}\% = 84,7$ en promedio). La pequeña diferencia entre los resultados es atribuible a errores experimentales y al procesamiento de datos más que al desempeño catalítico de los mismos. Como puede apreciarse,

la selectividad máxima a 1,2-PPG que se puede obtener en estas condiciones de presión y temperatura está limitada por el equilibrio termodinámico, tal como se había anticipado en el capítulo anterior (vale aquí aclarar que según los datos utilizados para los cálculos del equilibrio termodinámicos la selectividad máxima a 1,2-PPG esperable debería ser igual a 75,4%, confirmando de esta manera que las propiedades estimadas en el Anexo 2.1 sólo pueden ser utilizadas para realizar estudios cualitativos). También debe notarse la baja selectividad a etilenglicol, característica por la cual se destacan estos catalizadores ($S_{\text{ETG}}\% \sim 1$). Queda así establecido que, mientras se trabaje en condiciones de conversión total, no es posible observar diferencias apreciables entre los materiales evaluados.

Como se mostró en la Figura 3.1, a medida que transcurre el tiempo de reacción, la disminución de la conversión estuvo acompañada por una disminución en la selectividad a 1,2-PPG y un consecuente aumento de la selectividad a acetol, manteniéndose relativamente invariable la selectividad a ETG. Este comportamiento puede explicarse si se considera que los sitios activos afectados durante la desactivación e involucrados en el mecanismo cinético de las reacciones asociadas a la deshidratación (R_1) y los sitios activos de la hidrogenación (R_2) son los mismos.

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados del desempeño catalítico en estado pseudo-estacionario (luego de 10 a 12 h en línea) de los catalizadores ensayados. Las conversiones alcanzadas ($X_{\text{GLI}}\%$) de todos ellos dieron valores sumamente disímiles, entre 32,8 y 80,3%, mientras que con el catalizador comercial G-22 SC se obtuvo una conversión de 85,6%. *A priori* puede notarse, al menos en el rango de concentraciones utilizado, que el empleo de cantidades crecientes de bario no parece ejercer efecto de promoción alguno en la actividad. Por el contrario, las conversiones alcanzadas parecen estar relacionadas proporcionalmente con el contenido de cobre de cada catalizador, el que va disminuyendo en la serie cuando se aumenta el porcentaje de bario. Varios autores han propuesto que la actividad hidrogenolítica de los catalizadores de cobre está directamente relacionada con la superficie metálica expuesta del cobre [11,12].

Tabla 3.2: Conversión de glicerol (X_{GLI} %) y selectividades a 1,2-propiléniglicol y etiléniglicol ($S_{1,2-PPG}$ % y S_{ETG} %) 'iniciales' (reactor cargado con un exceso de catalizador) de los catalizadores de la serie Cu-CrO-Ba(X) (P = 0,22 MPa; T = 493 K; LHSV = 9 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1). Se agregan como referencia los resultados del catalizador comercial G-22 SC.

Catalizador	X_{GLI} %	$S_{1,2-PPG}$ %	S_{ETG} %
Cu-CrO	~100	86,1	1,1
Cu-CrO-Ba(1/30)	~100	86,0	1,3
Cu-CrO-Ba(1/10)	~100	84,6	1,4
Cu-CrO-Ba(1/6)	~100	82,3	1,9
G-22 SC	~100	84,7	0,7

Tabla 3.3: Conversión de glicerol (X_{GLI} %) y selectividades a 1,2-propiléniglicol y etiléniglicol ($S_{1,2-PPG}$ % y S_{ETG} %) de los catalizadores de la serie Cu-CrO-Ba(X) luego de 11 h en línea (P = 0,22 MPa; T = 493 K; LHSV = 9 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1). Se agregan como referencia los resultados del catalizador comercial G-22 SC.

Catalizador	X_{GLI} %	$S_{1,2-PPG}$ %	S_{ETG} %
Cu-CrO	80,3	36,9	0,8
Cu-CrO-Ba(1/30)	70,7	26,1	1,0
Cu-CrO-Ba(1/10)	47,9	16,8	1,3
Cu-CrO-Ba(1/6)	32,8	12,3	1,4
G-22 SC	85,6	42,1	1,1

En la Tabla 3.3 también se muestran las selectividades a 1,2-propilenglicol ($S_{1,2-PPG}\%$) obtenidas en el rango de conversiones evaluado. Las mismas presentaron valores entre 12,3 y 36,9%, tanto mayores cuanto mayor fue la conversión de GLI, mientras que con el catalizador G-22 SC, el más activo, la selectividad fue de 42,1%. Estas diferencias en la selectividad son atribuibles a la naturaleza consecutiva de la macro-cinética de la reacción global de hidrogenólisis de glicerol. Dado que esta reacción procede inicialmente vía la deshidratación de glicerol a acetol y es seguida por la hidrogenación de este intermediario a 1,2-propilenglicol, es esperable que se consigan mayores cantidades del producto final a mayores conversiones. Sin embargo, la selectividad a etilenglicol, parece no variar con la conversión y existe una tenue correlación, aunque se encuentre dentro del error experimental, con el contenido de bario utilizado en cada caso.

- *Influencia del lavado ácido (lixiviado) sobre la actividad*

Para evaluar el efecto del lavado ácido empleado en la preparación de los catalizadores sobre la actividad de los mismos, se tomaron como referencia los catalizadores Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10), este último porque posee un contenido intermedio de bario. En la Figura 3.2 se presenta una comparación entre los resultados del desempeño catalítico de los materiales lixiviados y sus precursores. Para el material sin promotor en la formulación se observó un aumento sustancial de la conversión ($X_{GLI}\%$ de 80,3 a 94,3) acompañado de un aumento en la selectividad a 1,2-propilenglicol ($S_{1,2-PPG}\%$ de 36,9 a 60,7), mientras que para el material con bario la actividad se mostró invariable. Normalizados por superficie específica, los materiales obtenidos por lixiviado son menos activos (similares niveles de conversión pero superficies específicas 4 veces mayores), pero cuando se compara su desempeño por masa de cobre (ver Tabla 2.2 del Capítulo 2) puede apreciarse, en ambos casos, un aumento relativo en la actividad. Esto podría explicarse por una mejora en la dispersión metálica (mayor superficie metálica expuesta), producto de la remoción de fases segregadas de CuO por el lavado ácido: Como el tratamiento por lixiviado elimina principalmente el óxido de cobre en exceso, en el caso de Cu-CrO la estructura remanente consiste mayoritariamente en $CuCr_2O_4$ [28]. La mejora en la actividad con el uso de relaciones molares Cu/Cr = 1/2 frente a la relación convencional de los catalizadores Adkins (dada por la estequiometría del cromito

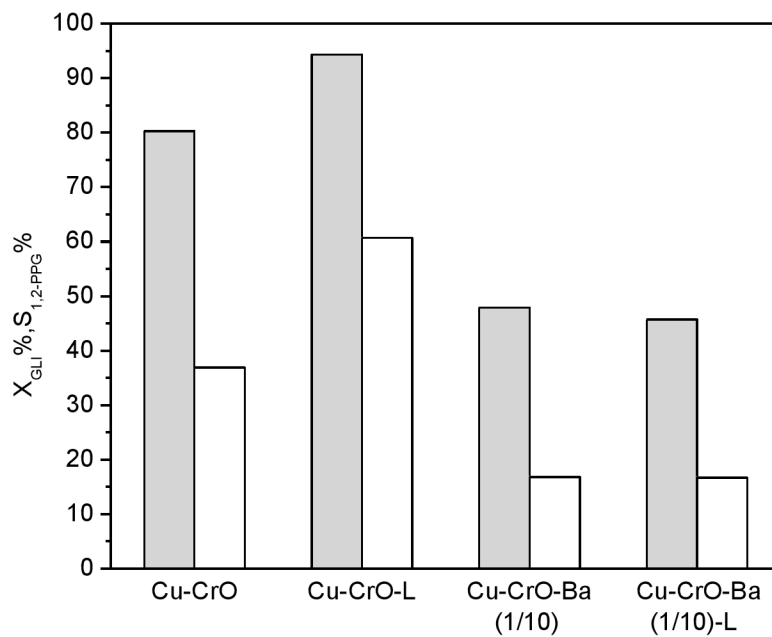


Figura 3.2: Efecto sobre la actividad (conversión de glicerol, X_{GLI} %) y selectividad a 1,2-propilén glicol ($S_{1,2-PPG}$ %) del empleo de un lavado ácido (lixiviado) en la preparación de los catalizadores (tiempo de reacción 11 h). Condiciones experimentales: LHSV = 9 h^{-1} ; $T = 493 \text{ K}$; $P = 0,22 \text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. Barras grises: X_{GLI} %. Barras blancas: $S_{1,2-PPG}$ %.

de cobre, Cu/Cr = 1/1) para la reacción de hidrogenólisis de glicerol ha sido mostrada por otros autores en estudios recientes [15,17]. En el caso de Cu-CrO-Ba(1/10)-L, si bien las relaciones molares finales Cu/Cr también son cercanas a 1/2, es posible que la mayoría del cromo remanente se encuentre bajo la forma de BaCrO₄ (también insoluble) lo que explicaría su baja actividad.

- *Estudios en iso-conversión*

Como ya se indicara, las diferencias en la selectividad a 1,2-propilén-glicol están convolucionadas con la conversión alcanzada en cada caso. Por tanto, en la Figura 3.3 se presenta una comparación entre los resultados del desempeño catalítico en estado pseudo-estacionario de algunos de los catalizadores ensayados a 493 K y 0,22 MPa, bajo condiciones de isoconversión. Para cada catalizador se utilizó un LHSV distinto con el fin de operar con iguales conversiones ($X_{GLI}\%$ ~ 68,4).

Como puede verse, bajo tales condiciones todos los catalizadores alcanzaron niveles de selectividad muy similares ($S_{1,2-PPG}\%$ ~ 29). Se desprende de este análisis que tanto el uso de bario como el proceso de lixiviado no modifican sustancialmente la naturaleza de los sitios activos del cobre involucrados en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Por lo tanto, al ser estos materiales muy similares en términos de la química catalítica subyacente, podría considerarse – en principio- que cualquiera de ellos pudiere ser utilizado, indistintamente, para evaluar variantes en las condiciones de reacción.

- *Influencia del contenido de agua en la alimentación*

Como se indicó anteriormente, el impacto de la concentración de agua en la solución de alimentación de glicerol y su influencia en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, aún se encuentra bajo debate. En la Figura 3.4 se muestra la comparación del desempeño catalítico del catalizador comercial G-22 SC cuando se alimentó el reactor con distintas concentraciones de glicerol en solución acuosa, a 493 K y 0,22 MPa. Estos estudios se realizaron a igual GHSV (caudal másico de glicerol y no de líquido, $g_{GLI}/h/g_{CAT}$) e igual relación molar H₂/GLI. Así, dependiendo de la concentración de glicerol utilizada para cada solución se usó un caudal de líquido distinto, pero manteniendo en todos los casos el caudal de H₂. Cabe destacar que, bajo las diferentes condiciones de reacción, el parámetro de referencia p/p^0 inicial (asociado al punto de rocío de la

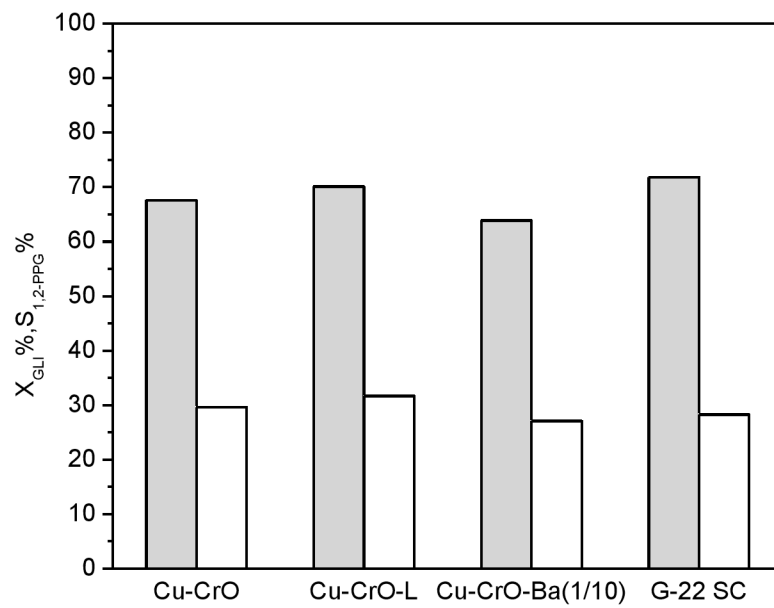


Figura 3.3: Comparación entre la selectividad a 1,2-propilénglicol ($S_{1,2-PPG}$ %) de catalizadores representativos, evaluados en condiciones de iso-conversión (tiempo de reacción 10 h).

Condiciones experimentales: $T = 493$ K; $P = 0,22$ MPa; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$, LHSV variable.

Barras grises: X_{GLI} %. Barras blancas: $S_{1,2-PPG}$ %.

mezcla gaseosa) sólo varió entre 0,38 y 0,43, indicando que en todos los casos se trabajó en situaciones igualmente alejadas de la condensación. Como se observa en la Figura 3.4, al disminuir el contenido de agua la conversión de glicerol aumentó levemente ($X_{GLI}\%$ aumentó de 83,1 a 88,2), mientras que la formación de 1,2-PPG se favoreció considerablemente ($S_{1,2-PPG}\%$ aumentó de 33,2 a 54,9).

Si bien este efecto en la actividad podría explicarse invocando una mayor disponibilidad de sitios activos para el glicerol sobre la superficie catalítica, producto de una disminución en la adsorción competitiva del agua, la disminución en la presión parcial del solvente es muy elevada (cae un 80% entre los extremos estudiados) y no se correlaciona con la variación –mínima– apreciada en la conversión. Una explicación más práctica puede encontrarse en la dinámica del reactor: al ser menor el caudal molar total ingresado cuando se aumentó el porcentaje de glicerol en la solución acuosa (pero manteniendo la relación molar H_2/GLI en la alimentación), para idénticas condiciones de temperatura y presión el caudal volumétrico será menor y, por ende, la velocidad lineal a través del lecho. En otras palabras, cuando se operó con menores contenidos de agua, el caudal molar de gases (F_T) fue menor y el tiempo de residencia de los reactivos fue mayor, como lo muestra la siguiente tabla:

GLI (%p/p)	Densidad (g/mL)	F_T (mol/h)	$y^o_{H_2}$	y^o_{GLI}	$y^o_{H_2O}$
40	1,10	1,90	0,818	0,021	0,161
60	1,16	1,73	0,898	0,023	0,079
80	1,21	1,65	0,945	0,024	0,031

Por lo tanto, al ser igual la cantidad de glicerol alimentada, son esperables mayores conversiones.

De igual modo, el aumento en la selectividad a 1,2-propilén-glicol puede explicarse por las diferentes fracciones molares de H_2 utilizadas en cada ensayo (la fracción molar inicial de $y^o_{H_2}$ varía de 0,818 a 0,945): Cuando se trabaja a mayores presiones parciales de H_2 , aún manteniendo la relación molar H_2/GLI , se favorece la reacción de hidrogenación de acetol.

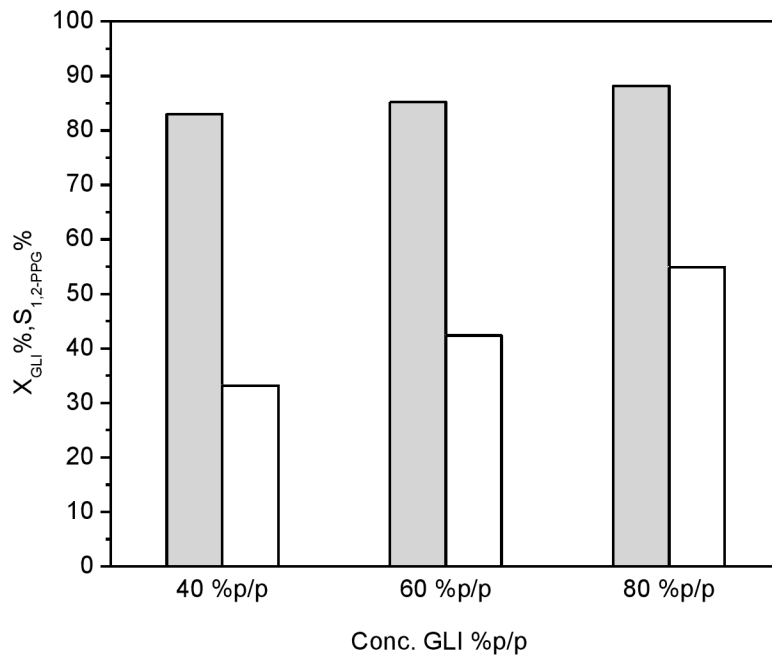


Figura 3.4: Conversión de glicerol ($X_{GLI} \%$) y selectividad a 1,2-propilénglicol ($S_{1,2-PPG} \%$) para distintas concentraciones de glicerol y agua en la alimentación líquida (luego de 10 h de reacción).

Condiciones experimentales: GHSV = $5,21 \text{ h}^{-1}$; $T = 493 \text{ K}$; $P = 0,22 \text{ MPa}$; contenido de agua variable; $H_2/GLI = 39/1$; catalizador G-22 SC (0,7 g).

Barras grises: $X_{GLI} \%$. Barras blancas: $S_{1,2-PPG} \%$.

Así, el agua parece cumplir un rol secundario en el desempeño catalítico de estos catalizadores, al menos en las condiciones de trabajo utilizadas, aunque no por ello es menos importante su presencia, ya que su uso como moderador de la temperatura (solvente/inerte de gran capacidad calorífica) en reacciones muy exotérmicas como las aquí evaluadas es fundamental para minimizar la selectividad a productos de degradación indeseados por hidrocraqueo [29]. De esta manera, se podrían utilizar indistintamente soluciones de glicerol con diferente concentración, aunque hay que destacar que a mayores concentraciones (por ejemplo 80 %p/p) la alta viscosidad de la solución afecta considerablemente la capacidad de bombeo del sistema de dosificación empleado, como sucede en nuestro caso. Por tanto, a los efectos de evaluar otros parámetros de reacción se seguirá utilizando glicerol al 40 %p/p como solución de referencia en este trabajo experimental.

- *Influencia de la presión de trabajo*

En la Figura 3.5 (a) se observa la evolución de las conversiones de glicerol ($X_{GLI}\%$) luego del período de estabilización inicial en las condiciones de reacción de referencia (0,22 MPa y 493 K), seguido de la exposición a una mayor presión (0,44 MPa) y restableciendo nuevamente las condiciones iniciales, para dos de los catalizadores ensayados, Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10). Como se aprecia, el impacto del aumento de la presión total de trabajo en la $X_{GLI}\%$ es nulo o negativo, y cuando se retoman las condiciones de referencia la actividad de pseudo-estado estacionario disminuye considerablemente. Aunque la selectividad en ambos casos aumentó al incrementar la presión de trabajo, como lo muestra la Figura 3.5 (b), la disminución en la conversión podría llevar a cuantificar erróneamente dicho impacto. Por ello, se decidió evaluar el desempeño catalítico a distintas presiones, pero variando el caudal de la solución de glicerol para trabajar en condiciones de iso-conversión.

En la Tabla 3.4 se muestra el efecto de la presión total sobre la selectividad a 1,2-propilenglicol y a etilenglicol ($S_{1,2PPG}\%$ y $S_{ETG}\%$, respectivamente) a iguales conversiones de glicerol ($X_{GLI}\% \sim 61,4$) para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10). Resulta evidente que el aumento de la presión total favorece la velocidad de la reacción de hidrogenación de acetol (R_2) y, por ende, la producción de 1,2-PPG. Mientras tanto, la selectividad a etilenglicol se mantuvo invariable, lo cual sugiere

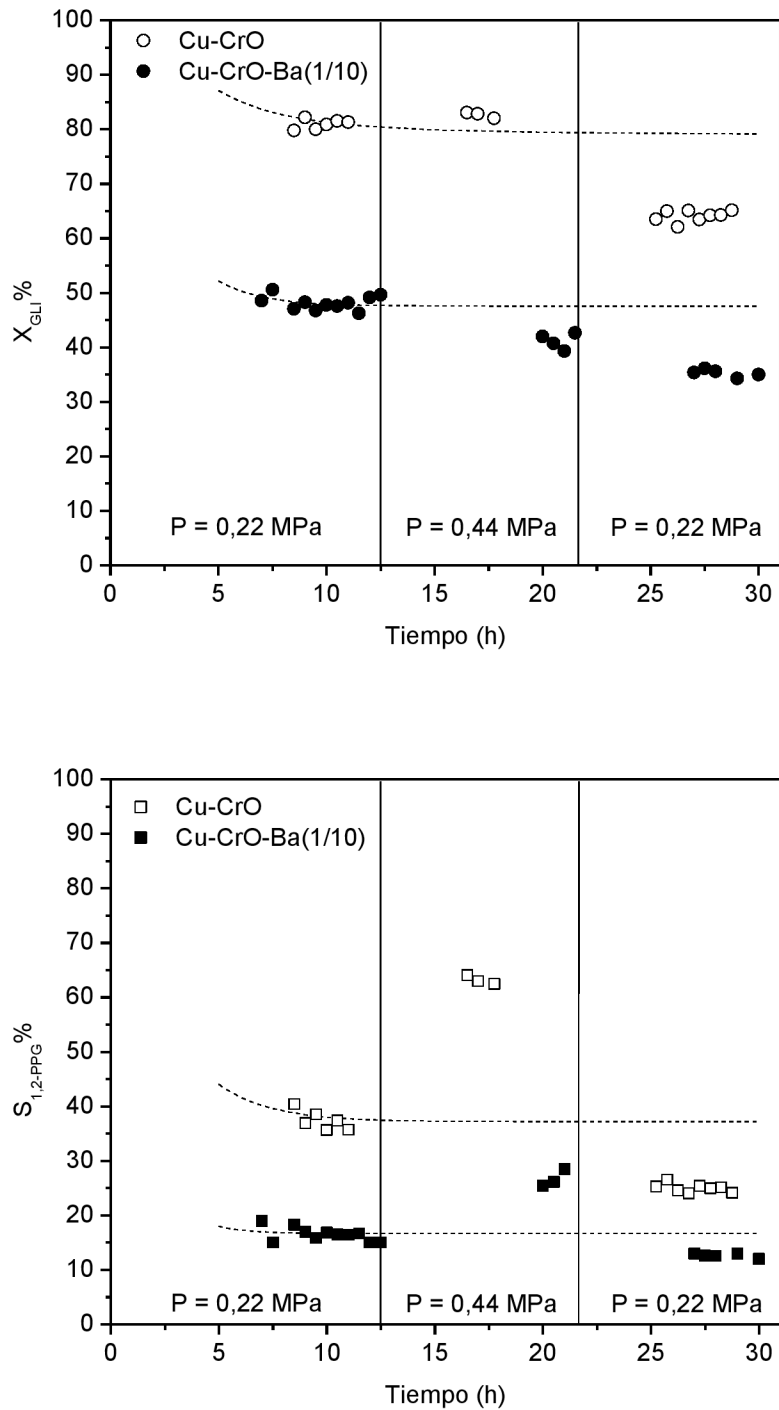


Figura 3.5: Conversión porcentual de glicerol (a) y selectividad a 1,2-PPG (b) en función del tiempo en línea y de la presión del reactor para Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10).

Condiciones experimentales: $T = 493 \text{ K}$, glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$, $LHSV = 9 \text{ h}^{-1}$.

Tabla 3.4: Efecto de la presión total del reactor en la selectividad a 1,2-propilenglicol ($S_{1,2-PPG}\%$) para la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor, evaluado para conversiones de glicerol similares.

Presión (MPa)	$X_{GLI}\%$	$S_{1,2-PPG}\%$	$S_{ETG}\%$
0,22	61,3	14,8	1,3
0,46	59,4	29,1	1,5
0,68	64,4	38,4	1,5
0,84	60,5	43,7	1,5

Condiciones experimentales:

T = 503 K; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; presión y LHSV variable; $H_2/GLI = 39/1$.

Catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) (1 g).

que el mecanismo de formación de este último no está asociado a la hidrogenólisis directa por la acción de hidrógeno (Ver Figura 3.1).

El bajo o negativo impacto de la presión de trabajo sobre la reacción de deshidratación de glicerol (R_1), mostrado en la Figura 3.5 (a), puede explicarse por dos fenómenos probablemente concurrentes. Por un lado, la fuerte adsorción del glicerol en los sitios activos –algunos autores propusieron que esta reacción, en determinadas condiciones de trabajo, puede considerarse de orden parcial cero para el GLI [30]–. Por otro, el llenado de poros producto de la condensación capilar del glicerol, que deja inaccesibles muchos de los sitios activos a mayores presiones [31]. En consecuencia, por la importancia de estos aspectos, un modelo cinético que contempla los fenómenos físicos mencionados será descrito en detalle en el Capítulo 5 de esta tesis.

La máxima presión aquí estudiada se corresponde con el límite operacional admisible para trabajar en la fase vapor ya que, en estas condiciones ($P = 0,84$ MPa, $T = 503$ K, $H_2/H_2O/GLI = 39/7,7/1$), la presión parcial del glicerol a la entrada del reactor se corresponde con la de su punto de rocío, $p/p^o \sim 1$. Para evaluar el desempeño catalítico a mayores presiones se operó con el glicerol en fase condensada, como se detalla en la sección siguiente.

3.3.2 Fase líquida

Como la operación a mayores presiones con el glicerol en fase vapor conlleva la presencia de condensaciones “indeseadas”, se decidió evaluar el desempeño de estos catalizadores trabajando directamente en fase líquida. En una primera instancia se utilizó un catalizador comercial para comparar la actividad entre los distintos regímenes de trabajo (es decir, en ambas fases) operando, en lo posible, en condiciones de conversión total con bajos LHSV. En estas condiciones se espera que la selectividad a 1,2-PPG sea mayor aunque puedan verse favorecidas las reacciones indeseables de hidrocraqueo. En la Tabla 3.5 se muestra el desempeño catalítico del catalizador G-22 GD a 473 K, operando tanto en régimen bifásico (gas-sólido, a 0,2 MPa) como trifásico (gas-líquido-sólido, a 1,5 MPa). Como se observa, para ambas condiciones las selectividades ‘iniciales’ son muy elevadas ($S_{1,2-PPG}\% = 89,4$ para la fase vapor y $S_{1,2-PPG}\% = 97,8$ para la fase líquida). A mayores presiones la limitación termodinámica para la reacción de hidrogenación es ya mínima y la selectividad esperable en el equilibrio es cercana al 100%.

Tabla 3.5: Comparación del desempeño catalítico entre la fase vapor y líquida para altos LHSV, para el catalizador comercial G-22 GD.

FASE	X_{GLI}%	S_{1,2-PPG}% (inicial)	S_{ETG}%	X_{GLI}%	S_{1,2-PPG}% (en línea)	S_{ETG}%
Vapor ^a	~100	89,4	1,2	71,8	30,9	0,9
Líquida ^b	~100	97,8	1,3	72,3	88,4	0,9

Condiciones experimentales:

^a P = 0,20 MPa; T = 473 K; LHSV = 4,7 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 32/1; masa catalizador 2 g. Tiempo en línea 6 h.

^b P = 1,50 MPa; T = 473 K; LHSV = 1,83 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1; masa catalizador 3 g. Tiempo en línea 13 h.

Cabe mencionar que, así como en la fase vapor, en estas condiciones de operación gas-líquido-sólido el catalizador también sufrió una severa desactivación inicial (más aún, estudios a largo plazo con más de 100 h en línea mostraron que en este régimen de trabajo los catalizadores no son estables –ver Figura 3.6–). Durante el proceso de desactivación del catalizador, debido a las altas presiones la velocidad de hidrogenación sigue siendo aún muy alta relativa a la de deshidratación, por lo que, aún para menores conversiones, la selectividad a 1,2-propilenglicol es muy elevada ($S_{1,2-PPG}\%$ = 88,4 vs. 30,9 de la fase vapor para $X_{GLI}\%$ ~ 70).

Para este catalizador, durante las primeras 14 h de operación, el efluente del reactor se caracterizó por tener un color marrón oscuro y por la presencia de partículas finas, situación también descrita por otros autores [32]. Aunque este fenómeno puede asociarse a la pérdida de material por lixiviado, debe tenerse en cuenta que para este ensayo en particular se utilizaron partículas (20-40 mesh) obtenidas por tamizado del polvo original del material, es decir un material no compactado. Es probable que, pese al tamizado, la fracción utilizada contuviese además partículas de menor tamaño adheridas por fuerzas electrostáticas, las que fueron entonces arrastradas por la corriente líquida alimentada al reactor. Cuando se empleó el material ‘pelletizado’ no se detectó este inconveniente, por lo cual todos los resultados que se presentan a continuación corresponden al uso de pellets fragmentados de cada catalizador.

La hidrogenólisis del glicerol en fase líquida se llevó a cabo con algunos de los catalizadores preparados con el objetivo de estudiar tanto el efecto del agregado de bario como del lixiviado ácido sobre el desempeño catalítico bajo este régimen (trifásico) de trabajo. En la Tabla 3.6 se muestra el desempeño catalítico de los distintos catalizadores de cromito de cobre, evaluados a 473 K y 1,5 MPa. En estas condiciones los materiales sufren una desactivación continua por lo que, para seguir con el criterio utilizado en el análisis de la reacción en fase vapor, se compararon los resultados luego de un tiempo en línea de 11 h. Como se observa en la tabla, entre los catalizadores sin lixiviar el más activo sigue siendo el comercial G-22 SC ($X_{GLI}\%$ = 28,1), mientras que el catalizador Cu-CrO ($X_{GLI}\%$ = 16,9) fue ligeramente más activo que el promovido con bario, Cu-CrO-Ba(1/10) ($X_{GLI}\%$ = 15,8).

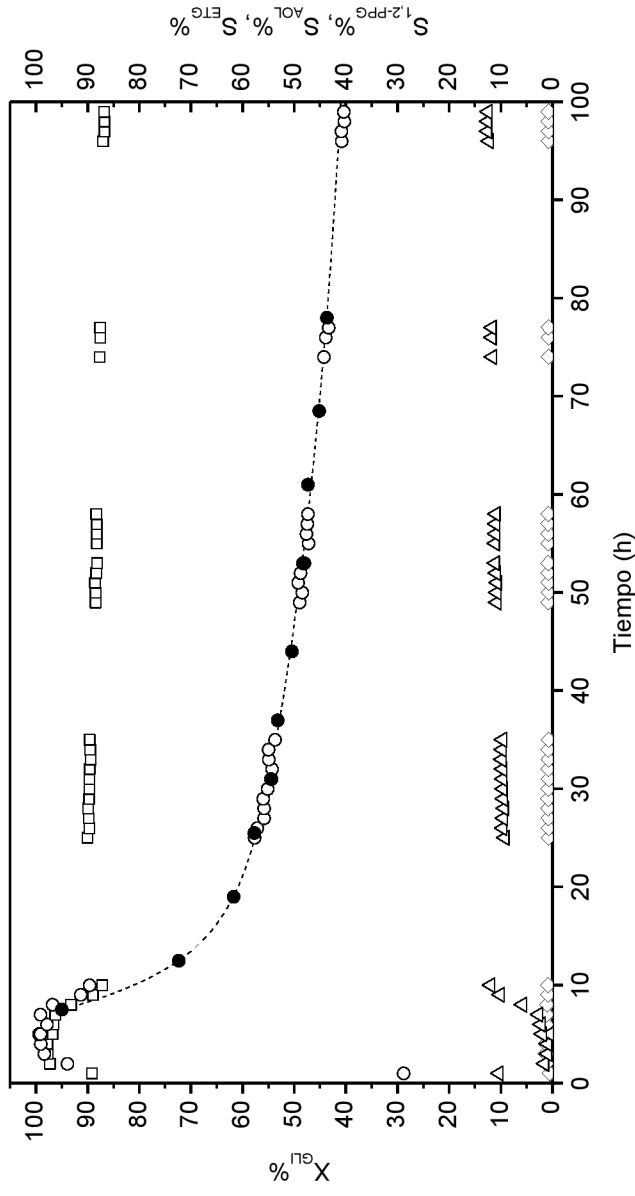


Figura 3.6: Evolución de la conversión de GLI y selectividad a los distintos productos en función del tiempo en línea para el catalizador G-22 GD. Referencias: X_{GL}%(○), S_{AOL}%(□), S_{1,2-PPG}%(△), S_{ETG}%(◇); (●) conversión de glicerol obtenida para volúmenes acumulados en largos periodos de operación. Condiciones experimentales: P = 1,50 MPa; T = 473 K; LHSV = 1,83 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1; masa catalizador 3 g.

Tabla 3.6: Conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) y selectividad a 1,2-propilenglicol y etilenglicol ($S_{1,2-PPG}\%$ y $S_{ETG}\%$) en catalizadores de cromito de cobre luego de 11 h en línea. Fase líquida.

Catalizador	$X_{GLI}\%$	$S_{1,2-PPG}\%$	$S_{ETG}\%$
Cu-CrO	16,9	71,8	0,9
Cu-CrO-Ba(1/10)	15,8	71,0	1,5
Cu-CrO-Ba(1/10)-L	29,7	77,9	0,8
G-22 SC	28,1	81,5	1,0

Condiciones experimentales:

P = 1,50 MPa; T = 473 K; LHSV = 5,5 h⁻¹, glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar H₂/GLI = 39/1).

A diferencia de los estudios en fase vapor, con el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10)-L se obtuvo un mejor desempeño catalítico que con su precursor no lixiviado ($X_{GLI}\%$ = 29,7 vs. 15,8). Para todos los catalizadores ensayados la selectividad a 1,2-propilenglicol fue alta y mostró en cada caso una dependencia, aunque no tan directa como en la fase vapor, con la conversión alcanzada. Así, para conversiones cercanas al 30% la selectividad a 1,2-PPG fue cercana al 80%, mientras que para los niveles de conversiones más bajos ($X_{GLI}\%$ ~16%) los valores fueron de aproximadamente 70%.

De esta manera, la tendencia observada cuando se trabajó en fase vapor (dependencia proporcional entre la actividad y el contenido de cobre) no se replicó en el caso de la fase líquida. No obstante, en este aspecto hay que hacer dos salvedades. Por un lado, es probable que el catalizador Cu-CrO sea afectado más severamente durante la puesta en línea por las condiciones de reacción que los catalizadores que contienen bario en sus formulaciones [16] (ver el apartado siguiente). Por otro, en el caso del catalizador lixiviado, la mayor actividad obtenida puede explicarse por la posibilidad de haberse logrado con el lavado ácido un mayor contacto entre los reactivos y la superficie activa del material, inicialmente inaccesible.

Así, mientras que en fase vapor, debido a las bajas presiones de trabajo, el glicerol es el único reactivo condensado a mayores presiones de operación, el glicerol en fase líquida se encuentra ya como solución acuosa. Esto disminuye (o suprime) la existencia de reacciones indeseadas de oligomerización del glicerol (desfavorecidas, también, cinéticamente por el uso de menores temperaturas) y mejora la percolación de reactivos y productos (por disminución de la viscosidad del líquido).

- *Análisis comparativo de la puesta en línea entre fase líquida y vapor*

Cuando la conversión inicial es total, no se puede cuantificar el grado de desactivación que sufre el catalizador ensayado, lo que obligó a utilizar mayores caudales de líquido (LHSV mayores). En la Figura 3.7 se observa la evolución de la conversión ($X_{GLI}\%$) durante la puesta en línea del catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 473 K con alimentaciones tanto en fase líquida (régimen de operación trifásico) como vapor (régimen de operación bifásico). Aunque el seguimiento de la actividad en fase líquida está acoplado con la entrada en régimen del flujo trifásico (nótese la gran dispersión de valores de los primeros dos puntos

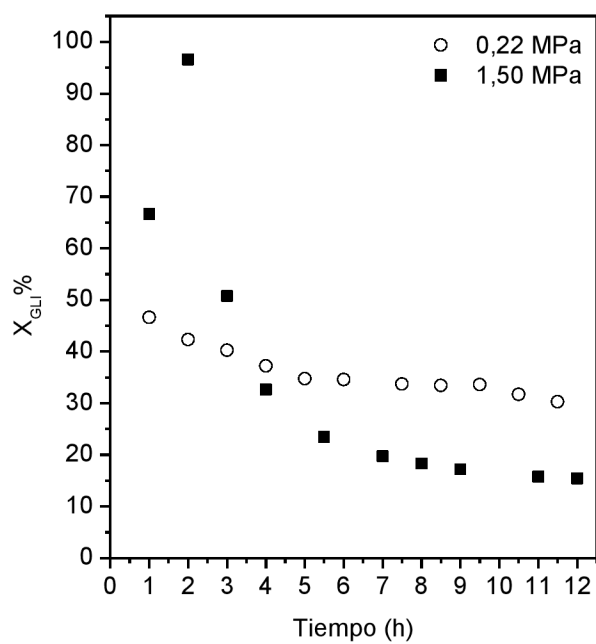


Figura 3.7: Conversión porcentual de glicerol ($X_{GLI}\%$) vs. tiempo de reacción para Cu-CrO-Ba(1/10) operando en régimen bifásico (○) y trifásico (■).
Condiciones experimentales: $T = 493\text{ K}$, glicerol en solución acuosa 40 %p/p;
 $H_2/GLI = 39/1$, $LHSV = 5,5\text{ h}^{-1}$

experimentales), a lo largo de las primeras horas de reacción se observa una caída abrupta de la conversión (en poco tiempo cae de valores cercanos al 100% a 15,8%), mientras que operando en fase vapor la entrada en régimen es más suave y la desactivación menos pronunciada, partiendo de una conversión inicial de 51,7% y estabilizándose en aprox. 32%. De esta manera, puede apreciarse que, aun considerando los efectos asociados a las distintas condiciones, los niveles de actividad alcanzados en el desarrollo de la reacción con el glicerol como vapor son mucho mayores que cuando se opera en fase líquida.

3.5 Conclusiones

Los catalizadores de Cu-CrO-Ba muestran un excelente desempeño en la producción de 1,2-propilenglicol a partir de soluciones acuosas de glicerol en reactores continuos de lecho fijo. Cuando se trabaja en fase vapor, a bajas presiones, existen limitaciones termodinámicas que no permiten alcanzar rendimientos máximos como los obtenidos operando a mayores presiones, preferentemente con el glicerol en fase líquida.

Los resultados de actividad obtenidos no permitieron encontrar evidencia alguna de la influencia del contenido de bario en el desempeño catalítico de estos catalizadores para lapsos cortos de operación (el rol del mismo en la promoción de la estabilidad será evaluado en el siguiente capítulo) y mostraron tendencias en la actividad observada que se correspondieron con una dependencia proporcional, aunque no directa, con el contenido de cobre de los catalizadores. A su vez, los materiales lixiviados demostraron ser más activos por masa de Cu que sus precursores, aunque no así por área superficial.

De la comparación de la operación en ambos regímenes de flujo (alimentación en fase gas vs. fase líquida) en iguales condiciones de trabajo (LHSV, composición de la solución acuosa de glicerol y relación molar H_2 /GLI) excepto la presión total sobrepuesta, la reacción en fase vapor permitió mantener mayores niveles de actividad catalítica en estado pseudo-estacionario que la reacción con alimentación en fase líquida. No obstante, como para bajas conversiones la selectividad a 1,2-PPG es mucho menor cuando se trabaja a baja presión, esto redundó en menores rendimientos del producto deseado que operando en fase líquida.

Como se esperaba, cuando se opera a altas presiones se obtienen las mayores selectividades a 1,2-PPG. No obstante, en la fase vapor estos incrementos se ven acompañados por una disminución relativa en la conversión, que puede estar asociada al bloqueo de poros como producto de la condensación capilar del glicerol. De esta manera, en los capítulos siguientes se estudiarán con más detalle estos fenómenos, asociados a la presencia de una fase condensada indeseada, contemplando su influencia en el desempeño catalítico y en la estabilidad de los catalizadores.

3.6 Referencias

- [1] S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Composite Catalyst: Structural Requirements and Reaction Mechanism, *Chem. Asian J.* 5 (2010) 1100-1111.
- [2] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol Conversion in the Aqueous Solution under Hydrogen over Ru/C + an Ion-Exchange Resin and its Reaction Mechanism, *J. Catal.* 240 (2006) 213-221.
- [3] E.P. Maris, R.J. Davis, Hydrogenolysis of Glycerol over Carbon-Supported Ru and Pt Catalyst, *J. Catal.* 249 (2007) 328-337.
- [4] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, Highly Active Metal-Acid Bifunctional Catalyst System for Hydrogenolysis of Glycerol under Mild Reaction Conditions, *Catal. Commun.* 6 (2005) 645-649.
- [5] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol Catalyzed by a Heat-Resistant Ion-Exchange Resin Combined with Ru/C, *Appl. Catal. A: Gen.* 329 (2007) 30-35.
- [6] E.P. Maris, W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, Glycerol Hydrogenolysis on Carbon-Supported PtRu and AuRu Bimetallic Catalysts, *J. Catal.* 251 (2007) 281-294.
- [7] A. Perosa y P. Tundo, Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8535-8537.
- [8] L. Huang, Y.-L. Zhu, H.-Y. Zheng, Y.-W. Li, Z.-Y. Zeng, Continuous Production of 1,2-Propanediol by the Selective Hydrogenolysis of Solvent-Free Glycerol under Mild Conditions, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 1670-1675.
- [9] S.K. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Bhagat, B. Miryala, R.L. Augustine, S.R. Schmidt, An Efficient, Selective Process for the Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Using Fixed Bed Raney® Copper Catalyst, *Org. Process Res. Dev.* 18(11) (2014) 1419-1426.
- [10] S. Wang, H. Liu, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on Cu-ZnO Catalyst, *Catal. Lett.* 117 (2007) 62-67.
- [11] E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, Investigating the Performance and Deactivation Behaviour of Silica-Supported Copper Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis, *Appl. Catal. A: Gen.* 396 (2011) 177-185.

- [12] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Copper Catalyst both in Liquid and Vapour Phase: Correlation Between the Copper Surface Area and the Catalyst's Activity, *App. Catal. A: Gen.* 391 (2011) 153-157.
- [13] Z.M. Zhou, X. Li, T.Y. Zeng, W.B. Hong, Z.M. Cheng, W.K. Yuan, Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalyst, *Chin. J. Chem. Eng.* 18(3) (2010) 384-390.
- [14] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225-231.
- [15] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, J. Qiu, Template Preparation of Highly Active and Selective Cu-Cr Catalyst with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis, *Catal. Lett.* 130 (2009) 169-176.
- [16] N.D. Kim, S. Oh, J.B. Joo, K.S. Jung, J. Yi, Effect of Preparation Method on Structure and Catalytic Activity of Cr-Promoted Cu Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2) (2010) 431-434.
- [17] N.D. Kim, S. Oh, J.B. Joo, K.S. Jung, J. Yi, The Promotion Effect of Cr on Copper Catalyst in Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Top. Catal.* 53 (2010) 517-522.
- [18] R.B. Mane, A.A. Ghalwadkar, A.M. Hengne, Y.R. Suryawanshi, C.V. Rode, Role of Promoters in Copper Chromite Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol, *Catal. Today* 164 (2011) 447-450.
- [19] N.D. Kim, J.R. Park, D.S. Park, B.K. Kwak, J. Yi, Promoter Effect of Pd in CuCr₂O₄ Catalyst on the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol, *Green Chem.* 14 (2012) 2638-2646.
- [20] T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, O.V. Makarova, T.A. Krieger, Mechanisms for Hydrogenation of Acetone to Isopropanol and of Carbon Oxides to Methanol over Copper-Containing Oxide Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 113 (1996) 455-468.
- [21] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, M. Yokota, Dehydration-Hydrogenation of Glycerol into 1,2-Propanediol at Ambient Hydrogen pressure, *Appl. Catal. A: Gen.* 371 (2009) 60-66.
- [22] R.B.C. Pillai, A study of the Preactivation of a Copper Chromite Catalyst, *Catal. Lett.* 26 (1994) 355-371.

- [23] R. Rao, A. Dandekar, R.T. Baker, M.A. Vannice, Properties of Copper Chromite Catalyst in Hydrogenation Reactions, *J. Catal.* 171 (1997) 406-419.
- [24] K.L. Deutsch, B.H. Shanks, Active Species of Copper Chromite Catalyst in C-O Hydrogenolysis of 5-Methylfurfuryl Alcohol, *J. Catal.* 285 (2012) 235-241.
- [25] C.-W. Chiu, A. Tekeei, W.R. Sutterlin, J.M. Ronco, G.J. Suppes, Low-Pressure Packed-Bed Gas Phase Conversion of Glycerol to Acetol, *AIChE J.* 54(9) (2008) 2456-2463.
- [26] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R.J. Lobo-Lapidus, J.A. Dumesic, J.T. Miller, C.L. Marshall, Deactivation Mechanistic Studies of Copper Chromite Catalyst for Selective Hydrogenation of 2-Furfuraldehyde, *J. Catal.* 299 (2013) 336-345.
- [27] C.-W. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, Dehydration of Glycerol to Acetol via Catalytic Reactive Distillation, *AIChE J.* 52(10) (2006) 3543-3548.
- [28] S.P. Tonner, M.S. Wainwright, D.L. Trimm, N.W. Cant, Characterization of Copper Chromite Catalyst for Methanol Dehydrogenation, *App. Catal.* 11 (1984) 93-101.
- [29] C.-W. Chiu, A. Tekeei, J.M. Ronco, M.-L. Banks, G.J. Suppes, Reducing Byproduct Formation during Conversion of Glycerol to Propylene Glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(18) (2008) 6878-6884.
- [30] C.-W. Chiu, A. Tekeei, W.R. Sutterlin, J.M. Ronco, G.J. Suppes, Low-Pressure Packed-Bed Gas Phase Conversion of Glycerol to Acetol, *AIChE J.* 54(9) (2008) 3543-3548.
- [31] C. Hulteberg, A. Leveau, J.G.M. Brandin, Pore Condensation in Glycerol Dehydration, *Top. Catal.* 56 (2013) 813-821.
- [32] S.R. Schmidt, S.K. Tanielyan, N. Marin, G. Alvez, R. Bhagat, R.L. Augustine, Selective Conversion of Glycerol to Propylene Glycol Over Fixed Bed Raney® Cu Catalyst, *Top. Catal.* 53 (2010) 1214-1216.

Capítulo 4

Conversión de glicerol a 1,2-propilénglicol con catalizadores de Cu-CrO-Ba: Evolución de la actividad y estabilidad bajo ensayos acelerados de reutilización. Efecto de la condensación capilar.

4.1 Introducción

Como ya se destacara en la Introducción de esta tesis, los catalizadores de cromito de cobre han sido usados extensivamente por varias décadas en numerosos procesos industriales tales como la hidrogenación parcial de aceites vegetales y ácidos grasos o la descomposición o deshidratación de alcoholes, destacándose por sobre el resto de los catalizadores de hidrogenación por su capacidad de reducir selectivamente los enlaces carbonilo dejando a los enlaces insaturados C=C virtualmente intactos. En particular, para la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilenglicol, los catalizadores de cromito de cobre comparados con los que contienen metales nobles (generalmente más activos) han mostrado una satisfactoria performance catalítica pero, principalmente, una excelente selectividad hacia los productos de interés evitando la ruptura de enlaces C-C. No obstante, en el Capítulo 3 se indicó que cuando se los somete a condiciones de reacción sufren cierta desactivación durante las primeras horas en línea, independientemente del uso de promotores de estabilidad tales como bario o manganeso. Si bien las posibles causas de este fenómeno ya han sido enumeradas previamente [1] y comprenden tanto la oxidación del Cu como una fuerte adsorción de reactivos y/o el sinterizado, la mayoría de los trabajos revisados en la literatura abierta se han dedicado a estudiar los procesos de reducción del catalizador y su influencia en los sitios activos así obtenidos, además de su efecto en la actividad inicial. Contrariamente, han sido pocos los esfuerzos dedicados a analizar los cambios que se producen durante el proceso de puesta en línea de los materiales catalíticos y, en consecuencia, a considerar las verdaderas condiciones en las se encuentra el catalizador dentro del reactor.

Las especies activas de los catalizadores de cobre han sido el centro de debate por muchos años, particularmente en la literatura abierta que trata la síntesis de metanol [2]. Parte de la discusión sustantiva se ha centrado en el estudio del rol del cobre metálico como principal especie activa y del potencial rol del cobre en la forma Cu^+ . Particularmente, para los catalizadores de cromito de cobre, los trabajos dedicados a caracterizar estos sistemas (especialmente el estado de la superficie) han asociado frecuentemente a las especies Cu^+ con la actividad para varias reacciones de hidrogenación, pero la participación de Cu^0 y hasta de Cu^{2+} también ha sido propuesta. A título de ejemplo, una breve síntesis se reseña a continuación.

Chudinov et al. investigaron los cambios en el estado de oxidación de un catalizador de cobre-cromo-zinc-alúmina durante la reducción en H_2 entre 323 y 673 K y reportaron que sólo por encima de 573 K se formaban cantidades significativas de Cu^0 [3]. Por su parte, Pillai examinó la influencia de una variedad de pre-tratamientos (pre-reducción con H_2 entre 373 y 723 K) sobre el cromito de cobre utilizado para la alquilación reductiva de anilina con acetona, a 413 K y 5 MPa, y concluyó que las especies Cu^+ eran los sitios activos de la reacción [4]. Hubaut y colaboradores estudiaron la hidrogenación de dienos sobre cromito de cobre y también propusieron a las especies Cu^+ como los sitios activos [5]. Plyasova y colaboradores sugirieron que, luego de un tratamiento en hidrógeno entre 453 y 643 K, coexistían dos fases en el catalizador: cobre metálico y una espinela catiónica deficiente [6]. En contraste, Imura et al. enunciaron que la forma activa del cobre para la descomposición de metanol puede variar y así propusieron que las especies Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0 pueden estar presentes en diferentes proporciones dependiendo de la temperatura y de los tratamientos previos del catalizador [7]. Capece y colaboradores determinaron el estado de oxidación y la composición superficial de cromito de cobre, en la hidrogenación de aceite de soja a 473 K y 0,6 MPa, para varias etapas de su uso catalítico y luego de tratamientos pre-reductivos, concluyendo que Cu^+ es la especie activa para isomerización de dobles enlaces, mientras que el Cu^0 es necesario para la hidrogenación de dienos conjugados [8]. Por su parte, en la hidrogenación en fase vapor de crotonaldehído y furfural a presión atmosférica, el grupo de Vannice ha argumentado que tanto el Cu^0 como el Cu^+ juegan un rol conjunto en el ciclo catalítico y ambos son necesarios para un desempeño óptimo de estos catalizadores [1, 9].

Deustch y Shanks estudiaron la hidrogenólisis de alcohol 5-metilfurfurílico sobre catalizadores de cromito de cobre, a 493 K y 3,4 MPa, evaluando el efecto de distintas temperaturas de pre-reducción en H_2 [10]. Usaron numerosas técnicas para caracterizar las propiedades másicas y superficiales (XPS, AES, DRX, titulación con N_2O , etc.) y sugirieron, mediante la correlación entre la actividad y la cantidad de las especies Cu^0 y Cu^+ presentes en la superficie, que el Cu^0 era el principal sitio activo responsable de la actividad en estos catalizadores.

Particularmente para la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilénglicol, el grupo de Liang estudió las especies activas de catalizadores de cromito de cobre

preparados por una ruta sol-gel asistida por un epóxido, que –a diferencia de los catalizadores comerciales– fueron preparados con una relación Cu/Cr = 1/2 [11]. Mediante un conjunto de técnicas de caracterización (XPS de alta resolución, DRX, titulación con N₂O, reducción a temperatura programada de H₂, desorción de NH₃, entre otras), detectaron las especies presentes en la superficie de los catalizadores antes y después de reducir. Combinando estos estudios con resultados de actividad, obtenidos con reactores ‘batch’ a 473 K y 4,1 MPa utilizando una solución de glicerol al 60 %p/p, encontraron que no existía una tendencia lineal entre la superficie específica de Cu⁰ y la conversión alcanzada, sino que postularon un mecanismo mixto de doble sitio (Cu⁰/Cu⁺) involucrado en la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase líquida.

Pese a lo expuesto, la mayoría de estos trabajos se ha centrado en el estudio de los sitios activos antes de someter los catalizadores a condiciones de reacción y en muchos de ellos se informó que durante el curso de la misma sus materiales se desactivaban. Así, si bien sugirieron distintas posibles causas, pocos fueron los trabajos que se dedicaron a analizar dicha desactivación en detalle. Liu et al. investigaron posibles mecanismos de desactivación de un catalizador comercial de cromito de cobre utilizado en la hidrogenación selectiva de alcohol furfurílico en fase vapor mediante la caracterización *ex situ* e *in situ* por XAFS, XPS y AES. [12], encontrando que durante el curso de la reacción tanto el estado de oxidación como el tamaño de los cristales de cobre se mantenían constantes. Este grupo consideró que las posibles causas de desactivación se correspondían con un aumento en la cantidad de cromo en la superficie del catalizador y una fuerte adsorción de los reactivos.

Por otro lado, si bien la hidrogenólisis selectiva de glicerol a 1,2-propilén-glicol en fase vapor es una alternativa potencial a la que pueda realizarse en fase líquida (en reactores ‘trickle-bed’, por ejemplo), cuando se opera en fase vapor a distintas presiones de trabajo se generan inconvenientes singulares en lo que respecta a estabilidad de los catalizadores, asociados a la condensación capilar [13]. Aunque el fenómeno de condensación capilar y su influencia en la velocidad de reacción ha sido analizado por numerosos autores, principalmente para reacciones de hidrot ratamiento orientadas en sus aplicaciones a reactores trifásicos típicos de las refinerías de petróleo [14-19], el glicerol como reactivo en fase vapor se presenta como un caso particular, debido a que en las condiciones

de proceso donde se produce la hidrogenólisis se ven altamente favorecidas también las reacciones de oligomerización (condensación), generalmente moderadas por la presencia de agua en la fase líquida.

La ecuación de Kelvin, que describe los fenómenos de condensación capilar y que se utiliza ampliamente en la determinación del área superficial y la estructura de poros de distintos materiales, también puede aplicarse para estimar la presencia de reactivos líquidos en los poros del catalizador bajo condiciones de reacción, mientras se opera (aparentemente) en fase vapor:

$$\ln[p/p^{\circ}] = \frac{-2 \sigma V_m}{d_p R T}$$

donde p y p° son la presión parcial y de vapor del compuesto que se condensa, respectivamente, σ es la tensión superficial, V_m es el volumen molar del líquido, d_p es el radio del menisco de líquido contenido un poro y T es la temperatura absoluta.

Siguiendo el enfoque utilizado por Ostrovski et al., es posible estimar bajo qué condiciones de temperatura y presión se produce condensación capilar dentro de los poros del catalizador [17, 18]. Así, por más que a la entrada y a la salida del reactor la mezcla sea gaseosa (vapores), dentro de las partículas del catalizador ocurrirán reacciones tanto en la fase gas (en los poros más grandes) como en la fase líquida (en los poros más pequeños). Un esquema simplificado de este fenómeno fue presentado por estos autores, considerando una estructura bi-dispersa de poros, como puede verse en la Figura 4.1, donde los términos micro y macroporos se remiten a una clasificación general por tamaño y no a la utilizada por la IUPAC.

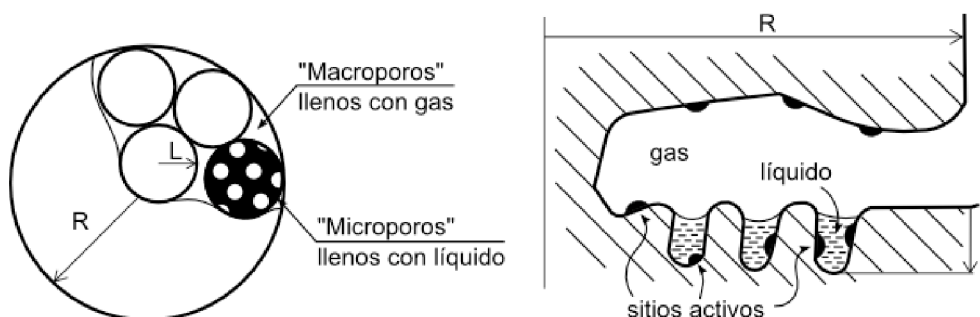


Figura 4.1: Representación esquemática de la condensación capilar dentro de los poros de un catalizador (Tomada de [17]).

De esta manera, mediante la ecuación de Kelvin se puede estimar si es posible que exista condensación capilar en la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor. Así, por ejemplo, para un catalizador de cromito de cobre operando con una corriente de alimentación y en condiciones de reacción como las ya utilizadas en el Capítulo anterior (relaciones molares $H_2/H_2O/GLI = 39/7,7/1$) a 493 K y 0,44 MPa, todos los poros con diámetro menor a 60 Å estarán llenos con líquido (ver Figura 4.2), mientras que esto ocurrirá sólo con los poros de diámetro menor a 25 Å si la temperatura se aumenta a 503 K. Por otro lado, para igual composición de alimentación y presión total (0,44 MPa), todos los poros se encontrarían con glicerol condensado en su interior a la temperatura de 483 K. Puede verse además en la Figura 4.3 que para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) reducido, por ejemplo, los poros con diámetro menor a 60 Å constituyen alrededor del 50 % del área específica del material y aproximadamente el 15 % del volumen total de poros (el apartado siguiente detalla el origen de estos datos experimentales) por lo cual, si se operase el proceso a 493 K con este catalizador bajo las condiciones de trabajo arriba mencionadas, prácticamente la mitad de la superficie del material estaría 'inundada'.

Por tanto, en este capítulo se estudia la hidrogenólisis del glicerol en fase vapor en el reactor de lecho fijo ya descrito precedentemente, utilizando los catalizadores de cromito de cobre preparados con distintas concentraciones de bario, modificados en algunos casos mediante un lavado con ácido (i.e., lixiviados), con el objeto de evaluar el efecto del bario como promotor de la estabilidad, mediante el seguimiento del desempeño (i.e., evolución de la actividad y selectividad) de los materiales luego de su sometimiento en línea a distintos tratamientos reductivos y oxidantes. En adelante denominaremos 'ensayos acelerados de reutilización' a esta estrategia, por cuanto son capaces de permitir simular incidentes fortuitos (por ejemplo, paradas de planta) o deliberados (por ejemplo, reactivación programada) de este tipo de materiales. Además de realizarse la caracterización estructural y morfológica de uno de los catalizadores utilizados en el Capítulo anterior, ya reducido (el que mostró mejor desempeño), se evalúa la presencia de glicerol en fase líquida dentro de los poros de catalizadores escogidos para así analizar su posible efecto en el desempeño catalítico observable.

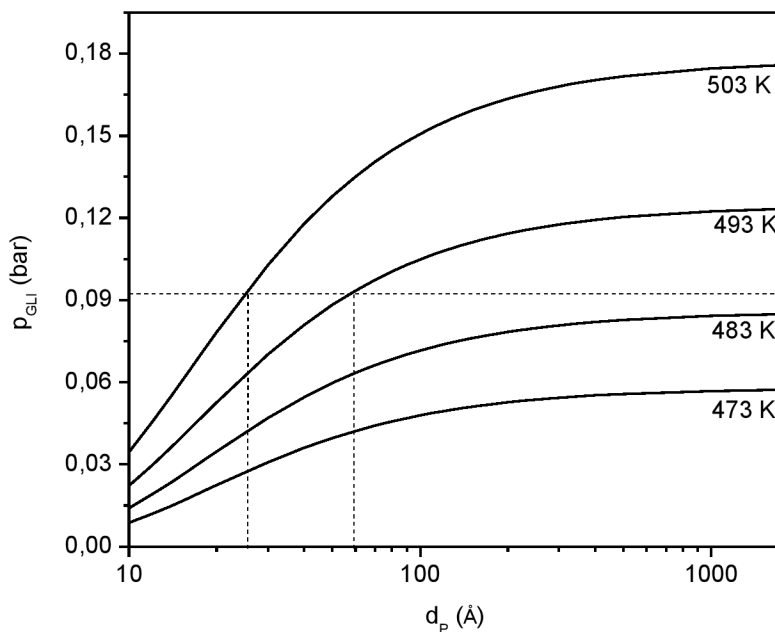


Figura 4.2: Influencia de la temperatura de operación en la condensación capilar para el proceso de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor empleando relaciones molares $H_2/H_2O/GLI = 39/7,7/1$ a 0,44 MPa. Las líneas de trazos indican los diámetros de poro por debajo de los cuales hay condensación, según la ecuación de Kelvin.

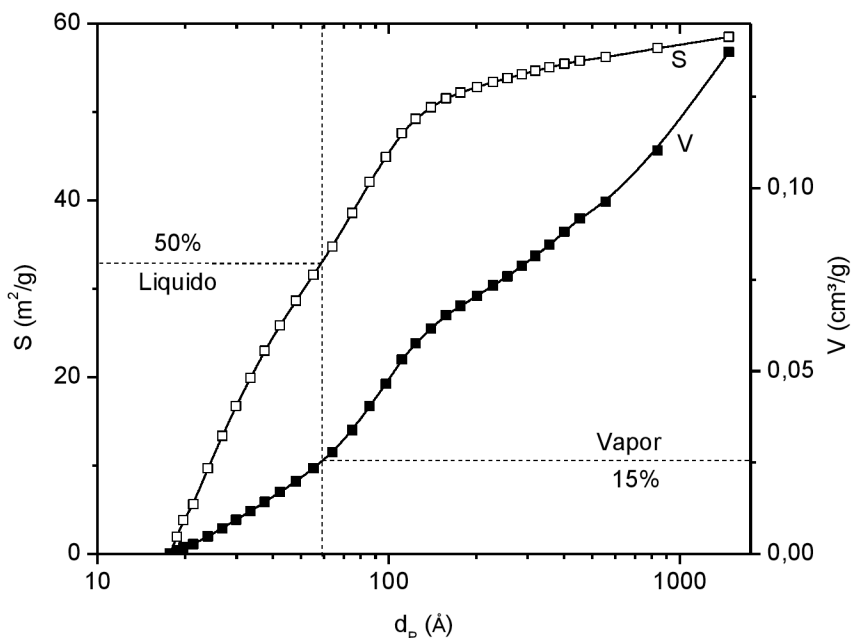


Figura 4.3: Superficie específica (S) y volumen de poro (V) acumulativos del catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) reducido. En líneas de trazos se muestra la cantidad de poros ocupados por líquido y vapor, según la ecuación de Kelvin, para las condiciones operativas indicadas en la Figura 4.2.

4.2 Caracterización estructural del catalizador durante la activación

Si bien los resultados de los análisis químicos y estructurales de los diferentes catalizadores preparados fueron presentados en el Capítulo 2, numerosos autores han destacado que durante el proceso de activación (reducción bajo flujo de H_2) muchas de estas características, tanto morfológicas como químicas, se modifican [11, 17]. Un análisis exhaustivo de estas modificaciones no constituye el objeto del presente trabajo, sino que –a efectos de poder focalizar el estudio en otros aspectos relevantes del proceso– solamente se pretende aquí emplear la información estructural para comprender su influencia y relación con el desempeño catalítico observable en la hidrogenólisis del glicerol considerando tan solo algunos de los catalizadores preparados.

Como se mostró anteriormente, el contenido de Ba no fue determinante del desempeño de estos materiales, por lo que la caracterización estructural aquí presentada se basó en comparar las propiedades de dos catalizadores: uno sin promotor, Cu-CrO, y otro con un contenido de Ba en concentraciones similares a los de formulaciones comerciales, Cu-CrO-Ba(1/10). La textura de los catalizadores se evaluó mediante las isotermas de adsorción y desorción de N_2 líquido (77 K), utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 (con desgasado previo a 473 K por 2 h), mientras que el grado de amorfia y/o cristalinidad se evaluó *ex situ* por difracción de rayos X (DRX) empleando un equipo Shimadzu Modelo XD-D1 operado a 30 kV, 40 mA ($CuK\alpha$) con una velocidad de barrido de 1 °/min y valores de 2θ en el rango de 10 a 70°. Antes de su manipulación y exposición al medio ambiente cada muestra, luego de ser sometida al tratamiento de reducción escogido, o a condiciones de reacción (ver Capítulo 3), fue pasivada mediante la exposición a una mezcla de O_2 en N_2 al 1 %v/v durante 1 h generada mediante la dilución de una corriente de aire sintético de 18 cm^3_{NTP}/min con una de N_2 de 332 cm^3_{NTP}/min (relación volumétrica entre los caudales de 5/95).

En la Tabla 4.1 se detallan las principales características morfológicas de ambos catalizadores, tratados bajo distintas condiciones. De las mismas se aprecia que la superficie específica BET luego de la reducción bajo flujo de H_2 puro a 573 K por 4 h de estos materiales aumentó levemente para el caso del Cu-CrO (de 68 a 80 m^2/g) pero se mantuvo casi constante para el caso del Cu-CrO-Ba(1/10) (de 58 a 61 m^2/g), aunque sí se observó una importante

modificación en el tamaño medio de los poros, la que será analizada más adelante.

A su vez, cuando se calcinaron a 723 K, las superficies específicas BET de ambos materiales disminuyeron -como se esperaba [20]-, cayendo a la mitad para el Cu-CrO ($33 \text{ m}^2/\text{g}$) y en menor medida para el catalizador con bario incorporado en su estructura ($39 \text{ m}^2/\text{g}$).

La Figura 4.4 muestra la distribución del tamaño de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda antes y después de reducir los catalizadores, donde se aprecia para ambos un incremento de la fracción de poros más pequeños y una disminución de la fracción de los de mayor tamaño. Este último fenómeno puede atribuirse a la reducción de CuO a Cu^0 , dado el exceso de óxido cúprico presente en la formulación de los catalizadores. Así, este proceso podría generar y modificar canales internos, dando lugar a una nueva fracción de poros más pequeños, al mismo tiempo que la migración del cobre metálico modifica la estructura de los poros más grandes.

Ahora bien, cuando se comparan las distribuciones del tamaño de poros obtenidas a partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 sobre el catalizador reducido (ver Anexo 4.1) se observa que las obtenidas a partir de la última rama son mucho más estrechas que las derivadas desde la de adsorción. Este resultado sugiere la presencia de acumulación de N_2 (gas) producto del bloqueo producido por efecto de redes de poros y/o la presencia de poros con forma de cuello de botella [21] y, por lo tanto, no representa adecuadamente la distribución del tamaño de poros real de los catalizadores de cromito de cobre reducidos. Por esta razón, en lo que sigue, se utilizó la distribución del tamaño de poros calculada a partir de la rama de adsorción.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10), respectivamente, en distintas etapas del trabajo experimental. Aunque no se puede determinar la composición de la fracción amorfa de los catalizadores por difracción de rayos X, resulta significativo evaluar algunas diferencias que surgen de la fracción cristalina detectada en los mismos.

Tabla 4.1: Superficie específica (S_{BET}), volumen de poro (V_P), diámetro medio de poro (D_P) y principales estructuras cristalinas detectadas por XRD de los catalizadores Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10) luego de los distintos tratamientos indicados.

Tratamiento	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (Å)	Estructura DRX
Cu-CrO				
Calcinado a 623 K	68	0,19	116	amorfo
Reducido a 573 K	80	0,17	85	Cu^0
Post-Reacción	n.d.	n.d.	n.d.	Cu^0 , Cu_2O
Calcinado a 723 K	33	0,20	237	$CuCr_2O_4$
Cu-CrO-Ba(1/10)				
Calcinado a 623 K	58	0,16	114	amorfo, $BaCrO_4$
Reducido a 573 K	61	0,14	93	Cu^0
Post-Reacción	n.d.	n.d.	n.d.	Cu^0 , Cu_2O
Calcinado a 723 K	39	0,16	168	$CuCr_2O_4$, $BaCrO_4$

n.d.: no determinado.

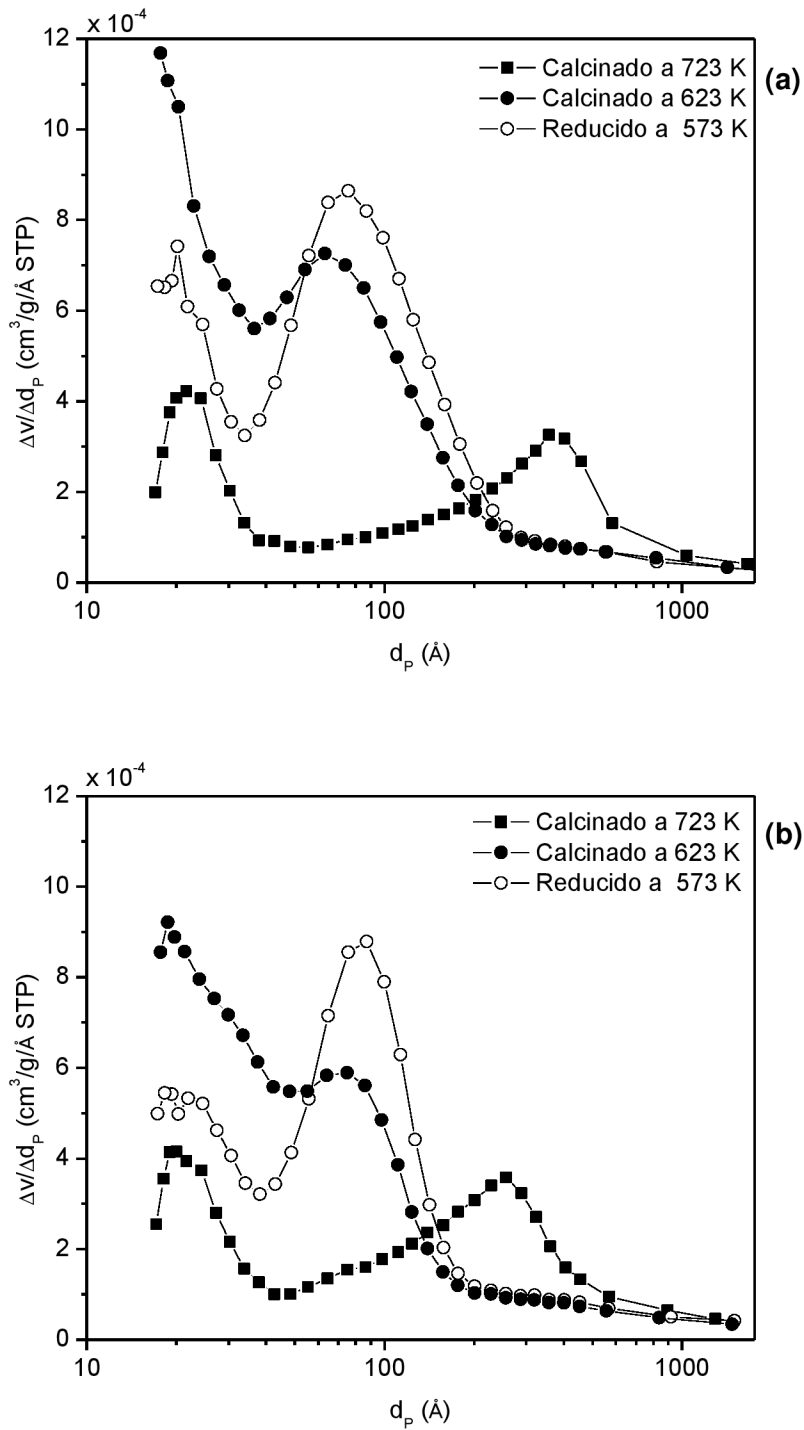


Figura 4.4: Distribuciones de tamaño de poro basadas en las ramas de adsorción de la isoterma de N₂ de los catalizadores calcinados bajo flujo de N₂ (623 K y 723 K, 2 h) y después de la reducción bajo flujo de H₂ puro (573 K, 4 h) para: (a) Cu-CrO y (b) Cu-CrO-Ba(1/10).

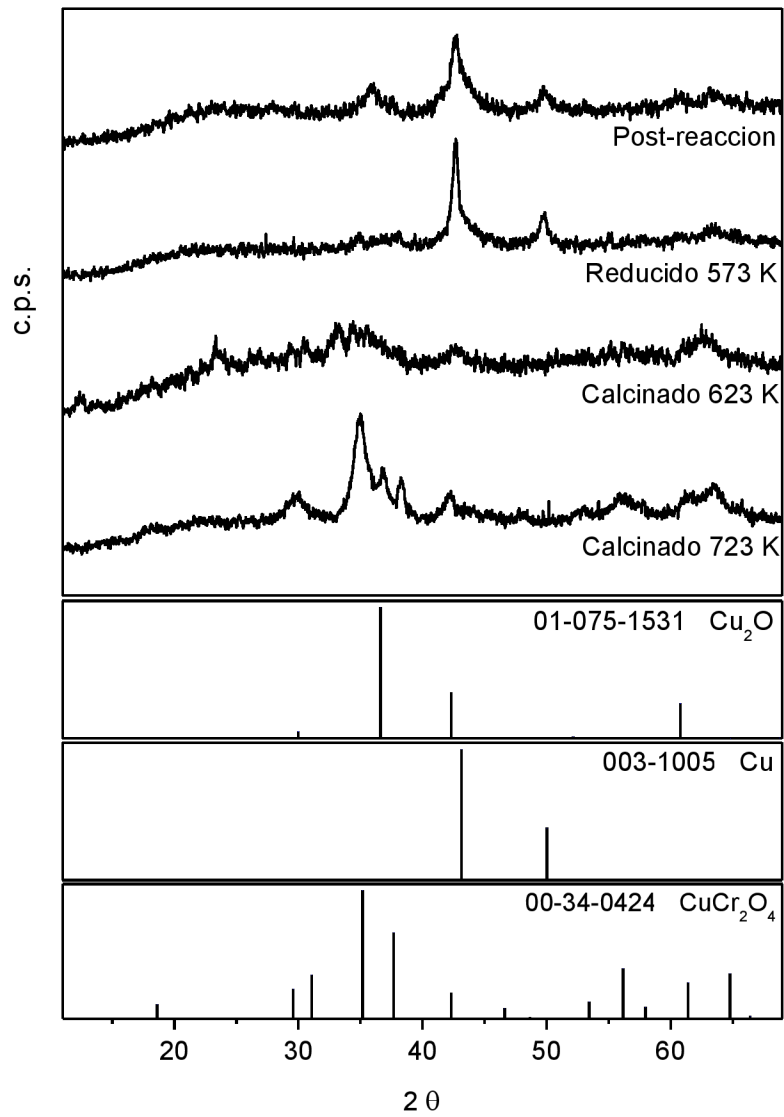


Figura 4.5: Difractogramas de rayos X del catalizador Cu-CrO tratado bajo diferentes condiciones.

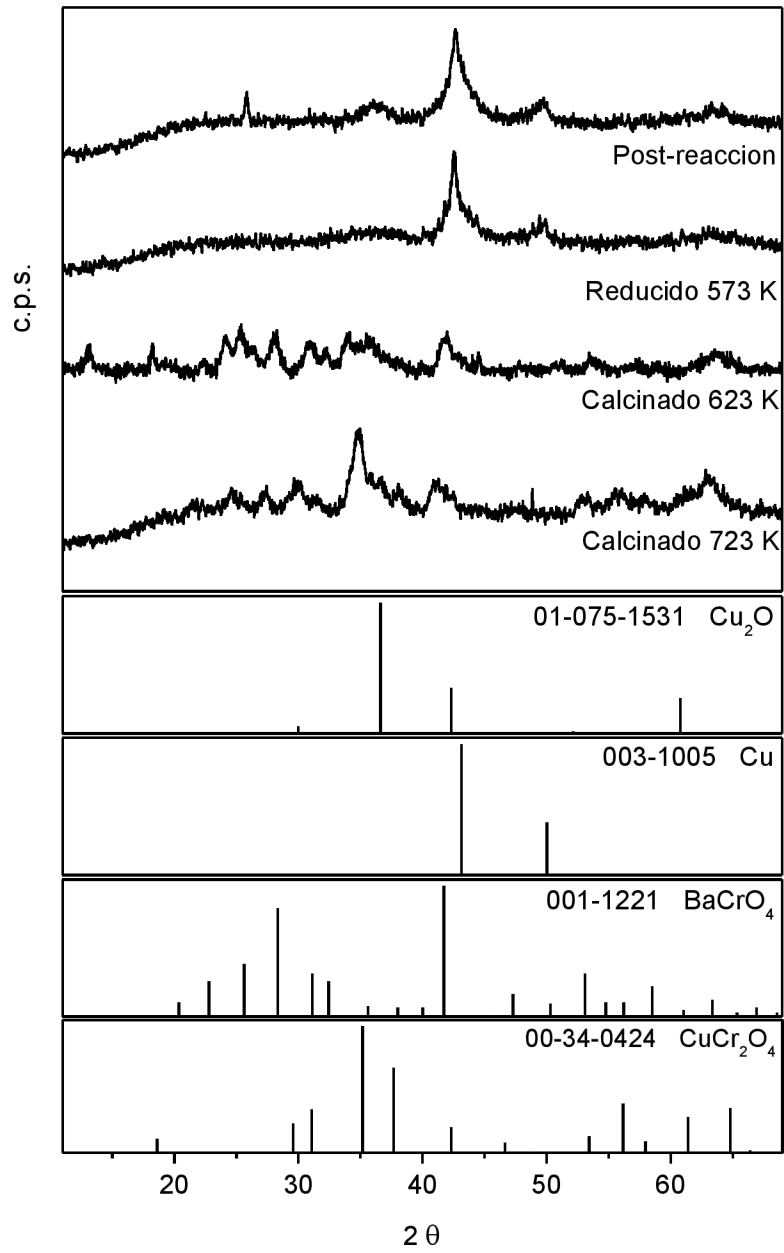


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X del catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) tratado bajo diferentes condiciones.

Como se describió en el Capítulo 2, el difractograma del catalizador Cu-CrO calcinado a 623 K (2 h) muestra que el material es relativamente amorfo, mientras que luego de una calcinación adicional a 723 K (2 h) desarrolló una serie de picos de difracción en $2\theta = 35,2, 30,6$ y $53,2^\circ$ correspondientes a los planos (211), (112) y (312) de CuCr_2O_4 (ficha JCPDS-ICDD 034-0424), respectivamente, los cuales confirman su formación. Para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10), además de las anteriores, se detectaron más señales en $2\theta = 22, 25,1$, y $27,9^\circ$, pero menos intensas, que pueden ser explicadas a partir de la presencia de BaCrO_4 (ficha JCPDS-ICDD 001-1221). Básicamente, este conjunto de picos de difracción es el que se ha reportado en catalizadores industriales [22], probablemente calcinados a mayores temperaturas durante su preparación.

Para ambas muestras calcinadas (623 K) y luego reducidas a 573 K se observan señales a valores de $2\theta = 43,2$ y $50,3^\circ$, las cuales se asignaron a los planos (111) y (200) de cobre metálico, Cu° (ficha JCPDS-ICDD 003-1005) [22]. Empero el catalizador Cu-CrO, con mayor contenido de cobre, presentó picos de difracción más definidos, indicando un mayor grado de cristalinidad y crecimiento de los cristales. Una vez que los catalizadores fueron empleados en la hidrogenólisis del glicerol (las muestras analizadas corresponden particularmente a los ensayos descritos en la Figura 3.5 del Capítulo 3, evaluados a 493 K durante más de 30 h en línea utilizando glicerol en solución acuosa 40 %p/p y una relación molar $\text{H}_2/\text{GLI} = 39/1$), además de los picos correspondientes a cobre metálico se detectaron los correspondientes a Cu_2O , a $2\theta = 36,4, 41,3$ (hombro), $60,6$ y $66,3^\circ$ [planos (111), (200), (220) y (221), respectivamente] (ficha JCPDS-ICDD 01-075-1531), propios de la exposición a una atmósfera de reacción parcialmente oxidante, con indicios de un mayor grado de ordenamiento cristalino de esta fase en el catalizador no promovido con bario, Cu-CrO. La comparación entre los picos de difracción entre las muestras reducidas y las expuestas a una atmósfera reaccionante no revela una modificación considerable en la forma y altura de los picos, descartándose así la manifestación de procesos de sinterizado relevantes.

4.3 Medidas de actividad catalítica

4.3.1 Evolución inicial de la actividad

Se evaluó el desempeño en la hidrogenólisis de glicerol en fase gas de tres catalizadores seleccionados, utilizando el reactor de lecho fijo tubular. Los materiales utilizados fueron: Cu-CrO, Cu-CrO-Ba(1/30) y Cu-CrO-Ba(1/10) (ver Capítulo 2). Además se utilizó como contraste un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ (BASF S3-85), típico para la síntesis de metanol, como ya se dijera.

En cada caso el reactor se cargó con cantidades diferentes de catalizador (0,22, 0,245, 0,35 y 0,25 g, respectivamente), estimadas –según los ensayos precedentes– para que la conversión alcanzada fuese siempre la misma. Para minimizar o eliminar las excursiones térmicas cada catalizador, seco y fragmentado (40-60 mesh), se diluyó con cuarzo molido (40-60 mesh) usando una relación másica 1:2. El protocolo de reducción de los catalizadores utilizado (que fuera descrito anteriormente) consistió en una activación bajo flujo de H₂ puro (100 cm³_{NTP}/min) a 573 K por 4 h a presión atmosférica. Luego de la reducción, se enfrió el reactor bajo flujo de H₂ hasta la temperatura de reacción escogida (493 K) y se presurizó hasta la presión de trabajo deseada (0,22 MPa), bajo dicho flujo, dejando estabilizar el sistema al menos por 1 h. El desempeño de los catalizadores se evaluó bombeando una solución acuosa de glicerol al 40 %p/p (0,135 cm³/min) conjuntamente con una corriente de hidrógeno (550 cm³_{NTP}/min), resultando esto en una composición de alimentación al reactor con las siguientes relaciones molares: H₂/H₂O/GLI = 39/7,7/1. Estas condiciones operativas se denominarán de ahora en más ‘condiciones estándar’.

Las corrientes de glicerol y de H₂ fueron introducidas en el vaporizador operado a una temperatura de 503 K, mientras que los productos líquidos fueron colectados en el condensador a la presión de trabajo y a 293 K. El seguimiento de los productos de la reacción se realizó inmediatamente, evaluando la composición de gases en línea en uno de los cromatógrafos (Shimadzu 9A – columna Porapak-QS –4 m, 80-100 mesh– y detectores FID y TCD) y tomando muestras líquidas acumuladas en períodos de 30 min para analizar los productos condensados en otra unidad de CLG equipada con un detector FID y una columna capilar PE-WAX (30 m x 0,53 mm x 1 μm). Los cambios en la actividad y selectividad a lo largo del tiempo fueron evaluados manteniendo invariantes las condiciones operativas durante un lapso de 12 h.

4.3.2 Seguimiento de la actividad luego de distintos pre-tratamientos

El desempeño de los catalizadores se estudió también intercalando entre los 'ciclos de operación' en condiciones estándar de reacción (de aproximadamente 10 h c/u) distintos tratamientos en línea (de aprox. 14 h c/u) al cabo de cada ciclo. Los materiales utilizados para este estudio de activación/reactivación fueron: el catalizador comercial G-22 SC y los denominados Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10) junto con sus homólogos de la serie preparada por lixiviado ácido: Cu-CrO-L y Cu-CrO-Ba(1/10)-L. En cada caso el reactor se operó con distinta velocidad espacial o LHSV ($g_{LIQ}/h/g_{CAT}$), estimada a partir de los ensayos precedentes, para que la conversión alcanzada con cada uno de los materiales fuese siempre aproximadamente la misma. Cuando correspondió, cada catalizador, seco y fragmentado (0,75 a 1,2 g, 40-60 mesh), se diluyó con cuarzo molido (40-60 mesh) usando una relación másica de hasta 1:1, manteniendo constante la altura de lecho en la zona de control de temperatura.

La activación inicial (flujo de H₂ a 573 K a presión atmosférica, por 4 h) y la medición del desempeño de los catalizadores se realizó en las condiciones estándar ya mencionadas: 493 K, 0,22 MPa y H₂/H₂O/GLI = 39/7,7/1. Las condiciones operativas se mantuvieron invariantes durante un lapso de 10 h, período durante el cual siguió la evolución temporal de la actividad y selectividad. El seguimiento de la composición de la fase líquida se realizó aquí tomando muestras acumuladas en intervalos de 15 min.

Luego de las primeras 10 h de operación cada catalizador fue sometido a distintos tratamientos en línea durante la noche (tiempo estimado: 14 h para c/u), para después analizar nuevamente su desempeño bajo las mismas condiciones estándar de reacción. Así, los siguientes tratamientos de activación/reactivación se alternaron consecutivamente con las mediciones de actividad: 1) flujo de H₂, 2) flujo de H₂ y agua (sólo para el catalizador G-22 SC), 3) flujo de N₂ y agua y, nuevamente, 4) flujo de H₂. Durante todo el estudio (excepto en la etapa de activación inicial) se mantuvieron invariables la presión y temperatura del sistema en 0,22 MPa y 493 K. En los tratamientos que incluyeron agua se mantuvo su concentración en la fase gas similar a la utilizada en la mezcla de reacción (~ 16 %v/v).

4.3.3 Efecto de la presión parcial del glicerol sobre la actividad

Se estudió también el desempeño de uno de los catalizadores preparados Cu-CrO-Ba(1/10) –el cual mostrara alta conversión y selectividad a 1,2-PPG junto con buena estabilidad–, variando esta vez la presión parcial de glicerol en la composición de alimentación de la mezcla reaccionante. En cada carga, el catalizador seco y fragmentado (0,2 g, 40-60 mesh) se diluyó con cuarzo molido (40-60 mesh) usando una relación másica de 1:3. La medición del desempeño catalítico se realizó a 493 K y a 0,16 MPa.

Luego de un período inicial de estabilización de 12 h en línea se procedió a variar el caudal de la solución de glicerol al 40 %p/p en agua (entre 0,083 y 0,25 cm³/min) y el de H₂ (700 y 900 cm³_{NTP}/min), pero manteniendo siempre constante el caudal molar total (F_T), para lograr las condiciones de presión parcial de glicerol deseadas. Las mismas se detallan a continuación:

p_{GLI} (kPa)	p/p^o	F^o_{GLI} (mol/h)	F_T (mol/h)	H₂/GLI (mol/mol)
1,5	0,12	0,025	2,618	100
2,4	0,20	0,039	2,544	57
3,5	0,28	0,057	2,625	37
4,5	0,38	0,075	2,563	26

Cada condición de reacción se mantuvo durante 3 h (para el procesamiento de datos se promediaron los valores de las últimas 2 h). Luego de evaluar la conversión de glicerol para las diferentes p/p^o se retornó al valor de referencia p/p^o = 0,12.

Como complemento, se estudió el desempeño del catalizador antedicho utilizando distintas relaciones molares H₂/GLI, pero manteniendo constante la relación entre la presión parcial de glicerol en el sistema reaccionante y su presión de saturación (p/p^o = 0,20). Para este ensayo se utilizó una nueva carga de catalizador de igual masa, granulometría y dilución que en la sección anterior. La medición de actividad se realizó a 493 K y 0,27 MPa y se inició mediante el bombeo de una solución acuosa de glicerol al 40 %p/p con un caudal de 0,083

cm^3/min y con un caudal de hidrógeno de $900 \text{ cm}^3_{\text{NTP}}/\text{min}$ (relación molar $\text{H}_2/\text{GLI} = 100/1$). Luego del período de estabilización de 12 h se procedió a reemplazar parcialmente parte del H_2 por N_2 , pero manteniendo el caudal de gases constante e igual a $900 \text{ cm}^3_{\text{NTP}}/\text{min}$, dejando estabilizar el sistema por 3 h para cada condición de trabajo. Después de evaluar la conversión de glicerol para las diferentes relaciones molares H_2/GLI seleccionadas se restituyó el caudal inicial de hidrógeno.

4.4 Resultados y discusión

4.4.1 Evolución de la actividad y estabilidad

Como se mostró anteriormente, todos los catalizadores se desactivan durante las primeras horas en línea, pero las elevadas conversiones alcanzadas en los ensayos exploratorios (mostrados en el Capítulo 3) no permitieron cuantificar el grado de desactivación para cada caso. Para realizar el presente estudio, a partir de esos resultados preliminares se determinaron las cantidades de cada catalizador necesarias para poder apreciar su perfil de desactivación y además alcanzar, al menos luego de 10 h de reacción, conversiones similares ($X_{\text{GLI}}\% \sim 26$).

En la Figura 4.7 se observa la evolución de la conversión de glicerol ($X_{\text{GLI}}\%$) con respecto al tiempo para tres catalizadores de la primer serie: Cu-CrO, Cu-CrO-Ba(1/30) y Cu-CrO-Ba(1/10) y para el catalizador comercial de Cu/ZnO/Al₂O₃ cuando se utilizó una mezcla de reacción con las relaciones molares $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{GLI} = 39/7,7/1$ a 0,22 MPa y 493 K ('condiciones estándar'). En base a las diferentes cargas de cada catalizador empleadas las LHSV correspondientes fueron las siguientes: 40,5, 36,4, 25,5 y 35,6 h^{-1} , respectivamente.

El grado de desactivación (es decir, la comparación entre la conversión inicial y la alcanzada luego de 12 h de reacción) sugiere que los catalizadores con mayor contenido de bario (a pesar de ser menos activos) son más estables, ya que su actividad relativa a la inicial es de aprox. 39 % mientras que para el catalizador sin promover es cercana a tan solo 29 %. Aunque pueden ser muchas las causas de esta desactivación, los análisis de DRX muestran que, al menos durante el período de tiempo en que se realizó el estudio, el principal cambio en la estructura del catalizador está asociado a la aparición de Cu^+ , según lo indican las fases identificadas en los difractogramas (ver Figuras 4.5 y

4.6). Si bien no está claro la función que cumple el Cu^+ como sitio activo en la reacción de hidrogenólisis, numerosos autores postularon que su presencia juega un rol importante en el mecanismo de reacción aunque secundario frente al del Cu^0 [10,11]. Así, es posible que la desactivación observada (durante las primeras horas de puesta en línea) esté vinculada a la aparición de la fase Cu_2O , ya sea porque su presencia indica una oxidación parcial del Cu^0 , y la consecuente disminución de estos sitios, como también un cambio en la relación Cu^0/Cu^+ hacia valores distintos al óptimo como fuera mostrado por el grupo de Liang [11]. A su vez, las diferencias observadas en la caída de la actividad inicial para los distintos catalizadores en función de la composición (ver Figura 4.7) podrían explicarse por la influencia del Ba en la estabilización del estado de oxidación del Cu en estos materiales [23].

Si bien esta tesis sólo se centra en el uso de catalizadores de cromito de cobre, se comparó también el desempeño de los catalizadores preparados con el de uno comercial para síntesis de metanol: $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Aunque no se realizaran estudios exhaustivos, puede apreciarse fácilmente en la Figura 4.7 que para cargas similares en el reactor el catalizador de $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que posee un contenido de cobre cercano al de los anteriores, es menos activo. Puede apreciarse también que los catalizadores de este tipo también sufren una ligera desactivación inicial pero, al ser tan baja la actividad, la cuantificación y comparación con las anteriores resultó dificultosa.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del desempeño catalítico de tres de los catalizadores de la serie, comparando los valores iniciales de actividad (conversión de glicerol) y selectividad a propilén glicol con los valores alcanzados luego de 11 h de reacción en condiciones estándar, seleccionados de las experiencias presentadas anteriormente (ver Capítulo 3) por presentar valores similares de conversión final. Así, puede apreciarse que la selectividad a 1,2-PPG es siempre menor para los materiales estabilizados, lo que es también un indicio de que la función hidrogenante, asociada al Cu^0 , es afectada durante el proceso de puesta en línea. Debido a que el rango de conversiones analizado entre los distintos materiales no es el mismo, no se puede comparar la caída relativa en la selectividad en función del contenido del promotor ya que ésta es en parte dependiente de la conversión obtenida.

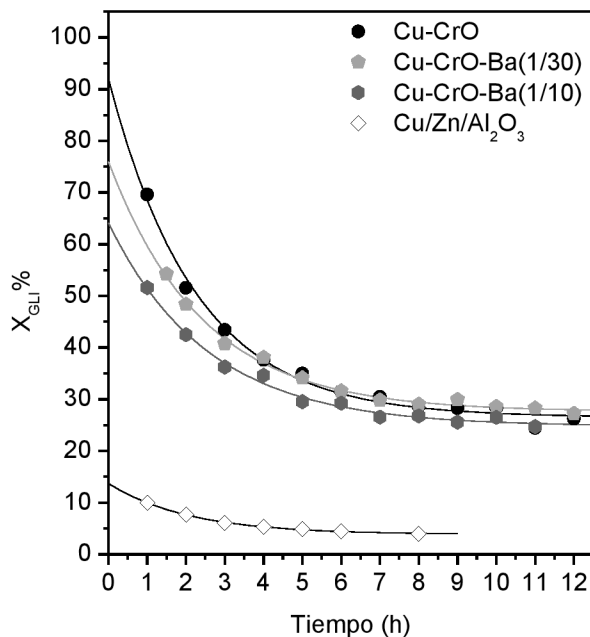


Figura 4.7: Conversión porcentual de glicerol ($X_{GLI}\%$) vs. tiempo de reacción para los distintos catalizadores indicados.

Condiciones experimentales: $T = 493\text{ K}$; $P = 0,22\text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$, LHSV variable: 40,5, 36,4, 25,5 y 36,5 h^{-1} respectivamente, para los catalizadores indicados en la figura (en sentido descendente).

Tabla 4.2: Comparación del desempeño catalítico inicial (extrapolación a $t = 0$) y luego de 10 h en línea (estabilizado) de los catalizadores de la primera serie.

Condiciones experimentales: $T = 493\text{ K}$; $P = 0,22\text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$, LHSV variable.

Catalizador	$X_{GLI}\%$	$S_{1,2-PPG}\%$	$X_{GLI}\%$	$S_{1,2-PPG}\%$
	Inicial ($t = 0$)		Estabilizado ($t = 11\text{ h}$)	
Cu-CrO	92,0	50,1	80,3	36,9
Cu-CrO-Ba(1/30)	76,0	37,8	70,7	26,1
Cu-CrO-Ba(1/10)	64,1	33,1	61,5	19,5

Aunque estos resultados contribuyen a la comprensión de los fenómenos subyacentes en el procedimiento de puesta en línea (y las transformaciones que ocurren durante la misma), es más interesante estudiar el desempeño de estos catalizadores y el efecto de la adición del promotor Ba en largos períodos de operación, que son los que determinan la selección final de uno de ellos por sobre el resto para ser utilizados en procesos continuos de aplicación industrial. Empero, como para lapsos cortos (i.e., operación por períodos de aprox. 12 h) no se detectaron diferencias significativas en los catalizadores preparados se los sometió entonces a varios ciclos simulados de reutilización, capaces de acelerar, intensificar o poner de manifiesto los cambios generados por condiciones de operación desfavorables para el catalizador (e.g., paradas de planta no programadas, etc.) y así evaluar con estos tratamientos el impacto del promotor y método de preparación sobre la estabilidad.

Se estudió primero la evolución de la actividad siguiendo el protocolo de activación/reacción que fuera descrito en la sección experimental con el catalizador comercial de cromito de cobre Girdler G-22 SC. En la Figura 4.8 se muestra el efecto sobre el desempeño catalítico que producen los distintos tratamientos -en línea- sobre este material comercial, evaluado en las condiciones estándar (493 K; 0,22 MPa; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$). Como se observa, luego de la reducción inicial a 573 K (4 h) el catalizador se desactiva rápidamente una vez sometido a las condiciones de reacción. La conversión inicial fue total ($X_{GLI}\% = 100$), pero durante el curso del estudio se estabilizó en valores cercanos a $X_{GLI}\% = 73,2$ ($S_{1,2-PPG}\% = 28,5$). La disminución de la conversión estuvo acompañada por una disminución en la selectividad a 1,2-PPG y un consiguiente aumento de la selectividad a acetol, el producto intermedio. Aunque no se muestra en la figura, la selectividad a etilenglicol (ETG) se mantuvo prácticamente invariable ($S_{ETG}\% \sim 1$), por lo que no será objeto de análisis en este estudio.

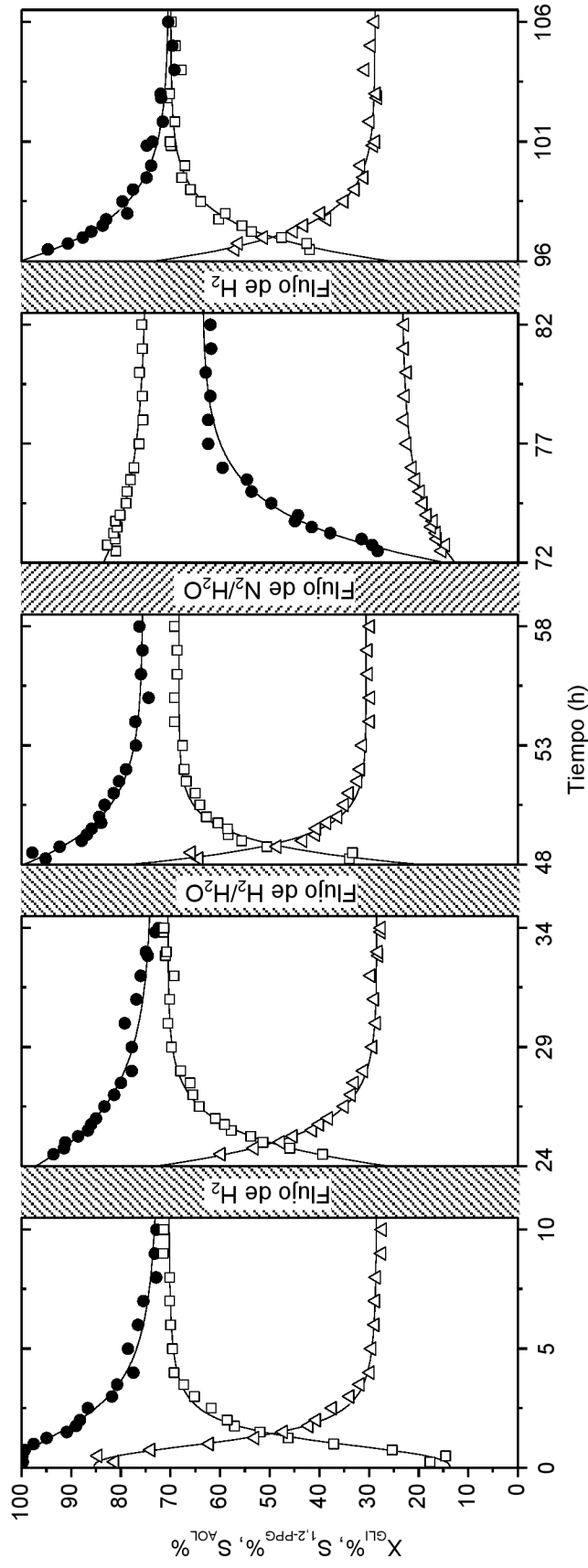


Figura 4.8: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) y selectividad a los distintos productos principales relevantes ($S_{AOL}\%$ y $S_{1,2-PPG}\%$) en función del tiempo de reacción luego de distintos pre-tratamientos de activación/reactivación en línea, para el catalizador G-22 SC. Condiciones experimentales estándar: $T = 493\text{ K}$; $P = 0,22\text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. $LHSV = 13,0\text{ h}^{-1}$. Referencias: $X_{GLI}\%$ (●), $S_{AOL}\%$ (□), $S_{1,2-PPG}\%$ (△).

Luego del segundo tratamiento bajo flujo de H_2 (a 493 K por 14 h) se observa que el catalizador se reactiva y se alcanzan nuevamente altas conversiones, pero sin llegar a las obtenidas inicialmente con el material reducido por primera vez, para luego estabilizarse en valores de conversión iguales a los anteriores ($X_{GLI}\% = 74,3$; $S_{1,2-PPG}\% = 28,4$). Lo mismo ocurre con la selectividad a 1,2-PPG: si bien al comienzo es elevada, no llega a ser igual a la de la etapa anterior (i.e., el primer ciclo operativo). Esta diferencia puede deberse a que la reactivación se condujo a una temperatura menor que la inicial [1, 6].

Cuando se agregó agua al tratamiento de reactivación con hidrógeno (tercer tratamiento; $Y_{H_2O} = 0,16$) con el fin de estudiar el rol de este solvente en el proceso de desactivación (generalmente asociada a sinterizado), no se detectaron variaciones sustanciales en la evolución del desempeño catalítico con respecto de la etapa previa y la conversión alcanzada al final del ensayo fue reproducible con la de los dos anteriores ($X_{GLI}\% = 75,7$; $S_{1,2-PPG}\% = 30,5$). De esta manera, puede descartarse que en estas condiciones el agua esté ejerciendo algún efecto de desactivación.

Singularmente, luego del tratamiento con flujo de nitrógeno y agua (cuarto tratamiento; $Y_{H_2O} = 0,16$) se obtuvieron muy bajas conversiones iniciales y altas selectividades a acetol. Durante el tiempo de reacción se produjo un aumento paulatino en la actividad y el consiguiente aumento de la selectividad a 1,2-PPG. En esta etapa puede observarse que, luego de las 10 h en línea, tanto la conversión como la selectividad a 1,2-PPG tienden a alcanzar los valores de las etapas anteriores, pero se estabilizan en valores inferiores a aquéllos ($X_{GLI}\% = 63,4$; $S_{1,2-PPG}\% = 23,2$).

Este comportamiento sugiere que bajo las condiciones de reacción (atmósfera rica en H_2) se produce una nueva reducción del cobre superficial activo, que había sido afectado por la atmósfera oxidante del pre-tratamiento utilizado antes de esta etapa. La existencia de un mecanismo reversible de reducción/oxidación del cromito de cobre fue propuesta por diferentes autores [6, 11], aunque esta propiedad se pierde cuando la reducción se produce a altas temperaturas (superiores a 723 K). Otra explicación es asumir que el agua se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos y el aumento en la actividad durante la reacción se deba luego a la adsorción competitiva entre el glicerol y el agua, y que durante este período de tiempo se esté produciendo un desplazamiento del agua adsorbida sobre los sitios activos. Sin embargo este fenómeno no fue

observado durante la etapa anterior, donde también se utilizó agua, por lo que debería descartarse tal interpretación.

Finalmente, el seguimiento de la actividad luego de la última reactivación bajo flujo de H_2 (pre-tratamiento similar al empleado antes del segundo ciclo) produjo resultados cualitativamente similares a los de las dos primeras etapas de reactivación, pese a que los valores de conversión una vez estabilizado el sistema fueron ligeramente inferiores ($X_{GLI}\% = 70,6$; $S_{1,2-PPG}\% = 28,8$). Esto último sugiere que durante los procesos de oxidación-reducción a los que fue sometido el catalizador, éste sufrió una leve desactivación irreversible.

A modo de resumen, en la Figura 4.9 se indica, únicamente, el seguimiento de la conversión de glicerol en función del tiempo de reacción luego de cada tratamiento. Así puede apreciarse que este catalizador, aunque sufra una desactivación inicial, es razonablemente estable a lo largo de los sucesivos ciclos de activación-reacción. Como se mostrará más adelante, esta estabilidad está asociada a la presencia de bario en el sistema. La evolución de la actividad en “espejo”, es decir: partiendo tanto desde un estado *reducido* como de un estado *oxidado* hacia similares valores de actividad al cabo de 10-11 h representa un fuerte indicio, junto con los análisis de DRX, de que la causa de la desactivación (o activación, cuando se reinicia la reacción luego del tratamiento con N_2/H_2O) observada durante las primeras horas de reacción está asociada principalmente al cambio del estado de oxidación de parte del Cu que se encuentra en la superficie.

- *Influencia del contenido de Ba y el método de preparación*

El mismo estudio se realizó comparando los catalizadores Cu-CrO y Cu-CrO-Ba(1/10) y sus respectivos homólogos obtenidos por lixiviado ácido. Como siempre, se adoptó en cada caso distinta masa de catalizador y caudal de reactivos para obtener niveles de actividad similares a los ya utilizados. A efectos comparativos, en la Figura 4.10 se muestra únicamente la variación de la conversión de glicerol para cada catalizador luego de cada pre-tratamiento. Las diferentes LHSV empleadas en cada caso dan cuenta de las distintas actividades específicas de los catalizadores. El seguimiento conjunto del desempeño (conversión y selectividad) de cada material puede verse en el Anexo 4.2.

Para el catalizador Cu-CrO se observa que luego de los sucesivos tratamientos, tanto la actividad inicial como la actividad luego de 10 h en línea es

distinta y siempre menor. En cambio para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10), si bien la actividad inicial no fue siempre la misma, luego de las 10 h de reacción se alcanzaron siempre valores similares de conversión. Esto permite concluir que, al menos como consecuencia de estas condiciones intensificadas de operación, el bario puede estar actuando como promotor estructural en este tipo de catalizadores para la reacción de hidrogenólisis, quizá inhibiendo el crecimiento de los cristales de la estructura del cromito de cobre (es decir, inhibiendo la sinterización de los dominios activos) y por ende estabilizando el catalizador. Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Choudhary y Pataskar [20], quienes prepararon catalizadores de cromito de cobre por co-precipitación utilizando distintas concentraciones de Ba y estudiaron la influencia de la temperatura de calcinación en la morfología y el tamaño de los cristales, observando que los materiales preparados con Ba permitían obtener mayores superficies específicas y menor tamaño de cristales a mayores temperaturas de calcinación. Esta tendencia se pudo corroborar, aunque de forma no extensiva, mediante la comparación de la variación de las superficies específicas de los materiales al calcinarlos a 723 K, cien grados por encima de la temperatura utilizada en su preparación, donde se pudo observar que el área específica disminuyó un 50% para el Cu-CrO mientras que solo lo hizo un 35 % para el Cu-CrO-Ba(1/10) (Ver Tabla 4.1).

Al observar el efecto de los ciclos de operación (activación y/o pasivado) en las muestras lixiviadas en la Figura 4.10 puede verse que la diferencia entre las conversiones alcanzadas luego de los sucesivos tratamientos es mucho mayor que en los casos anteriores. Además, esta diferencia es independiente del contenido de Ba utilizado en la formulación. Esta desactivación irreversible puede deberse a que estos materiales de altas áreas superficiales, con poros de menor diámetro que sus precursores, pueden ser más propensos a la desactivación por sinterizado y al colapso y obstrucción de su estructura porosa.

En síntesis, el más estable de los catalizadores preparados resultó ser el Cu-CrO-Ba(1/10), material que fue entonces elegido para continuar con los estudios cinéticos que se presentan más adelante en esta tesis.

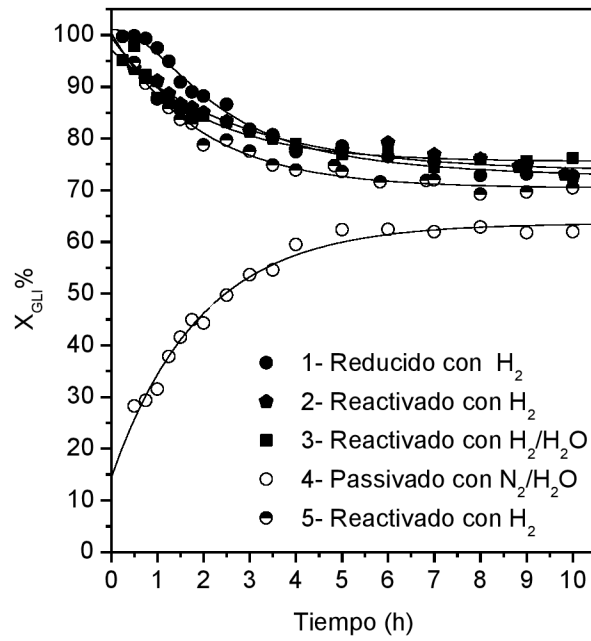


Figura 4.9: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) en función del tiempo luego de los distintos pre-tratamientos indicados, para el catalizador de cromito de cobre comercial G-22 SC.

Condiciones experimentales estándar: $T = 493\text{ K}$; $P = 0,22\text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. LHSV $13,0\text{ h}^{-1}$.

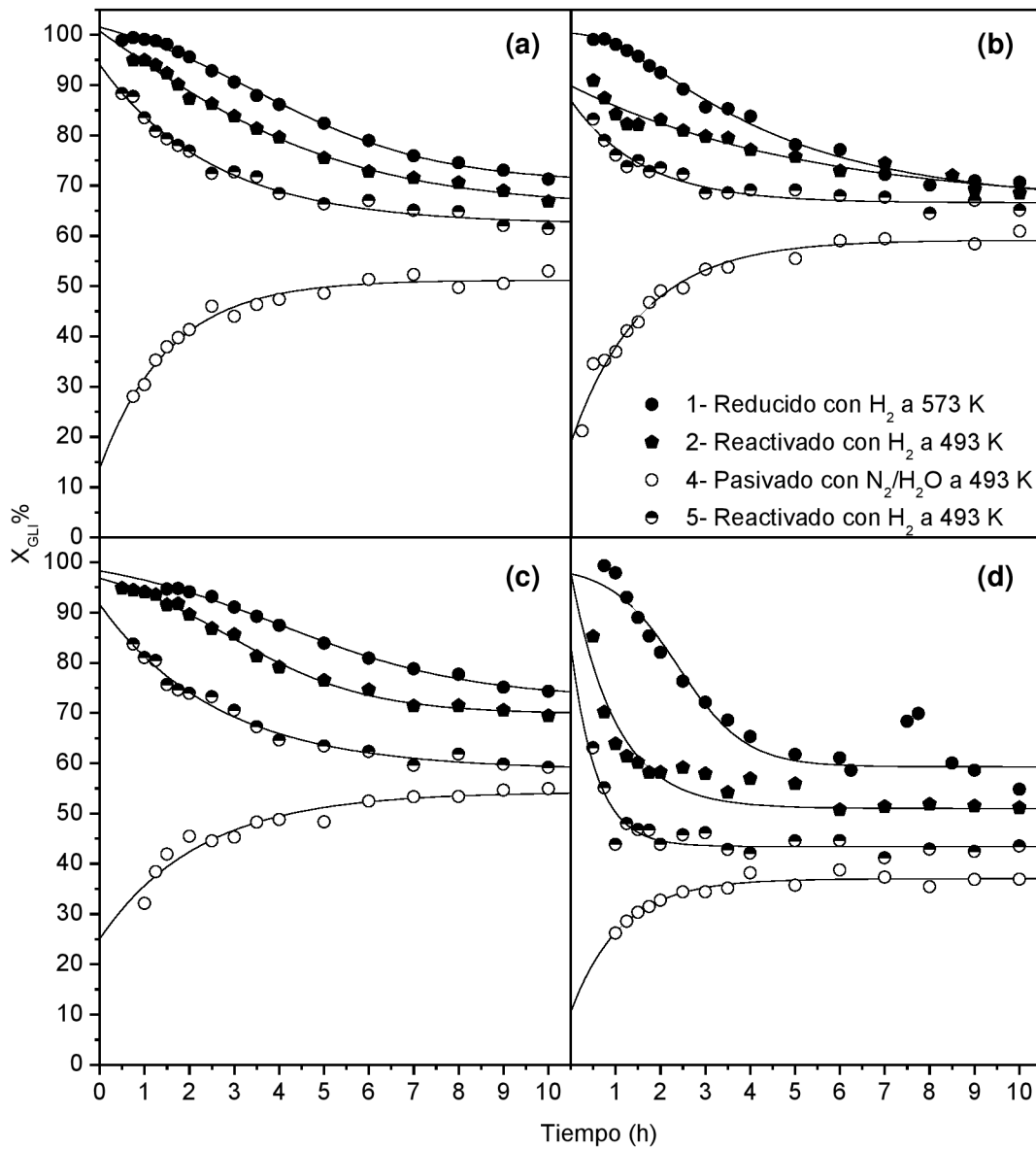


Figura 4.10: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) en función del tiempo luego de distintos pre-tratamientos:

(a) Cu-CrO, LHSV = 13,0 h⁻¹; (b) Cu-CrO-Ba(1/10), LHSV = 6,4 h⁻¹; (c) Cu-CrO-L, LHSV = 18,3 h⁻¹; (d) Cu-CrO-Ba(1/10)-L, LHSV = 7,0 h⁻¹.

Condiciones experimentales: T = 493 K; P = 0,22 MPa; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$ ($p/p^\circ = 0,37$).

4.4.2 Efecto de la presión parcial del glicerol sobre la actividad

Mientras que las desactivaciones de los catalizadores (inicial y de más largo plazo) al cabo de pretratamientos de activación y/o pasivado ya fueron tratadas en detalle en los apartados precedentes, otro factor destacado en el capítulo anterior fue la influencia de la presión total de trabajo en el desempeño catalítico y su efecto sobre la estabilidad de estos materiales. Esto motivó la realización de un estudio más sistemático centrado en analizar la influencia de la presión parcial del glicerol sobre la actividad catalítica, utilizando el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10), el cual se reseña a continuación.

Primero se evaluó, a modo de contraste, la actividad a lo largo del tiempo sin que hubiese cambios en la presión y se comparó este desempeño con los resultados obtenidos en el capítulo anterior. Así, en la Figura 4.11 se observa la evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) en el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) para dos ensayos realizados a 493 K con una corriente de alimentación con relaciones molares $H_2/H_2O/GLI = 39/7,7/1$ y distinta carga en el reactor, empleando dos presiones de trabajo diferentes en uno de los ensayos.

En el primer caso (círculos llenos) se muestra la evolución de la actividad a 0,22 MPa tras el período de estabilización inicial, seguido de la exposición a mayor presión (0,44 MPa) y luego, nuevamente, bajo las condiciones originales. Como se aprecia, la $X_{GLI}\%$ decrece al aumentar la presión total de trabajo. Además, cuando se retomaron las condiciones originales la actividad disminuyó considerablemente respecto del valor que se tenía antes de la 'excursión de presión'. Aunque este efecto de desactivación podría estar asociado hipotéticamente a una sinterización –y consiguiente bloqueo de poros– debida a las condiciones más extremas de reacción a 0,44 MPa (una mayor presión total implica mayores presiones parciales de todos los reactivos), los resultados de DRX no mostraron ningún aumento post-reacción en el tamaño de los cristales de Cu (~5 nm, según la ecuación de Scherrer, para ambos casos). Cuando las condiciones de reacción se mantuvieron invariables (círculos vacíos) no se apreciaron signos de desactivación aparente para igual lapso de tiempo en línea.

De esta manera, la principal causa que puede explicar la desactivación observada en el primer caso está asociada a un fenómeno físico que, como fuera descrito por Hulteberg et al. [13] para reacciones de deshidratación de glicerol, consiste en un bloqueo de poros producto de la condensación capilar del glicerol luego de la duplicación de la presión, dejando así inaccesibles a muchos

de los sitios activos antes disponibles. El carácter 'irreversible' de esta desactivación está asociado al clásico fenómeno de histéresis que presentan los materiales meso y microporosos [14.]

- *Influencia de la presión en los ciclos de activación-reacción*

Como los resultados precedentes se obtuvieron realizando variaciones de presión durante el mismo ensayo, se decidió evaluar si el efecto generado por la presión era reversible cuando se lo combinaba con los mismos procesos de reactivación ya mostrados en los apartados anteriores. Para ello se utilizó el catalizador comercial G-22 SC, que resultó ser el más estable en el programa de trabajo, y se alternó la operación pasando de la presión de referencia (0,22 MPa) a mayores presiones (0,44 MPa) entre los ciclos de reacción/reactivación, para finalmente operar nuevamente con la presión de referencia, empleando condiciones estándar de composición y una LHSV = 13,0 h⁻¹. Estos resultados pueden observarse en la Figura 4.12.

La evolución de la actividad en el primer panel, a 0,22 MPa, ya fue discutida en los incisos anteriores. Cuando la presión de trabajo luego de la reactivación con H₂ se cambia a 0,44 MPa puede apreciarse que este aumento de la presión total impacta negativamente sobre la actividad pero, además (al poder realizarse el seguimiento completo del desempeño temporal del material), que a diferencia de los casos anteriores la caída de la actividad durante las primeras horas es ahora más abrupta. Por otra parte, como era de esperarse, se obtuvieron mayores selectividades a 1,2-PPG aún a menores conversiones. De esta manera, los resultados encontrados en el ensayo anterior con el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) fueron reproducidos, aunque bajo distintos modos de operación, para este catalizador comercial.

Luego de proceder bajo las condiciones antedichas y de hacer circular hidrógeno nuevamente por 14 h, puede verse entonces –otra vez– que es imposible retomar los valores de actividad y selectividad iniciales o de referencia, como sí pudo hacerse durante los diversos ciclos de reacción/activación mostrados en la Figura 4.8. Así, se fortalece la hipótesis de que el impacto deletéreo en la velocidad de reacción ahora observado nuevamente puede asociarse a la irrupción de una fase líquida dentro de la estructura de poros del catalizador.

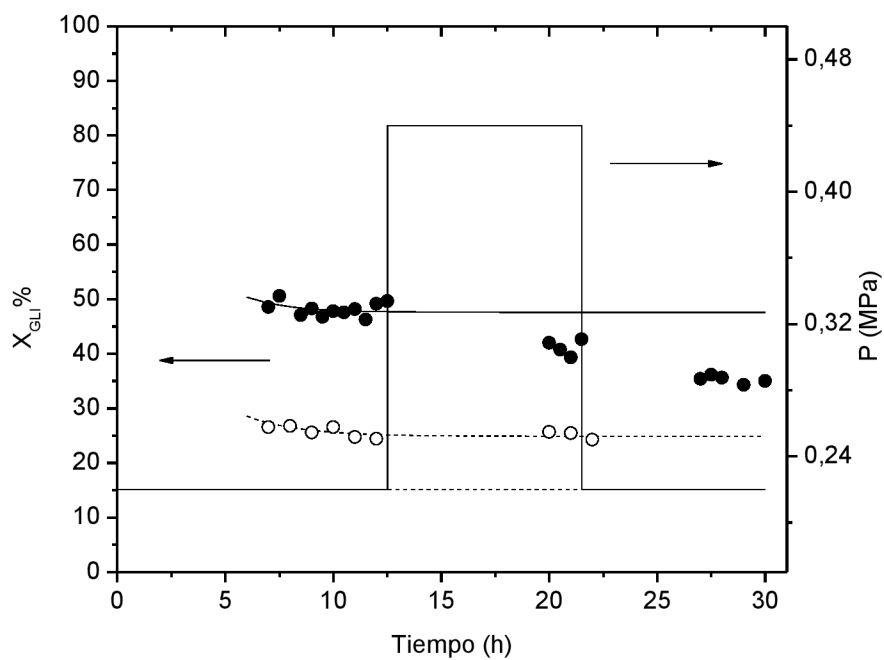


Figura 4.11: Conversión de glicerol en función del tiempo en línea y de la presión total del reactor para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 493 K. Condiciones experimentales: glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar $H_2/GLI = 39/1$. Círculos llenos: $LHSV = 9 h^{-1}$ (0,22 y 0,44 MPa); círculos vacíos: $LHSV = 25,5 h^{-1}$ (0,22 MPa solamente).

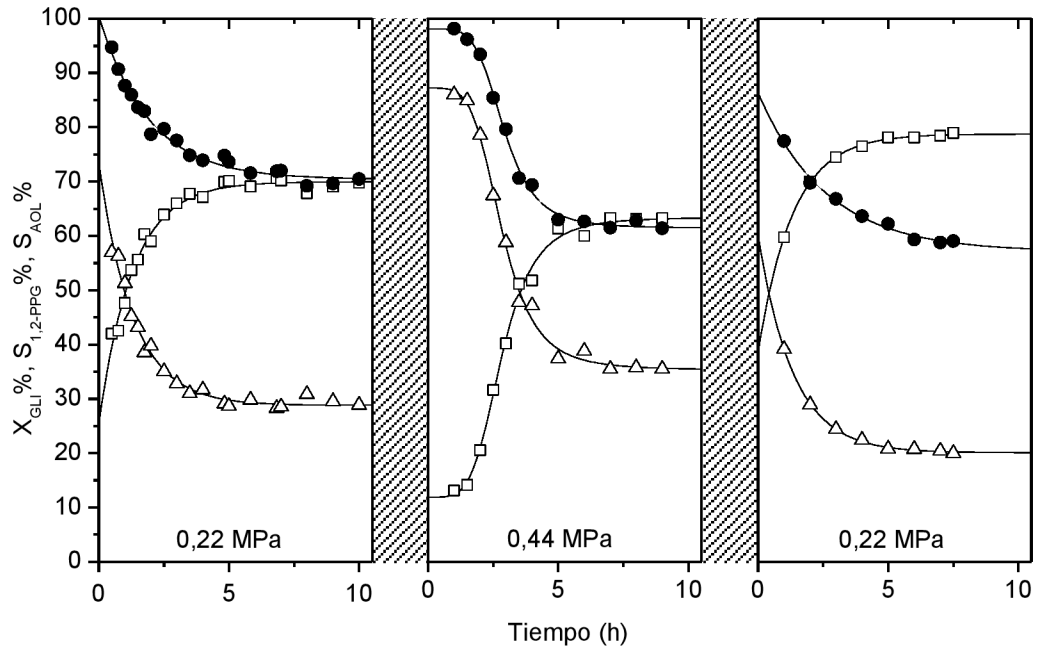


Figura 4.12: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) y selectividad a los distintos productos ($S_{AOL}\%$ y $S_{1,2-PPG}\%$) a distintas presiones totales, para el catalizador G-22 SC. Condiciones experimentales: glicerol en solución acuosa 40 %p/p, relación molar $H_2/GLI = 39/1$. $LHSV = 13,0 h^{-1}$. Referencias: $X_{GLI}\%$ (●), $S_{AOL}\%$ (□), $S_{1,2-PPG}\%$ (Δ).

Entre los ciclos de reacción se intercalaron pre-tratamientos en línea con H_2 a 493 K y 0,22 MPa (indicados por zonas rayadas en la figura).

- *Influencia de la presión parcial de glicerol sobre la actividad catalítica*

Sobre la base fáctica de que la presión parcial de glicerol puede afectar, no solo la actividad catalítica sino también la “estabilidad observable” del material, se procedió a evaluar sistemáticamente el impacto del empleo de distintas presiones parciales de glicerol sobre el sistema reaccionante.

Como ya se viera anteriormente, en el rango de p/p^0 de 0,4 a 0,8 dicho impacto es considerable, por lo que se decidió entonces realizar este estudio en condiciones mucho más alejadas de la condensación trabajando con relaciones p/p^0 bajas para las cuales, según la distribución de tamaño de poros de los materiales utilizados, la condensación capilar debería ser mínima.

La Figura 4.13 presenta la conversión de glicerol en función de la p/p^0 a 0,16 MPa y 493 K empleando el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) pre-reducido con H_2 a 573 K. Si bien durante las sucesivas condiciones de trabajo (indicadas con números naturales correlativos en la figura) el catalizador sufrió una leve desactivación respecto de su desempeño manteniendo constante una relación $p/p^0 = 0,12$ durante aprox. 50 h en línea (Ver Anexo 4.3), todos los valores presentados en la figura fueron normalizados para trabajar siempre bajo la misma referencia. Dicha normalización consistió en cuantificar la caída de actividad observada durante el ensayo en condiciones invariables (es decir, utilizando siempre la relación $p/p^0 = 0,12$), para obtener un perfil de desactivación relativo en función del tiempo. Este perfil permitió relacionar la actividad observada durante la experiencia y referirla a valores estándar, considerando para tal fin un tiempo en línea de 12 h.

Como puede verse, cada vez que se aumentó el contenido de glicerol en la alimentación (mediante el aumento del caudal de la solución acuosa junto con la disminución del caudal de H_2 , para mantener el tiempo de residencia de la mezcla reaccionante en el reactor) y luego se restablecieron las condiciones de referencia ($p/p^0 = 0,12$), la actividad del catalizador siempre fue menor. Aunque no se muestran en la figura los resultados, cuando se realizó un procedimiento inverso, es decir que se partió de condiciones más cercanas a la condensación y luego se trabajó a menores presiones parciales de glicerol, una vez retomada la actividad de referencia no se detectó variación alguna en la conversión.

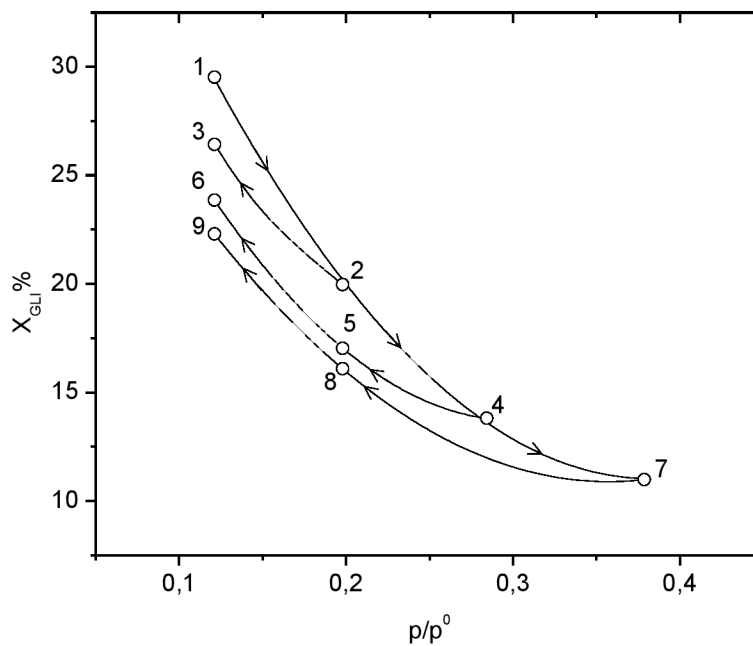


Figura 4.13: Conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) en función de su presión parcial relativa a la presión de saturación (p/p^0), para el catalizador de Cu-CrO-Ba(1/10). Condiciones experimentales: 493 K; 0,16 MPa; 40 %p/p GLI/H₂O, relación molar H₂/GLI variable. Los números indican la secuencia experimental utilizada. Para cada punto detallado la actividad fue referida a la de un tiempo en línea de 12 h cuando el catalizador operó bajo condiciones invariables ($p/p^0 = 0,12$, ver texto).

Para eliminar la influencia de otros posibles causales de desactivación, tales como el eventual cambio en el estado de oxidación del cobre producto de una menor relación H_2/GLI en la mezcla reaccionante, se realizaron estudios a igual presión parcial del glicerol pero con distintas relaciones molares entre el hidrógeno y dicho reactivo, a 493 K y 0,26 MPa. Así, mediante la sustitución parcial del H_2 por un gas inerte, pero manteniendo constante el caudal molar total, se trabajó en un rango de H_2/GLI entre 30 y 100 (el mismo rango que se utilizó en la experiencia anterior). En la Figura 4.14 se muestra que tal sustitución casi tuvo un impacto mínimo sobre la actividad, pudiendo así descartarse que se produjese una mayor oxidación parcial del Cu en el rango de relaciones molares H_2/GLI utilizado durante las experiencias.

El ligero impacto sobre la actividad catalítica observado al sustituir parcialmente H_2 por N_2 (pero para relaciones de H_2/GLI siempre muy altas), puede deberse a que se vean desfavorecidas algunas de las reacciones de hidrogenación involucradas en el mecanismo global de la deshidratación de glicerol a acetol, ya que a medida que disminuyó la presión parcial de hidrógeno se detectaron mayores concentraciones de los productos intermedarios de la reacción no identificados (que no representan más del 1% del área total cuantificada, pero que a estas bajas conversiones son valores comparables con los de otros productos), así como la aparición en los cromatograma de los condensados de un pico correspondiente a un compuesto de mayor peso molecular (tiempo de residencia en la columna de 9,9 min, mayor a todos los productos pero menor al de la glicerina –ver Anexo 4.4–) asignado al gliceraldehído. Aún contemplando estas leves variaciones, puede apreciarse en la Figura 4.14 que cuando se retomaron las condiciones originales de trabajo la conversión alcanzada fue casi la misma que la inicial.

Los fenómenos de adsorción y desorción producto de la condensación capilar suelen ser reversibles [24]. Empero, en el caso de moléculas de alta reactividad, como el glicerol, la existencia de una fase condensada prácticamente anhidra (el resto de los reactivos y productos –acetol, 1,2-propilénglicol, etilénglicol, etc.– se encuentra en fase vapor) y las altas temperaturas de trabajo pueden favorecer cinéticamente el desarrollo de reacciones de oligomerización y condensación química. Los compuestos así formados, altamente entrecruzados y con presiones de vapor aún menores que la del reactivo, no son volátiles en las condiciones de reacción utilizadas y, por lo tanto, su presencia dentro de los

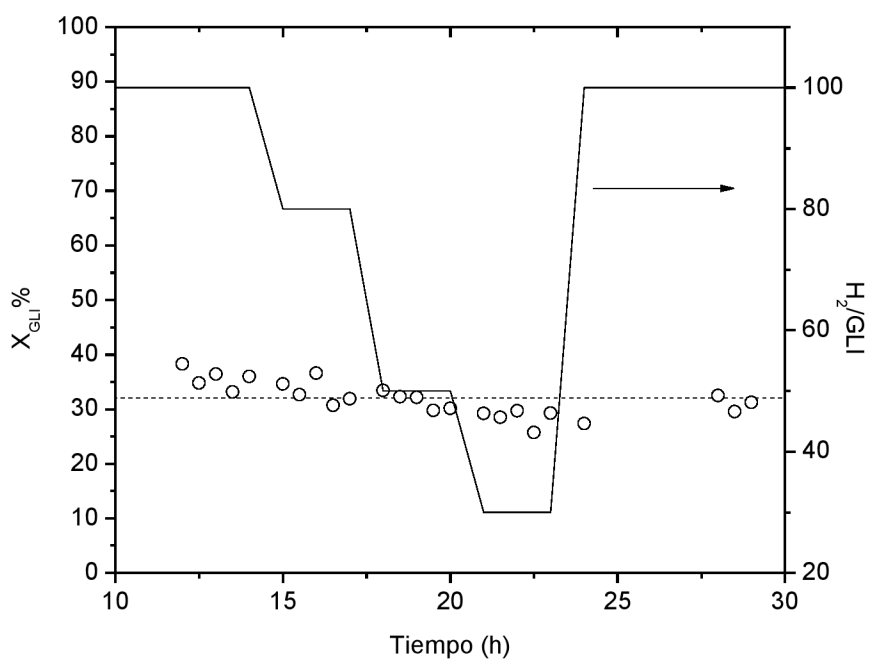


Figura 4.14: Conversión de glicerol en función de la relación molar H_2/GLI de alimentación para el catalizador de Cu-CrO-Ba(1/10).

Condiciones experimentales: 493 K; 0,26 MPa; 40 %p/p GLI/ H_2O ; relación molar total de gas ($H_2 + N_2$)/GLI = 100/1; $p/p^0 = 0,2$; LHSV = 28 h^{-1} .

poros produce un bloqueo permanente de los mismos que evita retomar la actividad inicial de manera irreversible. Esto se verificó por cromatografía, efectuando una extracción con ácido trifluoroacético del material condensado dentro de la estructura porosa del catalizador, como se mostrará en el Capítulo 5.

Si bien la disminución irreversible de la actividad de referencia observada no pudo correlacionarse linealmente con la fracción de poros que deberían estar inundados, conforme a la ecuación de Kelvin, esta discrepancia puede residir en que el bloqueo producido por poros-garganta de menor tamaño (“cuellos de botella”) puede dejar inaccesibles mayores superficies y/o volúmenes de poros de diámetros más grandes (donde no se produce la condensación) de la red interconectada formada durante la reducción del catalizador. Siguiendo el modelo descrito en la introducción, un ejemplo de este efecto se muestra en la Figura 4.15.

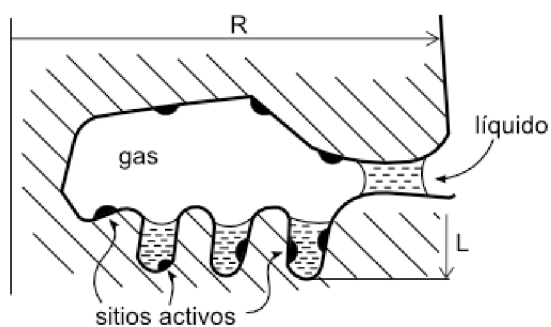


Figura 4.15: Representación esquemática de la condensación capilar dentro de los poros con cuello de botella del catalizador.

Para estimar este efecto en detalle se podría realizar un enfoque más completo que contemple la simulación de modelos de redes de poros estocásticos para representar la estructura del catalizador [25] aunque, como se verá más adelante, utilizando un modelo simple en conjunto con la ecuación de Kelvin se puede estimar de forma cualitativa dicho impacto, preferentemente cuando las fracciones de poros ocupadas por líquido son más altas.

Sin perjuicio de lo dicho, debe notarse además que al trabajar con conversiones integrales la presión parcial del glicerol (y por ende la fracción de poros afectados) a lo largo del lecho del catalizador no será la misma y, en consecuencia, la estimación de la fracción total de poros afectada para cada conversión alcanzada a lo largo del ensayo no se podrá obtener directamente.

Estas cuestiones serán retomadas en el capítulo siguiente, cuando se analice un modelo cinético que contempla la influencia de la condensación capilar en la actividad al utilizar un reactor integral de lecho fijo.

Queda claro entonces que cuando se pretende evaluar apropiadamente la actividad catalítica de materiales –novedosos y/o comerciales– en reacciones que involucren glicerol en la fase vapor, deben contemplarse también los fenómenos asociados a la condensación capilar –y las consecuencias de la reactividad de la fase líquida formada– junto con las técnicas clásicas de caracterización, para no extraer conclusiones erróneas, principalmente cuando se comparan catalizadores con propiedades texturales muy diferentes.

4.5 Conclusiones

El análisis del desempeño de los catalizadores bajo sucesivos ciclos de reacción/reactivación simulando ensayos acelerados de reutilización indica que la desactivación característica de estos materiales puede asociarse a un cambio en el estado de oxidación del cobre activo. El estudio en conjunto de todos los catalizadores permitió observar que el bario proporciona mayor estabilidad a largo plazo, cumpliendo al parecer tan solo un rol de soporte estructural.

Luego de varias horas en línea estos catalizadores resultan ser estables pero, a partir de estudios realizados con diferentes presiones parciales de glicerol en fase vapor (por ej. aumentando progresivamente la presión total de trabajo), se encontró que al trabajar en condiciones más cercanas a la presión de saturación de este reactivo no se pueden retomar los valores anteriores de actividad. Parte de esta desactivación observada puede explicarse por el efecto de fenómenos físicos asociados con la morfología y estructura de poros disponibles para la reacción, producto de la condensación capilar. Estos fenómenos deben ser contemplados en el diseño de catalizadores y en el análisis del desempeño de los mismos, como se explicita con más detalle en el capítulo siguiente.

4.6 Referencias

- [1] R. Rao, A. Dandekar, R.T. Baker, M.A. Vannice, Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions, *J. Catal.* 171 (1997) 406-419.
- [2] J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, Methanol Synthesis, en *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (2^a Ed.) p. 2920, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [3] M.G. Chudinov, B.N. Kuznetsov, A.M. Alekseev, G.P. Pak, Change in the Oxidation State of Copper during the Reduction of Copper Oxides and a Copper-Chromium-Zinc-Aluminum Catalyst of Carbon Monoxide Conversion, *Kinet. Catal.* 26 (1988) 590-593.
- [4] R.B.C. Pillai, A Study of the Preactivation of a Copper Chromite Catalyst, *Catal. Lett.* 26 (1994) 355-371.
- [5] T. Hubaut, M. Daage, J.P. Bonelle, Selective Hydrogenation on Copper Chromite Catalysts IV. Hydrogenation Selectivity for α,β -unsaturated Aldehydes and Ketones, *App. Catal.* 22 (1986) 231-241.
- [6] L.M. Plyasova, L.P. Solovyeva, T.A. Krieger, O.V. Makarova, T.M. Yurieva, The Nature of Hydrogen Stabilization in the Reduced Copper Chromites, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 105 (1996) 61-66.
- [7] A. Imura, Y. Inoue, I. Yasumori, Catalysis by "Copper Chromite". I. The Effect of Hydrogen Reduction on the Composition, Structure, and Catalytic Activity for Methanol Decomposition, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 2203-2206.
- [8] F.M. Capece, V.D. Castro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Fragale, M. Gargano, M. Rossi, "Copper Chromite" Catalysts: XPS Structure Elucidation and Correlation with Catalytic Activity, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 27 (1982) 119-128.
- [9] R.S. Rao, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, Furfural Hydrogenation over Carbon supported Copper, *Catal. Lett.* 60 (1999) 51-57.
- [10] K.L. Deutsch, B.H. Shanks, Active Species of Copper Chromite Catalyst in C-O Hydrogenolysis of 5-Methylfural Alcohol, *J. Catal.* 285 (2012) 235-241.

- [11] Z. Xiao , X. Wang, J. Xiu, Y. Wang, C.T. Williams, C. Liang, Synergetic Effect between Cu^0 and Cu^+ in the Cu-Cr Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol, *Catal. Today* 234 (2014) 200-207.
- [12] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wua, R.J. Lobo-Lapidus, J.A. Dumesic, J.T. Miller, C.L. Marshall, Deactivation Mechanistic Studies of Copper Chromite Catalyst for Selective Hydrogenation of 2-Furfuraldehyde, *J. Catal.* 299 (2013) 336-345.
- [13] C. Hulteberg, A. Leveau, J.G.M. Brandin, Pore Condensation in Glycerol Dehydration, *Top. Catal.* 56 (2013) 813-821.
- [14] D.H. Kim, Y.G. Kim, An Experimental Study of Multiple Steady States in a Porous Catalyst due to Phase Transition, *J. Chem. Eng. Japan* 14(4) (1981) 311-317.
- [15] S.K Bhatia, Steady State Multiplicity and Partial Internal Wetting of Catalyst Particles, *AIChE J.* 34(6) (1988) 969-979.
- [16] M.P. Harold, Impact of Wetting on Catalyst Performance in Multiphase Reaction Systems en Computer Aided Design of Catalyst (1^a Ed.), Marcel Dekker, New York (1993).
- [17] N.M. Ostrovskii, N.M. Bukhavtsova, V.K. Duplyakin, Catalytic Reactions Accompanied by Capillary Condensation. 1. Formulation of the Problems, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 53(2) (1994) 933-946.
- [18] N.M. Ostrovskii, N.M. Bukhavtsova, Catalytic Reactions Accompanied by Capillary Condensation. 2. Mass Transfer Inside a Pellet, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 56(2) (1995) 319-399.
- [19] N.M. Bukhavtsova, N.M. Ostrovskii, Catalytic Reactions Accompanied by Capillary Condensation. 3. Influence on Reaction Kinetics and Dynamics, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 65(2) (1998) 321-329.
- [20] V.R. Choudary, S.G. Pataskar, Thermal Decomposition of Ammonium Copper Chromate: Effect of the Addition of Barium, *Thermochim. Acta* 95 (1985) 87-98.
- [21] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity (2^a Ed.), Academic Press, London (1982).
- [22] J.D. Stroupe, An X-Ray Diffraction Study of the Copper Chromites and of the "Copper-Chromium Oxide" Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 569-572.

- [23] J. Barrault, S. Brunet, N. Essayem, Direct Synthesis of Asymmetric Amines R_2NR' in the Presence of Multifunctional Copper-based Catalysts, *J. Mol. Catal.* 77 (1992) 321-332.
- [24] S.-C.Wu, Z.-M. Cheng, P. Liu, Y.-M. Yu, J. Jin, Z.-M. Zhou, Pore Network Effects under the Reduction of Catalyst Size at Elevated Temperatures, *Chem. Eng. Sci.* 93 (2013) 350-361.
- [25] E.S. Kikkinides, A.A. Lappas, A. Nalbadian, I.A. Vasalos, Correlation of Reactor Performance with Catalyst Structural Changes during Coke Formation in FCC Processes, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1011-1025.

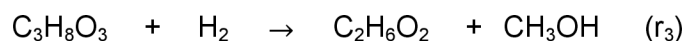
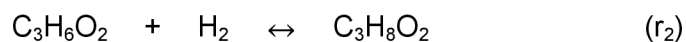
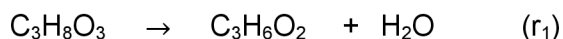
Capítulo 5

Estudio cinético de la hidrogenólisis de glicerol en fase vapor sobre un catalizador de Cu-CrO-Ba: influencia de la condensación capilar

5.1 Introducción

El interés en el desarrollo de procesos que involucran la hidrogenólisis de glicerol (GLI) a 1,2-propilenglicol (PPG) ha impulsado numerosos estudios y trabajos para su conversión catalítica selectiva. La mayoría de éstos se concentró, principalmente, en la preparación y caracterización de catalizadores y su correspondiente análisis de desempeño bajo diferentes condiciones de reacción, encontrando variables de proceso óptimas con el objetivo de maximizar la conversión de GLI y la selectividad a PPG. No obstante estos avances, el estudio de la cinética de esta reacción es aún limitado. La mayoría de los trabajos (revisados recientemente por Vasiliadou y Lemodinou [1]) se realizó a altas presiones con reactores trifásicos e incluye principalmente modelos de tipo ley de potencia [2-5] y algunos de tipo Langmuir–Hinshelwood [6,7], pero ninguno utilizó glicerol en fase vapor.

En los Capítulos anteriores se mostró que el cromito de cobre (Cu-CrO) es uno de los catalizadores que mejor desempeño presenta para realizar esta reacción en condiciones relativamente moderadas y se destaca por su baja selectividad a productos de degradación indeseados, como el etilenglicol (ETG) [8]. Además, aunque el mecanismo de reacción sobre estos catalizadores es aún objeto de debate [9], se estableció que para la reacción en fase vapor el camino de la reacción se produce a través de un intermediario estable: el acetol (AOL). Así, las principales reacciones del sistema pueden resumirse en las siguientes: r_1 , la deshidratación directa de GLI ($C_3H_8O_3$) para producir AOL ($C_3H_6O_2$); r_2 , la posterior hidrogenación de AOL a 1,2-PPG ($C_3H_8O_2$) y r_3 , la hidrogenólisis directa de GLI a ETG ($C_2H_6O_2$) [10]:



En el Capítulo 4 se mostró que cuando se opera en fase vapor con compuestos como el glicerol, de alto punto de ebullición (y baja presión de vapor), y en condiciones cercanas a su punto de rocío, es necesario contemplar el efecto de la condensación capilar dentro de los poros del catalizador.

Cuando un catalizador poroso está en contacto con reactivos en fase vapor que contienen componentes condensables, es posible que los poros más grandes estén llenos de gas mientras que los más pequeños se llenen o inundan con líquido producto de la condensación capilar [12,13]. Consecuentemente, cuando existe una fracción interna del catalizador inundada, la velocidad de reacción observada puede verse afectada significativamente dependiendo del grado de condensación alcanzado. Esto se debe, principalmente, a que las difusividades en fase vapor son hasta 10^4 veces superiores que en fase líquida. Así, la fracción de líquido que ocupa los poros del catalizador será un factor determinante en el desempeño del mismo.

Recientemente Hultberg y colaboradores [11] estudiaron la reacción de deshidratación de glicerol a acroleína en fase vapor, a 0,5 MPa y 553 K, utilizando catalizadores de WO_3 soportados en ZrO_2 y analizaron el rol de la condensación de glicerol en la desactivación de estos catalizadores, pero las limitadas condiciones de trabajo que utilizaron (presión y temperatura únicas), no les permitieron analizar el efecto de dicha condensación en el desempeño catalítico.

En este Capítulo se realiza un estudio cinético de la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilenglicol que contempla explícitamente la presencia de condensación capilar en función de las condiciones de proceso empleadas y su influencia en los resultados de actividad, utilizando un catalizador estable de cromito de cobre promovido con bario, Cu-CrO-Ba(1/10), con el objetivo de obtener una expresión macrocinética que explique adecuadamente el comportamiento observable del sistema reaccionante, bajo el enfoque clásico de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

5.2 Experimental

5.2.1 Catalizador y caracterización

Para los ensayos cinéticos se eligió el catalizador de cromito de cobre promovido con bario Cu-CrO-Ba(1/10) preparado por co-precipitación estudiado detalladamente en los Capítulos anteriores. Como ya se indicara, la composición final del catalizador se midió por ICP y su textura se evaluó mediante las isotermas de adsorción y desorción de N_2 líquido (77 K), utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020 (con desgasado previo a 473 K por 2 h). Un resumen de las propiedades del catalizador pueden verse a continuación en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Algunas propiedades químicas y morfológicas del catalizador Cu-CrO-Ba (1/10) utilizado en este estudio cinético.

Superficie específica BET	58	m ² /g
Volumen de poro	0,16	cm ³ /g
Contenido de Cu	29,8	%p/p
Contenido de Ba	8,4	%p/p
Tamaño de partícula del catalizador	250-425	µm

Además, se realizaron estudios post-reacción del catalizador (pasivado mediante la exposición a una mezcla de O₂ en N₂ al 1 %v/v durante 1 h antes de su remoción del reactor) para detectar la presencia de GLI y posibles trazas de oligómeros, mediante una técnica utilizada por De Meulenaer y col. [15] para el seguimiento de las reacciones de polimerización y esterificación del GLI, como ya se describiera en detalle en el Capítulo 2.

5.2.2 Ensayos cinéticos

La hidrogenólisis de glicerol en fase vapor se realizó en un reactor de lecho fijo tubular de cobre de 60 cm de longitud y 10 mm de diámetro interno, isotérmico e isobárico. El catalizador, seco y fragmentado (1 g; 40-60 mesh) se diluyó en cuarzo molido de igual granulometría (relación de dilución 1/1), se colocó en la parte media del reactor entre tapones de separación de lana de cuarzo silanizada y se completó la parte superior del reactor con un lecho de cuarzo molido (20-40 mesh). Una descripción más detallada del equipo utilizado puede consultarse en el Capítulo 2.

El catalizador fue reducido *in situ* bajo flujo de H₂ de 100 cm³/min a presión atmosférica a 573 K por 4 h, límite de temperatura óptimo de acuerdo a numerosos autores [8,16-18]. Luego de la reducción se enfrió el reactor hasta una primera temperatura de reacción escogida (503 K) y se presurizó el sistema hasta la presión de trabajo deseada (0,22 MPa), dejándolo estabilizar al menos por 1 h. Las corrientes de glicerol (solución acuosa al 40 %p/p, previamente desgasada por ultrasonido) y de H₂ fueron introducidas en el vaporizador, operado a una temperatura de 503 K, obteniéndose una composición de alimentación al reactor que corresponde a las relaciones molares H₂/H₂O/GLI =

39/7,7/1. Los productos líquidos fueron colectados en el condensador a la presión de trabajo y a 293 K. El seguimiento de la reacción se realizó, como se dijera en el Capítulo 3, tomando muestras líquidas de condensado acumuladas en períodos de 30 min y los principales compuestos detectados fueron GLI, AOL, PPG y ETG como producto minoritario. Si bien se detectaron trazas de otros productos, éstas no fueron significativas para ser contempladas en el balance de masa. En la corriente gaseosa se detectaron trazas de metanol, CO y CO₂.

La conversión de GLI (X_{GLI}), las selectividades a los distintos productos (S_j) y las conversiones de GLI a los productos (X_j) se calcularon en base a moles carbono, utilizando las siguientes definiciones:

$$X_{GLI}(\%) = \frac{\text{moles totales de C de todos los productos}}{\text{moles totales de C del reactivo y todos los productos}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$S_j(\%) = \frac{\text{moles de C del producto } j}{\text{moles totales de C de todos los productos}} \times 100 \quad (5.2)$$

$$X_j(\%) = \frac{\text{moles de C del producto } j}{\text{moles totales de C del reactivo y todos los productos}} \times 100 \quad (5.3)$$

Las expresiones de velocidad de reacción, que consideran las concentraciones de los principales componentes observados en la fase gas: H₂, GLI, AOL, PPG y ETG, fueron derivadas mediante el mecanismo convencional de LHHW y se utilizaron para ajustar los resultados experimentales. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se integró numéricamente por el método de Runge-Kutta de cuarto orden y se utilizó una regresión no lineal multiparamétrica para minimizar la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados, ajustando simultáneamente los resultados para las distintas temperaturas analizadas. Para asegurarse de que la regresión convergiera en un único mínimo global dando como resultado iguales valores de los parámetros ajustables se ensayaron distintos valores iniciales de los mismos. Además, la validez del modelo se verificó mediante la realización de corridas adicionales desarrolladas a distintas presiones totales de trabajo. Los valores experimentales así obtenidos se compararon con los valores predichos por el modelo obtenido con el grupo de corridas iniciales. La obtención de los parámetros de ajuste se realizó en dos etapas: primero se estimaron valores iniciales mediante un algoritmo codificado con el software MatLab R V 2010 (ver Anexo 5.1) para luego utilizarlos en un

segundo ajuste basado en el algoritmo de cuadrados mínimos no lineales de multirrespuesta Marquardt-Levenberg según lo explicado por Bard [19], para el que se empleó un código programado con el software Digital Visual FORTRAN V 6, desarrollado por integrantes de nuestro grupo de investigación de INTEC, y así obtener los valores definitivos de los mismos.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Estructura del catalizador

La distribución de tamaño de poros (DTP) se determinó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de ensayos de adsorción/desorción de N₂ (Figura 5.1). Los poros internos del catalizador se encuentran, en su mayoría, en el rango atribuido a mesoporos (10 a 500 Å). De acuerdo a la clasificación IUPAC la DTP puede asemejarse a una distribución de tipo lognormal bimodal, expresada por:

$$f(d_p) = V_i \left(\frac{W}{d_p \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln d_p - \ln \mu_1)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{1-W}{d_p \sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln d_p - \ln \mu_2)^2}{2\sigma_2^2}\right) \right) \quad (5.4)$$

donde $f(d_p)$ es la función de densidad de DTP para el diámetro de poro d_p , μ y σ indican la media y la desviación estándar del diámetro de poro, V_i es el volumen total de poros del catalizador y W es la constante de partición entre ambas distribuciones lognormales. Los parámetros del modelo utilizados se obtuvieron por regresión de los datos experimentales y corresponden a los siguientes valores de diámetros medio de poro: $\mu_1 = 28 \text{ \AA}$ y $\mu_2 = 95 \text{ \AA}$. Además se obtuvieron los parámetros $\sigma_1 = 0,54$, $\sigma_2 = 0,52$ y $W = 0,3$. Como se muestra en la Figura 5.1, el modelo bi-modal utilizado sirve para describir en detalle la DTP para poros cuyo diámetro se encuentra entre 20 y 200 Å (a mayores tamaños –línea discontinua en la Figura 5.1– no se producirá condensación capilar según las condiciones experimentales utilizadas).

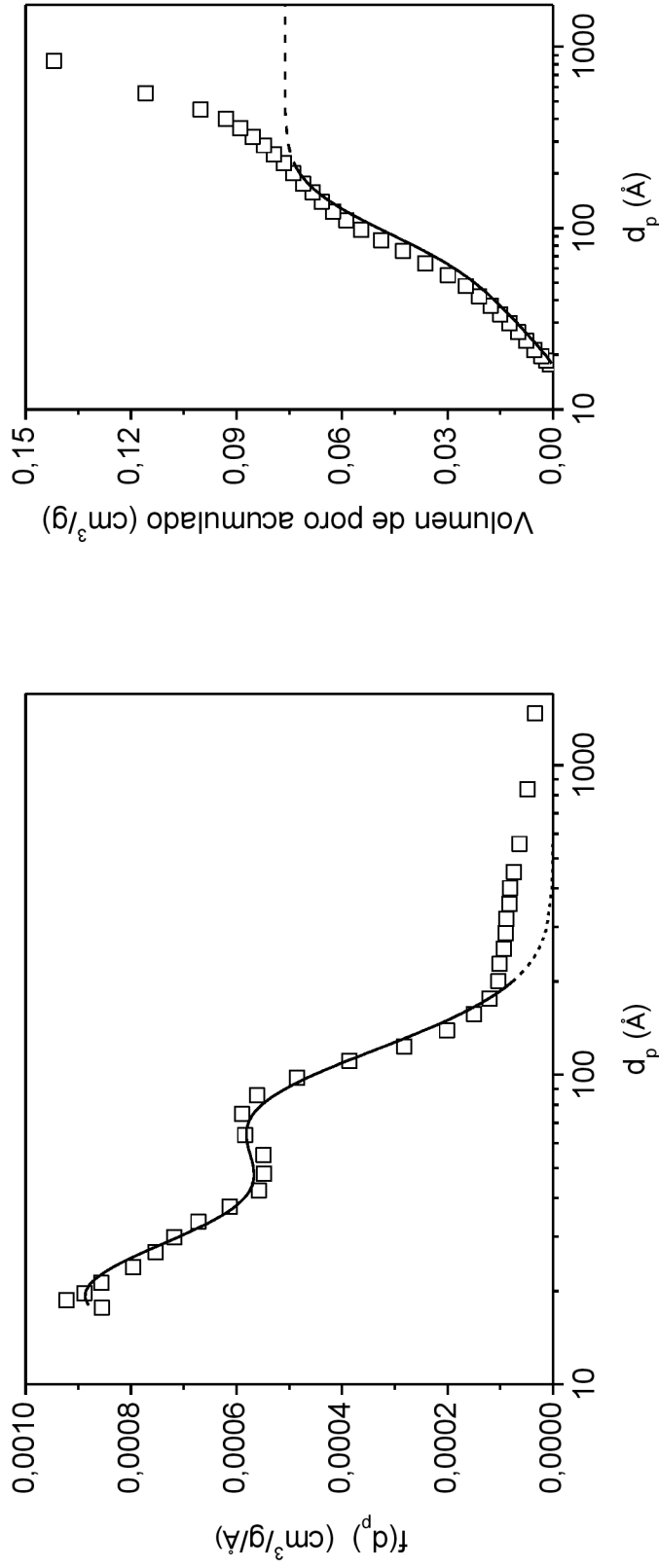


Figura 5.1: Distribución del tamaño de poros (DTP) del catalizador y volumen de poro acumulado en función del tamaño de poros (d_p). Comparación entre los datos obtenidos experimentalmente (cuadrados) y los estimados por un modelo de densidad de distribución bimodal lognormal (línea continua). La DTP utilizada sólo es válida para el rango de poros entre 20 y 200 Å; para poros más grandes no se corresponde con los valores obtenidos por la isoterma (línea discontinua).

5.3.2 Hidrogenólisis de glicerol sobre Cu-CrO-Ba(1/10)

A los efectos de obtener datos confiables y asegurarse de que el catalizador estuviera estabilizado, previo al inicio de las mediciones cinéticas se mantuvieron invariables las condiciones iniciales de reacción por un período de 24 h; durante las últimas 12 h no se observó ningún signo de desactivación. Luego se realizaron mediciones, a presión y temperatura constantes, de la conversión de GLI y la selectividad a los distintos productos para distintas relaciones entre la masa de catalizador y el caudal molar de glicerol alimentado (W/F_{GLI}^0).

Cada vez que se modificó la temperatura o presión del sistema se dejó un período de estabilización de al menos 8 h antes de comenzar con las medidas de actividad. Luego, se procedió a variar el W/F_{GLI}^0 y para cada condición de trabajo se mantuvieron constantes las variables operativas durante un lapso de 3 h hasta alcanzar valores estables de actividad (los resultados reportados a continuación corresponden a los de las últimas 2 h de cada condición). Periódicamente se retomaron valores de referencia ($T= 503$ K, $P = 0,22$ MPa, $W/F_{GLI}^0 = 17,44$ g_{cat}·h/mol_{GLI}) para controlar la estabilidad del sistema.

Los resultados obtenidos en los experimentos realizados a presión constante de 0.22 MPa y distintas temperaturas (473, 483, 493 y 503 K) pueden verse en la Tabla 5.2. Luego de operar a distintas p/p^0 de glicerol, como ya fuera mostrado en el Capítulo 4, se esperaba que los valores para las condiciones de referencia no fuesen exactamente los mismos. En el Anexo 5.2 puede apreciarse los cromatogramas de los extractos derivatizados de las muestras post-reacción del catalizador Cu-CrO-Ba(1/10). La muestra sometida a la secuencia de condiciones de trabajo indicadas en la Tabla 5.2 (identificada como C19), acusó la presencia de un alto contenido de glicerol y compuestos de mayor peso molecular (picos de mayores tiempos de residencia que no llegan a ser identificados como di-gliceroles) que pueden ser asignados a productos de condensación, como polímeros ramificados de glicerol y/o poli-glicoles de bajo peso molecular. La presencia de estos compuestos puede explicar las diferencias observadas en la actividad luego de someter el catalizador a las distintas condiciones de proceso señaladas (distintos p/p^0), y puede ser contemplada considerando la presencia de una fase líquida “inactiva” en la formulación del modelo cinético.

Tabla 5.2: Conversión de glicerol (X_{GLI}) y conversión a los distintos productos j (X_j) en función de la temperatura y del caudal molar de glicerol alimentado (W/F_{GLI}^0) para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 0,22 MPa. (*)

T (K)	W/F_{GLI}^0 (mol/g h)	X_{GLI} (%)	X_{AOL} (%)	X_{PPG} (%)	X_{ETG} (%)
503	17,44	61,6	51,6	9,2	0,82
	25,83	76,9	58,0	17,8	1,11
	32,19	88,4	56,5	30,6	1,30
	41,85	94,7	51,1	42,2	1,36
493	8,82	23,9	21,6	2,0	0,30
	11,44	29,3	25,9	3,0	0,46
	14,56	33,9	29,4	4,0	0,51
	17,44	36,3	32,3	3,5	0,43
	25,21	48,2	39,6	7,9	0,65
	25,83	48,3	41,3	6,4	0,60
	32,19	61,3	48,6	11,9	0,73
	41,85	68,8	51,3	16,7	0,85
483	17,44	18,5	16,9	1,3	0,29
	25,83	28,7	25,7	2,7	0,39
	32,19	34,4	30,1	3,8	0,44
	41,85	40,3	34,5	5,4	0,50
473	17,44	9,0	8,3	0,5	0,23
	25,83	12,7	11,6	0,8	0,23
	32,19	14,6	13,3	1,1	0,23
	41,85	18,9	16,8	1,8	0,3

Mezcla reaccionante: glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$.

(*) Valores promediados de las mediciones de muestras adquiridas en las dos últimas horas, luego de estabilizar cada condición de trabajo durante 3 h.

Tabla 5.3: Conversión de glicerol (X_{GLI}) y conversión a los distintos productos j (X_j) en función del caudal molar de glicerol alimentado (W/F_{GLI}^0) para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) (valores promediados) a 503 K. (*)

P	W/F_{GLI}^0	X_{GLI}	X_{AOL}	X_{PPG}	X_{ETG}
(MPa)	(mol/g h)	(%)	(%)	(%)	(%)
0,22	17,44	61,6	51,6	9,2	0,82
	25,83	76,9	58,0	17,8	1,11
	32,19	88,4	56,5	30,6	1,30
	41,85	94,7	51,1	42,2	1,36
0,34	25,83	66,8	46,9	18,5	1,03
	32,19	79,1	49,1	28,6	1,19
	41,85	87,6	45,7	40,4	1,29
0,46	25,83	59,4	41,1	17,4	0,90
	32,19	68,1	42,7	24,3	1,01
	41,85	74,4	42,9	30,3	1,09
0,68	25,83	64,4	38,7	24,7	0,98
	32,19	68,8	36,6	31,3	0,99
	41,85	76,3	34,2	40,9	1,07
0,84	25,83	60,5	33,0	26,4	0,90
	32,19	71,3	32,9	37,3	1,00
	41,85	77,0	27,7	48,1	1,06

Mezcla reaccionante: glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$.

(*) Valores promediados de las mediciones de muestras adquiridas en las dos últimas horas, luego de estabilizar cada condición de trabajo durante 3 h.

Se realizó una segunda serie de ensayos experimentales con una nueva carga de catalizador. Luego de reproducir los valores de actividad obtenidos en la primer serie ($T = 503 \text{ K}$ y $P = 0,22 \text{ MPa}$), se siguió un procedimiento similar al anterior, pero esta vez (manteniendo la temperatura constante en 573 K) se procedió a aumentar progresivamente la presión total de trabajo, de $0,22$ hasta $0,84 \text{ MPa}$. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.3. De esta manera, se tomaron las precauciones necesarias para que, previamente a cada una de las mediciones cinéticas, el catalizador nunca hubiese operado bajo una condición de altos valores de la relación p/p° . Para este caso (indicado como C30 en el Anexo 5.2) el análisis post-reacción del catalizador se realizó para tres zonas distintas del reactor: a la entrada (C30-Top), en el medio (C30-Med) y a la salida (C30-Bot), dado que la presión parcial de glicerol no fue la misma a lo largo del lecho y que se tuvieron conversiones altas en todo el rango de W/F_{GLI}^0 trabajado.

Para estas muestras del catalizador (que fuera sometido a altas presiones de trabajo), tomadas en diferentes posiciones del reactor, se apreció en los extractos que el contenido de glicerol era mucho menor que el correspondiente a la muestra analizada previamente (C19) y que dicho contenido disminuía a lo largo del reactor (C30-Top > C30-Med > C30-Bot). Además, si bien se encontraron presentes, los compuestos polimerizados detectados fueron relativamente despreciables.

5.3.3 Modelo del reactor e influencia de la condensación capilar en la velocidad de reacción

Según la ecuación de Kelvin, para una dada presión parcial de glicerol y temperatura de trabajo existe un diámetro de poro límite que determina que el resto de los poros de menor o igual tamaño estén llenos de líquido:

$$d_c = \frac{-2\sigma V_m}{RT \ln[p/p^\circ]} \quad (5.5)$$

donde d_c es el diámetro del poro (considerando una geometría cilíndrica) en el que se produce la condensación capilar, σ y V_m son la tensión superficial y el volumen molar del líquido respectivamente, T es la temperatura y p y p° son la presión parcial y de vapor (presión de saturación) del compuesto que se condensa, respectivamente.

En base a la Ec. 5.5 y al modelo de distribución de tamaños de poros (DTP) obtenido por adsorción de N₂(Ec. 5.4), la fracción de poros llenos de líquido queda definida por:

$$f_w = 1/V_0 \int_{d_{\min}}^{d_c} f(d_p) d(d_p) \quad (5.6)$$

donde f_w es la fracción de volumen de poro llena de líquido, V_0 es el volumen total de poros determinado por adsorción-desorción de N₂, $f(d_p)$ es la función de densidad de DTP (definida por la Ec. 5.4) y d_{\min} es el diámetro de poro mínimo presente en la DTP (determinada a partir del análisis de la isoterma de adsorción de N₂ por el método BJH).

La velocidad de reacción global de un catalizador parcialmente mojado internamente puede evaluarse como el promedio pesado de las regiones mojadas y secas del interior del catalizador, de acuerdo a la fracción líquida dentro del mismo [20-23]:

$$r = (1-f_w) r_{\text{GAS}} + f_w r_{\text{LIQ}} \quad (5.7)$$

donde r_{GAS} y r_{LIQ} corresponden a las velocidades de reacción en la fase vapor y en la fase líquida y pueden no ser las mismas. En el Capítulo 3 se observó que en ciertas condiciones de trabajo, principalmente a bajas temperaturas, la velocidad de la reacción de deshidratación de glicerol a acetol en fase líquida es menor que en la fase vapor. Por lo tanto, mientras se trabaje a bajas presiones y temperaturas puede despreciarse el aporte de la misma a la velocidad de reacción global ($f_w * r_{\text{LIQ}} \sim 0$).

Los datos experimentales, recolectados a diferentes presiones, temperaturas y tiempos de contacto, se interpretaron mediante un modelo de reactor de flujo pistón unidimensional, considerando un comportamiento isotérmico e isobárico a lo largo del mismo. Esta consideración puede realizarse debido a la alta dilución en H₂ utilizada y al moderado caudal de la corriente a través del lecho de catalizador. Además de la alta relación molar H₂/GLI empleada, la elevada cantidad de agua en la corriente gaseosa (~15 %v/v), resultante de la utilización de una solución acuosa de glicerol al 40%, cumple un rol fundamental como

moderador de la temperatura interna del reactor, absorbiendo el calor generado por las reacciones exotérmicas [10].

De acuerdo al esquema de reacciones indicado en el comienzo, el balance de masa para cada componente a lo largo del reactor tubular puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{dX_{GLI}}{d(W/F_{GLI}^0)} = (1-f_w) (r_1+r_3) \quad (5.8)$$

$$\frac{dX_{AOL}}{d(W/F_{GLI}^0)} = (1-f_w) (r_1-r_2) \quad (5.9)$$

$$\frac{dX_{ETG}}{d(W/F_{GLI}^0)} = (1-f_w) r_3 \quad (5.10)$$

donde la concentración de PPG se obtiene por balance y las condiciones iniciales son:

$$X_j = 0 \text{ a } W/F_{GLI}^0 = 0$$

5.3.4 Verificación de ausencia de limitaciones de transferencia de materia

Existen diversos criterios que permiten identificar condiciones bajo las cuales los fenómenos de transporte podrían afectar las valoraciones de la información cinética obtenida a través de un programa experimental de trabajo. Para verificar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa operando en condiciones de estado estacionario se pueden utilizar métodos experimentales, el criterio de Wheeler-Weisz (difusión interna) y el criterio de Carberry (transporte externo), entre otros.

Un ensayo experimental clásico involucra la medición del desempeño catalítico utilizando diferentes tamaños de catalizador. Esta verificación se realizó aquí comparando la conversión de glicerol obtenida utilizando, a igual W/F_{GLI}^0 (misma carga de catalizador), dos tamaños diferenciados de partículas en el reactor: 1) fracción 40-60 mesh y 2) fracción 60-80 mesh, resultando en idénticos valores de la misma. Estos resultados, aunque no extensivos, sugieren la ausencia de limitaciones internas a la transferencia de masa. Además, como complemento, se utilizaron los criterios analíticos antes mencionados, a saber:

N.B: La verificación de varios criterios de ausencia de limitaciones al transporte se realizó considerando las condiciones de trabajo en que se obtuvieron los mayores valores de conversión, es decir a 503 K y 0,22 MPa. De esta manera, extrapolando la derivada de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) en función de la relación W/F_{GLI}^0 hasta $W/F_{GLI}^0 = 0$ puede obtenerse una estimación de la velocidad de reacción inicial: $R_{GLI} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ mol/g}_{cat}\cdot\text{s}$. Si se cumplen los criterios para este valor de reactividad es esperable que se cumplan también a menores temperaturas y/o mayores presiones ya que las velocidades de reacción resultaron menores (ver Tablas 5.2 y 5.3).

- **Ausencia de resistencia interna a la transferencia de materia** (Criterio de Wheeler-Weisz (W-W) [24]):

$$W-W = \frac{R_{GLI} \cdot L^2}{C \cdot D_e} < 0,1 \quad (5.11)$$

siendo $L = R_p/3$ para un radio de esfera R_p y D_e la difusividad efectiva dentro de la partícula calculada como [25]:

$$D_e = \frac{D_{GLI} \cdot e_{cat}}{\tau} \quad (5.12)$$

Para las condiciones aquí empleadas:

ρ :	Densidad aparente del catalizador ($\text{g}_{cat}/\text{cm}^3_{lecho}$)	1,2
R_{GLI} :	Velocidad de reacción ($\text{mol}_{GLI}/\text{cm}^3_{lecho}\cdot\text{s}$)	$1,07 \times 10^{-5}$
C_{GLI} :	Concentración ($\text{mol}_{GLI}/\text{cm}^3$)	$1,1 \times 10^{-6}$
L :	$R_p/3$ (cm)	7×10^{-3}
D_{GLI} :	Difusividad de GLI en H_2 (cm^2/s)	0,41
e_{cat} :	Porosidad del catalizador (adimensional)	0,17
τ :	Tortuosidad (adimensional)	4
<hr/>		
W-W		0,027
<hr/>		

Este criterio puede utilizarse para reacciones con una cinética formal de orden n . De este modo, para cualquier orden n considerado, los valores calculados son siempre inferiores a 0,1. De esta manera, puede considerarse que el criterio de Wheeler-Weisz se cumple y concluir que no existen limitaciones internas a la transferencia de materia dentro de las partículas del catalizador para la reacción de hidrogenólisis de glicerol en nuestro programa experimental.

- **Ausencia de resistencia externa a la transferencia de materia** (Criterio de Carberry (Ob) [24]):

$$Ob = \frac{R_{GLI}}{k_g a' \cdot C_{GLI}} < 0,01 \quad (5.13)$$

El coeficiente de transferencia de materia externa k_g puede calcularse utilizando la correlación propuesta por Petrovic y Thodos [26] para bajos números de Reynolds:

$$e_{bed} \cdot \frac{k_g R_P}{D_e} = 0,357 \cdot Re^{0,641} \cdot Sc^{0,33} \quad (5.14)$$

Siendo Re el número de Reynolds y Sc el número de Schmidt. Para las condiciones aquí empleadas:

a' : 1/L (cm)	142
v : Viscosidad cinemática (cm ² /s)	0,43
e_{bed} : Porosidad del lecho (adimensional)	0,4
k_g : Coeficiente de transferencia de masa (cm/s)	17,4
<hr/>	
Ob	0,004
<hr/>	

Como en el caso anterior, el criterio se cumple ($Ob < 0,01$) y de esto se desprende que la resistencia a la transferencia de materia externa no tiene influencia en velocidad de reacción cuantificada.

Así, puede concluirse que en el rango de presiones, temperaturas y W/F_{GLI}^0 utilizados, los ensayos experimentales se realizaron bajo el régimen de control cinético.

5.3.5 Cinética de la hidrogenólisis de glicerol

Según el mecanismo propuesto por Xiao et al. [27] (Ver Figura 5.1) para la reacción de hidrogenólisis de glicerol, en los catalizadores de cromito de cobre pueden identificarse dos sitios diferenciados para las distintas etapas de la reacción: el Cu^0 es el responsable principal de la activación de hidrógeno, mientras que el Cu^+ es el responsable de la deshidratación. Sin embargo, para esta última etapa de reacción, los autores citados no distinguen si los sitios Cu^+ son activos "per se" o si el sitio activo es un sitio ácido derivado del Cu^+ . Por otro lado, no descartaron que el sitio Cu^0 también pueda ser responsable de la deshidratación pero encontraron, no obstante, que los mejores resultados de desempeño catalítico (mayor conversión de glicerol) se obtienen para una determinada relación atómica de Cu^0/Cu^+ superficial ($Cu^0/Cu^+ = 6,6$). Es decir que la alta actividad catalítica de este tipo de catalizadores puede explicarse por efecto sinérgico que se produce entre el Cu^0 y Cu^+ . Como ambos sitios son necesarios para explicar la performance óptima de los catalizadores de cromito de cobre, para desarrollar la macrocinética formal de la reacción se utiliza aquí un solo sitio activo que represente el conjunto de estas dos funciones catalíticas.

De esta manera, a partir de la macrocinética de reacción presentada anteriormente y el mecanismo de reacción propuesto por Xiao et al. (ver Figura 5.1) se derivaron expresiones plausibles para representar las velocidades de reacción basadas en el modelado cinético convencional de LHHW, bajo las siguientes premisas:

- (i) adsorción molecular rápida y en equilibrio de GLI, AOL y PPG,
- (ii) adsorción disociativa de hidrógeno, rápida y en equilibrio,
- (iii) sitios activos equivalentes (cualquiera fuese el grado de cubrimiento de las especies adsorbidas),
- (iv) reacciones superficiales como etapas limitantes.

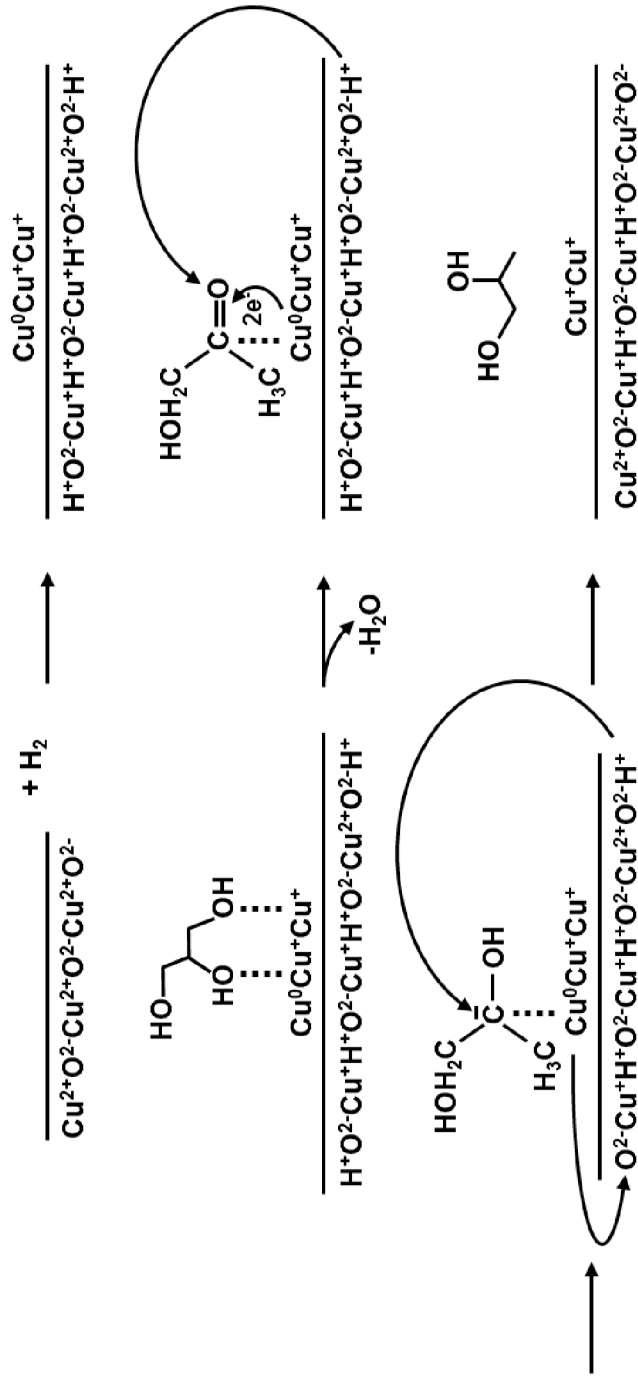
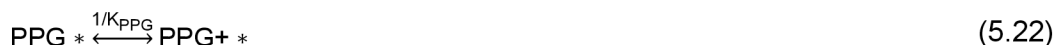


Figura 5.1 : Possible mecanismo de reacción para la hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de cromito de cobre según Ref. [27].

Atento a lo expresado, las etapas elementales para la reacción de hidrogenólisis de glicerol pueden describirse según las siguientes ecuaciones, en las cuales * representa al sitio activo.



donde k_1 , k_2 , k_{-2} , y k_3 representan las constantes cinéticas de la deshidratación de GLI a AOL, la hidrogenación de AOL a PPG, la deshidrogenación de PPG a AOL y la hidrogenólisis de GLI a ETG, respectivamente, y K_{GLI} , K_{AOL} , K_{PPG} y K_{H_2} son las constantes de adsorción (quimisorción) de los reactivos y productos.

Dado que existe un exceso de hidrógeno en el sistema reaccionante ($\text{H}_2/\text{GLI} = 39$), tanto el caudal molar total como la presión parcial de hidrógeno pueden considerarse cuasi-constantes a lo largo de todo el reactor. No obstante, la presión parcial de hidrógeno debe contemplarse en la expresión de la velocidad de reacción, al menos como una constante, debido a que se evaluará el efecto de la misma en la operación a distintas presiones totales.

La velocidad de reacción para la hidrogenación de AOL a PPG puede ser controlada, a partir del mecanismo propuesto, por dos posibles reacciones superficiales: la hidrogenación parcial del AOL adsorbido generando un intermediario alcoxi, AOLH (Ec. 5.19), o la hidrogenación de esta especie alcoxi para producir PPG adsorbido (Ec. 5.20), siendo esta última la etapa determinante como se verá a continuación.

Las expresiones de velocidad de reacción derivadas en cada caso se diferencian principalmente en su dependencia con la presión parcial de hidrógeno. De esta manera, si al control cinético lo realiza la adición del primer átomo de hidrógeno, la velocidad de reacción será proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno ($r \propto p_{H_2}^{0.5}$), mientras que si el control es consecuencia de la adición del segundo hidrógeno la velocidad será directamente proporcional a dicha presión parcial ($r \propto p_{H_2}$). Desafortunadamente, como la presión parcial de H_2 es prácticamente constante en el sistema, para ambos casos se obtienen ajustes de buena calidad que no permiten discriminar entre ellos. Sin embargo, la expresión cinética $r \propto p_{H_2}^{0.5}$ fue descartada ya que no es capaz de describir con exactitud los datos experimentales colectados a mayores presiones. Por ende, para la obtención de la velocidad de reacción global se consideró que la etapa descrita por la Ec. 5.20 es la limitante y que la reacción superficial indicada por la Ec. 5.19 se encuentra en equilibrio. Así, la velocidad global de esta reacción se puede expresar utilizando una constante cinética aparente k'_2 que contemple el producto del resto de las constantes de equilibrio ($k'_2 = k_2 K_{H_2}$) involucradas en las distintas etapas (Ver Anexo 5.3). Las expresiones de velocidad de reacción pueden expresarse entonces como:

$$r_1 = k_1 K_{GLI} p_{GLI} \theta_V^2 \quad (5.24)$$

$$r_2 = k'_2 K_{AOL} p_{AOL} p_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_{E2}} \frac{p_{PPG}}{p_{AOL} p_{H_2}} \right) \theta_V^2 \quad (5.25)$$

$$r_3 = k_3 K_{GLI} p_{GLI} \theta_V^2 \quad (5.26)$$

Con:

$$\theta_V = \frac{1}{(1 + K_{GLI} p_{GLI} + K_{AOL} p_{AOL} + K_{PPG} p_{PPG} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K K_{AOL} p_{AOL} \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}})} \quad (5.27)$$

La constante de adsorción de hidrógeno sobre cobre es muy baja [17,28-29], de orden 4 veces menor que el resto de los parámetros, por lo que a partir de los resultados experimentales no pudo ser determinada con razonable certidumbre, procediéndose a la simplificación de la expresión 5.27.

Resulta finalmente:

$$\theta_V = \frac{1}{(1 + K_{GLI}P_{GLI} + K_{AOL}P_{AOL} + K_{PPG}P_{PPG})} \quad (5.28)$$

La dependencia con la temperatura de las constantes cinéticas y las constantes de equilibrio indicadas puede expresarse como:

$$k_i = k_i(T_0) \exp \left[-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.29)$$

$$K_j = K_j(T_0) \exp \left[\frac{\Delta H_{a,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.30)$$

donde E_i es la energía de activación de la i ésima reacción, $\Delta H_{a,j}$ el calor de adsorción del compuesto j y T_0 la temperatura de referencia utilizada (493 K).

Los resultados de la regresión de las conversiones experimentales de glicerol y a acetol, 1,2-propilenglicol y etilenglicol (X_{GLI} , X_{AOL} , X_{PPG} y X_{ETG} respectivamente) como función de W/F_{GLI}^0 , junto con el desarrollo del modelo cinético del que se derivaron las ecuaciones anteriores, se presenta en la Figura 5.2. Como puede observarse, se obtuvo una excelente concordancia entre las predicciones del modelo cinético y los datos experimentales en todo el rango de temperaturas y W/F_{GLI}^0 utilizado. El modelo muestra también que a menores temperaturas (cuando el glicerol ingresa al reactor con una presión parcial relativa a la de saturación (p/p°) cada vez mayor) la fracción de catalizador que se encontrará inundado (f_w) es superior. La misma no estará aportando a la velocidad de reacción global y, por ende, la velocidad de reacción observable es sustantivamente menor.

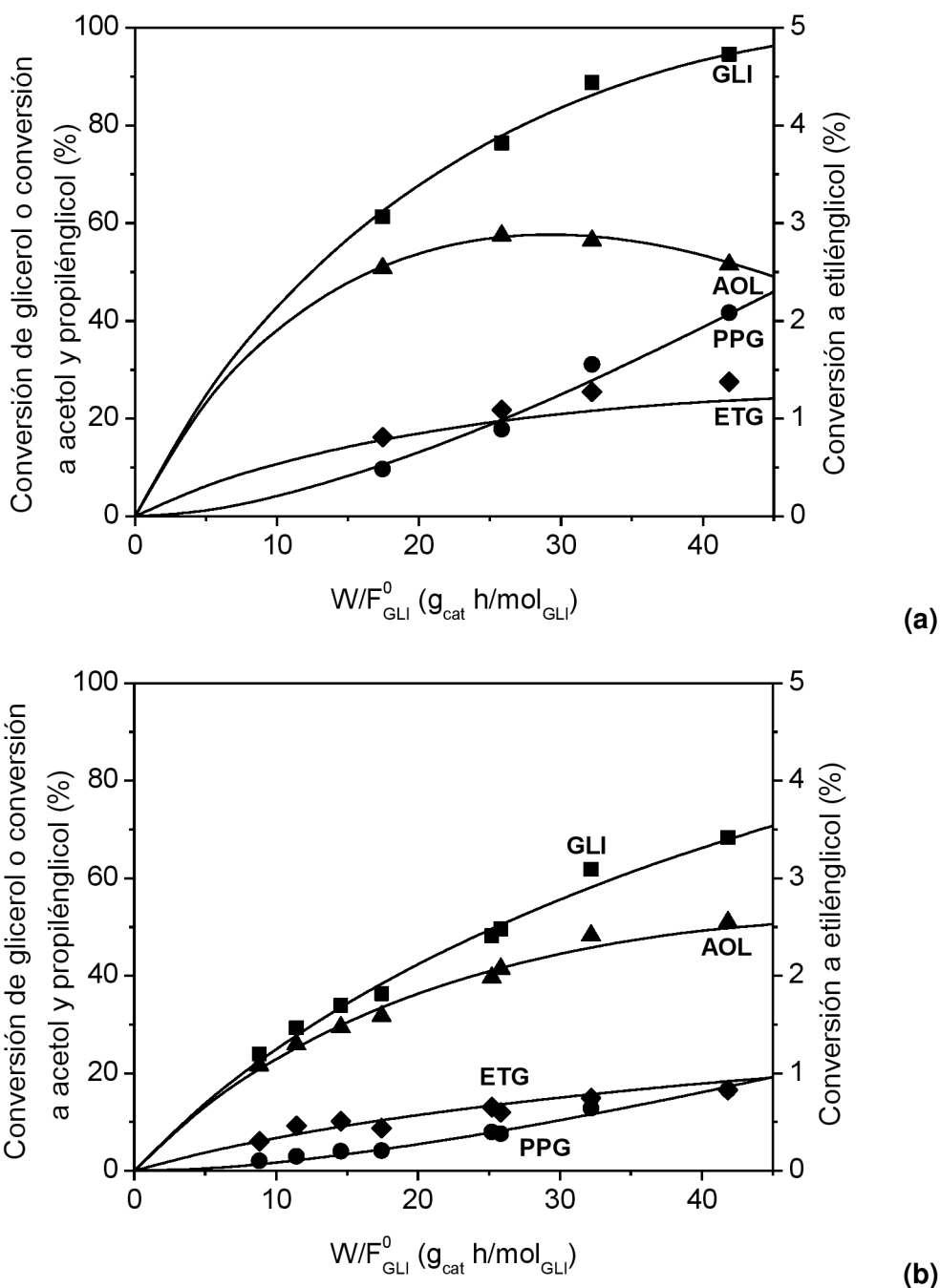
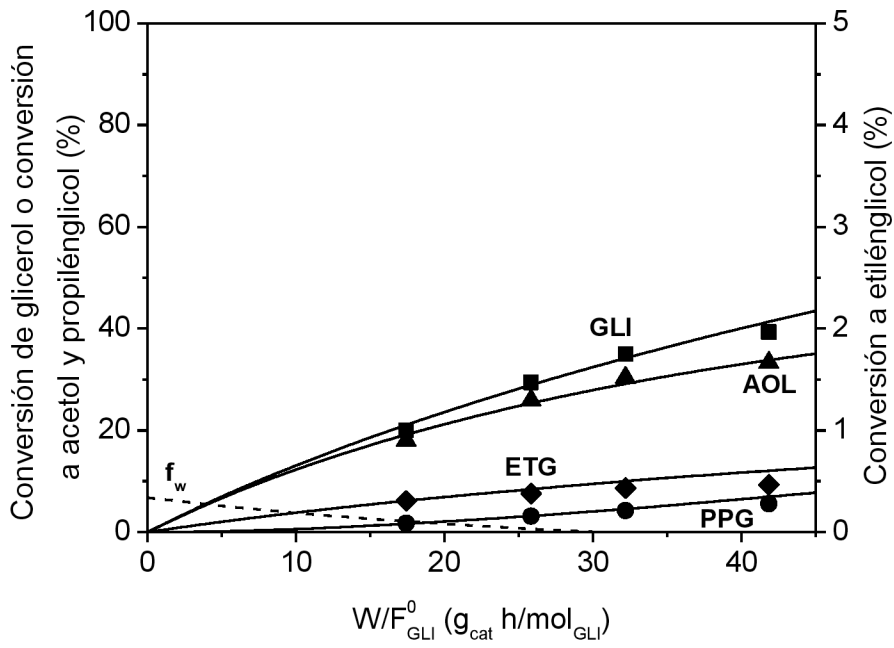
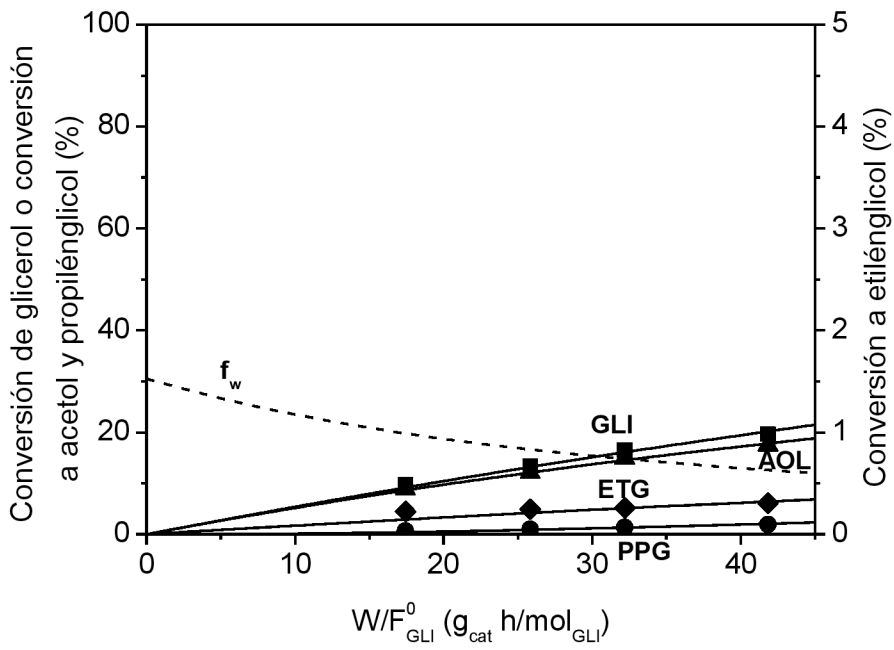


Figura 5.2: Conversión de glicerol y conversión a los distintos productos en función de la relación W/F_{GLI}^0 de alimentación, para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 0,22 MPa y a: (a) 503 K, (b) 493 K, (c) 483 K y (d) 473 K. Las líneas continuas son los valores calculados por el modelo cinético. La línea de trazos corresponde a la fracción de poros del catalizador ocupada por la fase líquida (f_w), producto de la condensación capilar de glicerol (Mezcla reaccionante: glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$).



(c)



(d)

Figura 5.2. Continuación de la página anterior.

En la Tabla 5.4 se reportan los parámetros cinéticos determinados mediante la regresión no lineal multirrespuesta, que fueron obtenidos a 493 K. Como se aprecia, la constante cinética de la reacción de hidrogenación (k'_2) es mucho menor que la de deshidratación (k_1) debido a que k'_2 representa la productoria de varias constantes, entre ellas la muy baja quimisorción de hidrógeno ($k'_2 = k_2 K K_{H_2}$).

Los valores de las constantes de adsorción de glicerol y acetol son similares, pero el valor estimado para la de PPG resultó mucho menor (por lo que en principio este compuesto podría ser descartado como adsorbato competidor sobre la superficie del catalizador, conforme al análisis LHHW), y no pudo ser determinado con suficiente certidumbre (estadísticamente nulo). Estos resultados probablemente se deban a las bajas presiones parciales de este producto, aunque también una baja constante de quimisorción del PPG sobre el Cu podría explicar la baja selectividad a productos indeseados asociados a la sobrehidrogenólisis de este compuesto en otros catalizadores.

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de los parámetros del modelo cinético obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales de todas las temperaturas. Los valores de energía de activación correspondientes a la reacción de deshidratación de glicerol (E_1) y a la hidrogenación de acetol a 1,2-propilenglicol (E_2) fueron respectivamente 19,71 kcal/mol y 11,54 kcal/mol. El primero está en línea con el comunicado por Zhou et al. [7] empleando un reactor trifásico, quienes para la reacción de deshidratación a AOL (r_1) sobre catalizadores de Cu-Zn-Al reportaron una energía de activación de 20,7 kcal/mol. La energía de activación de la reacción de hidrogenación se corresponde con los valores informados para reacciones similares sobre estos catalizadores, e.g. para la hidrogenación de crotonaldehído a presión atmosférica (8,5 kcal/mol) [17]. El calor de adsorción del acetol ($\Delta H_{a,AOL} = -20,4$ kcal/mol) resultó ser mayor que el del glicerol ($\Delta H_{a,GLI} = -12,79$ kcal/mol). En concordancia con estas estimaciones, Rioux y Vannice [30] y recientemente el grupo de Resasco [28] reportaron que los calores de adsorción de moléculas que contienen grupos carbonilo sobre cobre (aldehídos/cetonas) son significativamente mayores que los de las moléculas que contienen grupos hidroxilos (alcoholes) $-12,3$ kcal/mol y $6,9$ kcal/mol para furfuraldehído y alcohol furfúrico sobre cobre, respectivamente, según [28].

Tabla 5.4: Valores de los parámetros del modelo cinético obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales a 493 K indicados en la Tabla 5.2.

Parámetro	Unidad	Estimado	Intervalo de confianza 95%	
			Menor valor	Mayor valor
k_1	mol/(g _{cat} h)	1,0362	1,0353	1,0371
k_2	mol/(Torr g _{cat} h)	$2,6697 \times 10^{-4}$	$2,6630 \times 10^{-4}$	$2,6760 \times 10^{-4}$
k_3	mol/(g _{cat} h)	$1,4185 \times 10^{-2}$	$1,3720 \times 10^{-2}$	$1,4651 \times 10^{-2}$
K_{GLI}	Torr ⁻¹	0,90211	0,90207	0,90214
K_{AOL}	Torr ⁻¹	1,2877	1,2601	1,3153
K_{PPG}	Torr ⁻¹	0,07362	-0,15726	0,25190

Tabla 5.5: Valores de los parámetros del modelo cinético obtenidos a partir de la regresión de los datos experimentales de todas las temperaturas indicados en la Tabla 5.2.

Parámetro	Estimado
<i>Energía de activación (kcal/mol)</i>	
E_1	$19,71 \pm 0,05$
E_2	$11,54 \pm 3,66$
E_3	$15,95 \pm 1,41$
<i>Entalpía de adsorción (kcal/mol)</i>	
$\Delta H_{a,GLI}$	$-12,79 \pm 0,03$
$\Delta H_{a,AOL}$	$-20,40 \pm 1,54$
$\Delta H_{a,PPG}$	$-51,66 \pm 55,04$

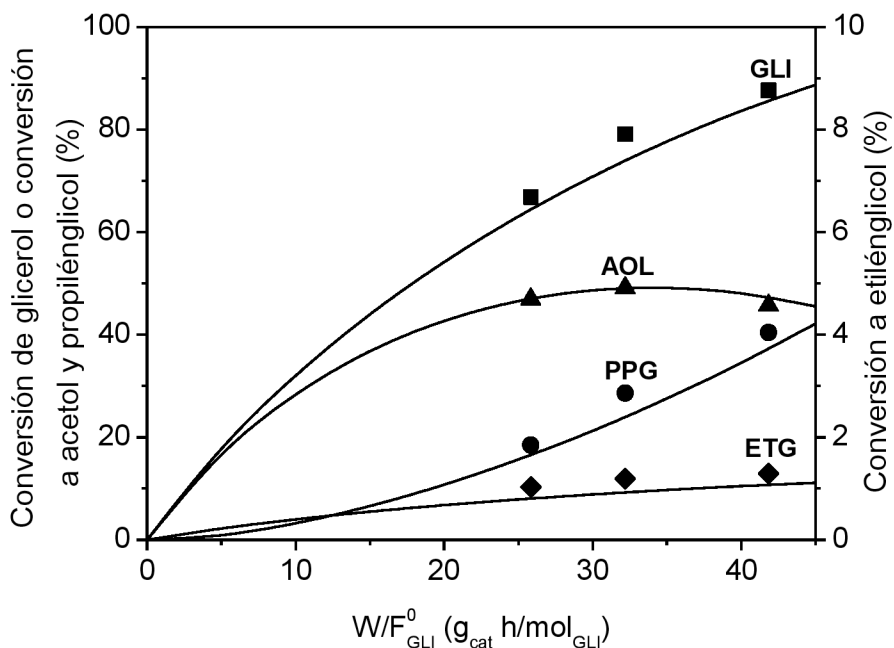
5.3.6 Utilización del modelo cinético para simular otros resultados de desempeño catalítico

La validez del modelo cinético y sus parámetros derivados fueron corroborados con resultados adicionales obtenidos con experimentos adonde se mantuvo la temperatura constante a 503 K y se operó a presiones entre 0,34 y 8,4 MPa. Así, tanto la conversión de glicerol como las conversiones hacia los productos obtenidas experimentalmente a las distintas presiones se compararon con los valores predichos a partir de los parámetros del modelo obtenidos en 5.3.5. Parte de estos resultados se muestra en la Figura 5.3. De la misma se desprende que a moderadas presiones (0,34 y 0,46 MPa) existe un acuerdo bastante satisfactorio, si bien con ligeras diferencias, entre los valores predichos y los datos experimentales obtenidos. Por otro lado, cuando se aumenta la presión a 0,68 MPa el modelo cinético predice menores valores de conversión que los resultados experimentales.

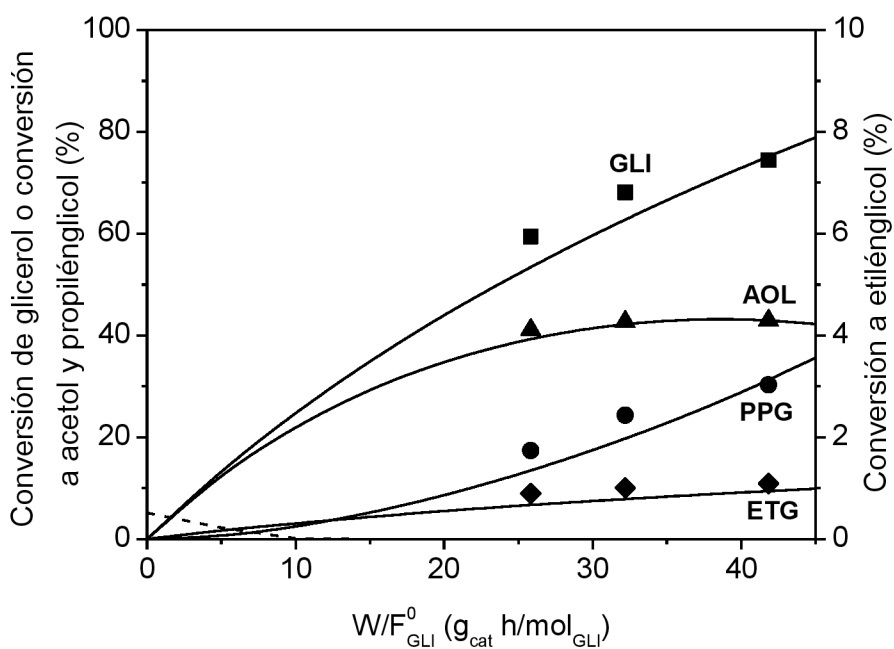
Esta discrepancia debe destacarse ahora. Si el modelo predice conversiones mucho menores que las obtenidas experimentalmente esta diferencia sólo puede ser atribuida a que en estas condiciones, siendo considerable la fracción de poros de catalizador ocupada por la fase líquida (consecuencia de la condensación capilar en la entrada del reactor: $f_w \sim 0,25$), sea posible que por operarse a mayores temperaturas y mayores presiones deje de ser válida la afirmación de que en la fracción inundada del catalizador la velocidad de reacción (r_{LIQ}) continúe siendo despreciable frente a r_{GAS} , subestimándose entonces la velocidad de reacción global.

Esta diferencia, explicada entonces por un incremento en la velocidad de reacción en la fase líquida, puede deberse a que a mayores presiones no sólo condensa glicerol dentro de los poros, sino que también lo hace el agua. Por ejemplo, cuando se compara la composición de la fracción líquida del equilibrio líquido-vapor entre glicerol y agua a 473 K y 0,22 MPa versus la que se presenta a 503 K y 0,68 MPa (condiciones equivalentes en términos de fracción de catalizador ocupado por líquido, f_w), a baja presión el líquido tiene un 5 % de agua mientras que para la mayor presión el contenido de agua del líquido es 10 %.

Una mayor presencia de agua en la fase líquida está asociada a mejores rendimientos en la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilenglicol, ya que se minimizan las reacciones indeseables de oligomerización [2] y la consecuente

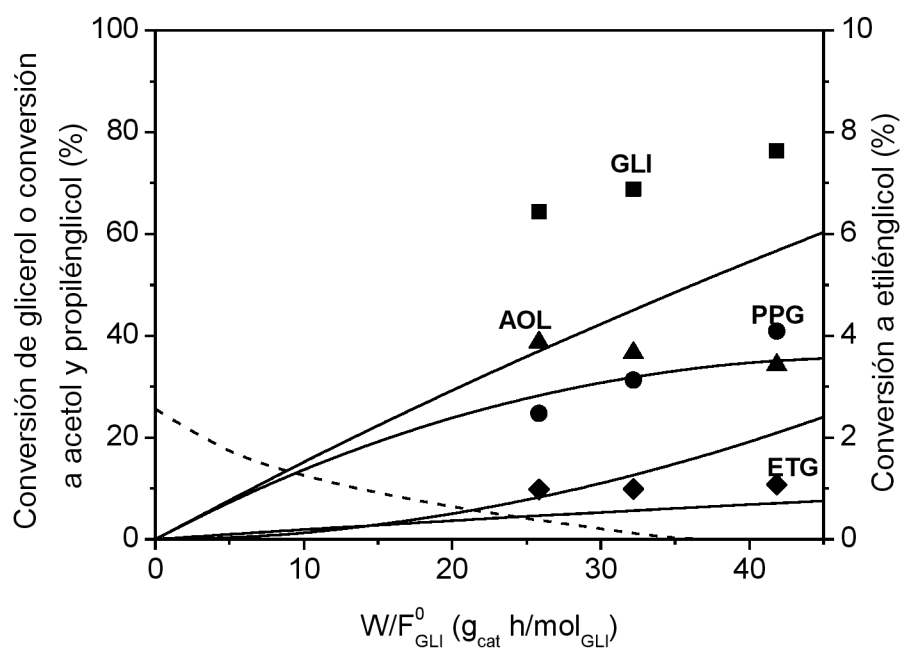


(a)



(b)

Figura 5.3: Validación del modelo cinético: conversión de glicerol y conversión a los distintos productos en función de la relación W/F_{GLI}^0 para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 503 K y a: (a) 0,34 MPa, (b) 0,46 MPa y (c) 0,68 MPa. Las líneas continuas son los valores calculados por el modelo cinético. La línea de trazos corresponde a la fracción de catalizador ocupada por líquido producto de la condensación capilar de glicerol (Mezcla reaccionante: glicerol en solución acuosa 40 %p/p; H₂/GLI = 39/1).



(c)

Figura 5.3: Continuación de la página anterior.

desactivación del catalizador. Esto podría explicar los resultados encontrados mediante la cuantificación de glicerol y poligliceroles contenidos dentro de la estructura del catalizador, donde se detectó mayor cantidad de picos asociados a polímeros del glicerol con la muestra sometida a 473 K y 0,22 MPa (C19) que con la sometida a altas presiones como 0,68 y 0,84 MPa (C30). Se hace evidente, entonces, que un modelo completo debe contemplar la influencia de la reactividad en la fase líquida, al menos a mayores presiones de trabajo.

5.3.7 Un modelo completo

Como se mencionó en el apartado anterior, para mayores presiones y temperaturas debe formularse un modelo cinético que contemple el aporte de la fase líquida a la velocidad de reacción global. Como en realidad el reactor está operando con el glicerol en fase vapor, encontrar una cinética rigurosa que incluya las reacciones en la fase líquida en las condiciones indicadas escapa – en principio- a los objetivos del presente trabajo. La situación, sin embargo, no puede ser ignorada, por lo que se decidió utilizar una expresión cinética simple para modelar dichas reacciones en la fase líquida.

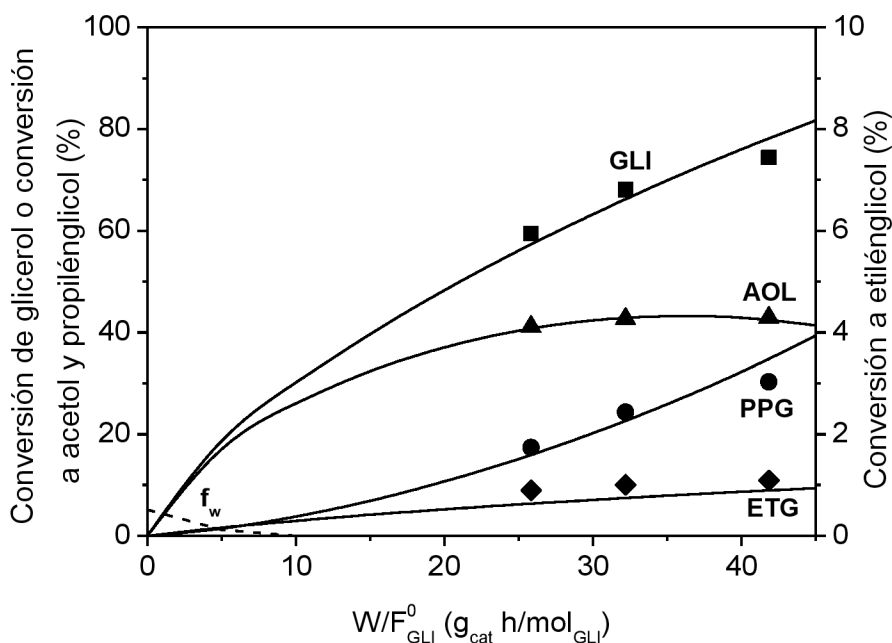
Así, en dicha fase puede considerarse la reacción de deshidratación de glicerol a acetol como una reacción de orden cero con respecto a la concentración de glicerol (habida cuenta de que el sólido inundado estará siempre saturado con el reactivo) y para la reacción de hidrogenación de acetol una cinética de ley de potencia clásica para hidrogenaciones, considerando una dependencia de orden 0 con respecto al acetol (por iguales razones que las esgrimidas para el glicerol) y de orden uno con respecto al hidrógeno (considerando que su concentración en la fase líquida fuese directamente proporcional a la presión sobrepuesta, siguiendo la partición de la “Ley de Henry” y/o que –producto de una alta reactividad en dicha fase condensada y de la baja solubilidad del hidrógeno– tal “reactividad” esté completamente controlada por el transporte de masa gas-líquido). El orden cero, como se dijera, puede asociarse a concentraciones constantes de GLI y AOL en la fase líquida, ya que la irrupción de líquido dentro de los poros responde a un fenómeno de condensación capilar, por lo que tales concentraciones en la fase líquida serán constantes a lo largo del reactor, independientemente de la presión parcial de los reactivos.

En síntesis:

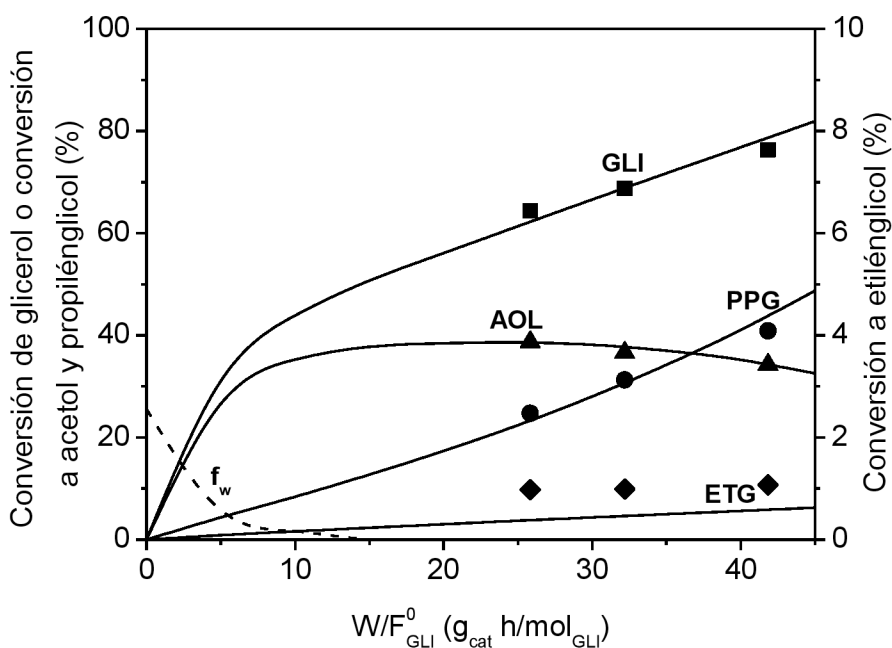
$$r_1^L = k_1^L \quad (5.31)$$

$$r_2^L = k_2^L p_{H_2} \quad (5.32)$$

Luego de agregar estas dos expresiones al modelo completo y realizar un nuevo ajuste para determinar los parámetros adicionales, es decir, teniendo en cuenta el efecto de la fase líquida (fracción de poros inundada a lo largo del reactor) y los parámetros cinéticos obtenidos anteriormente, resultaron los siguientes valores: $k_1^L = 0,407 \text{ mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$ y $k_2^L = 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{Torr g}_{\text{cat}} \text{ h})$. En la Figura 5.4 se muestran la conversión de glicerol y conversión a los distintos productos en función de la relación W/F_{GLI}^0 comparando los datos experimentales con los valores calculados con el modelo cinético completo. Los resultados de este nuevo ajuste son ciertamente satisfactorios, quedando para posteriores estudios la obtención de un modelo cinético más riguroso para la fase líquida que contemple la modalidad de operación mixta recurriendo a fundamentos fisicoquímicos más acabados.

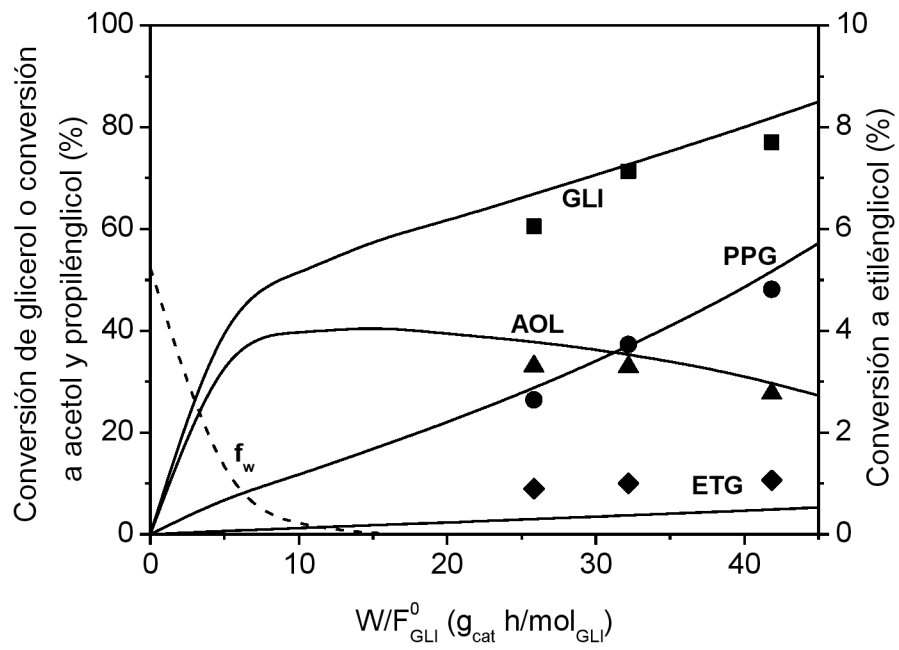


(a)



(b)

Figura 5.4: Conversión de glicerol y conversión a los distintos productos en función de W/F_{GLI}^0 para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) a 503 K y a: (a) 0,46 MPa, (b) 0,68 MPa y (c) 0,84 MPa. Las líneas continuas son los valores calculados por el modelo cinético completo. La línea de trazos corresponde a la fracción de catalizador ocupada por líquido producto de la condensación capilar de glicerol contemplando su influencia en la reacción global (Mezcla reaccionante: glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$).



(c)

Figura 5.4: Continuación de la página anterior.

5.4 Conclusiones

Se utilizó un catalizador estable de cromito de cobre promovido con bario, Cu-CrO-Ba(1/10), para realizar estudios cinéticos de la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor, incluyendo el modelado de la macrocinética del proceso. Los resultados experimentales mostraron que las mayores conversiones de glicerol se obtuvieron a altas temperaturas y bajas presiones, mientras que las mayores selectividades a 1,2-propilénglicol se lograron a altas presiones. Mediante criterios experimentales y analíticos se aseguró que todos los resultados obtenidos se encontrasen bajo régimen cinético, descartándose así la presencia de limitaciones a la transferencia de masa tanto interna como externa.

Se utilizó un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para explicar la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilénglicol, basado en un mecanismo de reacción de dos etapas: deshidratación seguida de hidrogenación. Este modelo debió contemplar la presencia de zonas mojadas afectadas por la irrupción de glicerol dentro de los poros de menor diámetro del catalizador, producto de la condensación capilar. Mientras que a bajas temperaturas estas zonas pueden considerarse inactivas (desactivadas por la acumulación de oligómeros-poligliceroles- generados por condensación), a altas temperaturas y presiones la reacción en fase líquida debe contemplarse también para poder interpretar los resultados cinéticos, por cuanto dicha fase es ya una solución acuosa adonde la deletérea acumulación de oligómeros resultaría entonces minimizada.

NOMENCLATURA

X_{GLI}	Conversión de GLI [%]
S_j	Selectividad al producto j [%]
X_j	Conversión de GLI al producto j [%]
$f(d_p)$	Función de densidad de distribución de tamaños de poro (DTP) [-]
d_p	Diámetro de poro [Å]
d_c	Diámetro de poro en el que se produce la condensación capilar [Å]
σ	Tensión superficial [N/m]
V_m	Volumen molar del líquido [kmol/m ³]
T	Temperatura [K]
R	Constante universal de los gases [J/kmol K, cal/mol K]
p^o	Presión vapor del compuesto que se condensa [MPa]
f_w	Fracción de volumen de poro llena de líquido [-]
V_0	Volumen total de poro [cm ³ /g]
W/F_{GLI}^0	Relación entre masa de catalizador y caudal molar de GLI alimentado [g h/mol]
p_j	Presión parcial del compuesto j [Torr]
r_i	Velocidad de reacción [mol /h g]
k_i	Constante cinética de la iésima reacción [mol /h g]
K_j	Constante de adsorción del componente j [1/Torr]
E_i	Energía de activación de la iésima reacción [kcal/mol]
$\Delta H_{a,j}$	Calor de adsorción del compuesto j [kcal/mol]
K_{E2}	Constante de equilibrio de la reacción de hidrogenación de acetol

Abreviaturas

GLI	Glicerol
AOL	Acetol
PPG	1,2-propilénglicol
ETG	Etilénglicol

5.5 Referencias

- [1] E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, Glycerol Transformation to Value Added C3 Diols: Reaction Mechanism, Kinetic, and Engineering Aspects, *WIREs Energy Environ.* 4 (2015) 486-520.
- [2] A. Torres, D. Roy, B. Subramanian, R.V. Chaudari, Kinetic Modelling of Aqueous-Phase Glycerol Hydrogenolysis in a Batch Slurry Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10826-10835.
- [3] N.D. Kim, J.R. Park, D.S. Park, B.K. Kwak, J. Yi, Promoter Effect of Pd in CuCr_2O_4 Catalysts on the Hydrogenolysis of Glycerol to 1,2-Propanediol, *Green Chem.* 14 (2012) 2638-2646.
- [4] E.S. Vasiliadou, A.A. Lemonidou, Kinetic Study of Liquid-Phase Glycerol Hydrogenolysis over Cu/SiO_2 Catalyst, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 103-112.
- [5] R.V. Sharma, P. Kumar, A.K. Dalai, Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol by using $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Cr}:\text{Zr}$ Mixed Metal Oxides Catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 477 (2014) 147-156.
- [6] I. Gandarias, S.G. Fernández, M. El Doukkali, J. Requies, P.L. Arias, Physicochemical Study of Glycerol Hydrogenolysis over a $\text{Ni-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst using Formic Acid as the Hydrogen Source, *Top. Catal.* 56 (2013) 995-1007.
- [7] Z.M. Zhou, X. Li, T.Y. Zeng, W.B. Hong, Z.M. Cheng, W.K. Yuan, Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol over $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst, *Chin. J. Chem. Eng.* 18(3)(2010) 384-390.
- [8] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Low-Pressure Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 225-231.
- [9] Z. Xiao, C. Li, J. Xiu, X. Wang, C.T. Williams, C. Liang, Insights into the Reaction Pathways of Glycerol Hydrogenolysis over Cu-Cr Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 365 (2012) 24-31.
- [10] C.-W. Chiu, A. Tekeei, J.M. Ronco, M.-L. Banks, G.J. Suppes, Reducing Byproduct Formation during Conversion of Glycerol to Propylene Glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(18)(2008)6878-6884.
- [11] C. Hulteberg, A. Leveau, J.G.M. Brandin, Pore Condensation in Glycerol Dehydration, *Top. Catal.* 56 (2013) 813-821.

- [12] N.M. Ostrovskii, N.M. Bukhavitsova, V.K. Duplyakin, Catalytic Reactions Accompanied by Capillary Condensation. 1. Formulation of the Problems, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 53(2) (1994) 933-946.
- [13] N.M. Ostrovskii, N.M. Bukhavitsova, Catalytic Reactions Accompanied by Capillary Condensation. 2. Mass Transfer Inside a Pellet, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 56(2) (1995) 319-399.
- [14] V.R. Choudary, S.G. Pataskar, Thermal Decomposition of Ammonium Copper Chromate: Effect of the Addition of Barium, *Thermochim. Acta* 95 (1985) 87-98.
- [15] B. De Meulenaer, B. Vanhoutte, A. Huyghebaert, Development of a Chromatographic Method for the Determination of Degree of Polymerization of Polyglycerols and Polyglycerols Fatty Acid Esters, *Chromatographia* 51 (2000) 44-52.
- [16] R.B.C. Pillai, A study of the Preactivation of a Copper Chromite Catalyst, *Catal. Lett.* 26 (1994) 355-371.
- [17] R. Rao, A. Dandekar, R.T. Baker, M.A. Vannice, Properties of Copper Chromite Catalyst in Hydrogenation Reactions, *J. Catal.* 171 (1997) 406-419.
- [18] K.L. Deutsch, B.H. Shanks, Active Species of Copper Chromite Catalyst in C-O Hydrogenolysis of 5-Methylfurfuryl Alcohol, *J. Catal.* 285 (2012) 235-241.
- [19] Y. Bard, *Nonlinear Parameter Estimation*, Academic Press Inc., New York (1974)
- [20] S.-C.Wu, Z.-M. Cheng, P. Liu, Y.-M. Yu, J. Jin, Z.-M. Zhou, Pore Network effects under the Reduction of Catalyst Size at Elevated Temperatures, *Chem. Eng. Sci.* 93 (2013) 350-361.
- [21] W. Sedriks, C.N. Kenney, Partial Wetting in Trickle-Bed Reactors – The Reduction of Crotonaldehyde over a Palladium Catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 559-568.
- [22] N.O. Lemcoff, A.L. Cukierman, O.M. Martínez, Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles: Evaluation and Application to the Modeling of Trickle Bed Reactors, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30(3) (1988) 393-456.

- [23] Y.X. Li, Z.M. Cheng, L.H. Liu, Catalytic Oxidation of Dilute SO₂ over Activated Carbon Coupled with Partial Liquid Phase Vaporization, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1571-1576.
- [24] J.J. Carberry, "Physico-Chemical Aspects of Mass and Heat Transfer in Heterogeneous Catalysis", en *Catalysis*, volume 8, capítulo 3, J.R. Anderson y M. Boudart (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1987) 131-171.
- [25] G.F. Froment, K.B. Bischoff, "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [26] L.J. Petrovic, G. Thodos, Mass Transfer in Flow of Gases through Packed Beds. Low Reynolds Number Region, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 7 (1968) 274-280.
- [27] Z. Xiao , X. Wang, J. Xiu, Y. Wang, C.T. Williams, C. Liang, Synergetic Effect between Cu⁰ and Cu⁺ in the Cu-Cr Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol, *Catal. Today* 234 (2014) 200-2007.
- [28] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P.B. Balbuena, D.E. Resasco, Kinetics and Mechanism of Hydrogenation of Furfural on Cu/SiO₂ Catalyst, *J. Catal.* 277 (2011) 1-13.
- [29] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, E. Santacesaria, Kinetic Study of Ethanol Dehydrogenation to Ethyl Acetate Promoted by a Copper/Copper-Chromite based Catalyst, *Catal. Today* 203 (2013) 202-210.
- [30] R.M. Rioux, M.V. Vannice, Hydrogenation/dehydrogenation Reactions: Isopropanol Dehydrogenation over Copper Catalysts, *J. Catal.* 216 (2003) 362-366.

Capítulo 6

Conclusiones

Las principales observaciones y conclusiones que se derivan del trabajo llevado a cabo en esta Tesis son las siguientes:

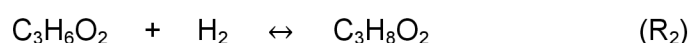
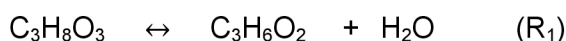
- Los catalizadores de Cu-CrO-Base caracterizan por un excelente desempeño en la producción de 1,2-propilén-glicol a partir de soluciones acuosas de glicerol en reactores continuos de lecho fijo. Cuando se trabaja en fase vapor, a bajas presiones, existen limitaciones termodinámicas que no permiten alcanzar rendimientos máximos como los obtenidos operando a mayores presiones (preferentemente con el glicerol en fase líquida).
- Los resultados obtenidos no permitieron encontrar evidencia alguna de la influencia del contenido de bario en el desempeño de estos catalizadores para lapsos cortos de operación, pero sí mostraron tendencias en la actividad observada correspondientes con una dependencia proporcional, aunque no directa, con el contenido de cobre de los catalizadores. A su vez, los materiales lixiviados demostraron ser más activos por masa de Cu que sus precursores, aunque no así por área superficial.
- El análisis del desempeño de los catalizadores bajo sucesivos ciclos de reacción/reactivación simulando ensayos acelerados de reutilización indicó que la desactivación característica de estos materiales puede asociarse a un cambio en el estado de oxidación del cobre activo. El estudio en conjunto de todos los catalizadores permitió observar que el bario proporciona mayor estabilidad a largo plazo, cumpliendo al parecer tan solo un rol de soporte estructural.
- Luego de varias horas en línea estos catalizadores resultan ser estables pero, a partir de estudios realizados con diferentes presiones parciales de glicerol en fase vapor (por ej. aumentando progresivamente la presión total de trabajo o la fracción molar del compuesto en el sistema reaccionante), se encontró que al trabajar en condiciones más cercanas a la presión de saturación de este reactivo no se pueden retomar los valores anteriores de actividad. Parte de esta desactivación observada puede explicarse por el efecto de fenómenos físicos asociados con la condensación capilar, producto de la morfología y estructura de poros disponibles para la reacción.

- La hidrogenólisis de glicerol a 1,2-propilén-glicol puede explicarse satisfactoriamente utilizando un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, basado en un mecanismo de reacción de dos etapas: deshidratación seguida de hidrogenación. Este modelo debe contemplar la presencia de zonas mojadas (inundadas) afectadas por la irrupción de glicerol dentro de los poros de menor diámetro del catalizador, producto de la condensación capilar.
- Mientras que a bajas temperaturas las zonas inundadas pueden considerarse inactivas (desactivadas por la acumulación de oligómeros –poligliceroles– generados por condensación), a altas temperaturas y presiones la reacción en fase líquida debe considerarse también para poder interpretar los resultados cinéticos, por cuanto dicha fase es ya una solución acuosa adonde la deletérea acumulación de oligómeros resulta entonces minimizada.

Anexos

Anexo 2.1. Cálculo de propiedades termodinámicas asociadas a la evaluación de la reacción de deshidratación de glicerol a acetol (R₂)

Las propiedades termodinámicas del intermediario acetol no se encuentran en la bibliografía de referencia utilizada generalmente [1]. Este intermediario es el producto de la reacción de deshidratación del glicerol a acetol (R₁) y el reactivo de la reacción de hidrogenación del acetol a 1,2-propilenglicol (R₂).



Los cálculos para el estudio de las reacciones R₁ y R₂ se realizaron sobre la base de los datos experimentales obtenidos por Rivera Ramos, del grupo de Suppes [2], quienes describieron la existencia de limitaciones termodinámicas en la reacción de hidrogenación de acetol a 1,2-propilenglicol. Estos estudios, realizados en fase vapor, consistieron en la alimentación de soluciones de acetol y/o 1,2-propilenglicol a un reactor de gran volumen, operado a distintas temperaturas (453-513 K) y presiones (0,1-0,4 MPa). Mediante la determinación de las concentraciones en equilibrio pudieron establecer la constante de equilibrio de esta reacción.

La variación de la constante de equilibrio (K) de una reacción química en función de la temperatura puede describirse, si se considera que la entalpía de reacción (ΔH°) es independiente de la misma, como:

$$\ln[K] = \ln[K(T_0)] + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

La regresión lineal de los datos experimentales de las Tablas 3-4 y 3-5 de [1] puede observarse en la Figura A2.1.1. Luego de un simple tratamiento matemático se obtuvieron los parámetros termodinámicos de la reacción R₂:

$$\Delta H^\circ (\text{R}_2) = -12,28 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ (\text{R}_2) = -5,21 \text{ kcal/mol}$$

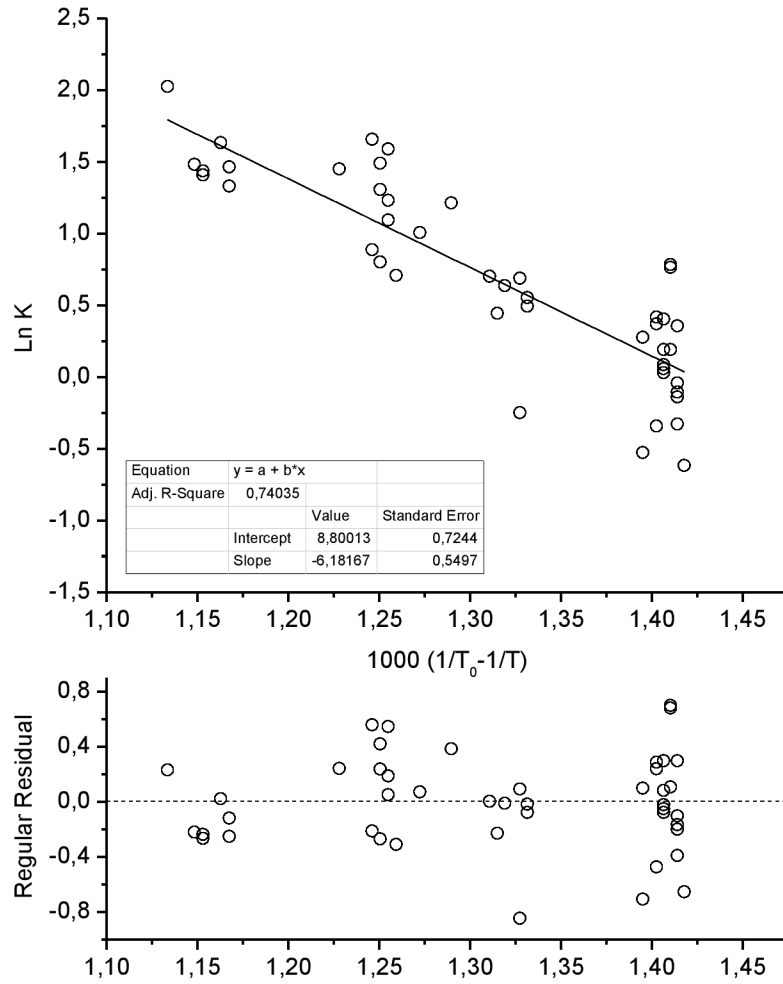


Figura A2.1.1: Constantes de equilibrio de la reacción R₂ (ver texto) estimadas a por el grupo de Suppes [2] a distintas temperaturas. Regresión lineal y distribución de residuos de la misma.

Con estos resultados y utilizando las propiedades de los otros compuestos (tomados a partir de la base de datos, ver Tabla A2.1.1) se re-calculó la entalpía y energía libre estándar de formación del acetol (ΔH_f° y ΔG_f° , respectivamente). La comparación entre las propiedades termodinámicas estimadas por regresión lineal a partir de datos experimentales y los proporcionados por la base de datos del simulador Component Plus® puede verse en la Tabla A2.1.2. Si bien son valores cercanos (el intervalo de confianza de la regresión contiene a los valores proporcionados por el programa), la estimación de la constante de equilibrio en el rango de la temperatura de trabajo empleando ambos conjuntos de propiedades termodinámicas es muy distinta (ver Tabla A2.1.3).

Finalmente, a modo de ejemplo, se pueden comparar las selectividades a 1,2-propilénglicol y acetol ($S_{1,2-PPG}\%$ y $S_{AOL}\%$, respectivamente) obtenidas experimentalmente a altas conversiones de glicerol ($X_{GLI}\%$) con las estimadas, considerando las mismas relaciones molares iniciales, en el equilibrio termodinámico. En la Tabla A2.1.4 se muestra un estudio que utilizó catalizadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ y evaluó la hidrogenólisis de glicerol en fase vapor a 463 K en un rango de presiones de 0,1 a 0,64 MPa, usando glicerol anhidro con una relación molar H₂/GLI = 140/1 [3]. Además, en la Tabla A2.1.5, se muestran los resultados para catalizadores de Cu/SiO₂ [4], donde también se evaluó la reacción en fase vapor pero a distintas temperaturas (518 y 528 K) y presiones (0,1 a 1,5 MPa). En las mismas, puede apreciarse que el uso de las propiedades termodinámicas obtenidas a partir de la base de datos del simulador predice conversiones y selectividades para el equilibrio muy diferentes y contrarias a los resultados de los trabajos revisados.

Tabla A2.1.1: Propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en las reacciones R₁ y R₂ según Ref. [1].

Compuesto	ΔH_f° (kcal/mol)	ΔG_f° (kcal/mol)
Glicerol	-139,80	-107,01
1,2-Propilén-glicol	-101,33	-72,66
Agua	-54,64	-57,80

Tabla A2.1.2: Comparación entre las propiedades termodinámicas estándar del acetol, estimadas por regresión lineal a partir de datos experimentales según Ref. [2] (rango de temperaturas de trabajo 453-513 K) y los proporcionados por la base de datos del simulador Component Plus®.

Propiedad termodinámica	Valores estimados (kcal/mol)	
	Regresión	Simulador
ΔH_f°	-89,05	-87,42
ΔG_f°	-66,85	-68,07

Tabla A2.1.3: Valores de la constante de equilibrio (K_2) de la reacción R₂ para distintas temperaturas de trabajo. Comparación entre el cálculo basado en las propiedades termodinámicas obtenidas por regresión lineal a partir de los datos experimentales según Ref. [2] y las proporcionadas por la base de datos del simulador Component Plus®.

Temperatura (K)	K_2	
	Regresión lineal	Simulador
445	6,82	0,35
465	3,72	0,18
485	2,14	0,10
505	1,28	0,05

Tabla A2.1.4: Comparación entre los resultados experimentales de Huang et al. utilizando un reactor de lecho fijo continuo empleando un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃ [3] y las selectividades de equilibrio predichas, para la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor. Condiciones experimentales: T = 463 K y relación molar inicial H₂/GLI = 140/1.

P (MPa)	X _{GLI} %	Experimental		Component Plus®		Regresión lineal	
		S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %	S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %	S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %
0,1	93,0	65,3	23,5	16	84	80	20
0,23	93,9	77,2	12,8	30	70	90	10
0,36	95,3	84,3	7,6	40	60	93	7
0,52	95,7	90,8	1,1	50	50	95	5
0,64	96,2	92,2	0,8	55	45	96	4

Tabla A2.1.5: Comparación entre los resultados experimentales de Bienholz et al. utilizando un reactor de lecho fijo continuo empleando un catalizador de Cu/SiO₂ [4] y las selectividades de equilibrio predichas para la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase vapor. Condiciones experimentales: T = 518-528 K; P = 0,1-1,5 MPa.

P (MPa)	X _{GLI} %	Experimental		Component Plus®		Regresión lineal	
		S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %	S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %	S _{1,2-PPG} %	S _{AOI} %
0,1 ^a	92	27	69	3	97	41	59
1,0 ^a	91	78	12	22	78	87	13
1,5 ^a	92	81	10	30	70	91	9
1,5 ^b	92	86	5	31	69	92	8
1,5 ^c	100	87	5	25	75	90	10

^a T = 518 K y relaciones molares iniciales H₂/H₂O/GLI = 26,9/7,7/1.

^b T = 518 K y relaciones molares iniciales H₂/H₂O/GLI = 33,6/7,7/1.

^c T = 528 K y relaciones molares iniciales H₂/H₂O/GLI = 33,6/7,7/1.

Referencias

- [1] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids (3^a Ed.), McGraw-Hill Book Co, New York (1977).
- [2] L. Rivera-Ramos, Equilibrium Limitations and Selectivity on Conversion of Glycerol to Propylene Glycol, M.S. Thesis, University of Missouri-Columbia, Columbia, Missouri (2006).
- [3] L. Huang, Y.-L. Zhu, H.-Y. Zheng, Y.-W. Li, Z.-Y. Zeng, Continuous Production of 1,2-Propanediol by the Selective Hydrogenolysis of Solvent-Free Glycerol under Mild Conditions, J. Chem. Technol. Biotechnol. 83(2008) 1670-1675.
- [4] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, Selective Hydrogenolysis of Glycerol over Copper Catalyst both in Liquid and Vapour Phase: Correlation Between the Copper Surface Area and the Catalyst's activity, App. Catal. A: Gen. 391 (2011) 153-157.

Anexo 2.2. Detalle de la preparación de los catalizadores empleados

Tabla A2.2.1: Composición nominal de los catalizadores de la serie Cu-CrO-Ba(X) preparados por el método de co-precipitación.

Catalizadores ^a	Cu %p/p	Cr %p/p	Ba %p/p	Cu/Cr (at/at)
Cu-CrO	40,9	33,4	0	1,00
Cu-CrO-Ba(1/30)	38,6	32,7	3,0	0,97
Cu-CrO-Ba(1/10)	34,0	31,3	9,1	0,90
Cu-CrO-Ba(1/6)	29,4	29,8	15,2	0,83

^a Entre paréntesis se indica la relación atómica Ba/Cu deseada.

Tabla A2.2.2: Masa de reactivos utilizados (M) en la preparación de los catalizadores de la serie Cu-CrO-Ba(X), comparación entre la masa final obtenida luego de la precipitación (M_{PDO}) con la masa estimada por balance estequiométrico (M_{ETQ}) y rendimiento porcentual del proceso (η %).

Catalizadores ^a	M _{Cu} ^b (g)	M _{Cr} ^c (g)	M _{Ba} ^d (g)	M _{PDO} (g)	M _{ETQ} (g)	η (%)
Cu-CrO	195,59	101,27	-	157	173,72	90
Cu-CrO-Ba(1/30)	177,86	95,96	6,77	155	164,40	94
Cu-CrO-Ba(1/10)	147,97	85,81	17,79	140	148,67	94
Cu-CrO-Ba(1/6)	122,15	76,59	26,53	121	134,10	90

^a Entre paréntesis se indica la relación atómica Ba/Cu nominal.

^b Masa de Cu(NO₃)₂·3H₂O.

^c Masa de (NH₄)₂Cr₂O₇.

^d Masa de Ba(NO₃)₂.

Tabla A2.2.3: Masas de materiales (M) y grados de avance (α) estimados para las distintas etapas de la descomposición térmica de los precursores obtenidos por precipitación para producir los catalizadores de cromito de cobre de la serie Cu-CrO-Ba(X).

Catalizadores ^a	Precipitado	Pre-calcinación		Calcinación	
	383 K	503 K		623 K	
	M _{Inicial} (g)	M _{Final} (g)	α (%)	M _{Final} (g)	α (%)
Cu-CrO	140	111	75	104	93
Cu-CrO-Ba(1/30)	156	126	72	119	89
Cu-CrO-Ba(1/10)	140	117	67	109	87
Cu-CrO-Ba(1/6)	122	102	73	95	90

^a Entre paréntesis se indica la relación atómica Ba/Cu nominal.

Tabla A2.2.4: Masa (M) inicial, masa final y pérdida de peso porcentual correspondientes al proceso de lixiviado con ácido acético de los materiales de la serie Cu-CrO-Ba(X) para obtener los catalizadores lixiviados (serie Cu-CrO-Ba(X)-L).

Catalizadores ^a	M _{Inicial} (g)	M _{Final} (g)	pérdida de peso (%)
Cu-CrO	10,00	5,19	48
Cu-CrO-Ba(1/30)	9,99	5,59	44
Cu-CrO-Ba(1/10)	9,96	5,42	45
Cu-CrO-Ba(1/10) <i>bis</i>	9,28	5,07	45
Cu-CrO-Ba(1/6)	10,00	5,68	43

^a Entre paréntesis se indica la relación atómica Ba/Cu nominal.

ANEXO 2.3. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ sobre los catalizadores preparados y las muestras comerciales utilizadas

Para los materiales de la serie Cu-CrO-Ba(X) se obtuvieron las isotermas de adsorción y desorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020. Estos resultados pueden verse en las Figuras A2.3.1 a A2.3.4 de este anexo.

Para los materiales de la serie Cu-CrO-Ba(X)-L (lixiviados) y los catalizadores comerciales G-22 SC y G-22 GD se obtuvieron las isotermas de adsorción de N₂ utilizando un equipo Quantachrome Autosorb 1. Estos resultados pueden verse en las Figuras A2.3.5 a A2.3.10 de este anexo.

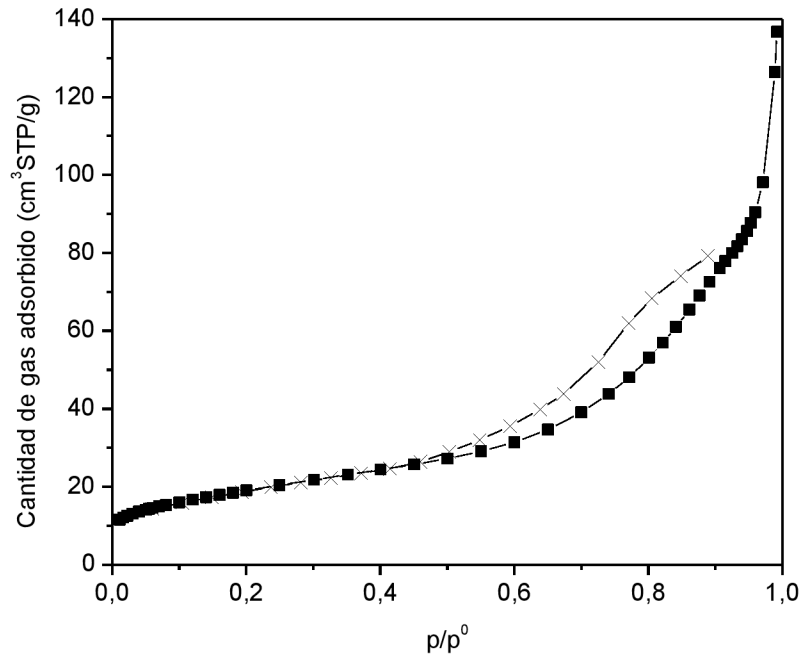


Figura A2.3.1: Isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO. Los cuadrados indican la adsorción y las cruces la desorción.

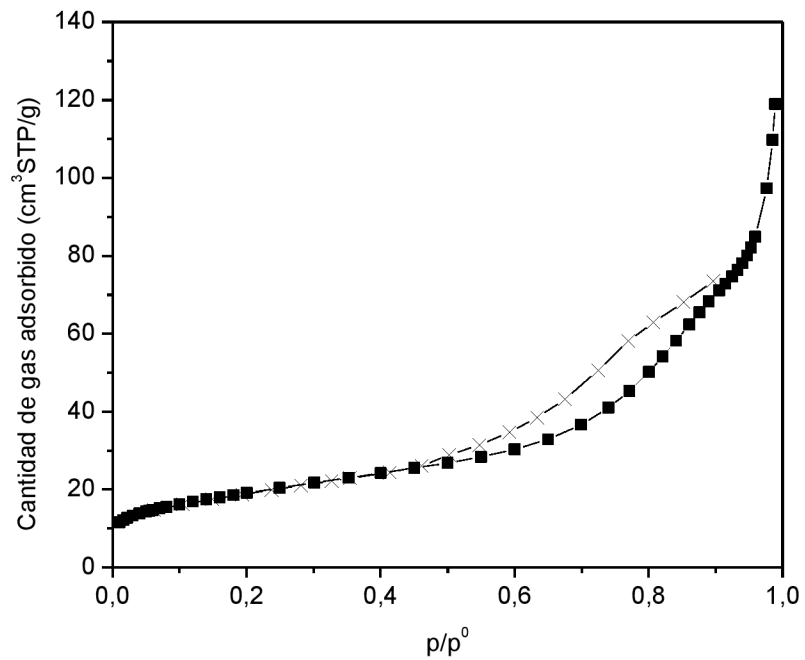


Figura A2.3.2: Isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/30). Los cuadrados indican la adsorción y las cruces la desorción.

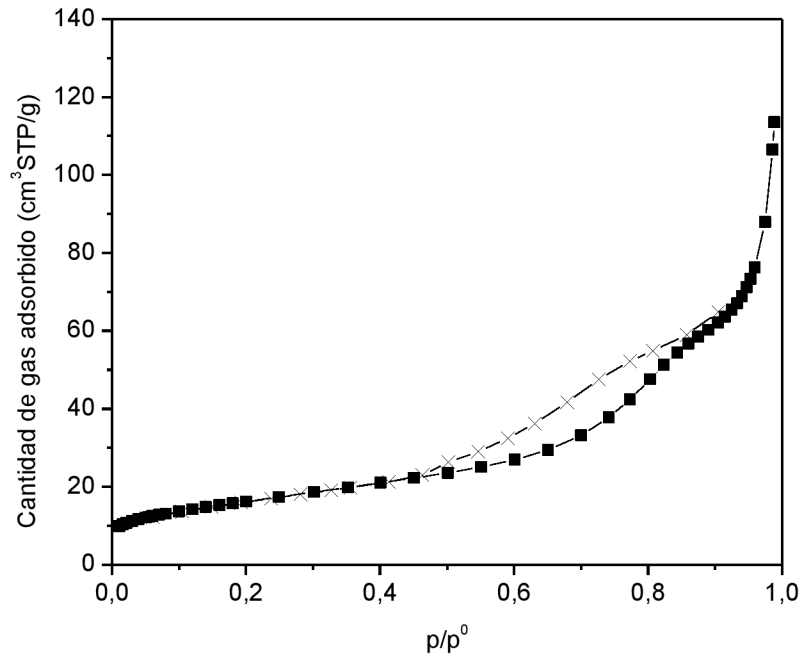


Figura A2.3.3: Isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/10). Los cuadrados indican la adsorción y las cruces la desorción.

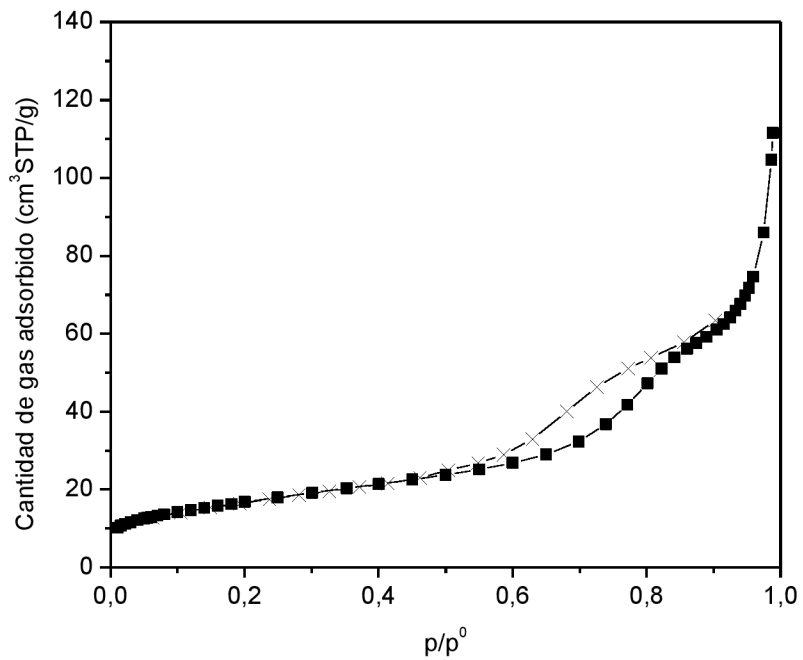


Figura A2.3.4: Isothermas de adsorción y desorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/6). Los cuadrados indican la adsorción y las cruces la desorción.

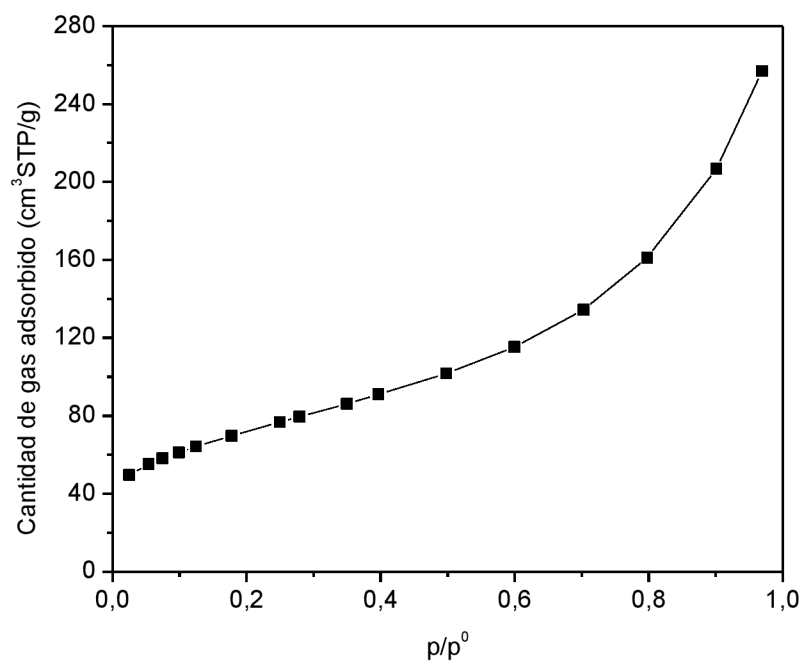


Figura A2.3.5: Isotherma de adsorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO-L.

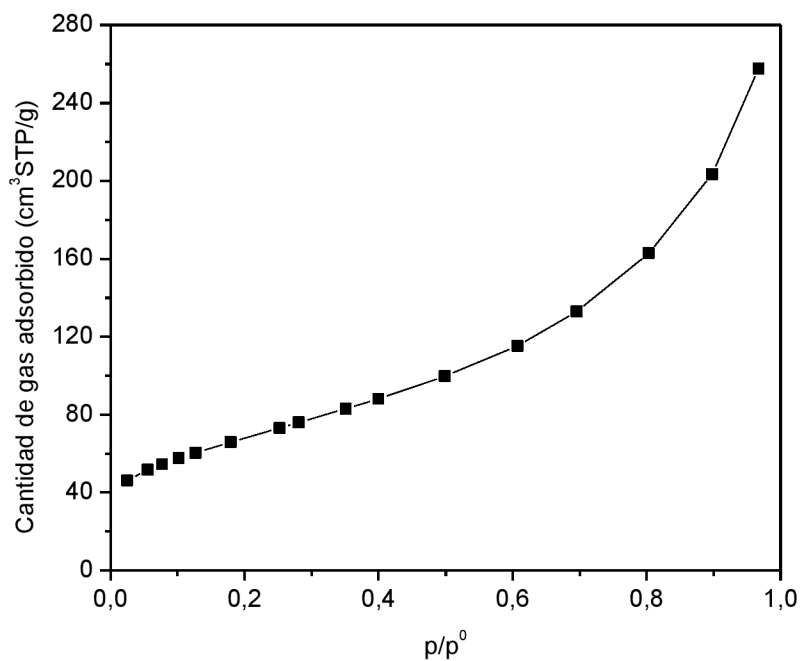


Figura A2.3.6: Isotherma de adsorción de N₂ sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/30)-L.

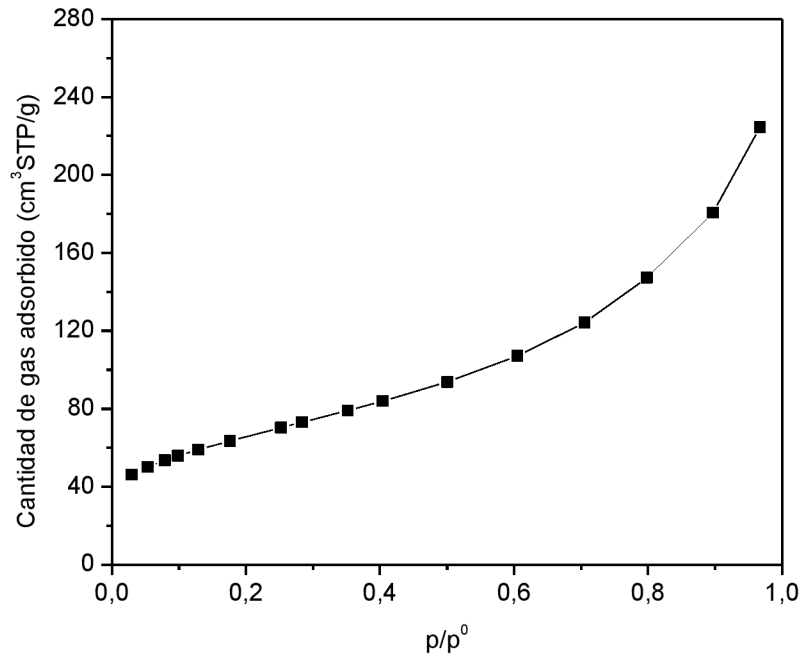


Figura A2.3.7: Isotherma de adsorción de N_2 sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/10)-L.

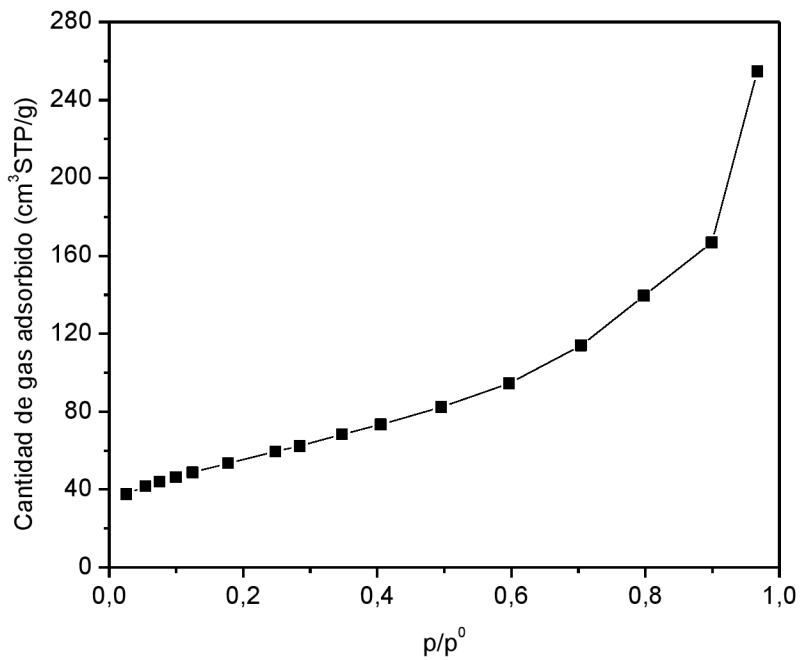


Figura A2.3.8: Isotherma de adsorción de N_2 sobre la muestra Cu-CrO-Ba(1/6)-L.

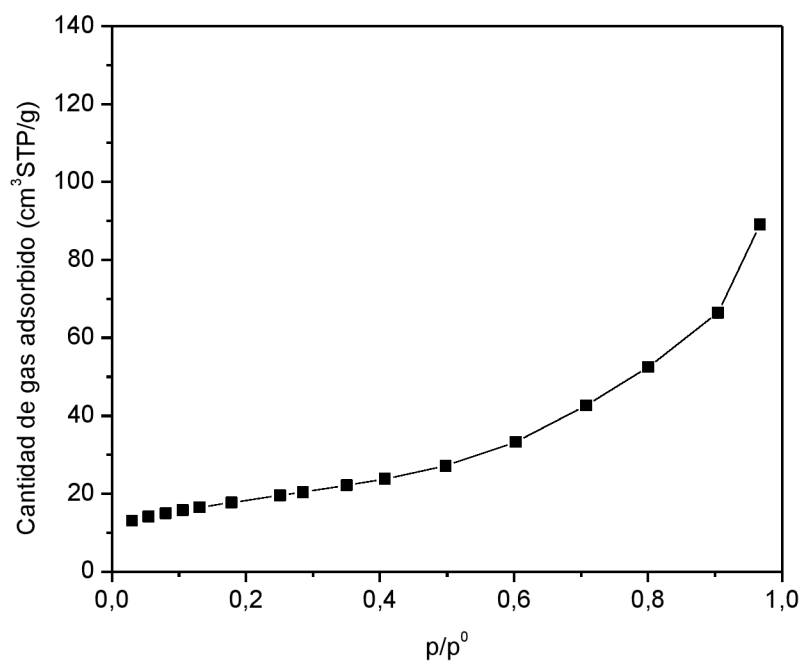


Figura A2.3.9: Isotherma de adsorción de N₂ sobre el catalizador G-22 SC.

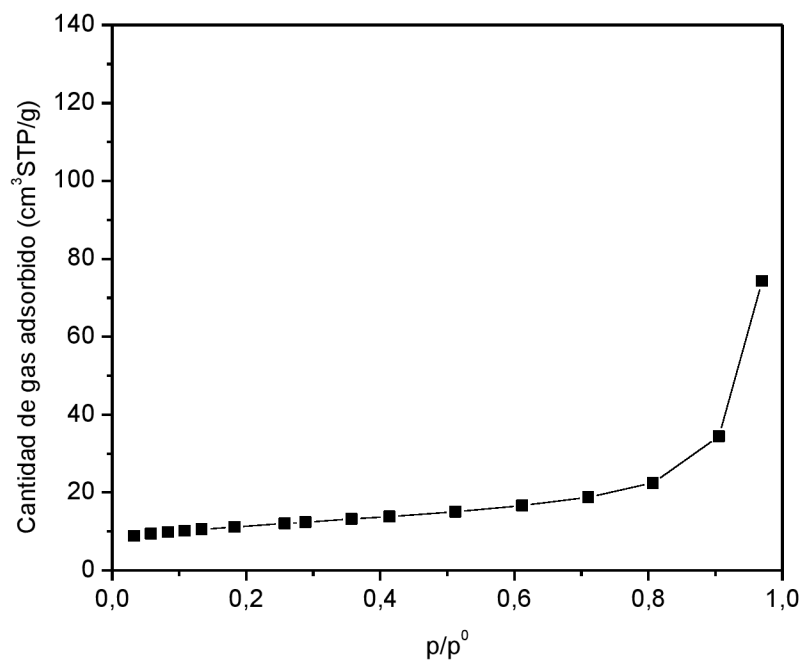


Figura A2.3.10: Isotherma de adsorción de N₂ sobre el catalizador G-22 GD.

Anexo 2.4. Calibrado del cromatógrafo

Para la cuantificación de reactivos y productos se utilizó el método de medición por adición de estándar interno (n-butanol). Para el calibrado se prepararon soluciones con distintas cantidades de glicerol, 1,2-propilengliol, etilenglicol (Cicarelli PA-ACS), acetol (Sigma FG, 95%) y 1,3-propilenglicol (Sigma ACS) en agua, con la correspondiente adición de n-butanol (Anedra RA-ACS) y su dilución en el solvente n-propanol (Anedra RA-ACS) y se realizaron inyecciones por triplicado con una microjeringa Hamilton de 5 μL . Las muestras se prepararon diluyendo una determinada masa del compuesto a calibrar en 1000 μL de solvente con la adición de 10 μL de estándar interno. El volumen inyectado en la columna fue de 1 μL . Un cromatograma típico del producto de reacción se muestra en la Figura A2.4.1.

Los tiempos de los máximos de intensidad de las señales correspondientes a los compuestos cuantificados pueden verse en la Tabla A2.4.1, así como en las subsiguientes figuras (Figuras A2.4.2 a A2.4.6) pueden observarse las áreas integradas (A_m) relativas al área del estándar interno (A_{EI}) en función de la masa relativa al estándar interno (m_m/m_{EI} , donde m_m es la masa del compuesto a cuantificar y m_{EI} es la masa del estándar interno) de los distintos compuestos evaluados.

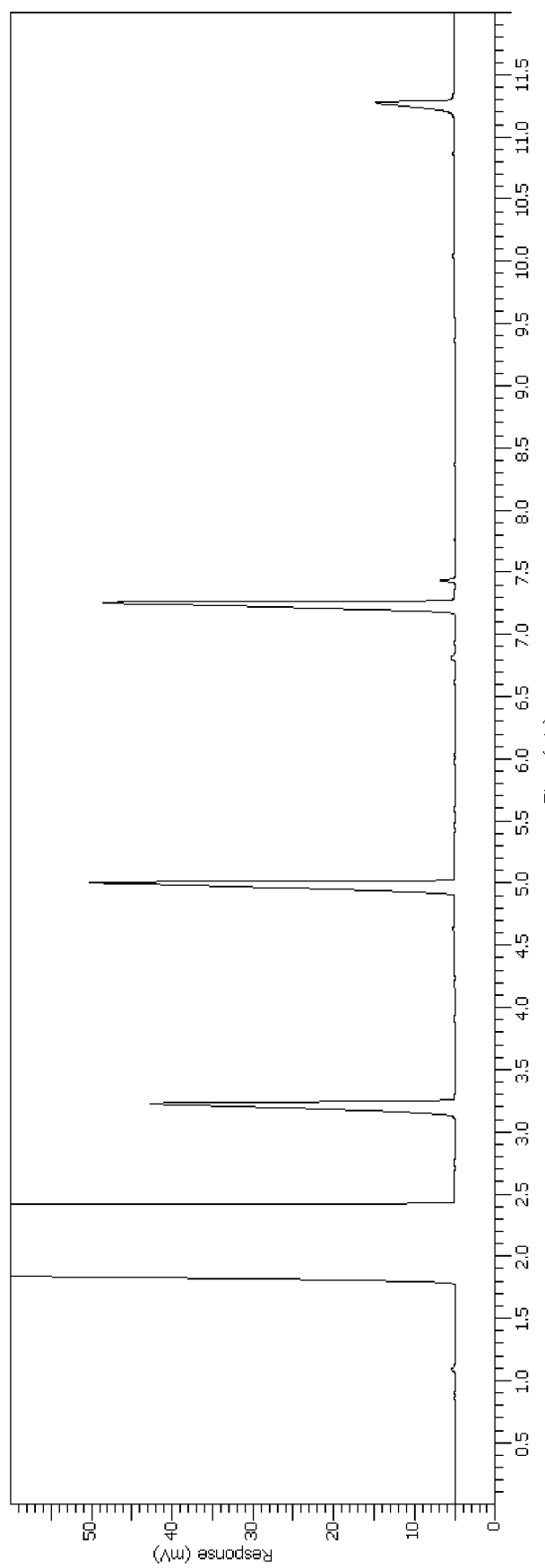


Figura A2.4.1: Cromatograma obtenido a partir de una muestra de productos condensados de la reacción (preparada por dilución y adición de estándar interno).

Tabla A2.4.1: Tiempos de retención de los reactivos y productos de las reacciones de interés.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
n-propanol (solvente)	2,41
n-butanol (estándar interno)	3,24
acetol	4,98
1,2-propilénglicol	7,28
etilénglicol	7,44
1,3-propilénglicol	8,28
glicerol	11,29

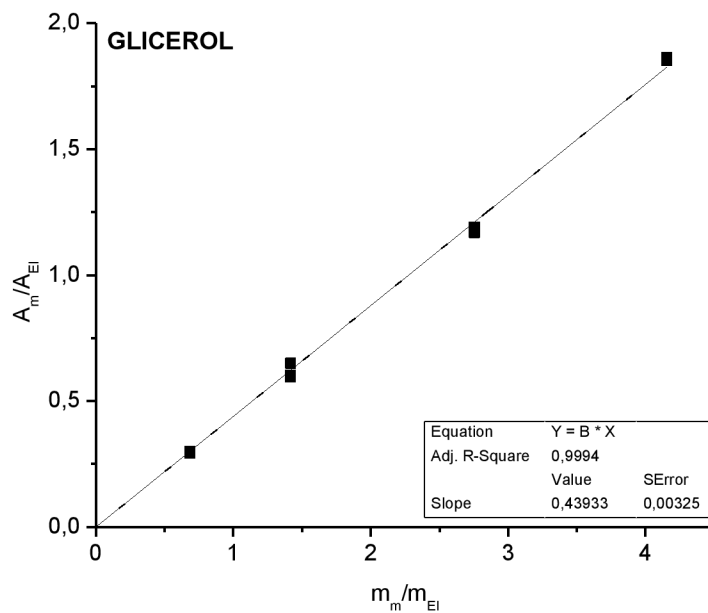


Figura A2.4.2: Curva de calibrado empleada para cuantificar glicerol.

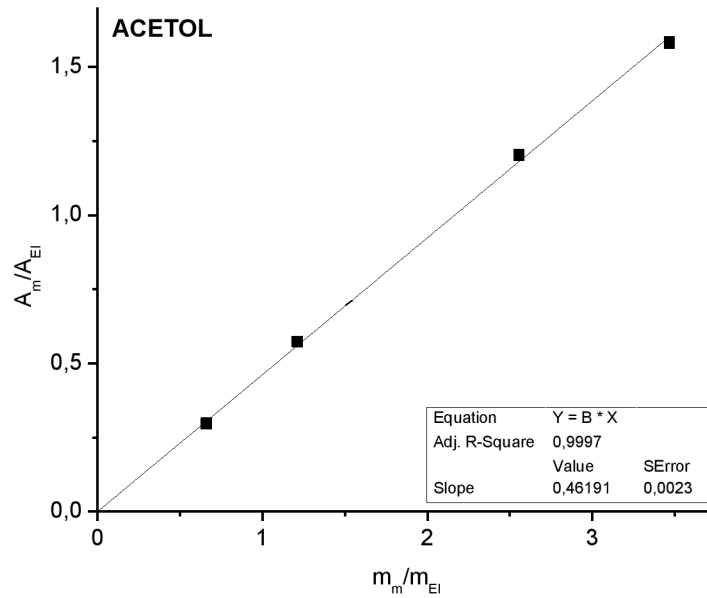


Figura A2.4.3: Curva de calibrado empleada para cuantificar acetol.

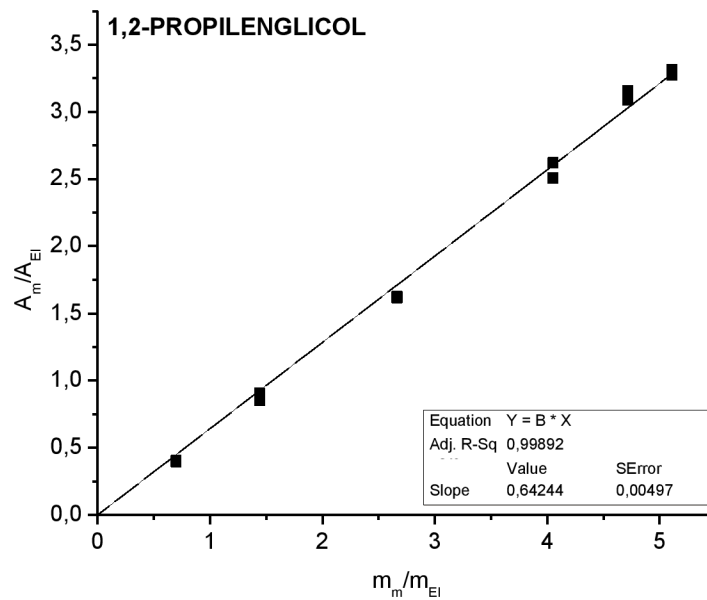


Figura A2.4.4: Curva de calibrado empleada para cuantificar 1,2-propilenglicol.

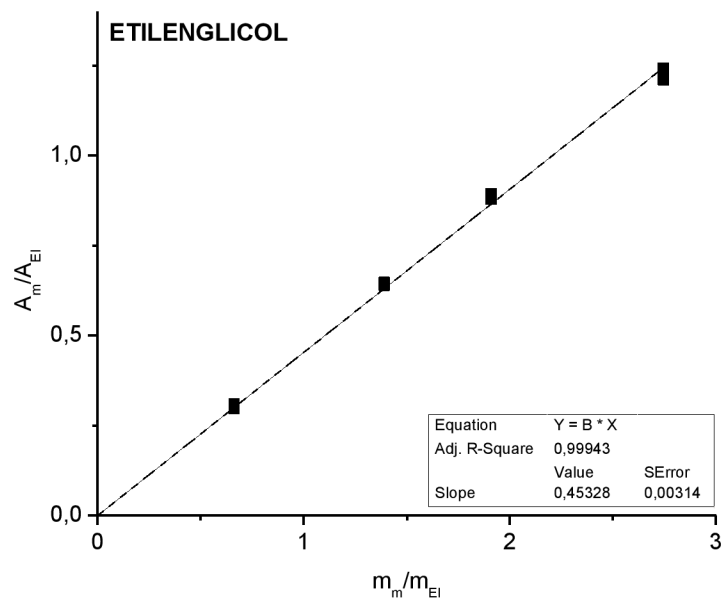


Figura A2.4.5: Curva de calibrado empleada para cuantificar etilenglicol.

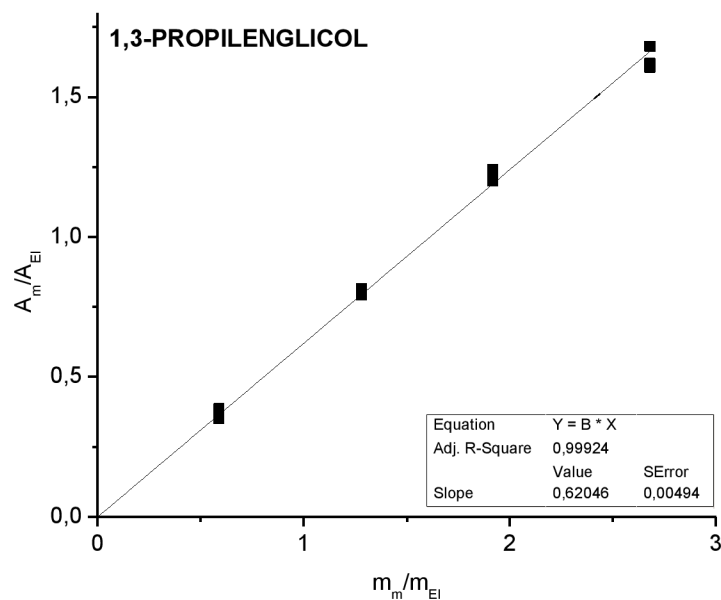


Figura A2.4.6: Curva de calibrado empleada para cuantificar 1,3-propilenglicol (no aparece en el cromatograma).

Anexo 4.1. Isotermas de adsorción y desorción de N₂ sobre catalizadores reducidos y distribución de tamaño de poros por el método BJH.

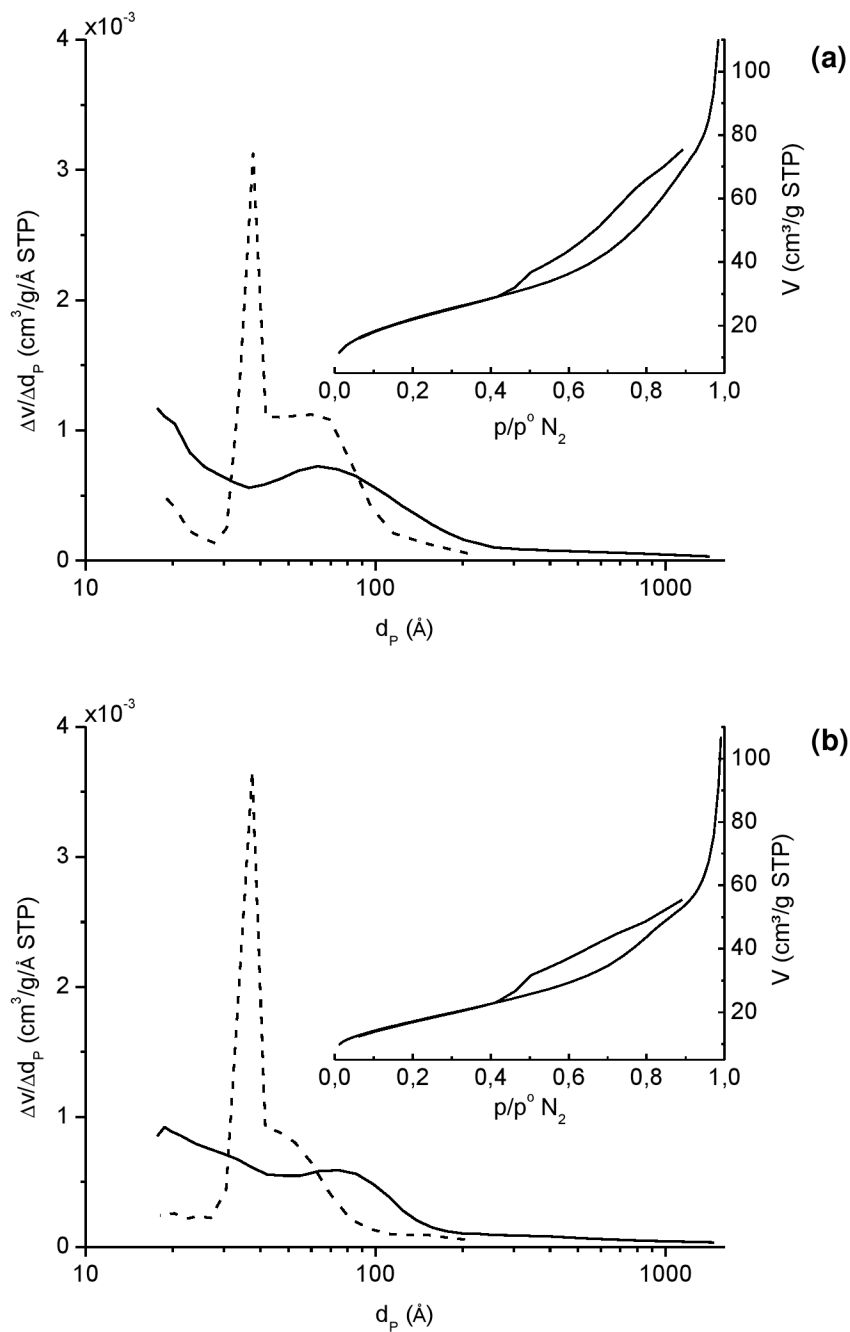


Figura A4.1.1: Distribuciones de tamaño de poro (DTP) basadas en las ramas de adsorción y desorción de la isoterma de N₂ a 77 K, para los catalizadores reducidos:(a) Cu-CrO y (b) Cu-CrO-Ba(1/10).

Referencias: Línea continua: adsorción; línea de trazos: desorción. El inserto muestra ambas isotermas.

Anexo 4.2. Seguimiento del desempeño (conversión de glicerol y selectividad a los distintos productos relevantes) en función del tiempo luego de distintos pre-tratamientos de activación/reactivación en línea para los catalizadores de cromito de cobre preparados. Figuras complementarias.

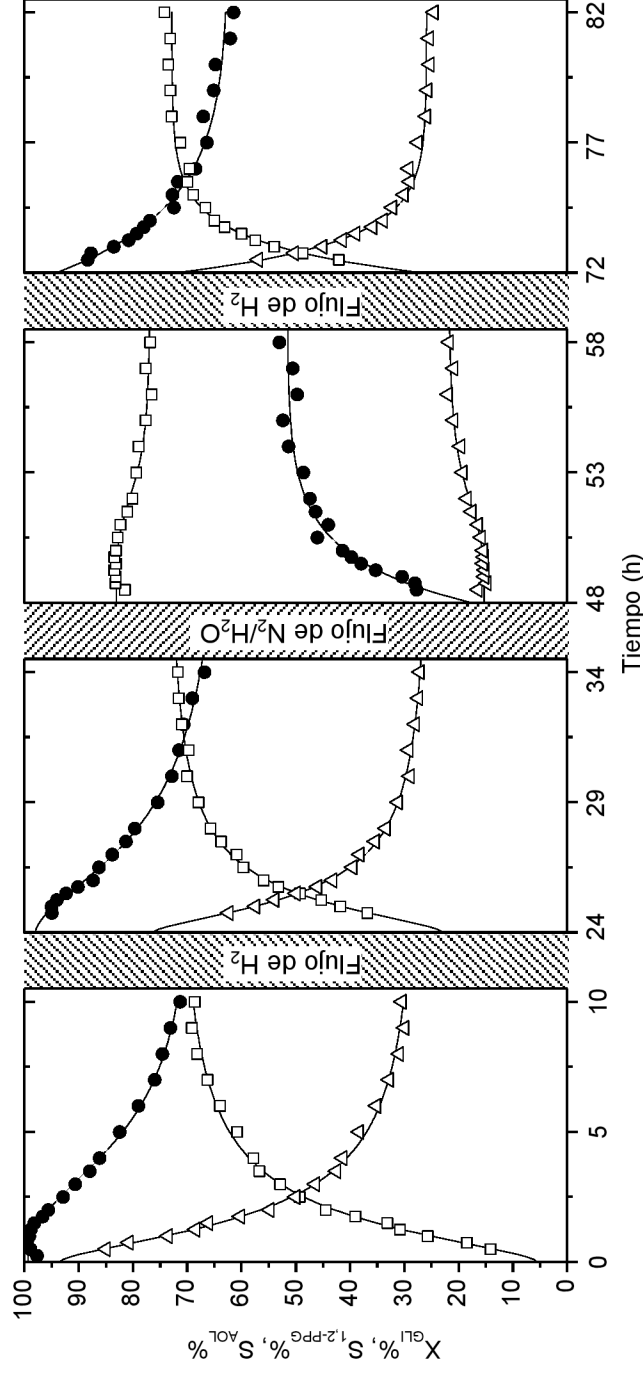


Figura A4.2.1: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI}\%$) y selectividad a los distintos productos principales relevantes ($S_{AOL}\%$ y $S_{1,2-PPG}\%$) en función del tiempo de reacción luego de distintos pre-tratamientos de activación/reactivación en línea, para el catalizador Cu-CrO. Condiciones experimentales estándar: $T = 493\text{ K}$; $P = 0,22\text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. LHSV = $13,0\text{ h}^{-1}$. Referencias: $X_{GLI}\%$ (●), $S_{AOL}\%$ (□), $S_{1,2-PPG}\%$ (△).

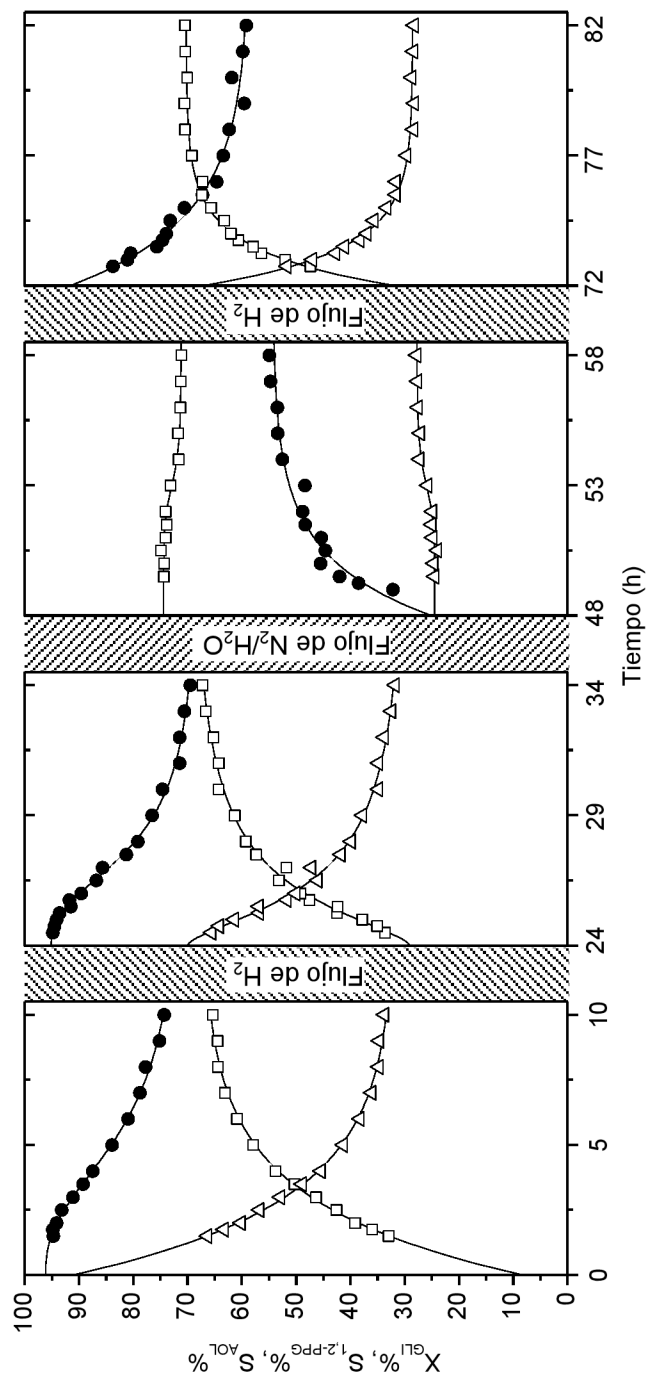


Figura A4.2.2: Evolución de la conversión de glicerol (X_{GLI} %) y selectividad a los distintos productos principales relevantes (S_{AOL} % y $S_{1,2-PPG}$ %) en función del tiempo de reacción luego de distintos pretratamientos de activación/reactivación en línea, para el catalizador Cu-CrO-L. Condiciones experimentales estándar: $T = 493$ K; $P = 0,22$ MPa; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. $LHSV = 18,3$ h^{-1} . Referencias: X_{GLI} %(●), S_{AOL} %(□), $S_{1,2-PPG}$ %(△).

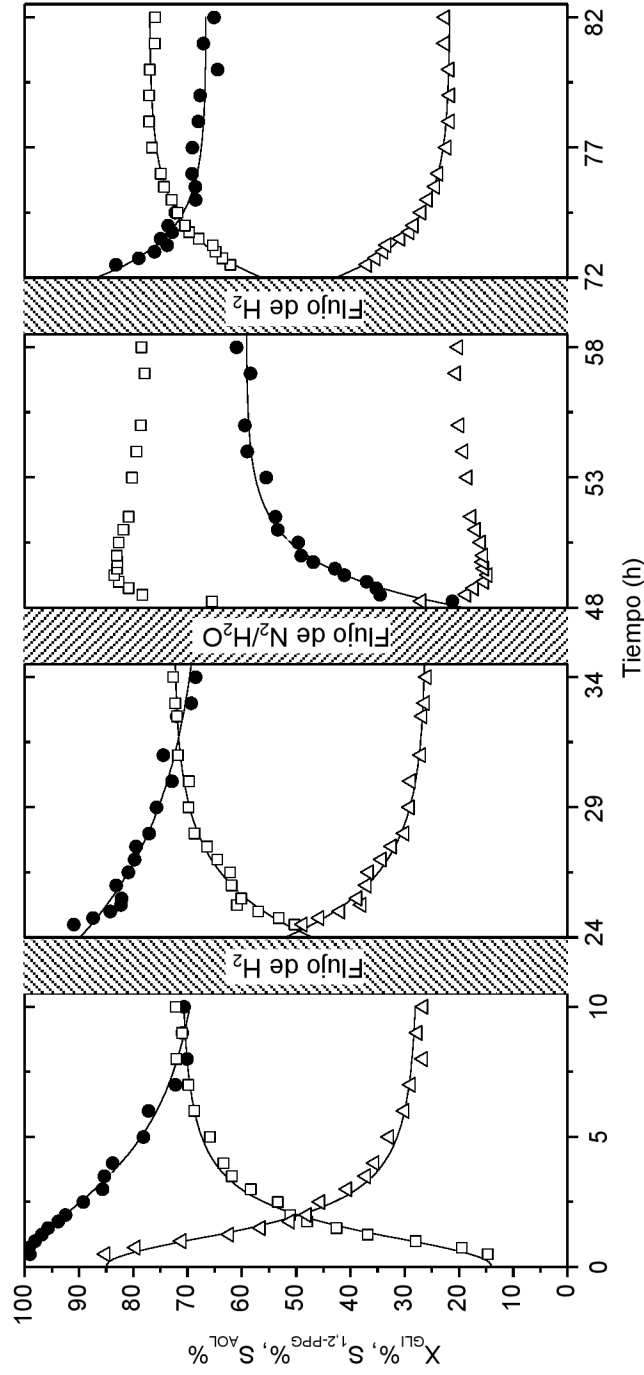


Figura A4.2.3: Evolución de la conversión de glicerol ($X_{GLI} \%$) y selectividad a los distintos productos principales relevantes ($S_{AOL} \%$ y $S_{1,2-PPG} \%$) en función del tiempo de reacción luego de distintos pretratamientos de activación/reactivación en línea, para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10). Condiciones experimentales estándar: $T = 493 \text{ K}$; $P = 0,22 \text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. $LHSV = 6,4 \text{ h}^{-1}$. Referencias: $X_{GLI} \%$ (●), $S_{AOL} \%$ (□), $S_{1,2-PPG} \%$ (△).

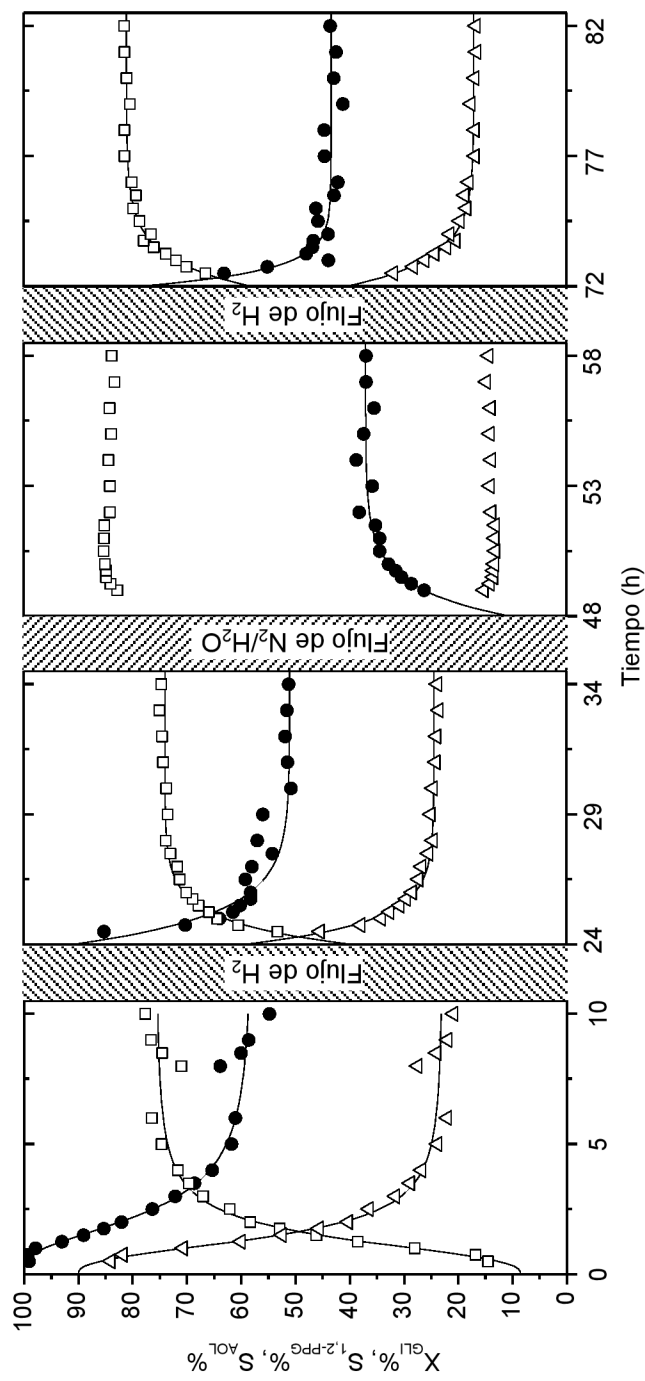


Figura A4.2.3: Evolución de la conversión de glicerol (X_{GLI} %) y selectividad a los distintos productos principales relevantes (S_{AOL} % y $S_{1,2-PPG}$ %) en función del tiempo de reacción luego de distintos pretratamientos de activación/reactivación en línea, para el catalizador Cu-CrO-Ba(1/10)-L. Condiciones experimentales estándar: $T = 493$ K; $P = 0,22$ MPa; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 39/1$. $LHSV = 7,0$ h⁻¹. Referencias: X_{GLI} %(●), S_{AOL} %(□), $S_{1,2-PPG}$ %(△).

Anexo 4.3. Procesamiento de datos para estudios con largos períodos en línea.

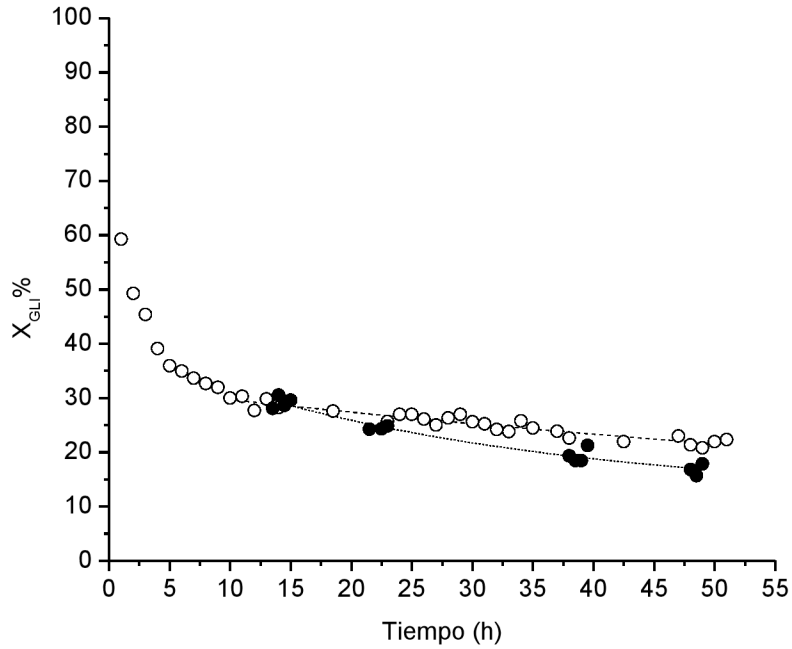


Figura A4.3.1: Evolución de la conversión en función del tiempo en línea. Círculos blancos, ensayo manteniendo las condiciones operativas invariables; círculos negros, ensayos con variación de las condiciones de operación. Sólo se muestran las conversiones correspondientes a la operación bajo iguales condiciones de trabajo: $T = 493 \text{ K}$; $P = 0,16 \text{ MPa}$; glicerol en solución acuosa 40 %p/p; $H_2/GLI = 100/1$; $p/p^o = 0,12$.

Anexo 4.4. Detalle de cromatograma de muestra de efluente líquido cuando se opera a bajas conversiones de glicerol.

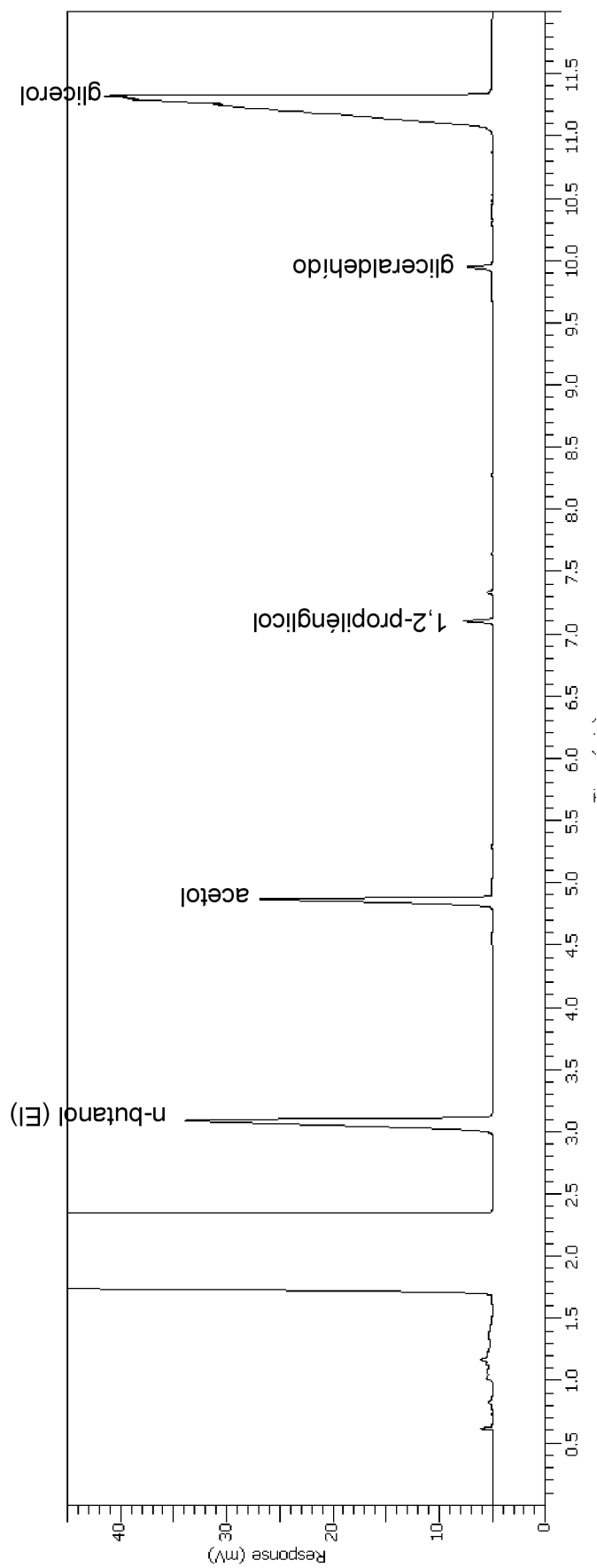


Figura A4.1: Cromatograma obtenido a partir de una muestra del efluente líquido (cuando se opera el reactor a bajas conversiones de glicerol).

Anexo 5.1. Código de MATLAB utilizado.

```
function cinetica_ads
clc, clear all, close all
format long, global T np
%% Cargo temperatura y posicion de los W/F en el archivo datos.txt
T = [230 220 210 200]'; % Temperaturas (en orden correspondiente a
datos.txt
np = [0 5 14 19 24]'; % posicion de las muestras por temperatura,
el cero mas las posiciones de finalizacion
I1=zeros(length(np)-1,1); I2=zeros(length(np)-1,1);
%Indice por temperatura
%% Leo los datos
datos=load('datos.txt'); % extraer informacion;
xdata=datos(:,1);
ydata(:,1)=datos(:,2); ydata(:,2)=datos(:,3);
ydata(:,3)=datos(:,5); ydata(:,4)=datos(:,4);
%% Ajuste no lineal
k0=[0.5 0.001 0.001 10 5 10 0.5 0.7 0.05 7 10 3
0.0001 2]; %former 3
lb=[0 0 0 1 1 1 0 0 0 1 1 1
0.00001 1];
ub=[10 1 1 20 20 20 10 1 1 15 15 15
0.001 6]; %fomer 10
options = optimset('TolFun',1e-8,'MaxFunEvals',10000);
[k,resnorm,residual,exitflag,output,lambda,jacobian]=
lsqcurvefit(@ (x,xdata)
myfun(x,xdata),k0,xdata,ydata(:,1:3),lb,ub,options);disp(k');
disp(resnorm);
% funcion optimización
ci = nlparci(k,residual,'jacobian',jacobian); disp(ci);
%% Recalculo con los parametros para cada temperatura
for i=1:length(np)-1 % Cantidad de temperaturas
xint = linspace(0,45,100);
K = [k T(i)];
sol = ode45(@ (x,y) ecdif(x,y,K)', [0 45], [0 0 0]);
yint = deval(sol,xint);
%obtengo fw
fw = zeros(size(xint));
for ii = 1:numel(xint)
[~, fw(ii)] = ecdif(xint(ii), yint(:,ii), K);
end%fin
%fw_xint=[fw' xint']
%% Graficas
figure, hold on,
h1 = plot(xint,yint(1,:), 'k'); h6 =
scatter(xdata(I1(i):I2(i)),ydata(I1(i):I2(i),1), 'k');
h2 = plot(xint,yint(2,:), 'r'); h7 =
scatter(xdata(I1(i):I2(i)),ydata(I1(i):I2(i),2), 'r');
h3 = plot(xint,yint(3,:), 'g'); h8 =
scatter(xdata(I1(i):I2(i)),ydata(I1(i):I2(i),3), 'g');
h4 = plot(xint,yint(1,:)-yint(2,:)-yint(3,:), 'b'); h9 =
scatter(xdata(I1(i):I2(i)),ydata(I1(i):I2(i),4), 'b');
% figure, ...
h5 = plot(xint,fw, '--k'); % ylim([0 1]), xlabel('W/F^{0}GLI');
ylabel('fw'); grid
ylim([0 1])
xlabel('W/F^{0}GLI (g cat/mol h)'); ylabel('X');
```

```
    legend([h6 h7 h8 h9 h5],{'X GLI','X AOL','X ETG','X
PPG','f_w'},'Location','NorthWest');
holdoff; grid;

end

function F = myfun(x,xdata) %funcion de minimización
for j=1:length(np)-1 %cantidad de temperaturas
k=[x T(j)]; I1(j)=np(j)+1; I2(j)=np(j+1) ;
sol = ode45(@(x,y)ecdif(x,y,k)',[0 45],[0 0 0]);
    y = deval(sol,xdata(I1(j):I2(j)));
F(I1(j):I2(j),1)= y(1,:);
F(I1(j):I2(j),2)= y(2,:);
F(I1(j):I2(j),3)= y(3,:);
end
end

function [dydxfw] = ecdif(~,y,k)
tk=k(end)+273.15;
tref=220+273.15;
inv_t=(1000/tref)-(1000/tk);

%Constantes cinéticas, k(1 a 6)
    k1=k(1)*exp(k(4)*inv_t);
k2=k(2)*exp(k(5)*inv_t);
    k3=k(3)*exp(k(6)*inv_t);
%KEQ=exp(-11.94+6.182*1000/tk); No considera equilibrio

%Constantes de adsorción, k(6 a 11) glicerol-->acetol--
>propilenglicol
KGLI=k(7)*exp(-k(10)*inv_t);
    KAOL=k(8)*exp(-k(11)*inv_t);
    KPPG=k(9)*exp(-k(12)*inv_t);
%Constante de adsorción de H2 k(13 a 14)
KH2=k(13)*exp(-k(14)*inv_t);

P01=35; P02=1350; PH2=P02; % Torr

    PGLI = P01*(1-y(1));
    PAOL = P01*y(2);
    PPPG = P01*(y(1)-y(2)-y(3));
%% función que calcula la fracción mojada de catalizador fw
%Primero calcula el tamaño de poro donde se produce condensación
Rgas=8134.46; % (J/kmol K) 1.987 (cal/mol K)
    ST = 0.05873+0.0000886*(tk)-0.0000002485*(tk)^2; % (N/m)
rhol=0.947/(0.24978^(1+(1-(tk)/723)^0.152)); % (kmol/m3)
    Q=-ST/rhol/Rgas/tk;
Psat=exp(103.93-14020/(tk)-10.659*log(tk)+1.6341E-18*(tk)^6);
%Pascal
    p_p0=PGLI*133.3/Psat;
rk= Q/log(p_p0); % (m)
PWk=2*rk*1E10; % diametro de poro (A)
%% Segundo con la distribución de tamaño de poros calcula la
fracción de
%volumen ocupado
    mu1=log(25); sigma1=0.5366;
    mu2=log(95); sigma2=0.5084;
```

```
p=0.3076; V0=0.1419; ABET=61;
if PWk>18
    xaux=linspace(18,PWk,300)';
    dVaux=0.0825*(p*lognpdf(xaux,mu1,sigma1)+(1-
    p)*lognpdf(xaux,mu2,sigma2));
    Vaux= trapz(xaux,dVaux);
    fw=Vaux/V0;
    %
    %         dAaux=4*dVaux./xaux*10000;
    %         Aaux= trapz(xaux,dAaux);
    %         fw=Aaux/ABET;

else
    fw=0;
end% Acátermina la funcion

tital=(1+KGLI*PGLI+KAOL*PAOL+KPPG*PPPG+sqrt(KH2*PH2))^2;
%Reacciones
    r1=k1*KGLI*PGLI/tital; %
    r2=k2*KAOL*PAOL*PH2/tital; %
    %     r_2=k2/KEQ*KPPG*PPPG/tita2;
    r3=k3*KGLI*PGLI/tital;
% Ecuaciones diferenciales
dydx(1)= (1-fw)*(r1+r3);
dydx(2)= (1-fw)*(r1-r2);
dydx(3)= (1-fw)*(r3);
end
end
```

Anexo 5.2. Análisis cromatográfico de extractos (por derivatización) de muestras sólidas del catalizador post-reacción

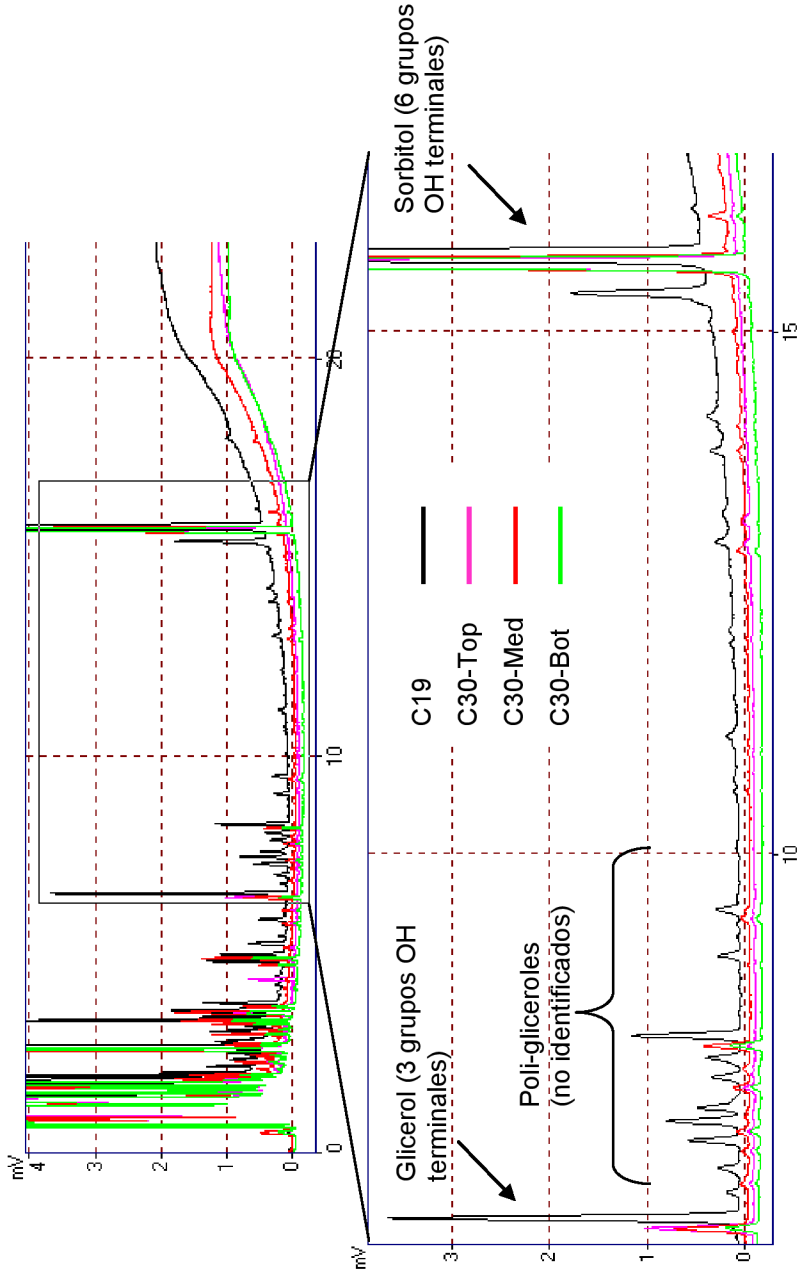


Figura A5.1: Cromatogramas de extractos de muestras post-reacción del catalizador Cu-CrO-Ba(1/10) derivatizadas con TFA y HMDS. Detalle de picos: Glicerol (6,5 min), Sorbitol [estándar interno] (15,7 min); picos intermedios asignados a productos de condensación de glicoles de bajo peso molecular. C19 y C30 indican muestras tomadas luego de las secuencias de condiciones experimentales indicadas en las Tablas 5.2 y 5.3, respectivamente. Posición dentro del reactor: Top (entrada), Med (medio) y Bot (salida).

Anexo 5.3. Derivación de las expresiones cinéticas de la hidrogenólisis de glicerol (se emplea la numeración de ecuaciones y notación del Capítulo 5).

Etapas elementales para la reacción de hidrogenólisis de glicerol



Expresiones de constantes de equilibrio:

$$K_{GLI} = C_{GLI,*} / p_{GLI} C_* C_{GLI,*} = K_{GLI} p_{GLI} C_* \quad (5.15a)$$

$$K_{AOL} = C_{AOL,*} / p_{AOL} C_* C_{AOL,*} = K_{AOL} p_{AOL} C_* \quad (5.17a)$$

$$K_{H_2} = C_{H,*}^2 / p_{H_2} C_*^2 C_{H,*} = K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_* \quad (5.18a)$$

$$K = C_{AOLH,*} C_* / C_{H,*} C_{AOL,*} C_{AOLH,*} = K C_{H,*} C_{AOL,*} / C_* \quad (5.19a)$$

$$K_{PPG} = C_{PPG,*} / p_{PPG} C_* C_{PPG,*} = K_{PPG} p_{PPG} C_* \quad (5.22a)$$

Expresiones cinéticas:

Reacción de deshidratación de glicerol (r_1)

$$r_1 = k_1 C_{GLI,*} C_* \quad (5.16a)$$

$$r_1 = k_1 K_{GLI} p_{GLI} C_*^2 = k_1 K_{GLI} p_{GLI} C_{*,T}^2 \theta_V^2$$

donde k_1 puede expresarse como

$$k_1 = k_1 C_{*,T}^2$$

$$r_1 = k_1 K_{GLI} p_{GLI} \theta_V^2 \quad (5.24)$$

Reacción de hidrogenación de acetol (r_2)

$$r_2 = k_2 C_{AOLH,*} C_{H,*} - k_{-2} C_{PPG,*} C_*$$

$$r_2 = k_2 [K C_{H,*} C_{AOL,*} / C_*] (K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_*) - k_{-2} K_{PPG} p_{PPG} C_*^2$$

$$r_2 = k_2 [K (K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_*) (K_{AOL} p_{AOL} C_*) / C_*] (K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_*) - k_{-2} K_{PPG} p_{PPG} C_*^2$$

$$r_2 = k_2 K (K_{AOL} p_{AOL} C_*) / C_* (K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_*)^2 - k_{-2} K_{PPG} p_{PPG} C_*^2$$

$$r_2 = k_2 K K_{AOL} p_{AOL} K_{H_2} p_{H_2} C_*^2 - k_{-2} K_{PPG} p_{PPG} C_*^2$$

$$r_2 = (k_2 K K_{AOL} K_{H_2} p_{AOL} p_{H_2} - k_{-2} K_{PPG} p_{PPG}) C_{*,T}^2 \theta_V^2$$

$$r_2 = k_2 K K_{AOL} K_{H_2} p_{AOL} p_{H_2} \left(1 - \frac{k_{-2} K_{PPG} p_{PPG}}{k_2 K K_{AOL} K_{H_2} p_{AOL} p_{H_2}} \right) C_{*,T}^2 \theta_V^2$$

Siendo K_{E2} la constante de equilibrio de la reacción

$$K_{E2} = \frac{k_2 K K_{AOL} K_{H_2}}{k_{-2} K_{PPG}}$$

donde k'_2 puede expresarse como

$$k'_2 = k_2 K K_{H_2} C_{*,T}^2$$

$$r_2 = k'_2 K_{AOL} p_{AOL} p_{H_2} \left(1 - \frac{1}{K_{E2}} \frac{p_{PPG}}{p_{AOL} p_{H_2}} \right) \theta_V^2 \quad (5.25)$$

Reacción de craqueo de glicerol (r_3)

$$r_3 = k_3 C_{GLI,*} C_* \quad (5.23a)$$

$$r_3 = k_3 K_{GLI} p_{GLI} C_*^2 = k_3 K_{GLI} p_{GLI} C_{*,T}^2 \theta_V^2$$

donde k_3 puede expresarse como

$$k_3 = k_3 C_{*,T}^2$$

$$r_3 = k_3 K_{GLI} p_{GLI} \theta_V^2 \quad (5.26)$$

Balance de sitios:

$$C_{*,T} = C_* + C_{GLI,*} + C_{AOL,*} + C_{AOLH,*} + C_{PPG,*} + C_{H,*}$$

Considerando

$$C_{ETG,*} \sim 0$$

$$C_{AOLH,*} = K C_{H,*} C_{AOL,*} / C_* = K K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_* K_{AOL} p_{AOL} C_* / C_* = K K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} K_{AOL} p_{AOL} C_*$$

Luego

$$C_{*,T} = C_* + C_{GLI,*} + C_{AOL,*} + C_{PPG,*} + C_{H,*}$$

$$C_{*,T} = C_* + K_{GLI} p_{GLI} C_* + K_{AOL} p_{AOL} C_* + C_{AOLH,*} + K_{PPG} p_{PPG} C_* + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} C_*$$

$$C_{*,T} = C_* (1 + K_{GLI} p_{GLI} + K_{AOL} p_{AOL} + K K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} K_{AOL} p_{AOL} + K_{PPG} p_{PPG} + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})$$

$$C_* = \frac{C_{*,T}}{(1 + K_{GLI} p_{GLI} + K_{AOL} p_{AOL} + K_{PPG} p_{PPG} + K K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} K_{AOL} p_{AOL} + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})}$$

Con

$$\theta_V = \frac{C_*}{C_{*,T}}$$

$$\theta_V = \frac{1}{(1 + K_{GLI} p_{GLI} + K_{AOL} p_{AOL} + K_{PPG} p_{PPG} + K K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2} K_{AOL} p_{AOL} + K_{H_2}^{1/2} p_{H_2}^{1/2})} \quad (5.27)$$