

**Universidad Nacional del Litoral**  
**Facultad de Ingeniería Química**

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

**Doctora en Química**

En el campo de:

**Catálisis Heterogénea**

Título de la Tesis:

**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALQUINOS  
INSATURADOS PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS  
DE QUÍMICA FINA DE ALTO VALOR AGREGADO**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería Química,  
Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL) Dependencia: CONICET

Autora:

**Lic. María Juliana Maccarrone**

Director de Tesis: Dr. Juan Carlos Yori

Codirector de Tesis: Dra. Mónica E. Quiroga

Miembros del Jurado de la tesis:

Dr. Luis A. Gambaro

Ing. Graciela T. Baronetti

Dr. Sergio R. de Miguel

**Año 2011**

**DEDICATORIA**

---

*A MI HIJO LAURENTINO*

*A MI ESPOSO OCTAVIO*

## AGRADECIMIENTOS

---

*Quiero agradecer esta tesis a mi director Dr. Juan Carlos Yori y co-directora Dra. Mónica E. Quiroga por la dedicación, enseñanza y el acompañamiento en la realización de este trabajo.*

*A mis compañeros de laboratorio, en especial a Carlos Mazzaro por su amistad, generosidad y buena voluntad para solucionar los problemas que iban surgiendo a diario en lo referente al trabajo experimental.*

*A Gerardo Torres por su buena disposición, generosidad y enseñanza en el procesamiento de datos e interpretación de los resultados.*

*A mi marido Octavio y a mi hijo Laurentino por su amor e incondicionalidad en mi vida y en la realización de mis proyectos.*

*A mis padres Olga y Raúl, y a mis hermanos Paula y Jeremías por el amor y el apoyo que siempre me brindaron.*

*María Juliana Maccarrone*

**INDICE GENERAL**

<b>Capítulo I: INTRODUCCIÓN</b>	<b><i>Página</i></b>
<b>I.1. Introducción</b>	2
<b>I.1.1. Aplicaciones industriales de los alquenos</b>	4
<b>I.1.2. Reacciones de hidrogenación</b>	6
<b>I.1.3. Catalizadores de hidrogenación selectiva</b>	9
<b>I.2. Estudio del estado del arte</b>	14
<b>I.2.1. Hidrogenación de alquinos de elevada masa molar</b>	14
<b>I.2.2. Estudios Cinéticos de Alquinos</b>	24
<b>I.3. Aspectos que lo hacen diferente de lo ya existente y conocido en el área</b>	31
<b>I.4. Referencias</b>	33
<b>Capítulo II: OBJETIVOS</b>	
<b>II.1. Objetivo General</b>	44
<b>II.2. Objetivos Específicos</b>	45
<b>Capítulo III: PARTE EXPERIMENTAL</b>	
<b>III.1. Reactivos, solventes y otros insumos utilizados</b>	48
<b>III.1.1. Gases</b>	48
<b>III.1.2. Solvente y ácidos utilizados</b>	49
<b>III.1.3. Precursores Metálicos</b>	49
<b>III.1.4. Reactivos y estándares utilizados en cromatografía</b>	49
<b>III.1.5. Soportes y catalizadores comerciales</b>	50
<b>III.2. Consideraciones generales sobre la preparación de catalizadores</b>	51
<b>III.2.1. Elección de los metales</b>	52
<b>III.2.2. Elección del soporte</b>	54
<b>III.3. Preparación de catalizadores monometálicos</b>	55

<b>III.3.1.</b> Método de impregnación por humedad incipiente	55
<b>III.3.2.</b> Preparación de los catalizadores	59
<b>III.3.3.</b> Tratamiento térmico de los catalizadores	60
<b>III.4.</b> Preparación de catalizadores bimetálicos	63
<b>III.4.1.</b> Preparación de las Soluciones de Impregnación	63
<b>III.4.2.</b> Impregnación de los soportes y tratamientos térmicos de los catalizadores	64
<b>III.5.</b> Caracterización de los catalizadores preparados	65
<b>III.5.1.</b> Composición química	65
<b>III.5.2.</b> Determinación de superficie específica y distribución de tamaños de poros	66
<b>III.5.3.</b> Quimisorción de gases	68
<b>III.5.3.1.</b> Descripción experimental de la quimisorción dinámica de H <sub>2</sub>	69
<b>III.5.4.</b> Reducción a Temperatura Programada	74
<b>III.5.4.1.</b> Descripción experimental del método RTP	75
<b>III.5.5.</b> Difracción de Rayos X	75
<b>III.5.6.</b> Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	77
<b>III.5.6.1.</b> Descripción experimental de la técnica XPS	81
<b>III.6.</b> Actividad catalítica. Equipos	83
<b>III.6.1.</b> Descripción del equipo de reacción utilizado	84
<b>III.6.2.</b> Procedimiento experimental	85
<b>III.6.3.</b> Seguimiento de la reacción. Análisis cromatográfico de las muestras de reacción	86
<b>III.6.3.1.</b> Equipamiento y condiciones de análisis	86
<b>III.7.</b> Referencias	91

## **Capítulo IV: CARACTERIZACIÓN**

<b>IV.1.</b> Caracterización de los catalizadores	95
<b>IV.1.1.</b> Contenido metálico de los catalizadores	95
<b>IV.1.2.</b> Determinación de propiedades físicas de los catalizadores	97
<b>IV.1.3.</b> Quimisorción de H <sub>2</sub>	99

<b>IV.1.4. Reducción a Temperatura Programada</b>	102
<b>IV.1.4.1. Grado de reducción de los catalizadores</b>	109
<b>IV.1.5. Difracción de rayos X</b>	111
<b>IV.1.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X</b>	115
<b>IV.7. Referencias</b>	121

## **Capítulo V: MODELADO CINÉTICO**

<b>V.1. Introducción</b>	126
<b>V.1.1. Fenómenos de transferencia de masa y/o calor asociados a las reacciones catalíticas</b>	128
<b>V.2. Determinación de las condiciones de trabajo para eliminar problemas difusivos</b>	130
<b>V.2.1. Transferencia de materia gas-líquido</b>	130
<b>V.2.2. Transferencia de materia líquido-sólido</b>	134
<b>V.2.3. Transferencia de materia interna y reacción química</b>	136
<b>V.2.4. Experiencias preliminares para seleccionar condiciones operativas. Efecto del tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de agitación</b>	138
<b>V.2.5. Verificación teórica de la ausencia de limitaciones externas e internas a la transferencia de masa</b>	140
<b>V.3. Modelado cinético</b>	143
<b>V.3.1. Conceptos y Generalidades</b>	143
<b>V.3.2. Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético</b>	145
<b>V.3.2.1. Conceptos estadísticos</b>	145
<b>V.3.2.2. Criterios utilizados para la discriminación entre modelos</b>	149
<b>V.3.3. Estudio termodinámico y esquema de reacciones</b>	150
<b>V.3.4. Modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)</b>	152
<b>V.3.5. Balances de Masas. Resolución numérica y estadística</b>	157
<b>V.4. Resultados del modelado cinético</b>	158
<b>V.4.1. Modelado cinético para el catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	161
<b>V.4.1.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno</b>	162
<b>V.4.1.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino</b>	164
<b>V.4.1.3. Influencia de la temperatura de reacción</b>	165

V.4.1.4. Discriminación de modelos para W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166
V.4.2. Modelado cinético para el catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172
V.4.2.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno	172
V.4.2.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino	174
V.4.2.3. Influencia de la temperatura de reacción	175
V.4.2.4. Discriminación de modelos para Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	176
V.4.3. Modelado cinético para el catalizador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	186
V.4.3.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno	186
V.4.3.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino	188
V.4.3.3. Influencia de la temperatura de reacción	189
V.4.3.4. Discriminación de modelos para Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190
V.5. Conclusiones	196
V.6. Nomenclatura	200
V.7. Referencias	202

## **Capítulo VI: HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO**

VI.1. Introducción	205
VI.2. Análisis de la bibliografía disponible relacionada al Capítulo	207
VI.3. Estudio termodinámico de las reacciones posibles	209
VI.4. Hidrogenación parcial de 3-hexino	213
VI.4.1. Experiencias preliminares para seleccionar condiciones operativas. Efecto del tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de agitación	213
VI.4.2. Resultados de las experiencias de hidrogenación parcial de 3-hexino	214
VI.5. Discusión de resultados	224
VI.5.1. Efecto de la temperatura de reacción	232
VI.5.2. Cálculo de la energía de activación “aparente” para los distintos catalizadores	240
VI.5. Conclusiones	242
VI.6. Referencias	245

## **Capítulo VII: CONCLUSIONES FINALES**

### **VII.1. Conclusiones finales**

248



**INDICE DE TABLAS****Capítulo I: INTRODUCCIÓN***Página*

<b>Tabla I.1:</b> Algunos ejemplos de aplicaciones específicas de alquenos a partir de sus respectivos alquinos	5
---	---

**Capítulo II: OBJETIVOS**

No se presentan tablas en el capítulo II

**Capítulo III: PARTE EXPERIMENTAL**

<b>Tabla III.1:</b> Principales soportes usados en catalizadores y sus aplicaciones	54
<b>Tabla III.2:</b> Catalizadores monometálicos preparados	60
<b>Tabla III.3:</b> Catalizadores bimetálicos preparados	64
<b>Tabla III.4:</b> Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ )	74

**Capítulo IV: CARACTERIZACIÓN**

<b>Tabla IV.1:</b> Contenido metálico de los catalizadores preparados.	96
<b>Tabla IV.2:</b> Propiedades físicas de los catalizadores preparados	99
<b>Tabla IV.3:</b> Resultados de dispersión (D), superficie específica de metal (S) y tamaño de partícula (d) determinados por quimisorción de H <sub>2</sub>	100
<b>Tabla IV.4:</b> Porcentaje de reducción de los catalizadores	110

**Capítulo V: MODELADO CINÉTICO**

<b>Tabla V.1:</b> Datos termodinámicos para las distintas reacciones	151
<b>Tabla V.2-a:</b> Modelos cinéticos de LHHW. Fórmulas de velocidad	155
<b>Tabla V.2-b:</b> Parámetros de los modelos cinéticos LHHW	156

<b>Tabla V.3:</b> Parámetros estimados de los modelos para W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	167
<b>Tabla V.4:</b> Discriminación de los modelos para W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	168
<b>Tabla V.5:</b> Parámetros estimados de los modelos propuestos para Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	177
<b>Tabla V.6:</b> Discriminación de modelos para Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	179
<b>Tabla V.7:</b> Parámetros estimados de los modelos propuestos para Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	191
<b>Tabla V.8:</b> Discriminación de modelos para Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	192

## **Capítulo VI: HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO**

<b>Tabla VI.1:</b> Datos termodinámicos para las distintas reacciones	212
<b>Tabla VI.2:</b> Masa de catalizador utilizada en cada experiencia y relación S/M	215
<b>Tabla VI.3:</b> Velocidades iniciales de reacción y selectividad a productos	221
<b>Tabla VI.4:</b> TOF de los catalizadores que contienen Pd	223
<b>Tabla VI.5:</b> Selectividad a productos. Efecto de la temperatura de reacción	237
<b>Tabla VI.6:</b> Energías de activación “aparente” para la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino	242

## **Capítulo VII: CONCLUSIONES FINALES**

No se presentan tablas en el capítulo VII

**INDICE DE FIGURAS****Capítulo I: INTRODUCCIÓN****Página**

<b>Figura I.1:</b> Esquema de la reacción de hidrogenación de 1-heptino	6
<b>Figura I.2:</b> Esquema de la reacción de hidrogenación del 3-hexino	7
<b>Figura I.3:</b> Hidrogenación de alquinos y diagrama de energías	8
<b>Figura I.4:</b> Esquema del catalizador de Lindlar en la hidrogenación selectiva de alquinos	11

**Capítulo II: OBJETIVOS**

No se presentan figuras en el capítulo II

**Capítulo III: PARTE EXPERIMENTAL**

<b>Figura III.1:</b> Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores	62
<b>Figura III.2:</b> Equipo utilizado para las experiencias de quimisorción y reducción a temperatura programada	70
<b>Figura III.3:</b> Difracción de rayos X: a) interferencia constructiva y b) interferencia destructiva	76
<b>Figura III.4:</b> Comportamiento de un átomo cuando es irradiado con una fuente de energía $h\nu$	79
<b>Figura III.5:</b> Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger	80
<b>Figura III.6:</b> Esquema simplificado del equipo para realizar XPS	82
<b>Figura III.7:</b> Vista en corte del reactor utilizado en las experiencias catalíticas	85
<b>Figura III.8:</b> Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas de la reacción de 1-heptino	88
<b>Figura III.9:</b> Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas de la reacción de 3-hexino	89

<b>Figura III.10:</b> Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas para la hidrogenación de 1-heptino	90
<b>Figura III.11:</b> Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas para la hidrogenación de 3-hexino	90

## Capítulo IV: CARACTERIZACIÓN

<b>Figura IV.1:</b> Rama de adsorción de la isoterma de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CK300	97
<b>Figura IV.2:</b> Distribución de tamaños de poro de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CK300	98
<b>Figura IV.3:</b> Perfiles de RTP obtenido para la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , utilizada como soporte en los catalizadores	102
<b>Figura IV.4:</b> Perfiles de RTP obtenido para W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103
<b>Figura IV.5:</b> Perfil de RTP del catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104
<b>Figura IV.6:</b> Perfil de RTP del catalizador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106
<b>Figura IV.7:</b> Perfil de RTP del catalizador de W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106
<b>Figura IV.8:</b> Perfil de RTP del catalizador de Pd-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108
<b>Figura IV.9:</b> Difractograma de rayos X obtenido para la alúmina CK300	112
<b>Figura IV.10:</b> Difractograma de rayos X del catalizador de W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112
<b>Figura IV.11:</b> Difractograma de rayos X del catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113
<b>Figura IV.12:</b> Difractograma de rayos X del catalizador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114
<b>Figura IV.13:</b> Espectro de XPS del catalizador de W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115
<b>Figura IV.14:</b> Espectro de XPS del catalizador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116
<b>Figura IV.15:</b> Espectro de XPS del catalizador de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117
<b>Figura IV.16:</b> Espectro de XPS del catalizador de W-Pd /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	119

## Capítulo V: MODELADO CINÉTICO

<b>Figura V.1:</b> Fenómenos de transferencia de masa asociados a sistemas trifásicos (gas-líquido-sólido)	129
<b>Figura V.2:</b> Conversión de 1-heptino vs velocidad de agitación. Catalizador: Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,4 bar, T = 303 K, W= 0,3 g, t = 1 h.	139
<b>Figura V.3:</b> Conversión de 1-heptino vs tamaño de partícula. Catalizador: Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,4 bar, T = 303 K, W= 0,3 g, t = 1 h	140

<b>Figura V.4:</b> Valores de las resistencias a la transferencia de masa como una función del radio de partícula	143
<b>Figura V.5:</b> Esquema de las reacciones de hidrogenación reversibles de 1-heptino	150
<b>Figura V.6:</b> Esquema de las reacciones de hidrogenación irreversibles de 1-heptino	152
<b>Figura V.7:</b> Variación de la Concentración de 1-heptino. $P_{H_2} = 1,4$ bar, $C_A^0 = 0,1528$ mol.L <sup>-1</sup> , $T = 323$ K, 800 rpm, $W$ y $Ni = 0,3$ g o $Pd = 0,03$ g	160
<b>Figura V.8:</b> Variación de la Concentración de 1-hepteno. $P_{H_2} = 1,4$ bar, $C_A^0 = 0,1528$ mol.L <sup>-1</sup> , $T = 323$ K, 800 rpm, $W$ y $Ni = 0,3$ g o $Pd = 0,03$ g	160
<b>Figura V.9:</b> Variación de la Concentración de n-heptano. $P_{H_2} = 1,4$ bar, $C_A^0 = 0,1528$ mol.L <sup>-1</sup> , $T = 323$ K, 800 rpm, $W$ y $Ni = 0,3$ g o $Pd = 0,03$ g	161
<b>Figura V.10:</b> Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de $W/Al_2O_3$ .	163
<b>Figura V.11:</b> Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de $W/Al_2O_3$	164
<b>Figura V.12:</b> Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de $W/Al_2O_3$ .	165
<b>Figura V.13:</b> Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo I-B. Condiciones de reacción: $P_{H_2} = 1,4$ bar, $C_A^0 = 0,1528$ mol.L <sup>-1</sup> , 323 K, $W_{cat} = 0,3$ g y 800 rpm.	169
<b>Figura V.14:</b> Dependencia del parámetro $P_1$ con la temperatura.	170
<b>Figura V.15:</b> Dependencia del parámetro $P_3$ con la temperatura.	170
<b>Figura V.16:</b> Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de $Pd/Al_2O_3$	173
<b>Figura V.17:</b> Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de $Pd/Al_2O_3$	174
<b>Figura V.18:</b> Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de $Pd/Al_2O_3$	175
<b>Figura V.19:</b> Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo III-C.	181
<b>Figura V.20:</b> Dependencia del parámetro $P_7$ con la temperatura	182
<b>Figura V.21:</b> Dependencia del parámetro $P_{10}$ con la temperatura	182
<b>Figura V.22:</b> Dependencia del parámetro $P_{11}$ con la temperatura	183
<b>Figura V.23:</b> Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de $Ni/Al_2O_3$	187
<b>Figura V.24:</b> Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de $Ni/Al_2O_3$	189

<b>Figura V.25:</b> Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	190
<b>Figura V.26:</b> Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo I.	193
<b>Figura V.27:</b> Dependencia del parámetro P <sub>1</sub> con la temperatura	194
<b>Figura V.28:</b> Dependencia del parámetro P <sub>3</sub> con la temperatura	194

## Capítulo VI: HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

<b>Figura VI.1:</b> Esquema de la reacción de hidrogenación del 3-hexino	211
<b>Figura VI.2:</b> Resultados de actividad catalítica de los distintos catalizadores	215
<b>Figura VI.3:</b> Resultados de actividad catalítica de W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	216
<b>Figura VI.4:</b> Resultados de actividad catalítica de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	217
<b>Figura VI.5:</b> Resultados de actividad catalítica de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	217
<b>Figura VI.6:</b> Resultados de actividad catalítica del catalizador de Lindlar	218
<b>Figura VI.7:</b> Resultados de actividad catalítica de Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	218
<b>Figura VI.8:</b> Resultados de actividad catalítica de W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219
<b>Figura VI.9:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a distintas temperaturas de reacción	234
<b>Figura VI.10:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a distintas temperaturas de reacción	234
<b>Figura VI.11:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a distintas temperaturas de reacción	235
<b>Figura VI.12:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a distintas temperaturas de reacción	235
<b>Figura VI.13:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a distintas temperaturas de reacción.	236
<b>Figura VI.14:</b> Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para el catalizador de Lindlar, a distintas temperaturas de reacción	236
<b>Figura VI.15:</b> Esquema simplificado de la reacción de hidrogenación del 3-hexino	239

## Capítulo VII: CONCLUSIONES FINALES

No se presentan figuras en el capítulo VII

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**RESUMEN**

La importancia de la hidrogenación selectiva de dobles y triples enlaces carbono – carbono reside en que es una de las reacciones fundamentales para la síntesis de productos de Química Fina y de la industria química en general. Un gran número de procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas de hidrocarburos insaturados por vía heterogénea.

En la presente tesis se realizó un estudio tendiente a ampliar el grado de conocimiento, de las reacciones de hidrogenación parcial de alquinos terminales (1-heptino) y no terminales (3-hexino) en fase líquida empleando catalizadores mono y bimetalicos de tungsteno, níquel y paladio soportados en  $\gamma$ -alúmina en condiciones suaves de presión y temperatura.

Puesto que el grupo de investigación donde se desarrolló el presente trabajo de Tesis, contaba con una importante experiencia en cuanto a la preparación y evaluación en reacción de distintos catalizadores de metal soportado (Pd, Ni, W), se recurrió a la utilización del modelado cinético como una herramienta útil para obtener las expresiones cinéticas que permitan realizar el diseño de los reactores y además de tratar de explicar las razones del comportamiento en reacción de los mismos, es decir, por qué Pd es mucho más activo que Ni y W. Previamente se realizó un estudio termodinámico a los fines de plantear el esquema de reacciones posibles. Para el planteo de los distintos modelos se realizó una cuidadosa caracterización de los catalizadores seleccionados.

Los resultados obtenidos permiten indicar que el modelado cinético ha demostrado ser una herramienta valiosa a los fines de explicar los diferentes niveles de actividad que presentan los catalizadores monometálicos de Pd, Ni, y W depositados sobre  $Al_2O_3$ ,

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

además de permitir obtener las respectivas expresiones cinéticas de diseño. Los que se pueden explicar de una manera sencilla. En el caso W y Ni existe una limitación cinética en la adsorción de hidrógeno que afecta la velocidad de la reacción global. En el caso del Pd esta limitación no existe puesto que se verificó experimentalmente que el mismo es capaz de quimisorber importantes cantidades de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, lo cual mejora notablemente la velocidad de reacción.

Para la otra reacción en estudio, la hidrogenación parcial de 3-hexino, se determinó en primer lugar la factibilidad termodinámica de las reacciones individuales y el carácter de las mismas calculando el valor de las respectivas constantes de equilibrio. La evidencia experimental obtenida indica que todos los catalizadores estudiados (mono y bimetálicos) presentan actividad catalítica en las condiciones de reacción seleccionadas. Asimismo, en todos los casos se obtiene como producto principal de reacción el Z-3-hexeno. El E-3-hexeno y el n-hexano se obtuvieron en pequeñas cantidades y no se detectó la presencia de los isómeros Z-2-hexeno y E-2-hexeno. Los catalizadores monometálicos de W y Ni presentan los menores valores de actividad catalítica, en tanto que los que contienen Pd (tanto mono como bimetálicos) son los más activos.

Se encontró que los catalizadores preparados que contienen Pd presentan mayor actividad por unidad de masa de metal que el catalizador comercial de Lindlar. El orden es: W-Pd > Pd-Ni > Pd > Lindlar. Esto significa una clara ventaja económica desde el punto de vista del costo del catalizador. Las causas que producen un incremento en la actividad del Pd debido al agregado de un segundo metal (W, Ni) no son claras pero pueden relacionarse con dos hechos importantes que son: i) la capacidad para quimisorber



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

hidrógeno del Pd no se ve afectada, y ii) la aparición de especies superficiales de Pd electrodeficientes, las cuales inducen a pensar en un efecto electrónico.

Por otro lado se encontró también que la selectividad a productos se modifica muy poco con la temperatura, lo cual significa que el rendimiento al estereoisómero Z sea máximo a la mayor temperatura de reacción estudiada (323 K). Al parecer, este patrón de selectividades a productos es independiente del tipo de metal, del soporte utilizado, de la relación S/M utilizada en cada caso (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador) y de la temperatura en el rango estudiado.

Independientemente del tipo de catalizador (monometálico o bimetálico) el esquema de reacciones termodinámicamente posibles se reduce notablemente a un esquema de tres reacciones de hidrogenación en paralelo donde el 3-hexino se transforma principalmente en Z-3-hexino y en mucha menor medida en E-3-hexino y n-hexano, en este orden. Las razones por las que se forma predominantemente el estereoisómero Z-3-hexeno no son claras y se relacionan con una mayor dificultad o impedimento en el mecanismo de adición del hidrógeno a la molécula de 3-hexino adsorbida que conduce a la formación del estereoisómero E.

# *CAPÍTULO I*

## *INTRODUCCIÓN*

### **I.1. Introducción**

La hidrogenación selectiva de dobles y triples enlaces carbono – carbono es una de las reacciones fundamentales para la síntesis de productos de Química fina y de la industria química en general. Una importante cantidad de procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas de hidrocarburos insaturados por vía heterogénea [1].

En el campo petroquímico y dentro del esquema de una refinería, la eliminación de hidrocarburos con múltiples insaturaciones (alquinos, diolefinas, etc) de corrientes provenientes del craqueo térmico es de vital importancia. Estos hidrocarburos altamente insaturados son indeseables debido a que por su alta reactividad tienden a polimerizar formando “gomas” que obstruyen ductos y equipos. En el proceso de estabilización de cortes de naftas proveniente del craqueo (térmico o de FCC) deben eliminarse impurezas tales como: acetileno, propadieno, metilacetileno, 1,3-butadieno, vinilacetileno y 1-butino. La dificultad de estos procesos es convertir estas impurezas en el correspondiente alqueno, sin llegar a la formación de alcanos, de manera de no afectar la calidad (número de octanos) de las naftas. El procedimiento adecuado para remover dichos compuestos es la hidrogenación selectiva de manera de transformarlos en monoolefinas [2].

También dentro del esquema de una refinería, la producción de alquenos es un paso crucial, puesto que se trata de producir la materia prima para la síntesis de polímeros (polietileno, polipropileno, polibuteno, etc). Estas corrientes de alquenos se obtienen principalmente mediante un proceso de craqueo térmico con vapor de hidrocarburos (naftas, gasoil, etano, etc). [3]. El tipo de producto obtenido depende de la alimentación y consiste fundamentalmente de olefinas de C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, nafta, aromáticos y fuel oil. En

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

este caso es necesario eliminar de manera completa los alquinos y dienos que se encuentran como impurezas en corrientes de alimentación de alquenos puesto que producen problemas en los reactores de polimerización además de afectar las propiedades de los polímeros obtenidos. Por ejemplo, el corte de  $C_2$  típicamente contiene 90 % de etileno y 0,5 – 3 % de acetileno, mientras que el corte de  $C_3$  contiene 90 % de propileno y 2 – 8 % de propino y propadieno. Con aproximadamente 0,35 % de estas impurezas las propiedades del polímero se ven seriamente afectadas. La remoción de estas impurezas hasta valores del orden de ppm puede realizarse por dos vías: separación o reacción. La separación es una operación dificultosa y el proceso es muy costoso. Por esta razón, la hidrogenación selectiva aparece aquí como una vía mucho más atractiva.

En el área de la Química Fina, las reacciones de hidrogenación selectiva tienen gran importancia, en especial la semi-hidrogenación de hidrocarburos acetilénicos.

Los alquinos se utilizan como materia prima de distintos procesos de Química Fina. El principal atractivo del uso de los alquinos es atribuida a su capacidad para formar nuevos enlaces C-C vía alquilación. En particular, la reacción de hidrogenación estereoselectiva de alquinos para dar alquenos sin que ocurra isomerización geométrica es de gran utilidad en los mencionados procesos. Cuando no ocurre la reacción de isomerización de alquenos, se obtiene principalmente la forma Z del alqueno, que es el producto deseado [4]. Aquí es necesario también como en el caso de los alquinos terminales, que el catalizador no facilite una sobrehidrogenación propiciando la formación del alcano correspondiente.

Muchos productos así obtenidos son útiles en la síntesis de productos naturales, tales como compuestos biológicamente activos. Estos compuestos inhiben o potencian selectivamente la acción de determinadas enzimas, por lo que su desarrollo es fundamental

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

y de aplicación en todos los campos de la vida humana, abarcando la fabricación de fármacos, agroquímicos, alimentos, bebidas, etc. Este tipo de reacciones requiere de catalizadores selectivos, ya que de lo contrario la hidrogenación procedería hasta obtenerse el alcano correspondiente.

En función a lo planteado anteriormente se puede afirmar que la hidrogenación selectiva de triples enlaces carbono – carbono es una de las reacciones fundamentales en química fina y la industria química en general, además de ser una ruta de síntesis orgánica medioambientalmente limpia. La gran mayoría de los procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas de hidrocarburos insaturados por vía heterogénea.

**I.1.1. Aplicaciones industriales de los alquenos**

Las reacciones de hidrogenación selectiva como se mencionó anteriormente tienen diversas aplicaciones industriales. Los alquenos son la materia prima de diferentes procesos, por ejemplo:

- industria farmacéutica [5]
- industria petroquímica
- síntesis de éteres de carbonos de elevada masa molecular como el éter de metilo y hexilo (HME) y metil éter octílico (OME) producidos a partir de olefinas de C<sub>6</sub>: 2,3-dimetil-1-buteno, 2,3-dimetil-2-buteno y C<sub>8</sub>: 2,4,4-trimetil-1-penteno, 2,4,4-trimetil-2-penteno respectivamente; y metanol. Estos productos se utilizan como aditivos y agentes de mezclas en

gasolinas reformuladas y combustibles diesel ultra limpios [6].

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

• alquenos de pesos moleculares más elevados son también altamente valuados como materia prima, usados en polimerización, alquilación, producción de MTBE (metil terbutil éter) y TAME (ter-amil metil éter), ozonólisis, etc. [7].

Otras aplicaciones específicas de alquenos a partir de sus respectivas materias primas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla I.1: Algunos ejemplos de aplicaciones específicas de alquenos a partir de sus respectivos alquinos**

Materia Prima	Producto	Aplicación
propino	Propeno-Polipropileno	industria textil y fabricación de tubos y cuerdas [8].
Etino	Etileno-Polietileno	cañerías, envases, bolsas y aislantes eléctricos. También se utiliza para obtener alcohol etílico, etilen-glicol, cloruro de vinilo y estireno [8]
Fenilacetileno	Estireno-Poliestireno	Envases, aislantes térmicos. Poliestireno choque: carcasas de televisores, impresoras, puertas, juguetes. Poliestireno cristal: cajas de CD, perchas, cajas para huevos, espumas rígidas, etc [9].
1-octino	1-octeno	comonomero en la producción de polietileno de alta densidad (PEAD) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). En la producción de sustancias tensoactivas, plastificantes, lubricantes y polímeros, intermediarios en la síntesis de productos de perfumería, farmacéuticos y agroquímicos [10].
1-hexino	1-hexeno	intermediarios en la síntesis de productos de perfumería, farmacéuticos y agroquímicos [11].
4-octino	trans-4-octeno	
2-butino-1,4 diol	2-butene-1,4 diol	Intermediario en la producción de productos farmacéuticos, pesticidas (particularmente fungicidas industriales) [12].
2-hexyn-1-ol	Z-2-hexen-1-ol	fragancias
E-2-hexyn-1-ol	E-2-hexen-1-ol	Aromatizante en la manzana, mora, naranja y sabores de pera y como un potenciador del alcohol [13].
2-Metil-2-heptino-6-ol	2-Metil-2-hepteno-6-ol	Ingredientes de fragancias utilizadas en los cosméticos decorativos, fragancias finas, champús, jabones de tocador y otros artículos de tocador, así como en productos no cosméticos como productos de limpieza y detergentes.
2-pentino-1-ol	(Z)-2-penten-1-ol	Saborizante de frutas

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

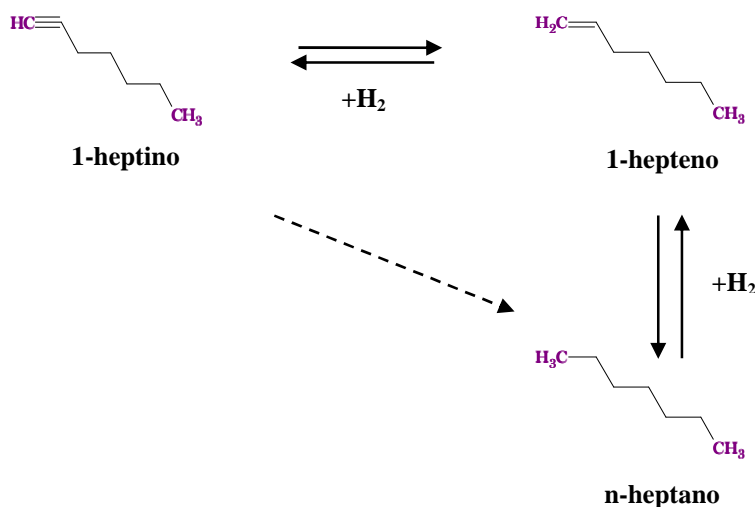
María Juliana Maccarrone

Existe mucha menor información sobre hidrogenación selectiva de alquinos de cadenas largas; la mayor parte de la literatura hasta el momento ha estado abocada a la investigación de la semi-hidrogenación de alquinos de baja masa molecular [14-60].

### I.1.2. Reacciones de hidrogenación

Los alquenos pueden obtenerse por varias rutas de síntesis. En general, los alquenos no superiores a cuatro átomos de carbonos pueden obtenerse puros en la industria petroquímica; mientras que los superiores deben sintetizarse a través de varios métodos [61] como: (i) deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo; (ii) deshidratación de alcoholes; (iii) deshalogenación de dihalogenuros vecinales; (iv) reducción de alquinos, que puede llevarse a cabo con sodio o litio en amoníaco; ó empleando catalizadores.

En principio, es necesario diferenciar entre alquinos terminales y no terminales, de acuerdo a donde se ubica el triple enlace C – C. La reacción de hidrogenación de un alquino terminal, básicamente, puede esquematizarse como sigue:

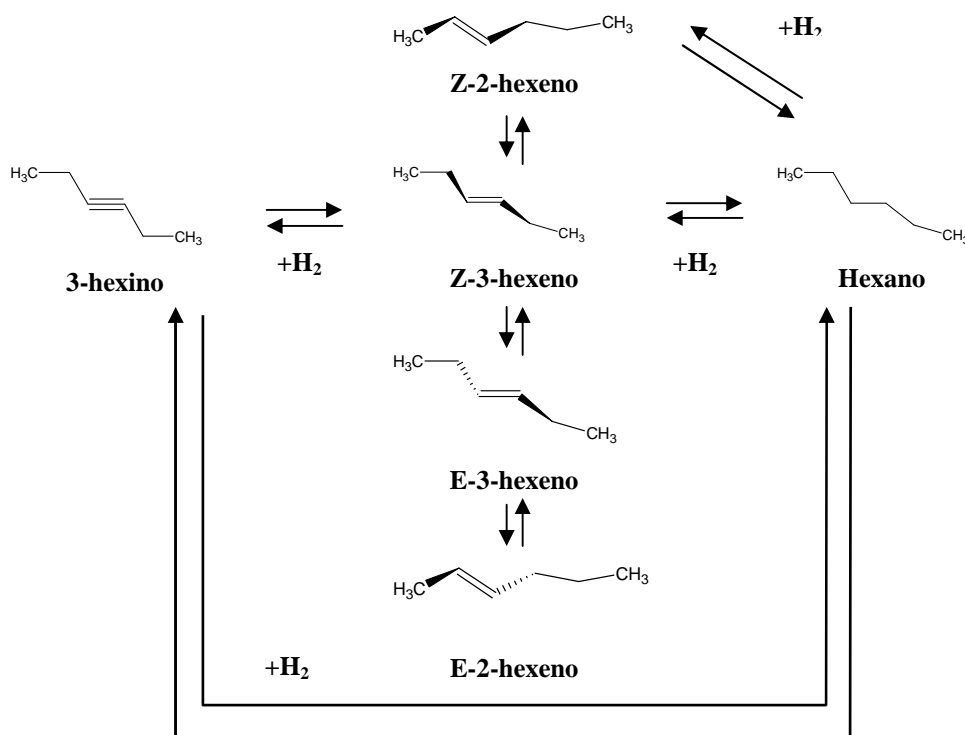


**Figura I.1:** Esquema de la reacción de hidrogenación de 1-heptino

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

En tanto que la reacción de hidrogenación de un alquino no terminal se representa en la Figura I.2. En este caso se requiere también que el catalizador posea estereoselectividad para obtener el isómero deseado ((*Z*) o (*E*)).



**Figura I.2:** Esquema de la reacción de hidrogenación del 3-hexino

Básicamente, la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos consiste en la adición electrofílica de una molécula de H<sub>2</sub>, previamente disociada y adsorbida sobre un sitio metálico del metal del catalizador utilizado, al triple enlace C-C del hidrocarburo en estudio. Las distintas etapas involucradas en un mecanismo heterogéneo de reacción consisten en la transferencia de masa del (o los) reactivo(s) desde la fase fluida hasta la superficie del catalizador, su posterior adsorción, la reacción química superficial, y

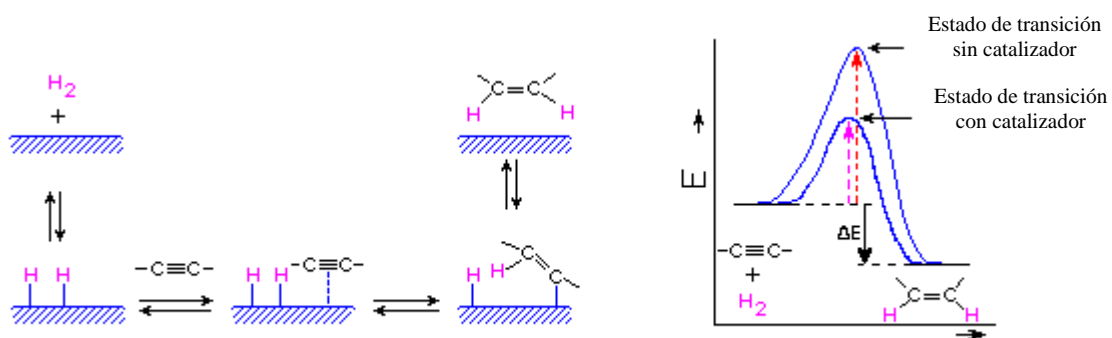


### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

finalmente la desorción y migración del (o los) producto(s) de reacción a la fase fluida. El esquema de etapas se indica en la Figura I.3.

En un primer paso, la molécula de hidrógeno se disocia y adsorbe sobre la superficie del metal del catalizador. Luego, se adsorbe la molécula del alquino, así el triple enlace  $C \equiv C$  reacciona con estos átomos de H adsorbidos sobre la superficie, formando los dos nuevos enlaces  $C - H$ , que generan el alqueno correspondiente.



**Figura I.3:** Hidrogenación de alquinos y diagrama de energías [62].

En general, los compuestos acetilénicos son hidrogenados para dar compuestos saturados sobre una variedad de catalizadores bajo condiciones suaves con un consumo de dos moles de hidrógeno. El consumo del segundo mol de hidrógeno es siempre más rápido que el del primero. Sin embargo, las olefinas intermediarias son usualmente formadas muy selectivamente mientras los alquinos de partida estén presentes; debido a su mayor calor de adsorción, los alquinos son adsorbidos al catalizador mucho más fuertemente que las correspondientes olefinas y pueden desplazar efectivamente las olefinas formadas sobre la

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

superficie del catalizador evitando su posterior hidrogenación hacia compuestos saturados [63].

Otras características importantes de los procesos de hidrogenación es que son altamente exotérmicos y presentan una alta energía de activación lo cual evita que la reacción se produzca en ausencia de catalizador bajo condiciones normales. Sin embargo, esta restricción puede ser superada mediante el uso de un catalizador adecuado como se muestra la Figura I.3. Durante el transcurso de la reacción, hay una diferencia de energía de los estados de transición cuando se usa y no un catalizador. El catalizador modifica la velocidad de reacción, disminuyendo esta energía de activación puesta en juego.

La alta exotermicidad de estas reacciones demanda un control a los fines de prevenir excesivos aumentos de la temperatura de reacción que puedan producir daños en el catalizador y/o las instalaciones, especialmente en plantas de gran escala y/o uso de grandes cantidades de catalizador. El control de la temperatura en el rango de temperaturas de 293 a 313 K es crítico, ya que la sobrehidrogenación o hidrogenación total de los compuestos acetilénicos ocurre cuando la temperatura supera los 313 K [63].

**I.1.3. Catalizadores de hidrogenación selectiva**

Las reacciones de hidrogenación selectiva han sido ampliamente estudiadas desde hace muchos años a escala mundial por su importancia científica e industrial, ya que permiten valorizar productos de diferentes procesos y a la vez obtener productos relevantes para la industria química en general (como se mencionó anteriormente). Conocimientos sobre el tema son importantes en un país como la Argentina, pues permitiría la sustitución

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

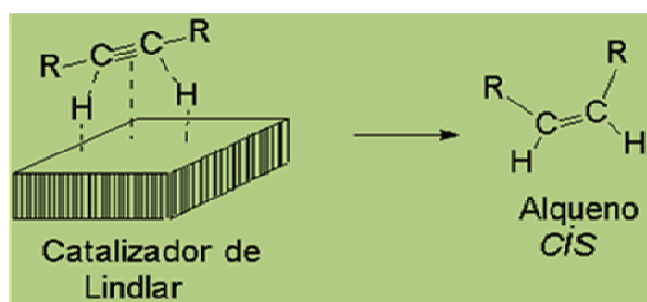
de importaciones. Además, el uso de catalizadores reduce el número de procesos en la obtención del producto deseado, evitando la formación, separación y almacenamiento de subproductos, y la utilización de menores cantidades de solventes, importantes pautas también para fomentar una producción tecnológica más limpia.

Los catalizadores heterogéneos clásicos para las hidrogenaciones de enlaces múltiples carbono-carbono, involucran metales preciosos en láminas o soportados, catalizadores a base de metales activados (ABMC, como por ej. Níquel Raney) y níquel soportado sobre óxidos; todos ellos capaces de activar el hidrógeno bajo suaves condiciones de operación [1]. Metales de transición soportados y no soportados, por ejemplo Pd, Ru, Ni, Pt, son ampliamente usados como catalizadores en hidrogenación selectiva y síntesis de compuestos orgánicos [64-67]. Distintos soportes (alúmina, sílice, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, carbones, polímeros, membranas, etc.) y distintos precursores metálicos han sido propuestos para estos catalizadores [68-72]. Las reacciones pueden llevarse a cabo en fase líquida o fase vapor [69,73].

El catalizador comercial usado comúnmente para la semihidrogenación de alquinos es el clásico catalizador de *Lindlar* [74], formado por paladio soportado sobre carbonato de calcio, modificado por la adición de plomo y a menudo, quinoleína, para aumentar o mejorar la selectividad. Algunos trabajos han indicado que los iones de Pb en el catalizador de *Lindlar* bloquean los sitios de hidrogenación más activos sobre el paladio, inhabilitando así la hidrogenación del alqueno. El uso de modificadores secundarios, tales como la quinoleína, y la elección de un apropiado solvente, pueden también jugar roles muy importantes directamente sobre la selectividad de la reacción de semihidrogenación [75].

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura 1.4:** esquema del catalizador de Lindlar en la hidrogenación selectiva de alquinos

Una importante limitación en la vida útil de estos catalizadores es que resultan severamente envenenados por compuestos de azufre normalmente presentes en cortes de hidrocarburos [76]. Particularmente para las reacciones de hidrogenación de dobles enlaces, la selectividad del catalizador y la resistencia a los venenos por parte de estos, son factores más importantes que la actividad durante la reacción de hidrogenación involucrada. Con el fin de mejorar el comportamiento catalítico, también se han propuestos catalizadores bimetálicos, por ej: Pd-Ru, Pd-Pb, Pd-Mn, etc. [77,78]. Otro tipo de catalizadores que ha comenzado a utilizarse desde hace unos años está basado en compuestos de coordinación de metales de transición, particularmente del grupo VIII. Algunos de estos complejos han demostrado ser muy útiles en el diseño de promisorios nuevos sistemas capaces de operar bajo condiciones mucho más suaves que los catalizadores tradicionales. Los complejos interesantes desde este punto de vista son aquellos que no precisan etapas de pretratamiento previo a la reacción, y cuya elevada actividad específica, estabilidad, selectividad y sulfo-resistencia compensan el mayor costo y dificultad que implica su preparación [79-81]. Recientemente algunos investigadores empezaron a estudiar la posibilidad del uso de catalizadores de oro en fase homogénea o

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

heterogénea bajo condiciones suaves de temperatura habiéndose encontrado para este tipo de catalizadores propiedades únicas con un gran impacto en la química verde [82-89].

Por otra parte, dado el alto costo de los metales utilizados en la preparación de los distintos catalizadores a evaluar y los graves problemas de contaminación ambiental que generan los catalizadores agotados, se comenzó a estudiar la posibilidad de reutilizarlos. Se empezó a discutir posibles razones de la desactivación de los mismos y a investigar alternativas para regenerar los catalizadores envenenados [90-92].

Desde un punto de vista académico e industrial resulta interesante el estudio de la hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos. Este tipo de reacciones requiere de catalizadores selectivos, ya que de lo contrario la hidrogenación procedería hasta obtenerse alcanos. Se requiere también estereoselectividad para obtener el isómero deseado ((*Z*) o (*E*)) cuando se hidrogenan alquinos no terminales. Diversos procesos industriales emplean catalizadores de paladio soportado para llevar a cabo la semi-hidrogenación de alquinos a alquenos; mucho esfuerzo se ha hecho para modificar estos catalizadores de manera de incrementar la selectividad. Así, surgieron catalizadores como Pd/C [93], Pd soportado sobre membranas porosas [94,95,24] y bimetálicos Pd-Pb, Pd-Cu, Pd-Ag depositados sobre diferentes soportes [77,96]. Otros autores han investigado catalizadores alternativos en fase homogénea, particularmente complejos de Rh, Ru y Pd [97-99]. Estos demostraron poseer mayor selectividad que catalizadores metálicos y bimetálicos soportados, pero debido a los inconvenientes inherentes a los sistemas catalíticos homogéneos, diversos autores estudiaron el comportamiento de complejos de metales de transición soportados sobre diversos sólidos, tales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, polímeros orgánicos, SnCl<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub> [80]. Estos autores

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

informan actividades y selectividades superiores a las obtenidas con el catalizador de Lindlar e incluso con complejos en fase homogénea.

Un aspecto muy importante relacionado con la semi-hidrogenación de alquinos no terminales es la estereoselectividad. De hecho, la semi-hidrogenación (*Z*)-selectiva de alquinos conducida sobre catalizadores heterogéneos es uno de los métodos más importantes para la generación de (*Z*)-olefinas [3,9,41-43]. Catalizadores altamente estereoselectivos en la hidrogenación de alquinos son también muy utilizados en síntesis orgánica, particularmente en la obtención de compuestos biológicamente activos [1].

En la bibliografía actual se tiene escaso conocimiento en relación a la hidrogenación selectiva de alquinos no terminales y además que sean de cadena relativamente larga, la mayor parte de la información está relacionada con la semihidrogenación de etino y en los últimos años se tiene conocimiento de la hidrogenación de propino en fase gaseosa [100], butino y pentino. Hay pocos trabajos de investigación que aborden sobre el estudio cinético detallado de las reacciones de hidrogenación de 1-heptino y 3-hexino.

Como ya se indicó, la hidrogenación selectiva de alquinos y alcadienos a las correspondientes mono-olefinas es la opción más atractiva para el mejoramiento de las corrientes de alqueno en las refinerías [1,64]. El catalizador estándar en la industria es el paladio (<0,05% en peso) soportado sobre alúmina de baja área superficial. La modificación de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante promotores (por ejemplo, un segundo metal, como Ag, Au, Pb, Cu, etc) y/o aditivos (por ejemplo, la alimentación de CO) es obligatorio para aumentar tanto la selectividad al alqueno como la vida útil del catalizador [64-66]. Estos modificadores inducen los efectos geométricos y/o electrónicos sobre los sitios de paladio

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

que reducen el alcance de las dos reacciones no deseadas: el exceso de hidrogenación al alcano y oligomerización de más hidrocarburos (petróleo verde o contaminación) [101].

**I.2. Estudio del estado del arte****I.2.1. Hidrogenación de alquinos de elevada masa molar**

A continuación se presentan los trabajos publicados de hidrogenación de alquinos que no realizan un estudio cinético de la reacción, sino que consideran otros aspectos concernientes a la hidrogenación de alquinos.

García y col. (2003) [102] estudiaron la descomposición de 2-hexino sobre una superficie de Ru (0 0 1), limpia y bajo ultra alto vacío, mediante la Espectroscopia de Infrarrojo de Reflexión-Absorción (RAIRS). Los espectros obtenidos a 100 K son compatibles con la formación de un complejo di- $\sigma/\pi$  no-disociativos La evidencia se obtuvo por dos vías de descomposición. El complejo a baja temperatura por encima de 110 K, rompe los enlaces C-C débiles adyacentes junto a los átomos anclados (enlaces C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) y dan metilidina (Ru≡C-H) y etilidina (Ru≡C-CH<sub>3</sub>) a 220 K. En la adsorción directa de 2-hexino a 130 K o temperaturas superiores, el triple enlace C-C es el que primero se rompe, la etilidina es la especie de mayor superficie identificada por RAIRS. Este comportamiento es similar al 3-hexino, ya que el triple enlace está también entre dos átomos de carbono secundarios y bastante diferente al de 1-hexino, que se descompone a través de la alquildina correspondiente.

Marín-Astorga y col. (2005) [71] estudiaron las reacciones de hidrogenación competitiva entre fenil alquil acetilenos sobre catalizadores de Pd/MCM-41 y Pd/SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores se prepararon por impregnación de MCM-41 y SiO<sub>2</sub> con el precursor

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

Pd(acac)<sub>2</sub>, con un contenido de metal cercano a un 1% en peso. Todos los soportes se caracterizaron por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, DRX, TGA. Los catalizadores se caracterizaron por quimisorción de H<sub>2</sub> y CO, XPS y medidas de TEM. Se examinaron tres sistemas de reacción competitiva 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-propino, 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-butino, 1-fenil-1-butino/1-fenil-1-propino. Los resultados muestran que las reacciones competitivas producen un incremento en la velocidad de hidrogenación de fenil alquil acetileno con un menor tamaño de cadena alquil en todos los sistemas estudiados. Sin embargo, 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-propino reveló una mejor velocidad para 1-fenil-1-propino pero 1-fenil-1-pentino presentó una actividad mayor que la mezcla 1-fenil-1-pentino siendo la hidrogenación de 1-fenil-1-propino más favorable. Los análisis cinéticos de las reacciones revelaron que frecuentemente la hidrogenación de los fenil alquil acetilenos es de orden cero en un entorno competitivo. El 1-fenil-1-propino fue muy sensible a la presencia de un segundo fenil alquil acetileno. La hidrogenación competitiva también aumentó la selectividad a los respectivos alquenos como era esperable por la competencia de los sitios activos.

Quiroga y col. (2005) [103] probaron el complejo [RhCl (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] en semihidrogenación de 1-heptino en condiciones homogéneas y heterogéneas. Se utilizaron como soportes la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dos diferentes carbones activados comerciales (RX3 EXTRA y GF-45). Los resultados fueron, comparados con los previamente reportados para el complejo [PdCl<sub>2</sub> (NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] soportado o no soportado y con los resultados obtenidos con el catalizador de Lindlar. El complejo se caracterizó por FTIR y análisis elemental. Las especies puras y las soportadas también se caracterizaron por Espectroscopia Foelectrónica de Rayos-X. Los resultados determinados por esta última



## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

técnica sugieren que la especie activa es el propio complejo, el que es estable bajo las condiciones de reacción. El complejo tetra-coordinado de rodio soportado muestra una mayor actividad y selectividad que el mismo complejo no soportado, y también que el catalizador de Lindlar. Por otra parte, los complejos de rodio soportados inmovilizados en el RX3 EXTRA tuvo una mejor performance que el heterogeneizado en GF-45, y éste tiene una mayor actividad y selectividad que el complejo anclado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados también mostraron que en las mismas condiciones operativas (temperatura, presión del hidrógeno y relación en peso metal / sustrato) el complejo de rodio, sin soportado o no soportado, tuvo un mejor desempeño que el correspondiente complejo de paladio.

Liprandi y col. (2006) [104] obtuvieron un complejo de rodio (I) que contiene ligandos cloro y hexilamina. Esta especie mostró actividad catalítica para el semihidrogenación de 1-heptino bajo condiciones suaves de operación (303 K y 150 kPa) en sistemas homogéneos y heterogéneos utilizando  $\gamma$ -alúmina como soporte. El espectro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) indicó que la molécula de hexilamina es uno de los ligandos presentes en las especies complejas. Por otro lado, el análisis de los resultados de (XPS) y la composición elemental sugieren que el complejo es tetracoordinado con una fórmula empírica  $[\text{RhCl}(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_3]$ , y no se destruye bajo las condiciones de reacción. La ausencia de lixiviación del complejo del catalizador soportado fue verificada por XPS, análisis de absorción atómica con Rh en solución, y las pruebas de reutilización del catalizador. Cuando se soportó el complejo mostró una mayor actividad y selectividad que cuando no se soportó y también una mayor actividad que el catalizador de Lindlar utilizado como referencia, este hecho puede ser atribuido, al menos

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

en parte, a los efectos geométricos y electrónicos. El catalizador soportado mostró también la posibilidad de la reutilización al menos tres veces.

Quiroga y col. (2007) [105] sintetizaron y probaron como catalizadores  $[\text{RhCl}(\text{TDA})_3]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{HA})_3]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{TDA})_2]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{HA})_2]$ , donde TDA=tridecilamina, HA=hexilamina, en condiciones homogéneas y heterogéneas en la hidrogenación selectiva de 1-heptino, usando  $\gamma$ -alúmina como soporte. Utilizaron como referencia el catalizador de Lindlar y mediante los resultados de XPS, FTIR y absorción atómica demostraron que las especies activas catalíticas en cada caso fue el propio complejo. Todos los sistemas catalíticos mostraron un mejor desempeño que el catalizador de Lindlar, con la excepción de  $[\text{PdCl}_2(\text{HA})_2]$ . El análisis de la actividad y selectividad arrojó que el mejor sistema fue  $[\text{RhCl}(\text{TDA})_3]/\text{Al}_2\text{O}_3$ , un catalizador heterogéneo y un ligando donador de electrones (TDA) que contienen una larga cadena de hidrocarburos sustituidos. El comportamiento del sistema catalítico complejo podría explicarse por medio de efectos electrónicos y geométricos.

Mastalir y col. (2007) [106] sintetizaron los materiales de Pd-MCM-41 utilizando un surfactante catiónico de bromuro de tetradeciltrimetilamonio ( $\text{C}_{14}\text{TABr}$ ) para la estabilización de las partículas de paladio que se obtuvieron por la reducción de  $[\text{K}_2\text{PdCl}_4]$  y la construcción de la estructura mesoporosa de MCM-41. Se investigaron dos muestras de Pd-MCM-41 para las partículas de Pd generadas antes y después de la formación del esqueleto de MCM-41 (Pd-A y Pd-B respectivamente). La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante las mediciones ICP-AES, sorción de  $\text{N}_2$ , XRD y TEM. Se estableció que la estructura altamente ordenada de MCM-41 no se vio afectada considerablemente por la formación de las partículas de Pd. Además, un control

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

de tamaño de partícula similar fue alcanzado por ambas muestras de Pd-MCM. Sin embargo, se encontró que la ubicación y la distribución del tamaño de las partículas de Pd depende fuertemente del procedimiento de preparación. Para el Pd-A, se situaron esencialmente sobre la superficie externa de MCM-41 y fueron de forma esférica, mientras que para el Pd-B las partículas se encontraron encapsuladas dentro de los mesoporos. Para las hidrogenaciones en fase líquida de alquinos, la actividad catalítica de Pd-A fue claramente superior a la de Pd-B, lo que indica que los cristales de Pd externos fueron más fácilmente accesibles para los reactivos que aquellos incorporados en el esqueleto de MCM-41. Se observó una actividad limitada para el Pd-B lo que se le atribuye a las limitaciones de transferencia de masa debido a la difusión de los reactivos dentro de los mesoporos de MCM-41. Sin embargo, a pesar de la diferencia en las actividades catalíticas, las selectividades de las muestras de Pd-MCM-41 resultaron ser muy similares, ya que presentaron una alta estereoselectividad (*Z*) para la hidrogenación de 3-hexino.

Sárkány y col. (2008) [107] sintetizaron diversos espesores shell de Pd (desde 0,12 hasta 1,5 nm) en partículas de Au de tamaño 5 nm mediante la técnica de crecimiento de semillas (15-80 % at de Pd) con citrato de sodio y el ácido tánico. Los soles se caracterizaron por espectroscopia UV-VIS, TEM y mediciones TEM de alta resolución (HRTEM), que confirmó el crecimiento pseudomórfico del shell de Pd en el núcleo de oro. Las partículas de Au/núcleo y de Pd/shell se fijaron en SiO<sub>2</sub> (Aerosil 200). Luego de un pretratamiento con O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, se midió la actividad catalítica en la hidrogenación de acetileno y la selectividad a productos. Una delgada capa de Pd (15-30 % at de Pd) sobre Au proporcionó una mayor actividad de hidrogenación que la cáscara gruesa con mayor concentración de Pd. Sin embargo, luego de un tratamiento térmico de las muestras en

**Hydrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

flujo de H<sub>2</sub> se produjo una mezcla entre Au/Pd que cambia la máxima actividad a la mayor concentración de Pd (68-80% de Pd). La comparación de los valores del TOF (1/s) y la selectividad permitió a los autores concluir que las partículas que se homogeneizaron con 68 a 80% de Pd mostraron mejor actividad y selectividad en la hidrogenación que la delgada cáscara de Pd (15-30 % de Pd) en el núcleo de Au.

Mastalir y col. (2008) [108] sintetizaron nanopartículas de Pd de 1-6 nm en óxido de grafito (GO) a través de intercambio catiónico. El procedimiento de síntesis involucró una inmovilización del precursor de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en GO, seguido por la reducción en flujo de H<sub>2</sub>. El material resultante de Pd-GO de baja carga se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia de infrarrojo (IR) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM). La caracterización estructural reveló que la intercalación del precursor se llevó a cabo en GO y la reducción de las nanopartículas de paladio se encuentran tanto en la superficie externa como en el espacio interlaminar de las laminillas de GO. El comportamiento catalítico de Pd-GO se investigó en la hidrogenación en fase líquida de 3-hexino y 4-octino bajo condiciones estándares. Para ambos reactivos se obtuvo una, marcada frecuencia turnover (18-36 s<sup>-1</sup>) y estereoselectividades a (Z)-alqueno pronunciadas (93-98,4%), lo que indica que el Pd-GO fue un catalizador altamente activo y estereoselectivo superando la actividad catalítica que presentaron los catalizadores de Pd soportados. Para la hidrogenación estereoselectiva de 3 hexino, el Pd-GO mostró un buen comportamiento catalítico: a relaciones reactivo: Pd (S: Pd) < 5000 se observaron conversiones completas en 8-15 min y la estereoselectividades a (Z)-alqueno superó el 98%.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Abelló y col. (2008) [109] investigaron la hidrogenación en fase gaseosa de etino, propino, y propadieno sobre óxidos mixtos de Ni-Al parcialmente reducidos derivados de la takovita, un compuesto del tipo hidrotalcita. La ruta de la hidrotalcita condujo, según los autores, a catalizadores más activos y selectivos en comparación con los de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> convencionales preparados por impregnación. La optimización de las condiciones de calcinación y reducción del precursor del catalizador es esencial para optimizar el rendimiento de la hidrogenación. El mejor catalizador, calcinado y reducido a 773 K, da rendimientos estables a propeno hasta aprox. 65% y consistió de una solución sólida de Ni(Al)O<sub>x</sub> con un 55% del total de níquel bulk en forma reducida y el enriquecimiento de la superficie por el aluminio. La sinterización de NiO y cristalización de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a altas temperaturas de calcinación indujeron una menor actividad. La conversión del alquino o dieno aumentó con el porcentaje de níquel metálico en las muestras, mientras que un grado óptimo de reducción de níquel maximiza la selectividad al monoalqueno. Por debajo del óptimo, la formación de oligómeros se ve favorecida y por encima se incrementa la producción de alcano. Un patrón similar se encontró para la relación H<sub>2</sub>/HC. La selectividad al alqueno experimentó un aumento en las primeras etapas de la reacción, que fue correlacionada con la acumulación de especies de C en la sub-superficie del catalizador. Estas especies que mejoran la selectividad se forman a temperaturas de reacción específicas, destacando la importancia del procedimiento de prueba en la evaluación de los catalizadores de la hidrogenación. El comportamiento catalítico fue fuertemente influenciado por el tipo de sustrato de hidrocarburo utilizado, en contraste al propino y el propadieno la hidrogenación de etino dió un rendimiento a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> de sólo el 6%.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Lederhos y col. (2010) [110] investigaron el incremento de la actividad, selectividad y tiempo de vida media de los catalizadores utilizados en la hidrogenación selectiva de 1-heptino en fase líquida. Se prepararon catalizadores monometálicos de Pd y Ni de baja carga, y bimetálicos de Pd-Ni. Los resultados de XPS sugirieron que la adición de Ni al Pd modifica el estado electrónico el Pd cuando la carga de níquel se incrementa. Los catalizadores de Pd mostraron las mayores selectividades (>95%). El catalizador mas activo preparado fue el Pd-Ni (1%) lo que indicó un efecto sinérgico de Ni sobre el Pd, además presentó una mayor selectividad que el catalizador de Lindlar (88% frente a 76% respectivamente). Los catalizadores bimetálicos tuvieron la ventaja de baja carga de Pd y un bajo costo de la sal de Ni.

Mori y col. (2009) [111] desarrollaron un complejo de 5% Pd (0)-polietilenimina [Pd (0)-PEI] para la hidrogenación parcial selectiva de alquinos a los correspondientes alquenos. El Pd (0)-PEI catalizó la hidrogenación parcial de alquinos mono-sustituidos con una excelente selectividad (77-100%), lo que es muy difícil de lograr aun con el catalizador de Lindlar. Por otra parte, el uso de este catalizador no llevó a la reducción en otras funcionalidades reducibles, tales como la N-benciloxycarbonil (N-Cbz), éster de bencilo, el éter bencílico y grupos de protección de o-ter-butildimetilsililo (O-TBS), es decir, Pd(0)-PEI ofrece una ruta de síntesis concisa a una variedad de alquenos funcionalizados. Este catalizador es fácil de preparar y estable en las condiciones de la reacción. Cataliza sólo la hidrogenación de alquinos a alquenos dejando las otras funcionalidades reducibles intactas. Además los alquinos mono-, y di-sustituidos pueden coexistir con las otras funcionalidades reducibles. Estos resultados refuerzan la utilidad de los alquinos como sintones importantes y la hidrogenación quimioselectiva con el

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

catalizador de 5%Pd (0)-PEI, el que presenta un amplio rango de aplicaciones en química orgánica.

Liprandi y col. (2009) [112] utilizaron como catalizador el complejo diclorobis (tridecilamina) paladio(II) puro y soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la semi-hidrogenación de 3-hexino. El complejo se caracterizó por la composición centesimal, XPS e IR. Se estudió la influencia de la temperatura y se determinó que el complejo de Pd soportado resultó un sistema estéreo selectivo y activo en la producción de (Z)-3-hexeno.

Anderson y col. (2009) [113] modificaron dos catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferentes cargas y dispersiones mediante la adición de diferentes cantidades de Bi en el estudio de la hidrogenación de 1-hexino y 2-hexino y en las reacciones consecutivas de los productos formados. El comportamiento catalítico se comparó con el catalizador comercial Lindlar y Pd/CaCO<sub>3</sub> libre de Pb. Los resultados son consistentes con una preferencia de Bi para ocupar los sitios de escalón y borde, mientras que deja a las terrazas y facetas extendida relativamente poco afectadas. Los resultados muestran que si bien Bi tuvo poco efecto en la velocidad de hidrogenación de 1-hexino, afectó la velocidad de las reacciones subsecuentes del 1-hexeno. En este contexto, el Bi fue un modificador más eficaz que el Pb. Esta situación se invierte cuando las reacciones se realizaron con 2-hexino. Los resultados se discuten en términos del mecanismo de reacción y en la formación de un adecuado ensamble de átomos de Pd superficiales.

Augustyn y col (2010) [114] obtuvieron un nuevo material nanoestructurado de carbono por el método de ablación de arco eléctrico. El producto se purificó mediante una combinación de extracción, reflujo ácido y oxidación selectiva. El material nanoestructurado de carbono purificado (CNS) consiste de nanotubos de carbono de pared

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

simple (SWNTs) con un diámetro de tubo promedio de 1,3 nm, interconectados con glóbulos multipared y nanoestructurados. Los catalizadores que contienen 1 y 5% (máscico) de Pd soportado sobre CNS se sintetizaron involucrando un paso de activación, seguido por un recubrimiento electrolítico del Pd sobre los CNS. El catalizador de Pd/CNS consiste de partículas de Pd con un diámetro promedio de 6 altamente dispersos sobre el CNS. La actividad y selectividad de los catalizadores de 1 y 5% de Pd/CNS se determinaron en la hidrogenación de acetileno bajo diferentes condiciones de temperatura y de presión. Los resultados se compararon con los obtenidos para catalizadores de referencia, 1 y 5% de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y; 1 y 5% de Pd/carbón activado, en las mismas condiciones. Los catalizadores de Pd/CNS demostraron tener superior selectividad y actividad, y formaron menos aceite verde y sin formación de coque detectables en comparación con los catalizadores comerciales en las condiciones experimentales.

Bridier y col. (2011) [115] estudiaron el suministro temporal de CO durante la hidrogenación de propino sobre un catalizador a base de cobre derivado de una hidrocalcita de Cu-Al y observaron que se incrementó la selectividad al alqueno de 60 a 92% a 100% de conversión de alquino (473K). Se confirmó a baja temperatura (373K) la performance superior de los catalizadores de Cu modificados con CO (alta selectividad al alqueno y resistencia a la desactivación por ensuciamiento). Los resultados catalíticos sugirieron que el CO en presencia de hidrógeno y propino reestructura la superficie del catalizador conduciendo a un menor ensamble de cobre que minimiza el enlace C-C. El mejoramiento en la producción de alqueno con el catalizador modificado con CO condujo a una disminución en la producción de oligómeros y a muy poca producción de propano.



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**I.2.2. Estudios Cinéticos de Alquinos**

A continuación se presentan los trabajos realizados sobre hidrogenación de alquinos de elevada masa molecular publicados en los últimos años que realizan un estudio cinético de la reacción de interés.

Nijhuis y col. (2003) [116] realizaron un estudio cinético en la hidrogenación del 3-metil-1-pentin-3-ol en catalizadores de paladio sobre sílice. Esta reacción procede a muy altas velocidades en condiciones de reacción suaves y, por tanto, la transferencia de masa interna en la partícula del catalizador influye inevitablemente en el progreso de la reacción. Para poder determinar el mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos, se elaboró un modelo que involucra transferencia de masa. Este modelo es capaz de describir con precisión el progreso de la reacción. El modelo también puede ser utilizado para explicar el efecto de los modificadores de la reacción usados generalmente como quinoleína utilizado para aumentar la selectividad al alqueno deseado. Se demuestra que la función principal de este tipo de modificador es disminuir la velocidad de reacción. La menor velocidad de reacción y la menor resistencia a la transferencia de masa en el catalizador es probablemente la causa principal del incremento de la selectividad.

Marshall (2005) [117] y col. estudiaron la hidrogenación de propino sobre un catalizador de 1% en peso de Pd /C. Determinaron una energía de activación para la reacción de 82 KJ mol<sup>-1</sup>.

Marín-Astorga y col. (2006) [118] estudiaron la hidrogenación estereoselectiva de fenil-acetileno y 1-fenil-1-hexino a 298 K y presión atmosférica de H<sub>2</sub> sobre catalizadores de paladio soportados en sílica mesoestructurada. Los catalizadores fueron preparados por la impregnación de sílicas HMS y MSU-X con estructuras de esqueleto 3-D y de sílice

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

MCM-41 con esqueleto 1-D hexagonal usando una solución Pd (acac)<sub>2</sub> en tolueno, para obtener un contenido de metal de 1% en peso. Todos los soportes se caracterizaron por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y DRX. Los catalizadores se caracterizaron por quimisorción de H<sub>2</sub> y medidas de TEM. Se encontró para las reacciones un orden cero con respecto a la concentración de fenil-acetileno y 1-fenil-1-hexeno. Cada catalizador presentó un comportamiento catalítico diferente. El catalizador 1% de Pd/HMS fue el más activo en comparación con los catalizadores de Pd/MSU-X y el Pd/MCM-41, obteniéndose valores de la constante de velocidad específica de 0,27; 0,10 y 0,11 mol L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> respectivamente. Este rendimiento superior en el caso del HMS soportado se atribuyó a la presencia de canales interconectados y mesoporosidad textural que pueden aumentar la accesibilidad de los centros de Pd en mayor medida que los soportes más monolíticos MSU-X y MCM-41. Todos los catalizadores dieron alta selectividad a compuestos de estireno y cis-1-fenil-1-hexeno.

Alves y col. [2007] [119] investigaron la hidrogenación de 1-butino sobre un catalizador comercial de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tipo eggshell debido a la relevancia tecnológica del hidrorefinado de cortes de hidrocarburos insaturados de C<sub>4</sub> que consiste en la eliminación selectiva de 1-butino por hidrogenación catalítica. Las condiciones experimentales fueron seleccionadas para reproducir aquellas de los reactores de hidrorefinado industrial: reacción en fase líquida, siete niveles de temperatura entre 300 y 335 K, concentraciones iniciales de 1-butino hasta 0,6 mol / L, y presión parcial de hidrógeno en el rango de 0,8 a 8 atm. En estas condiciones, el factor de efectividad total de la hidrogenación de 1 butino fue inferior a 0,15 indicando que las velocidades de reacción observadas estaban fuertemente afectadas por las limitaciones al transporte de masa, principalmente debida a

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

la difusión intrapartículas. Los autores observaron que siempre que el hidrógeno sea el reactivo limitante en el shell activo, el 1-buteno es el único producto obtenido de la hidrogenación de 1 butino. Una expresión cinética intrínseca con un orden de reacción 1 y -1 para el hidrógeno y el 1-butino respectivamente, predijo los datos experimentales con una desviación promedio de 2,1%. Las estimaciones de la energía de activación y de los coeficientes cinéticos a 44 °C fueron respectivamente  $(1,55 \pm 0,06) 10^4$  cal/mol y  $(4,6 \pm 0,1)$  mol/ (kg s). Con respecto a la selectividad del proceso, los autores pudieron preveer que la presión parcial de hidrógeno es una variable crucial de operación, mientras que el nivel de temperatura no supone un efecto significativo.

Semagina y col. (2007) [120] prepararon nanopartículas de Pd monodispersas (~ 8nm), a través de un método de microemulsión modificados sobre fibras de carbón activo (ACF) y se estudiaron en un reactor semibach la hidrogenación en fase líquida de 1-hexino. El catalizador de Pd (0,45% en peso)/ACF demostró una selectividad > 96% a 1-hexeno con una conversión > 90%. El desarrollo del catalizador de Pd/ACF fue adecuado para llevar a cabo reacciones multifásicas en los reactores con lecho catalítico estructurados. Se desarrolló un modelo cinético asumiendo una cinética de Langmuir-Hinshelwood con adsorción débil de hidrógeno que ajusta los datos cinéticos y permitió calcular los principales parámetros involucrados.

Bennett y col. (2009) [100] investigaron la hidrogenación de 2-pentino sobre un catalizador de 1%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudiaron los efectos de la velocidad de agitación, presión del hidrógeno, la concentración de sustrato, la carga de catalizador, la selección de solventes y el método de preparación del catalizador sobre la velocidad de reacción y la selectividad. Los autores demostraron que el aumento de la velocidad de agitación de 445 a 1100 rpm y

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

la molienda de las partículas desde  $> 150$  a  $45-75 \mu\text{m}$  conduce a un incremento en la velocidad de reacción, lo que confirma la existencia de resistencias de transferencia de masa. La selección de solvente se encontró que tiene un efecto muy fuerte sobre la velocidad de reacción y la selectividad. En heptano la velocidad de reacción fue más rápida que en isopropanol. En una mezcla de 50/50 de heptano e isopropanol la velocidad de hidrogenación del alquino fue intermedia a la observada en los disolventes de forma individual mientras que las selectividades fueron hasta 5 veces mayor. Las condiciones más favorables en términos de selectividad fueron 2 bar de hidrógeno, una velocidad de agitación de 445 rpm y una mezcla de solvente de 1:1 heptano/isopropanol, donde la mayor relación  $(Z)/(E)$  penteno fue de 25,39 y la más alta relación penteno/ pentano fue 49,41.

Alvez-Manoli y col. (2010) [121] estudiaron el efecto de los materiales mesoestructurados en la hidrogenación estereo-selectiva de 3-hexino a 298 K y una presión de 2,8 bar de  $\text{H}_2$  sobre catalizadores de Pd soportados sobre diferentes soportes mesoporosos, en diferentes relaciones molares de sustrato: paladio (S:Pd). Los catalizadores se prepararon por impregnación con una solución de tolueno de Pd (acac)<sub>2</sub> para obtener un contenido del 1% sobre SBA-15 con estructura hexagonal unidimensional, MCM-48 de sílice con estructura cúbica y sistema de poro tri dimensional y MSU- $\gamma$  alúmina con una morfología de las partículas lathlike. Todos los soportes se caracterizaron por isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K, TEM, XRD y medidas de quimisorción de  $\text{H}_2$  y TEM. Se encontró para las reacciones un orden de reacción cero con respecto a la concentración de 3-hexino. La reacción de 3-hexino produjo principalmente  $(Z)$ -3-hexeno, que posteriormente es hidrogenado a hexano o isomerizado a  $(E)$ -3-hexeno y

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

2-hexeno que se encuentran en cantidades muy pequeñas dependiendo de la naturaleza del soporte utilizado. Los autores encontraron que el catalizador de paladio soportado en SBA-15 fue el más activo y selectivo, encontrándose un valor de la constante de velocidad específica de  $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Cat.}$ , respecto de 1,9 y  $1,7 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$  para los catalizadores de Pd soportados en MCM-48 y MSU- $\gamma$  respectivamente.

Bennett y col. (2010) [122] testearon las nanopartículas de paladio soportadas en biomasa bacteriana, bio-Pd, para probar su actividad catalítica en la hidrogenación de 2-pentino en un reactor tanque agitado. Las velocidades de reacción y la selectividad obtenidos utilizando estos materiales nuevos se compararon con los obtenidos con un catalizador heterogéneo convencional, paladio sobre alúmina, bajo diversas condiciones de reacción. Bajo las mismas condiciones, la velocidad de reacción inicial sobre un catalizador 5% de bio-Pd en isopropanol fue sólo el 30% que la de un catalizador 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El bio-Pd es también fácilmente separado de la mezcla del producto y se mantuvo activo y selectivo cuando se reusó en una subsecuente hidrogenación. La cinética de la reacción se espera que siga una relación del tipo Langmuir-Hinshelwood similar a la que usaron Chaudhari et.al. (1985) para el modelado de la hidrogenación de 2-butino-1,4-diol. Se concluyó que el comportamiento de primer orden aparente en la concentración de 2-pentino ocurre para una presión de hidrógeno y velocidad de agitación particular (2 bar y 445 rpm).

García-Mota (2010) [123] y col. estudiaron los efectos del monóxido de carbono en la formación de fases carbida e híbrida desde un punto de vista para obtener relaciones estructura- performance bajo condiciones del proceso realista. Para este propósito se combinaron el test catalítico sobre un catalizador estándar de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1% en peso. y la

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Teoría Funcional de densidad sobre Pd (111). La influencia de: (i) el alquino (etino y propino), (ii) la relación hidrógeno: alquino (1-10), (iii) la relación monóxido de carbono-hidrógeno (0-0,2), y (iv) el pretratamiento catalítico en la distribución del producto se evaluó en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a presión atmosférica. En ausencia de CO, los cambios sutiles en la relación hidrógeno: alquino generaron productos indeseados.

El monóxido de carbono permitió el control externo del estado del catalizador mediante la supresión de la formación de fases carbidas e híbrida subsuperficiales, con lo que la estabilización de un alto rendimiento de alqueno en un amplio rango de relaciones de alimentación hidrógeno: alquino. Este escenario contrasta con el régimen más frágil de las fases híbrida- carbida en condiciones de CO libre. Los cálculos DFT obtuvieron una relación simple de Brønsted-Evans-Polanyi independientemente del estado del catalizador (carbida, híbrida, CO-cubierto) y el set alquino- alqueno –alcano ( $C_2$ ,  $C_3$ ). La adición de CO muestra efectos notables incluso a concentraciones muy bajas y altas de la relación  $H_2$ : alquino. El CO forma una densa capa que cubre la superficie del paladio, lo que mejora el factor termodinámico, reduce la cantidad de H disponible en la superficie y la formación de especies de H subsuperficiales, y se reduce el tamaño de conjuntos activos. Si las carbidas están presentes, se retiran de la región cercana de la superficie. En cierto modo, la presencia de CO sobrescribe el estado anterior del sistema que genera una forma eficiente para maximizar la selectividad al alqueno sobre sistemas que contengan paladio.

Alves y col. (2011) [124] realizaron una investigación cinética de la hidrogenación selectiva en fase líquida de 1-butino en presencia de 1-buteno sobre un catalizador comercial del tipo eggshell de paladio soportado sobre  $Al_2O_3$ . Esta investigación tuvo como objetivo validar una expresión cinética para describir la hidrogenación de 1-butino

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

bajo condiciones experimentales teniendo en cuenta las condiciones de operación típicas de los procesos de hidrorefinado industriales en los cortes de C<sub>4</sub>. Se exploraron siete niveles de T entre 300 y 305 K. Las fracciones molares iniciales de 1-butino y n-buteno de 8 y 9% y la presión parcial de hidrógeno fue entre 0,86 y 7,92 bar. Los datos experimentales y de análisis arrojaron valores de conversión total de 1-butino cerca del 100%. El paladio demostró ser muy selectivo en la hidrogenación de 1-butino hasta valores muy altos de conversión. La fuerza de adsorción de 1-butino sobre el paladio no sólo previene que reaccione el 1-buteno, sino que también afecta a su propia hidrogenación que lleva a un orden negativo de reacción con respecto a sí mismo. Sin embargo, la selectividad intrínseca de paladio se ve afectada por la presencia en los experimentos de severas limitaciones de difusión intrapartículas. Este resultado mostró la influencia crucial del nivel de presión parcial de hidrógeno sobre la selectividad debido a un exceso de hidrógeno innecesario que disminuyó seriamente la selectividad cuando el 1-butino es el reactivo limitante en el interior del catalizador. Una expresión cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson fue propuesta por los autores para describir la hidrogenación de 1-butino. La velocidad de hidrogenación de 1-buteno fue descrita por una expresión cinética de orden cero y de primer orden con respecto al 1-buteno y al hidrógeno respectivamente y se estimaron los parámetros involucrados en el modelo.

Crespo-Quesada y col. (2011) [125] utilizaron 2,2'-bipiridina (bipy) y un ligando bipy imidazolio funcionalizado en la síntesis de nanopartículas de paladio en agua y en un líquido iónico. La función de los ligandos fué doble: en primer lugar, estabilizaron los agentes para evitar la aglomeración de las nanopartículas durante la síntesis, y en segundo lugar, actuaron como modificadores permanentes del catalizador. Las nanopartículas de Pd

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

modificados con N, fueron posteriormente depositadas en soportes estructurados basados en nanofibras de carbono y testeado en la hidrogenación en fase líquida de 1-hexino. El catalizador resultó ser mucho más selectivo (hasta 98,5% a 25% de conversión) que un catalizador de referencia con nanopartículas de paladio no modificadas en el mismo soporte (88%). Por otra parte, la alta selectividad se mantuvo hasta la conversión total, y por lo tanto la sobre-hidrogenación se suprimió debido a un efecto de bloqueo del sitio de los ligandos que contienen N. Se aplicó para el modelado cinético un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson asumiendo adsorción disociativa débil del hidrógeno, y se estimaron las constantes de adsorción y cinéticas.

**I.3. Aspectos que lo hacen diferente de lo ya existente y conocido en el área**

Como ya se indicara, la hidrogenación selectiva de dobles enlaces conjugados y triples enlaces carbono – carbono se encuentran entre las reacciones fundamentales en química fina y la industria química en general, además de ser una ruta de síntesis orgánica medioambientalmente limpia. La gran mayoría de los procesos y aplicaciones en las industrias farmacéutica, agroquímica y petroquímica se basan en hidrogenaciones catalíticas de hidrocarburos insaturados por vía heterogénea.

Por esta razón en una primera etapa de esta Tesis se prepararán diversos catalizadores monometálicos de Pd, W y Ni soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y se caracterizarán los mismos para determinar la cantidad el tipo de sitios activos presentes en los mismos. Estos catalizadores serán evaluados catalíticamente en la hidrogenación parcial de 1-heptino en un sistema semicontinuo. Con los datos cinéticos obtenidos se realizará en cada caso el modelado de la reacción con el objeto de obtener las expresiones cinéticas que permitan



**CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

realizar el diseño de los reactores de hidrogenación. Además se pretende que el modelado sirva como una herramienta para poder explicar las diferencias en cuanto a comportamiento que presenta cada metal en reacción. Para lo cual se propondrán distintos modelos cinéticos heterogéneos y se determinará cual de ellos ajusta mejor los datos experimentales, calculando los principales parámetros cinéticos de las reacciones en estudio.

En una segunda etapa se evaluarán estos catalizadores monometálicos y otros catalizadores bimetálicos en la hidrogenación parcial de 3-hexino, un alquino no terminal de elevada masa molar. El estudio se realizará en fase líquida y se buscará favorecer la producción del (Z)-3-hexeno respecto de los otros subproductos. Se pretende que los resultados del estudio sirvan como base para poder luego realizar el modelado cinético de la reacción con cada catalizador y poder obtener las expresiones cinéticas necesarias para realizar el diseño de los reactores.

**I.4. Referencias**

- [1] B. Chen, U. Dingerdissen, J.G.E. Krauter, H.G.J. Lansink Rotgerink, K. Möbus, D. J. Ostgard, P. Panster, T. H. Riermeir, S. Seebald, T. Tacke, H. Trauthwein. *App. Catal. A: Gen.* 280 (2005) 17
- [2] <http://es.patents.com/us-5759386.html>
- [3] [http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/cap5\\_etileno.pdf](http://www.diquima.upm.es/docencia/tqindustrial/docs/cap5_etileno.pdf)
- [4] R.L. Augustine. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Marcel Dekker, Inc., New York (1996) pp. 41–43, 387–401 (Chapters 3 and 16)
- [5] [http://es.wikipedia.org/wiki/Hidrogenaci%C3%B3n#El\\_proceso\\_de\\_hidrogenaci.C3.B9n](http://es.wikipedia.org/wiki/Hidrogenaci%C3%B3n#El_proceso_de_hidrogenaci.C3.B9n)
- [6] J. Snelling, C. W. Curtis, Y. Park. *Fuel Processing Technology* 83 (2003) 219
- [7] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 185
- [8] <http://quimicaparatodos.blogcindario.com/2009/08/00032-los-alquenos-propiedades-y-usos.html>
- [9] <http://es.wikipedia.org/wiki/Poliestireno>
- [10] <http://ip.com/patent/US7368621>
- [11] <http://www.freepatentsonline.com/7235676.html>
- [12] <http://www2.basf.us/diols/pdfs/butene.pdf>
- [13] <http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1026641.html>
- [14] N. Wongwaranon, O. Mekasuwandumrong, P. Praserthdam, Panpranot J. *Catal. Today* 131 (2008) 553

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [15] J. Wood, M. J. Alldrich, J. M. Winterbottom, E. H. Stitt, S. Bailey. *Catal. Today* 128 (2007) 52
- [16] J. Hong, W. Chu, M. Chen, X. Wang, T. Zhang. *Catal. Comm.* 8 (2007) 593
- [17] S. Huang, S. Liu, W. Xin, L. Bai, S. Xie, Q. Wang, L. Su. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 226 (1) (2005) 61
- [18] W. Huang, J. R. McCormick, R. F. Lobo, J. G. Chen. *J. Catal.* 246 (2007) 40
- [19] K. Kovnir, J. Osswald, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, T. Ressler, Y. Grin, R. Schlögl. *Sud. Surf. Sci. and Catal.* 162 (2006) 481
- [20] D. Mei, P. A. Sheth, M. Neurock, C. M. Smith. *J. Catal.* 242 (2006) 1
- [21] I. Y. Ahn, W. J. Kim, S. H. Moon. *Appl. Catal* 308 (2006) 75
- [22] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon. *Catal. Today* 123 (2007) 151
- [23] H. Zea, K. Lester, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith. *Appl. Catal.* 282 (2005) 237
- [24] N. Semagina, E. Joannet, S. Parra, E. Sulman, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. *Appl. Catal. A* 280 (2005) 141
- [25] D. R. Kennedy, G. Webb, S. D. Jackson, D. Lennon. *Appl. Catal. A* 259 (2004) 109
- [26] A. S. McLeod, R. Blackwell. *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 4715
- [27] S. G. Podkolzin, R. Alcalá, J. A. Dumesic. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 217
- [28] R. N. Lamb, B. Ngamsom, D. L. Trimm, B. Gong, P. L. Silveston, P. Praserthdam. *Appl. Catal.* 268 (2004) 43

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [29] M. H. Chen, W. Chu, X. Y. Dai, X. W. Zhang. *Catal. Today* 89 (2004) 201
- [30] C. Guimon, A. Auroux, E. Romero, A. Monzon. *Appl. Catal.* 251 (2003) 199
- [31] W. J. Kim, E. W. Shin, J. H. Kang, S. H. Moon. *Appl. Catal.* 251 (2003) 305
- [32] W. J. Kim, J. H. Kang, I. Y. Ahn, S. H. Moon. *J. Catal.* 226 (2004) 226
- [33] A. Sárkány, Z. Révay. *Appl. Catal.* 243 (2003) 347
- [34] A. Sárkány, A. Beck, A. Horváth, Z. Révay, L. Guzzi. *Appl. Catal.* 253 (2003) 283
- [35] A. Sárkány, A. Horváth, A. Beck. *Appl. Catal. A* 229 (2002) 117
- [36] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon. *Catal. Today* 63 (2000) 183
- [37] J. H. Kang, E. W. Shin, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon. *J. Catal.* 208 (2002) 310
- [38] P. Praserthdam, B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, S. Phatanasri, M. Pramotthan. *Appl. Catal.* 230 (2002) 41
- [39] M. J. Vincent, R. D. Gonzalez. *Appl. Catal. A* 217 (2001) 143
- [40] Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, J. Blackson. *J. Catal.* 203 (2001) 292
- [41] J. C. Rodríguez, A. J. Marchi, A. Borgna, E. Romeo, A. Monzón. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 139 (2001) 37
- [42] L. O. Almada y I. O. Martínez. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 139 (2001) 37
- [43] C. L. Gordon, L. L. Lobban, R. G. Mallison. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 136 (2001) 271

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [44] S. Ziegler, J. Theis, D. Fritsch. *J. Membrane Science* 187 (2001) 71
- [45] C. Lambert, M. Vincent, J. Hinestroza, N. Sun, R. Gonzalez. *Stud. Surf. Sci. and Catal* 130 (2000) 2687
- [46] P. Praserthdam, S. Phatanasri, J. Meksikarin. *Catal. Today* 63 (2000) 209
- [47] A. Borodzinsky; A. Cybulski. *Appl. Catal. A* 198 (2000) 51
- [48] E. Romeo, A. J. Marchi, A. Borgna, A. Monzón. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* 126 (1999) 113
- [49] A. Monzón, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F. M. Labajos, V. Rives. *Appl. Catal.* 185 (1999) 53
- [50] P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, H. Müller. *Appl. Catal.* 176 (1999) 135
- [51] H. Molero, B. F. Bartlett, W. T. Tysoe. *J. Catal.* 181 (1999) 49
- [52] S. I. Yi y W. H. Weinberg. *Surf. Sci.* 415 (1998) 274
- [53] M. Szukiewicz, K. Kaczmarek, R. Petrus. *Chem. Eng. Sci.* 53, 1 (1998) 149
- [54] S. Tracey, A. Palermo, J. P. Holgado Vazquez, R. M. Lambert. *J. Catal.* 179 (1998) 231
- [55] E. W. Shin, C. H. Choi, K. S. Chang, Y. H. Na, S. H. Moon. *Catal. Today* 44 (1998) 137
- [56] D. Duca, F. Frusteri, A. Parmaliana, G. Deganello. *Appl. Catal. A* 146 2 (1996) 269
- [57] D. Duca, F. Arena, A. Parmaliana, G. Deganello. *Appl. Catal.* 172 (1998) 207
- [58] M. Larsson, J. Jansson, S. J. Asplund. *Catal.* 178 1 (1998) 49

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

- 
- [59] Ph. Maetz y R. Touroude. *Appl. Catal. A* 149 (1997) 189
- [60] S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude. *Appl. Catal.* 36 (1988) 307
- [61] R. Morrison, R. Boyd. *Química Orgánica. Quinta Edición. Addison Wesley Logman.* 1998. México. ISBN: 968-444-340-4
- [62] C. R. Lederhos. *Semi-hidrogenación Catalítica de Alquinos Usando Metales Soportados. Tesis de Doctorado en Química. FIQ. UNL (2008)*
- [63] S. Nishimura. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis.* Ed. John Wiley & Sons, Inc. Canadá (2001). ISBN 0-471-39698-2
- [64] J. Choi, N. M. Yoon. *Tetrahedron Letters* 37 (N° 7) (1996) 1057
- [65] B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, N. Mahender Reddy, K. Koteswara Rao, Y. Haritha, V. Bhaskar, F. Figueras, A. Tuel. *App. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 139
- [66] P. Kačer, M. Kuzma, L. Červený. *App. Catal. A: Gen* 259 (2004) 179
- [67] D. Teschner, E. Vass, M. Hävecker, S. Zafeiratos, P. Schnörch, H. Sauer, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Chamam, A. Wootsch, A. S. Canning, J. J. Gamman, D. Jackson, J. McGregor, L. F. Gladden. *J. Molec. Catal.* 242 (2006) 26
- [68] M. Benkhaled, S. Morin, Ch. Pichon, C. Thomazeau, C. Verdon, D. Uzio, *Appl. Catal. A: General* 312 (2006) 1
- [69] S. Chandrasekhar, Ch. Narsihmulu, G. Chandrashekar, T. Shyamsunder. *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2421
- [70] H. Chen, H. Yang, Y. Briker, C. Fairbridge, O. Omotoso, L. Ding, Y. Zheng, Z. Ring. *Catal Tod.* 125 (2007) 256

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

- 
- [71] N. Marín-Astorga, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Reyes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 67
- [72] R. Yu, Q. Liu, K-L Tan., G-Q. Xu, S. C. Ng, H. S. O. Chan, T. S. Andy Hor. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 12 (1997) 2207
- [73] J. A. Alves, S. P. Bressa, O. M. Martínez, G. F. Barreto. *Chem.Eng. Journal* 125 (3) (2007) 131
- [74] H. Lindlar, R. Dubuis. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes. *Org. Synth.* 46 (1966) 89-92
- [75] N. Marín-Astorga, G. Alvez-Manoli, P. Reyes. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 81
- [76] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna. *Adv. Catal.* (1990) 37
- [77] L. Guzzi, Z. Schay, G. Stefler, L. F.Liotta, G. Deganello, A. M. Venezia. “ *J. Catal.*, 182 2 (1999) 456
- [78] V. I. Parvulescu, V. Parvulescu, L. Frunza, N. Grecu, C. Enache, E. M. Angelescu. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 102 (1993) 391
- [79] P. Frediani, C. Giannelli, A. Salvini, S. Ianelli. *J. Organomet. Chem.* 667 (2003) 197
- [80] J. W. Park, Y. M. Chung, Y. W. Suh, H. K. Rhee. *Catal. Tod.* 93-95 (2004) 445
- [81] J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, G. Meyer, A. Jutand. *J. Organomet. Chem.* 678 (2003) 166

## CAPÍTULO I- INTRODUCCIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [82] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez,. *App. Catal. A: Gen.* 356 (2009) 99
- [83] A. S. K. Hashmi. *Catal. Tod.* 122 (2007) 211
- [84] G. J. Hutchings. *Catal. Tod.* 177 (2007) 196
- [85] F. Menegazzo, P. Canton, F. Pinna, N. Pernicone. *Catal. Comm.* 9 (2008) 2353
- [86] P. G. N. Mertens, H. Poelman, X. Ye, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, D. E. De Vos. *Catal. Tod.* 122 (2007) 352
- [87] C. Milone, C. Crisafulli, R. Ingoglia, L. Schipilliti, S. Galvagno. *Catal. Tod.* 122 (2007) 341
- [88] V. I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, U. Endruschat, G. Filoti, F.E. Wagner, C. Kübel, R. Richards. *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2343
- [89] Y. Segura, N. López, J. Pérez-Ramirez. *J. Catal* 247 (2) (2007) 383
- [90] A. Corma, H. García, A. Leyva. *J. Molec. Catal. A. Chem.* 230 (2005) 97
- [91] J. Kramer, A. Scholten, W. L. Driessen and J. Reedijk. *Inorg. Chim. Acta*, 315 (2001) 183
- [92] G. Kumaraswamy, N. Jena, M. N. V. Sastry, V. Rao, K. Ankamma. *J. Molec. Catal. A:Chem* 230 (2005) 59
- [93] D. Lennon, R. Marshall, G. Webb, S.D. Jackson. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 130 (2000) 245



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [94] L. D'Souza, A. Suchopar, K. Zhu, D. Balyozova, M. Devadas, R. M. Richards. *Microporous and Mesoporous Materials* 88 (2006) 22
- [95] S. Ziegler, J. Theis, D. Fritsch. *J. of Membrane Science* 187 (2001) 71
- [96] M. P. R. Spee, J. Boersma, M. D. Meijer, M. Q. Slagt, G. van Koten, J. W. Geus. *J. Org. Chem.* 66 (5) (2001) 1647
- [97] R. Karvembu, S. Hemalatha, R. Prabhakaran, K. Natarajan. *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 486
- [98] P. K. Santra, P. Sagar. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 197 (1-2) (2003) 37
- [99] M. G. Sauaia, E. Tfouni, R. Helena de Almeida Santos, M. T. do Prado Gambardella, M. P. F. M. Del Lama, L.F. Guimarães, R. Santana da Silva. *Inorg. Chem. Comm.* 6 (2003) 864
- [100] J. A. Bennett, R. P. Fishwich, R. Spence, J. Wood, J. M. Winterbottom, S. D. Jackson, E. H. Stitt. *App. Catal. A: Gen.* 364 (2009) 57
- [101] B. Bridier, N. López, J. Pérez-Ramirez. *J. Catal* 269 (2010) 80
- [102] A. R. Garcia, R. Brito de Barros, L. M. Ilharco. *Surf. Sci.* 532-535 (2003) 179
- [103] M. E. Quiroga, D. A. Liprandi, P. C. L' Argentièrè, E. A. Cagnola. *J. Chem. Technol. And Biotechnol.* 80 (2005) 158
- [104] D. A. Liprandi, E. A. Cagnola, M. E. Quiroga, P. C. L'Argentièrè. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5836
- [105] M. E. Quiroga, D. A. Liprandi, E. A. Cagnola, P. C. L' Argentièrè. *Appl. Catal. A:*

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

---

Gen. 326 (2007 )121

[106] Á. Mastalir, B. Rác, Z. Király, Á. Molnár. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 170

[107] A. Sárkány, O. Geszti, G. Sáfrán. *Appl. Catal. A: Gen.* 350 2 (2008) 157

[108] Á. Mastalir, B. Rác, Z. Király, G. Tasi, Á. Molnár. *Catal. Comm.* 9 5 (2008) 762

[109] S. Abelló, D. Verboekend, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez. *J. of Catal.* 259 1 (2008) 85

[110] C. R. Lederhos, J. M. Badano, M. E. Quiroga, P. C. L'Argentièrre, F. Coloma-Pascual. *Quím. Nova.* 33 4 (2010) 816

[111] S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki. *J. of Molecular Catal. A: Chem.* 307, 1-2 (2009) 77-87

[112] D. A. Liprandi, E. A. Cagnola, M. E. Quiroga, P.C. L'Argentièrre. *Catal. Lett.* 128 3-4 (2009) 423

[113] J. A. Anderson, J. Mellor, R. P. K. Wells. *J. of Catal.* 261 2 (2009) 208

[114] W. G. Augustyn, R. I. McCrindle, N. J. Coville. *Appl. Catal. A: General*, 388, 1-2 (2010) 1

[115] B. Bridier, M. A. G. Hevia, N. López, J. Pérez-Ramírez. *J. of Catal.* 278, 1 (2011) 167

[116] T. A Nijhuis, G van Koten, F Kapteijn, J. A. Moulijn. *Catal. Today.* 79-80 (2003) 315

[117] R. Marshall, G. Webb, S. D. Jackson, D. Lennon. *J. of Molecular Catal. A: Chem.* 226, 2 (2005) 227

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [118] N. Marín-Astorga, G. Pecchi, T. J. Pinnavaia, G. Alvez-Manoli, P. Reyes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 24 (2006) 145
- [119] J. A. Alves, S. P. Bressa, O. M. Martínez, G. F. Barreto. *Chem. Eng. J.* 125, 3, (2007) 131
- [120] N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 18-20 (2007) 5344
- [121] G. Alvez-Manoli, T. J. Pinnavaia, Z. Zhang, D. K. Lee, K. Marín-Astorga, P. Rodriguez, F. Imbert, P. Reyes, N. Marín-Astorga. *Appl. Catal. A: Gen.* 387, 1-2, (2010) 26
- [122] J. A. Bennett, N. J. Creamer, K. Deplanche, L. E. Macaskie, I. J. Shannon, J. Wood. *Chem. Eng. Sci.* 65, 1 (2010) 282
- [123] M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López. *J. of Catal.* 273, 2 (2010) 92
- [124] J. A. Alves, S. P. Bressa, O. M. Martínez, G. F. Barreto. *Chem. Eng. Research and Design*, 89, 4 (2011) 384
- [125] M. Crespo-Quesada, R. R. Dykeman, G. Laurenczy, P. J. Dyson, L. Kiwi-Minsker. *J. of Catal.*, 279, 1 (2011) 66

## *CAPÍTULO II*

### *OBJETIVOS*

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**II. 1. Objetivo General**

El presente trabajo de Tesis tiene como objetivo general realizar un estudio de las reacciones de hidrogenación parcial de alquinos terminales (1-heptino) y no terminales (3-hexino) en fase líquida empleando catalizadores mono y bimetálicos de tungsteno, níquel y paladio en condiciones suaves de presión y temperatura. Dado lo amplio del tema y a los fines de una mejor comprensión, el estudio se planteará fundamentalmente sobre un grupo pequeño de catalizadores de preparación conocida y que de acuerdo a la experiencia del grupo de investigación deberían presentar actividad catalítica en ambas reacciones. Se buscará dar respuestas a determinados interrogantes que aún no han sido explicados de manera conveniente en la literatura abierta.

Al respecto se tratará de enfocar el estudio en los siguientes puntos:

**i)** Obtener las expresiones cinéticas que permitan realizar el diseño de los reactores de hidrogenación parcial de alquinos terminales sobre catalizadores monometálicos de W, Ni y Pd soportados sobre alúmina. Se pretende además que el modelado sirva como herramienta para explicar el rol que desempeña cada metal en la cinética. En otras palabras, explicar las razones por las que Pd presenta mayor actividad catalítica que Ni y W.

**ii)** Estudiar para la reacción de alquinos no terminales, el efecto de cambios asignados a los catalizadores (como soporte, tipo de metal, etc.) así como también temperatura de reacción, sobre la actividad y selectividad de dicha reacción. Como resultado del estudio se pretende obtener una base adecuada para encarar posteriormente la realización del modelado cinético de la reacción con cada catalizador estudiado.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**II. 2. Objetivos Específicos**

Para lograr este objetivo principal antes mencionado, se han propuesto una serie de objetivos parciales:

1) Preparar catalizadores, por el método de impregnación por humedad incipiente, monometálicos y bimetálicos soportados sobre gama alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) utilizando distintos precursores metálicos de Ni, W y Pd.

2) Caracterizar los catalizadores preparados a través de diversas técnicas como análisis químico, superficie específica y tamaño de poro, dispersión, difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El objetivo perseguido con la caracterización es determinar el tipo y cantidad de sitios activos presentes sobre la superficie del catalizador.

3) Obtener datos cinéticos que permitan realizar el modelado de las reacciones de hidrogenación parcial de 1-heptino a productos para cada uno de los catalizadores monometálicos de W, Pd y Ni, en un reactor semicontínuo tipo “slurry” y condiciones suaves de presión y temperatura:

- Temperaturas de reacción en estudio: entre 273 y 323 K.
- Presión de hidrógeno variable: entre 1,4- 2,4 Bar.
- Concentración inicial de alquino variable: entre 0,1-0,2 mol L<sup>-1</sup>

**CAPÍTULO II- OBJETIVOS****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

4) Plantear distintos modelos de reacción tanto pseudo-homogéneos como heterogéneos (tipo LHHW), en la reacción de hidrogenación selectiva de 1-heptino, teniendo en consideración los resultados de caracterización fisicoquímica de los catalizadores preparados y la información disponible en bibliografía. Verificar el ajuste y la viabilidad de los modelos cinéticos utilizando criterios estadísticos y termodinámicos y determinando los principales parámetros cinéticos involucrados en las respectivas expresiones cinéticas. Sacar conclusiones que permitan explicar el efecto de cada metal sobre la cinética de la reacción.

5) Evaluar la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino para catalizadores mono y bimetálicos, en condiciones suaves de presión y temperatura (temperaturas de reacción en estudio: 273- 323 K, presión constante: 1,4 bar). Al respecto se va a comparar actividad y selectividad de los catalizadores con las correspondientes actividades y selectividades del clásico catalizador de Lindlar. Además se va a analizar la influencia de diferentes factores sobre la actividad y selectividad catalíticas (tipo de metal, soporte, agregado de otros metales, temperatura de reacción).

## *CAPÍTULO III*

### *PARTE EXPERIMENTAL*



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

En el presente capítulo se van a describir los materiales que se han empleado en esta memoria, realizándose una descripción detallada de las técnicas empleadas para preparar los catalizadores, de los equipos de reacción y condiciones experimentales que se han aplicado para obtener las medidas de actividad. Igualmente se puntualizará el procedimiento experimental que se ha seguido en cada una de las técnicas de caracterización aplicadas, y se hará una breve descripción de su fundamento teórico cuando se considere oportuno.

El objetivo último perseguido en este capítulo no es otro que dar los detalles necesarios para que con los medios adecuados, se puedan reproducir los datos de la presente memoria en otro laboratorio.

**III.1. Reactivos, solventes y otros insumos utilizados****III.1.1. Gases**

- Hidrógeno ( $H_2$ ), pureza 4,6 (impurezas  $H_2O < 10$  ppm y  $O_2 < 10$  ppm), marca AGA S.A.
- Nitrógeno ( $N_2$ ), pureza 4,8 (impurezas  $H_2O < 4$  ppm,  $O_2 < 4$  ppm,  $CO_2 < 1$ ,  $THC < 1$  y  $CO < 1$ ), marca AGA S.A.
- Aire, pureza 5,0, marca PRAXAIR.
- Oxígeno, pureza 5,0, marca PRAXAIR
- Argón, pureza 5,0 (impurezas  $H_2O < 2$  ppm,  $O_2 < 2$  ppm,  $CO_2 < 1$  ppm,  $N_2 < 5$  ppm,  $H_2 < 1$  ppm,  $CH_4 < 1$  ppm,  $CO < 1$ ), marca AGA S.A.
- Mezcla 5 %  $H_2$ /Argón, marca INDURA.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**III.1.2. Solvente y ácidos utilizados**

- Tolueno, pro-análisis (cumple norma ACS), CAS: [108-88-3], pureza >99,5%, marca Cicarelli.
- Acido clorhídrico (HCl), pro-análisis solución acuosa al 37% (cumple norma ACS), CAS: [7647-01-0], marca Cicarelli.
- Acido nítrico (HNO<sub>3</sub>), pro-análisis solución acuosa al 65% (cumple norma ACS), CAS: [7697-37-2], marca Anedra.
- Acido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pro-análisis solución al 98% (cumple norma ACS) CAS: [7664-93-9], marca Cicarelli.

**III.1.3. Precursores Metálicos**

- Nitrato de paladio (II) di-hidratado (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), CAS: [10102-05-3], reactivo analítico (>98%), marca Fluka.
- Cloruro de níquel (II) anhidro (NiCl<sub>2</sub>), CAS: [7718-54-9], reactivo analítico (>98%), marca Merck.
- Nitrato de níquel (II) hexa-hidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), CAS: [13478-00-7], reactivo analítico (>98,5%), marca Fluka.
- Ácido fosfotúngstico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12WO<sub>3</sub>. x H<sub>2</sub>O), CAS: [12501-23-4], marca Fluka.

**III.1.4. Reactivos y estándares utilizados en cromatografía**

- 1-Heptino CAS: [628-71-7], reactivo analítico, marca Fluka, pureza ≥98.0%
- 1-Hepteno CAS: [592-76-7], reactivo analítico, marca Fluka, pureza ≥99.5%

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- Heptano CAS: [142-82-5], reactivo analítico, marca Fluka, pureza  $\geq 99.0\%$
- 3-Hexino CAS: [928-49-4] reactivo analítico, marca Aldrich, pureza  $\geq 99\%$
- 3-Z-hexeno CAS: [7642-09-3] reactivo analítico, marca Aldrich, pureza  $\geq 95.0\%$
- 3-E-hexeno CAS: [13269-52-8] reactivo analítico, marca Aldrich, pureza  $\geq 99.0\%$
- n-hexano CAS: [110-54-3] reactivo analítico, marca Aldrich, pureza  $\geq 95.0\%$
- 2-Z-hexeno CAS: [7688-21-3] reactivo analítico, marca Fluka, pureza  $\geq 95.0\%$
- 2-E-hexeno CAS: [4050-45-7] reactivo analítico, marca Aldrich, pureza  $97.0\%$

**III.1.5. Soportes y catalizadores comerciales**

- Soporte:  $\gamma$ -Alúmina CK300, pellets cilíndricos ( $\varnothing=2,0$  mm y L=3,0), marca Ketjen.
- Catalizador comercial de Lindlar: paladio al 5% sobre carbonato de calcio, envenenado con plomo Cat. N°: 62145, marca Aldrich.

### III.2. Consideraciones generales sobre la preparación de catalizadores

Los catalizadores metálicos soportados representan la mayor parte de los catalizadores utilizados industrialmente además de ser los de mayor importancia económica [1]. Son elaborados depositando una pequeña porción de especie catalíticamente activa, sobre una superficie porosa generalmente inerte también conocida como soporte.

Algunas ventajas de usar catalizadores soportados son:

- *Los costos:* generalmente la especie catalíticamente activa son metales muy costosos, por lo que se busca soportar la misma de manera de obtener una gran dispersión del metal sobre la superficie de un material de soporte, representando el metal una pequeña fracción del catalizador.
- *Actividad:* lograr una mayor dispersión de la fase metálica significa obtener mayores valores de actividad, disminuyendo los tiempos de operación y por lo tanto aumentar la producción.
- *Selectividad:* facilitan la posibilidad de optimizar los rendimientos a un producto deseado, reduciendo la producción de productos indeseados y disminuyen los costos de purificación de los productos. Este parámetro es de prioridad para el desarrollo de los catalizadores.
- *Regeneración:* colabora a que los costos del proceso sean bajos.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**III.2.1. Elección de los metales**

Para la elección de los metales utilizados en la preparación de los catalizadores se tuvieron en cuenta dos factores, a saber:

i) el conocimiento previo de que los mismos presentan actividad catalítica en reacciones de hidrogenación de alquinos, olefinas, diolefinas y de dobles ligaduras exocíclicas.

ii) que exista una diferencia comprobada entre los mismos en cuanto a su comportamiento en reacción.

El grupo de investigación cuenta con una importante experiencia relacionada con la preparación, caracterización y evaluación en reacción de catalizadores para la hidrogenación parcial de alquinos terminales (1-heptino) [2-5]. La experiencia desarrollada y la información bibliográfica existente indican que las sales precursoras de los metales tienen una incidencia sobre las propiedades finales del catalizador, tales como la dispersión, tipo de especies superficiales, actividad, etc. Como uno de los objetivos de esta tesis es estudiar la incidencia del metal en la reacción de alquinos terminales, este aspecto que ya es conocido no se ha tenido muy en cuenta, eligiéndose precursores metálicos de distinta naturaleza para la preparación de las soluciones de impregnación. A los fines poder evaluar el efecto de cada metal solamente se utilizan catalizadores monometálicos (paladio, níquel y tungsteno).

El otro objetivo importante de la tesis es el de iniciar el estudio de la reacción de hidrogenación parcial de alquinos no terminales (3-hexino) utilizando catalizadores

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

monometálicos y bimetálicos soportados. Entonces aquí también es aconsejable buscar apoyo en la experiencia desarrollada, por lo que los metales seleccionados para la preparación de los catalizadores fueron: paladio, níquel y tungsteno. Los catalizadores bimetálicos se prepararon utilizando combinaciones de los mismos.

Otro aspecto importante a definir es el contenido metálico de los catalizadores a preparar. Los términos “carga metálica” o “contenido metálico” se utilizan indistintamente para hacer referencia a la cantidad de metal activo que posee el catalizador generalmente expresado como porcentaje en masa. El contenido metálico es un factor muy importante a tener en cuenta en los catalizadores, no sólo por la afectación de las propiedades del catalizador sino también por su incidencia en el precio final de los mismos. En este sentido, los catalizadores de bajo contenido metálico presentan una ventaja económica pero conllevan el problema de que muchas técnicas de caracterización no son lo suficientemente sensibles para permitir obtener información confiable de las propiedades químicas del mismo, complicando la interpretación de los resultados obtenidos.

En el presente trabajo de tesis y en función de los objetivos planteados y de la experiencia previa del Grupo de Investigación, se ajustaron las condiciones de preparación de los catalizadores para obtener distintas cargas metálicas; comprendidas entre 0,4 y 4 % w. La razón de la elección de estas cargas metálicas se debe a que en trabajos previos publicados del grupo se encontraron buenas actividades y selectividades para esta reacción utilizando catalizadores monometálicos y/o bimetálicos de estos metales. Además el uso de metales de bajo costo como W y Ni presentan un gran interés industrial en comparación con el Pd de mayor costo [3-5].

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.2.2. Elección del soporte**

De manera conjunta con la selección de los metales se realizó la del soporte. Los soportes poseen una variedad de formas como ser: pellet, anillos, extrudados, polvo, etc. y son los encargados de dar la forma física al catalizador. En la Tabla III.1. se presentan soportes comúnmente utilizados para la elaboración de los catalizadores y sus aplicaciones:

***Tabla III.1:*** Principales soportes usados en catalizadores y sus aplicaciones [1].

<b>Soporte</b>	<b>Sup. Especifica [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Usos</b>
Alúmina		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160-300	Craqueo, hidrogenación, deshidrogenación, metástasis
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	Hidrogenación selectiva de acetileno, oxidación selectiva
Aluminosilicato	> 180	Reacciones de craqueo, deshidratación, isomerización, amino oxidación
Silica SiO <sub>2</sub>	200-1000	Polimerización, hidrogenación, oxidación, reducción de NO <sub>x</sub>
Titania TiO <sub>2</sub>	40-200	Oxidación, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> oxidación selectiva
Carbón activado	600-1200	Vinilación con acetileno, hidrogenación selectiva con metales nobles (química fina)
Cerámica de corundum	0,5-1	Oxidación selectiva
Tierra de diatomea	>200	Hidrogenación
Arcillas	50-300	Hidrogenación, condensación
Zeolitas	300-600	Procesos de refinación, catálisis bi-funcional, síntesis orgánica
Cordenita monolítica		Soporte mecánico para catalizadores de automóviles

La Tabla III.1 permite realizar una primera selección de los soportes. Sin embargo y considerando el sistema de reacciones en estudio y la metodología de reacción seleccionada (reactor slurry semicontínuo) debemos analizar otros aspectos de los soportes. Entre las funciones más importantes del soporte tenemos:

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- i) Fijar el componente activo con la formación de partículas altamente dispersas.
- ii) Estabilizar los componentes activos de manera adecuada.
- iii) Aumentar la superficie específica de la especie activa. En este sentido es conveniente que el soporte posea una elevada área superficial.
- iv) No catalizar reacciones indeseables, es decir ser inerte desde el punto de vista de la reacción considerada.
- v) Ser filtrable, es decir que pueda separarse fácilmente del medio reaccionante una vez finalizada la reacción.

Los puntos iv y v son importante en nuestro caso y nos permiten descartar el uso de soportes como las arcillas, las tierras de diatomeas y el carbón. Con lo quedarían las alúminas y aquí el punto a considerar es el iii). En base a lo anterior y a la experiencia desarrollada, se decidió utilizar para la elaboración de los catalizadores metálicos un soporte de naturaleza inorgánica sobre el que se posee amplia información como es la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  CK300 provista por la empresa Ketjen.

**III.3. Preparación de catalizadores monometálicos****III.3.1. Método de impregnación por humedad incipiente**

Esta metodología fue utilizada para preparar todos los catalizadores utilizados en la presente tesis.

El método de impregnación por humedad incipiente consiste en poner en contacto un material de soporte seco con un volumen de solución de impregnación levemente superior (5-10%) al volumen de poros de dicho material. La velocidad del proceso de



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

difusión de los precursores que se pretenden anclar a la superficie del soporte y su posterior adsorción depende de la naturaleza y las propiedades físicas del soporte, de los precursores y de las condiciones de impregnación (temperatura, pH, etc). Es necesario buscar condiciones adecuadas de impregnación de manera que el proceso sea rápido y eficiente.

En este método se pone en contacto un volumen de concentración conocida de solución de un precursor metálico con una masa especificada de soporte durante un determinado período de tiempo. A los fines de obtener una distribución homogénea del metal en el catalizador, durante el agregado de la solución de impregnación es conveniente agitar el soporte humedecido. Para determinar el volumen total de solución a emplear se utiliza el volumen de mojado ( $V_M$ ) característico de cada soporte. Luego de la impregnación, el sólido húmedo se seca en estufa y se somete a los tratamientos térmicos correspondientes.

Las principales variables a considerar a los fines de definir la metodología más adecuada de aplicación del método son:

- Solubilidad de la sal precursora: Es necesario conocer previamente el nivel de solubilidad de la sal en la solución puesto que la misma puede limitar la cantidad que puede ser depositada sobre el soporte elegido. Esto es un factor clave puesto que los volúmenes de impregnación a utilizar generalmente son bajos y si la cantidad a depositar es considerable entonces será necesario utilizara altas concentraciones de la sal metálica. Si la solubilidad de la sal es baja puede ser necesario realizar impregnaciones sucesivas para alcanzar la concentración final

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

deseada. En nuestro caso el único precursor que no presenta problemas de solubilidad en agua es el de W ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), en tanto que los de Pd y Ni si los tienen. En los casos de Ni ( $\text{NiCl}_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y Pd ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la solubilidad se mejora bajando el pH de la solución de impregnación (pH=1).

- Estabilidad de la solución: Es importante que la solución precursora se mantenga estable durante el proceso de preparación. Si se diera el caso que la solución no resulta estable, puede precipitar la sal precursora o cambiar su naturaleza, incidiendo en la elaboración del catalizador. Esto suele ocurrir para algunas sales al estar en contacto con el aire o la luz.
- Condiciones de impregnación: Las condiciones en las que se desarrolla el proceso de impregnación (temperatura, humedad del soporte, etc.), pueden modificar la naturaleza del soporte y la forma en que se adsorbe la solución sobre el mismo.
- Presencia de especies no deseables en el catalizador: Cuando se elige la sal precursora o las soluciones de impregnación, se debe tener en cuenta su naturaleza. No deben ser utilizadas aquellas que potencialmente puedan afectar la actividad del catalizador. Por ejemplo, los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden actuar como venenos para los catalizadores. Además se debe tener en cuenta que los iones constituyentes de las sales precursoras o de las soluciones empleadas puedan ser fácilmente eliminados de la fase activa del catalizador por medio de procesos de lavados o calcinación, ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc).

Previo a la preparación de los catalizadores, se debe conocer el volumen de mojado

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

para determinar la capacidad de absorción de las soluciones de cada soporte. Para la determinación del volumen de mojado y preparación del catalizador se debe seguir una serie de pasos o etapas:

1. Pesarse una cierta masa de soporte ( $W_0$ ).
2. Agregar el solvente de impregnación (agua para las soluciones acuosas) por goteo sobre el soporte, agitando el sólido hasta lograr la saturación del soporte, es decir cuando se puede observar líquido sobrenadante no absorbido al sólido. De esta manera se obtiene el volumen de solución empleado que se necesita para humedecer la masa de soporte conocida ( $V_0$ ). Conocido  $V_0$  y la masa de soporte ( $W_0$ ) se calcula el volumen de mojado ( $V_M$ ) como la relación:

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \left[ \frac{mL_{Solución}}{g_{Soporte}} \right] \quad \text{Ec. III-1}$$

3. Se elige la cantidad de metal que va a contener el catalizador ( $w$  [g de metal / g de soporte]).
4. Se estima la concentración de la solución ( $C$ ) de impregnación mediante la siguiente relación:

$$C = \frac{w}{V_M} \left[ \frac{g_{Metal}}{mL_{Solución}} \right] \quad \text{Ec. III-2}$$

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.3.2. Preparación de los catalizadores**

En ésta tesis, se empleó como soporte para los catalizadores una variedad comercial de alúmina CK300 en forma de pellets cilíndricos. Como sales precursoras para las soluciones de impregnación se usaron las indicadas en el punto III.1.3. de la presente memoria de tesis.

Los catalizadores se prepararon de la siguiente manera:

1. Se preparó una solución de impregnación conteniendo la sal precursora, regulando el pH a 1 con HCl o HNO<sub>3</sub> en caso de ser poco soluble la misma.
2. Se colocó una masa de soporte ( $\gamma$ -Alúmina CK300) previamente pesada (W [g]), en un vaso de precipitado de vidrio.
3. Se calculó el volumen de la solución de impregnación :

$$V = V_M \cdot W [mL_{Solución}] \quad \text{Ec. III-3}$$

4. Se agregó por goteo, mediante el uso de una microbureta, el volumen calculado en el inciso anterior, homogeneizando al mismo tiempo el sólido húmedo por agitación.
5. Se mantuvo en reposo durante 6 h.
6. Finalmente, el soporte impregnado se secó 393 K durante 24 horas en estufa preservando las muestras para sus posteriores tratamientos térmicos.

En la Tabla III.2. se resume la información de la preparación de los catalizadores.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

***Tabla III.2:*** Catalizadores monometálicos preparados

Catalizador	pH sol	Precursor	C [g metal/ml]	W [g]	V [mL]	w [g metal/ 100 g cat]
W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12WO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	0,034	6,3	4,4	2,4
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,0057	6,5	4,6	0,4
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	NiCl <sub>2</sub>	0,057	10	7	4

**III.3.3. Tratamiento térmico de los catalizadores**

Luego de las etapas de impregnación y secado del soporte, corresponde realizar una etapa de tratamientos térmicos. Esta tiene la finalidad de obtener ciertas características tanto estructurales y texturales como químicas en el catalizador.

Generalmente el primer tratamiento térmico es el de calcinación en corriente de aire u oxígeno, cuya finalidad es descomponer el precursor que se encuentra en el soporte formando óxido o una mezcla de óxidos del metal de la sal precursora. Posterior a este tratamiento es habitual que se realice de reducción de las especies metálicas en atmósfera de H<sub>2</sub>.

Se pueden establecer dos etapas en la transformación del precursor durante este tratamiento térmico de calcinación:

- 1) *Descomposición térmica o calcinación de la sustancia precursora:* Esta etapa tiene gran incidencia en las propiedades texturales del precursor, debido principalmente a la pérdida de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, HCl, o moléculas más complejas. Los tratamientos deben ser realizados en condiciones controladas de temperatura y caudal de gas. La

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

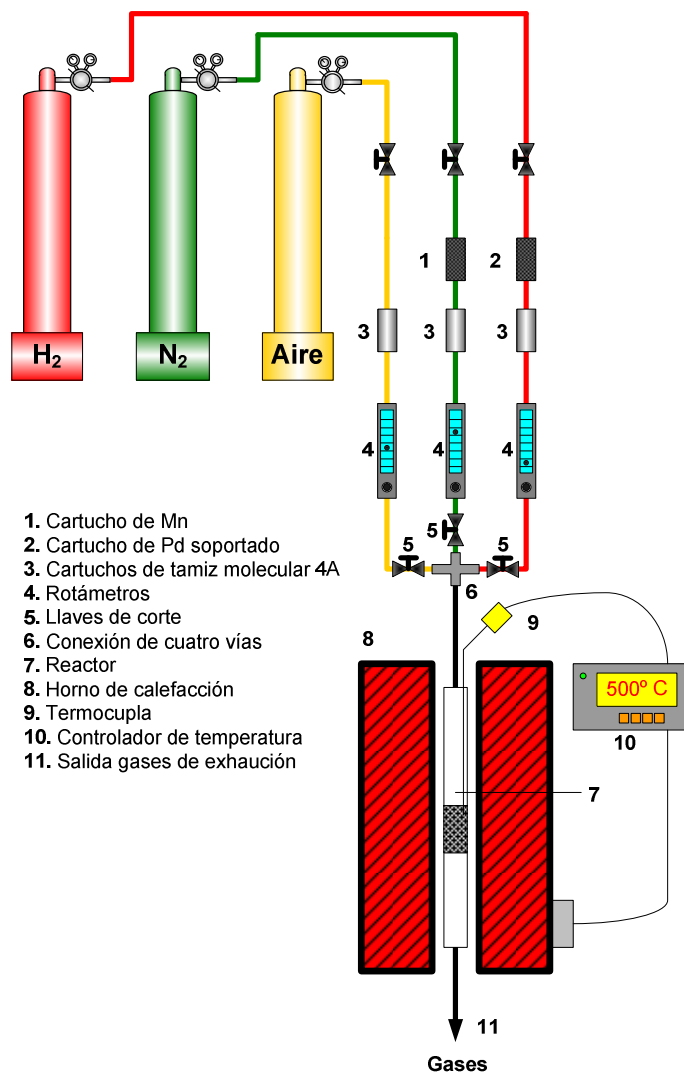
velocidad de calentamiento debe ser relativamente baja de manera que no provoque cambios texturales o estructurales indeseados, como por ejemplo el colapso de la estructura porosa. En nuestro caso, con la calcinación, se busca que la superficie del catalizador solamente contenga el metal anclado en forma de óxido, eliminando de manera exhaustiva el resto de los elementos que conforman la sal precursora.

- 2) *Estabilización:* Este término se aplica al tratamiento térmico cuya finalidad es estabilizar la estructura y textura del catalizador, pudiendo ser una etapa consecutiva a la de descomposición térmica. Con este tratamiento se trata de asegurar que en las condiciones de reacción no se produzcan modificaciones texturales o químicas que puedan afectar el comportamiento del catalizador.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los catalizadores se muestra en la Figura III.1.



**Figura III.1:** Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores

El equipo de tratamiento térmico permite seleccionar los gases (aire, nitrógeno e hidrógeno) según el tratamiento que se desee realizar a los catalizadores. Los gases, aire y

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

nitrógeno, se emplean para los tratamientos de descomposición y calcinación de precursores, mientras que el hidrógeno se utiliza para los procesos de activación de catalizadores metálicos mediante la reducción de las especies metálicas presentes.

**III.4. Preparación de catalizadores bimetálicos****III.4.1. Preparación de las Soluciones de Impregnación**

Los precursores que se utilizaron para la preparación de los catalizadores fueron:  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, cat. N° 76070),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, cat. N° 72253),  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, cat. N° 79690), para preparar catalizadores de Pd-Ni y W-Pd soportados sobre alúmina.

De la misma manera que para los catalizadores monometálicos, las soluciones fueron preparadas pesando las sales correspondientes y llevando a volumen con agua destilada. En el caso de los precursores de Pd y Ni se agregó ácido nítrico a la solución de impregnación (pH=1) para mejorar la solubilidad de los mismos.

Las concentraciones que permitieron obtener el porcentaje deseado de metal sobre la superficie del sólido fueron calculadas teniendo en cuenta el volumen de mojado del soporte.



### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

#### III.4.2. Impregnación de los soportes y tratamientos térmicos de los catalizadores

La preparación de los catalizadores bimetalicos se realizó de la siguiente manera:

- *Pd(0,4%)-Ni(1%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*: se tomó una fracción del catalizador monometálico Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado y se impregnó con solución de nitrato de níquel de manera de obtener 0,97 % (P/p) de Ni en el catalizador final. Se realizó el mismo procedimiento de impregnación y secado indicados en el apartado III.3.2. Luego el catalizador fue calcinado a 823 K por 3 h.
- *W<sub>(2,4%)</sub>-Pd(0,4%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*: se tomó una fracción del catalizador monometálico W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado y se impregnó con una solución de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O de manera de obtener un contenido final de Pd en el catalizador final de 0,4 % (P/p) (relación W/Pd =6). Se realizó el mismo procedimiento de impregnación y secado indicados en el apartado III.3.2. Luego el catalizador fue calcinado a 823 K por 3 h.

La **Tabla III.3.** resume la información de la preparación de los catalizadores bimetalicos.

**Tabla III.3:** Catalizadores bimetalicos preparados

Catalizador	Precursor	C [g metal/ml]	W [g]	V [mL]	w [g metal/100 g cat]
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12WO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	0,034	6,3	4,4	2,4-0,4
	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,0057	6,5	4,6	
Pd-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,0057	5,8	4	0,4-1
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,014	4,6	3,2	

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**III.5. Caracterización de los catalizadores preparados**

La caracterización de los catalizadores utilizados se realizó mediante el empleo de distintas técnicas fisicoquímicas: Análisis Químico de los elementos, Superficie Específica y Tamaño de Poro, Quimisorción de H<sub>2</sub>, Reducción a Temperatura Programada, Difracción de Rayos X, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y actividad catalítica en reactor batch mediante análisis por cromatografía gaseosa. A continuación se realiza una descripción de cada una de estas técnicas.

**III.5.1. Composición química**

El contenido metálico de las muestras se determinó por Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo utilizando un equipo ICP-OPTIMA 21100. Para poder determinar el contenido metálico de los catalizadores, la muestra debe ser previamente digerida. El procedimiento para la digestión de las distintas muestras fue el siguiente:

Se colocó una masa conocida del catalizador molido a polvo dentro de un erlenmeyer conteniendo 20mL de una solución de ácido sulfúrico al 50% v/v. El erlenmeyer se acopla a un condensador vertical refrigerado con agua. Se llevó la muestra hasta la temperatura de ebullición, mediante el uso de una manta calefactora, dejándola el tiempo necesario hasta alcanzar la disolución total. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 mL, enrasándose a volumen con agua destilada, se tomó una alícuota y se analizó en el equipo de ICP.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.5.2. Determinación de superficie específica y distribución de tamaños de poros**

El fenómeno de adsorción física de gases y vapores se utiliza para obtener información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido [6,7]. La isoterma de adsorción es característica de cada sólido y en general se puede encuadrar dentro de uno de los cinco tipos (denominadas de I a V) en la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [8] o del tipo VI añadido por la IUPAC.

Para la determinación del área específica de los catalizadores y el soporte, se empleó el valor de monocapa obtenido a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [9], adoptando un valor para el área molecular transversal del nitrógeno de 0,162 nm<sup>2</sup> [7]. El volumen de monocapa (V<sub>m</sub>) y el cálculo de área específica se efectuaron a partir de datos experimentales obtenidos en un equipo de adsorción volumétrico que opera en modo automático y aplicando la ecuación BET.

El método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Para la obtención del volumen de monocapa (V<sub>m</sub>) se utilizó la representación de la isoterma BET en su forma linealizada:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec. III-4}$$

donde:

V<sub>m</sub>: volumen de monocapa.

P: presión de equilibrio.

P<sub>0</sub>: presión de saturación del nitrógeno.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

V: volumen del gas adsorbido en condiciones normales ( $P = 1 \text{ atm}$  y  $T = 273 \text{ K}$ ) a la presión parcial P del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta:

$$C = \exp \frac{(\Delta H_{con} - \Delta H_{ads})}{RT} \quad \text{Ec. III-5}$$

donde:

$\Delta H_{con}$ : calor de condensación

$\Delta H_{ads}$ : calor de adsorción.

R: constante de los gases

T: temperatura absoluta

$V_m$  y C se obtienen del segmento lineal (rango de presiones relativas  $0,05 < P/P_0 < 0,30$ ) de la gráfica obtenida mediante la representación de  $P/[V(P_0-P)]$  versus  $P/P_0$ .

Para el cálculo del radio medio de poro y la distribución de tamaños de poro para los catalizadores se empleó el método BJH, como se recomienda en bibliografía [7,10].

Las mediciones de superficie específica y distribución del tamaño de poro obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno a  $77 \text{ K}$ , se realizaron en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. Previo a la determinación se efectuó el desgasado de las muestras a  $573 \text{ K}$  en vacío.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.5.3. Quimisorción de gases**

La quimisorción selectiva de gases es una metodología que normalmente se utiliza para determinar el área metálica en catalizadores de metal soportados. Esta información es muy valiosa puesto que se trata de una de las propiedades más importantes en las reacciones catalizadas por metal. El principio de la técnica se basa en cuantificar la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie metálica. La dispersión metálica, se define como la relación entre los átomos metálicos superficiales expuestos y los átomos metálicos totales:

$$D = \frac{N_{Sup}}{N_{Tot}} \quad \text{Ec. III-6}$$

donde:

D: dispersión.

$N_{Sup}$ : número de átomos metálicos superficiales expuestos.

$N_{Tot}$ : número de átomos metálicos totales.

Los átomos superficiales expuestos se cuantifican mediante la técnica de quimisorción de gases. En la práctica deben tenerse en cuenta principalmente las siguientes condiciones:

- *Gases a utilizar como adsorbato:* el gas que se seleccione debe quimisorberse de manera rápida y selectiva sobre el metal. Las moléculas habitualmente empleadas como adsorbato son: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> [11-15].

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- *Condiciones en las que se efectúa la quimisorción:* se deben, elegir adecuadamente las condiciones de presión y temperatura a las que se efectuarán las mediciones, de manera de asegurar la formación de una monocapa y a su vez asegurar una estequiometría de adsorción metal-adsorbato conocida.
- *Estequiometría de adsorción:* es de principal importancia para esta técnica de caracterización conocer la estequiometría de adsorción del adsorbato sobre el metal.

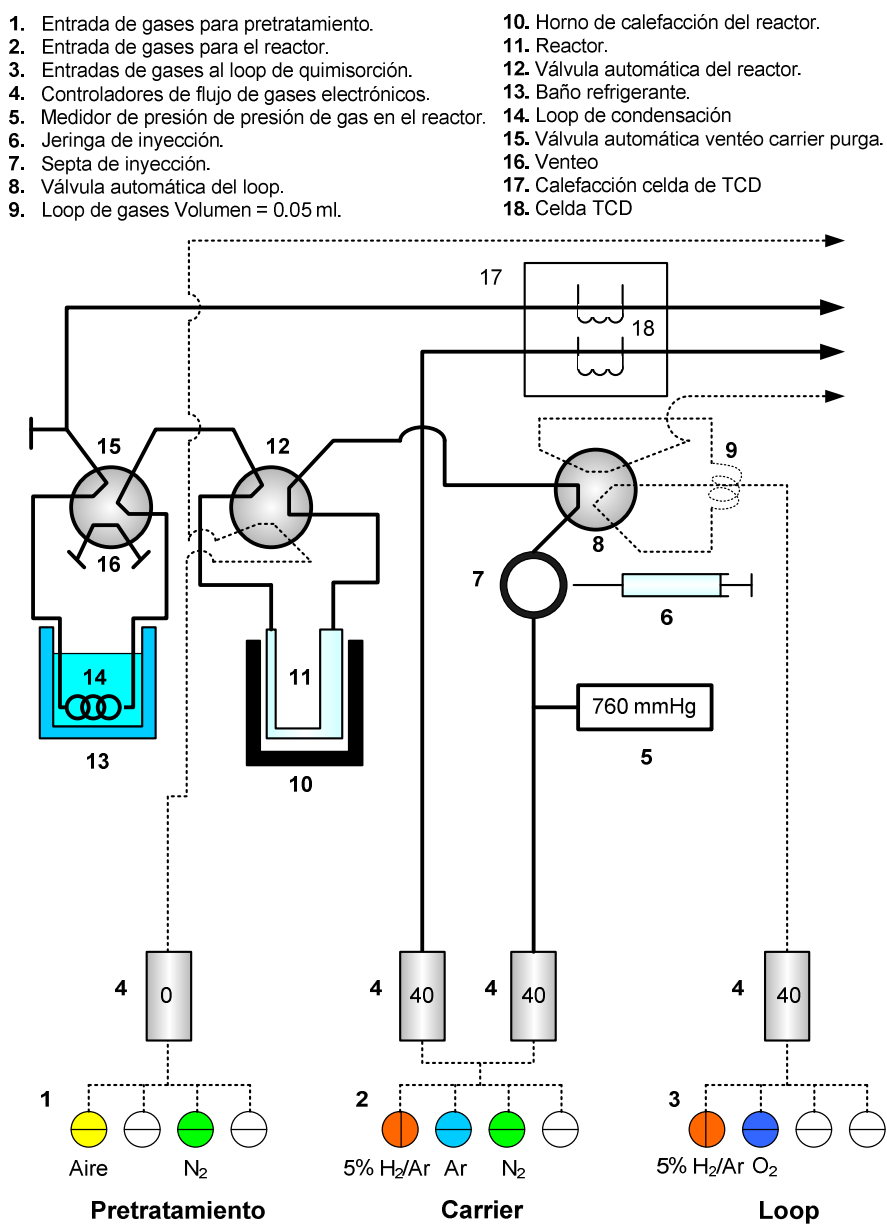
Existen dos técnicas de quimisorción: la estática y la dinámica o por pulsos. Esta última, por disponibilidad del equipamiento, fue la utilizada en el presente trabajo de tesis. Por otro lado y como adsorbato, se eligió al H<sub>2</sub>.

**III.5.3.1. Descripción experimental de la quimisorción dinámica de H<sub>2</sub>**

Los ensayos experimentales de quimisorción de hidrógeno fueron realizados en un equipo comercial marca Micromeritics modelo AutoChem II 2920 provisto de un detector de conductividad térmica (TCD), además de controles de temperatura y reguladores de caudal de gases automáticos. En la Figura III.2. se muestra una representación del equipo utilizado.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.2.** Equipo utilizado para las experiencias de quimisorción y reducción a temperatura programada

Las muestras se cargaron en el reactor tubular de cuarzo en forma de U (11), que puede soportar temperaturas de hasta 1273 K. Los caudales de gases de pretratamiento (1), carrier (2) y loop (3) fueron controlados con controladores electrónicos de flujo (4). La válvula automática de muestreo del loop (8) está conectada a un loop (9) de 0,05 mL, que

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

representa la cantidad del gas de adsorbato que se inyectó en cada pulso. En nuestro caso se utilizó una mezcla 5% v/v de hidrógeno en argón, que se inyectó a la muestra colocada en el reactor del gas. El reactor (11) está colocado en un horno de calefacción (12) con control automático de temperatura. Por el reactor pueden ingresar los gases de pretratamiento (1), que mediante la válvula del reactor (12) son venteados sin pasar por la trampa de condensación (14) ni por la celda de detección TCD (18). Cuando por el reactor pasan los gases carrier (2), la válvula del reactor (12) conecta los gases para que pasen primero por el loop condensador (14), cuya función es eliminar los condensables (generalmente agua proveniente de la descomposición de los óxidos metálicos) que pueden contaminar los gases de arrastre desde el reactor y afectar de esta manera la lectura del detector TCD.

Para el cálculo de la dispersión metálica (D) se utilizó la Ecuación III-7, la cual deriva de la Ec. III-6.

$$D(\%) = \frac{v \cdot V_{HAds}^{(CNPT)} \cdot PA}{22414 \cdot w \cdot M} \cdot 10^3 \quad \text{Ec. III-7}$$

donde:

$D(\%)$ : dispersión metálica porcentual en el catalizador.

$V_{HAds}^{(CNPT)}$ : volumen de hidrógeno quimisorbido en condiciones normales de presión y temperatura o CNPT ( $\text{cm}^3$ ).

$PA$ : masa atómica del metal (g/mol).

$w$ : contenido metálico porcentual en el catalizador (g metal/100 g catalizador).

$M$ : masa de la muestra utilizada en la experiencia (g)



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$\nu$ : factor estequiométrico de la quimisorción del gas en el metal igual a los átomos de metal ocupados por una molécula de H<sub>2</sub>.

En todos los casos se consideró que el hidrógeno se quimisorbe disociativamente adoptando una relación  $\nu$  de 2 átomos de metal por molécula de hidrógeno o lo que es lo mismo una relación atómica H/Metal =1 [9-14, 23].

La técnica de quimisorción de H<sub>2</sub>, además de permitirnos calcular la dispersión metálica, nos ofrece la posibilidad de obtener estimación de la superficie específica (S) y el tamaño promedio de partículas metálicas (d) en los catalizadores.

Para el cálculo de superficie específica se empleó la Ecuación III-8. reportada por Paryjczac y Szymura [11].

$$S = \frac{2 \cdot N \cdot V_m^{CNPT}}{w \cdot V_N \cdot \sigma \cdot x} \quad \text{Ec. III-8}$$

donde:

S: superficie específica de metal (m<sup>2</sup>/g catalizador).

$V_m^{CNPT}$  : volumen en CNPT de la monocapa del adsorbato (cm<sup>3</sup>/g de catalizador)

N: Número de Avogadro (6,023x10<sup>23</sup>)

w: contenido de metal por gramo de catalizador

$V_N$ : Volumen molar del adsorbato en CNPT (22414 cm<sup>3</sup>/mol).

$\sigma$ : número de átomos metálicos por m<sup>2</sup> (átomo/m<sup>2</sup>).

x: estequiometría de adsorción (número de átomos adsorbidos de hidrógeno/átomo metálico).

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

Existe abundante información bibliográfica a los fines de estimar el tamaño medio de partícula metálica a través de datos de quimisorción. Las principales diferencias entre las ecuaciones propuestas se deben principalmente al metal utilizado y a la adopción de un modelo de partícula metálica esférica o cúbica formada sobre la superficie del soporte [11,14-17]. En nuestro caso se decidió adoptar el modelo de partícula esférica propuesto por Paryczak y Szymura [11]:

$$d = \frac{6 \cdot \sigma \cdot PA}{\rho \cdot N \cdot D} \cdot 10^{10} \quad \text{Ec. III-9}$$

donde:

$d$ : diámetro promedio de la partículas metálicas en el catalizador (Å)

$\sigma$ : número de átomos metálicos por  $m^2$ . (átomo/ $m^2$ ).

$PA$ : masa atómica del metal (g/mol).

$\rho$ : densidad del metal ( $g/m^3$ )

$N$ : Número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )

$D$ : dispersión metálica en tanto por 1 [ $D$  (%)/100]

El problema para estimar la superficie específica y tamaño de partículas con las ecuaciones III-8 y III-9 es que se debe conocer el parámetro  $\sigma$ , difícil de determinar cuantitativamente. En nuestro caso seguimos el procedimiento habitualmente empleado que consiste en adoptar un valor promedio de los planos de bajo índice, como lo son los planos (100), (110) y (111) [24,25]. En la Tabla IV.4. se presentan los valores de  $\sigma$  y de densidad para el Pd y Ni.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

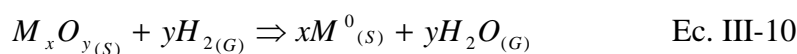
**Tabla III.4:** Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ ) [24,25].

<b>Metal</b>	<b>Densidad (g M / m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\sigma</math> (átomos/m<sup>2</sup>)</b>
Paladio	12,02 x 10 <sup>6</sup>	1,27 x 10 <sup>19</sup>
Níquel	8,90 x 10 <sup>6</sup>	1,54 x 10 <sup>19</sup>

**III.5.4. Reducción a Temperatura Programada**

Esta técnica nos brinda información sobre el grado de reducibilidad (la facilidad de reducción) de los óxidos soportados u otras especies presentes sobre la superficie del catalizador. Es decir la facilidad que tiene esa especie para reducirse expresada como una función de la temperatura. Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran presentados como perfiles de consumo de H<sub>2</sub> (señal del detector) en función de la temperatura de calentamiento.

La reacción entre un metal en estado oxidado e hidrógeno, para dar metal en estado metálico y agua en estado gaseoso, puede ser representada por la siguiente ecuación general:



Con esta técnica es posible determinar la presencia de diferentes especies oxidadas en un mismo sólido a partir de la aparición de más de una señal de reducción, así como estudiar la influencia de otras variables (método de preparación, composición química, pre-tratamientos efectuados, influencia del precursor metálico, influencia del soporte, etc.) sobre la reducción de las especies en el sólido.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.5.4.1. Descripción experimental del método RTP**

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en el mismo equipo presentado para la quimisorción de hidrogeno, Figura III.2.

**III.5.5. Difracción de Rayos X**

La Difracción de Rayos X (XRD) es otra herramienta importante de caracterización de catalizadores, ya que permite determinar la estructura cristalina de materiales y precursores además de caracterizar metales y sus aleaciones [26]. Esta técnica permite determinar con exactitud el espaciado de los planos cristalográficos a partir del difractograma de rayos X de la muestra. Además, posibilita establecer las diferentes fases cristalinas de la muestra a partir de la comparación con patrones de muestras conocidas.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X con un ángulo variable sobre la muestra analizada. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos cristalinos que conforman la estructura de la muestra y también del ángulo de difracción ( $\theta$ ). Los rayos dispersados fuera de fase dan lugar a interferencias destructivas, mientras que los que se encuentran en fase provocan interferencia constructiva, cumpliéndose para éste ultimo caso la Ley de Bragg cuya ecuación es:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Ec. III-11}$$

Donde:

d: distancia entre los planos de la red cristalina.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

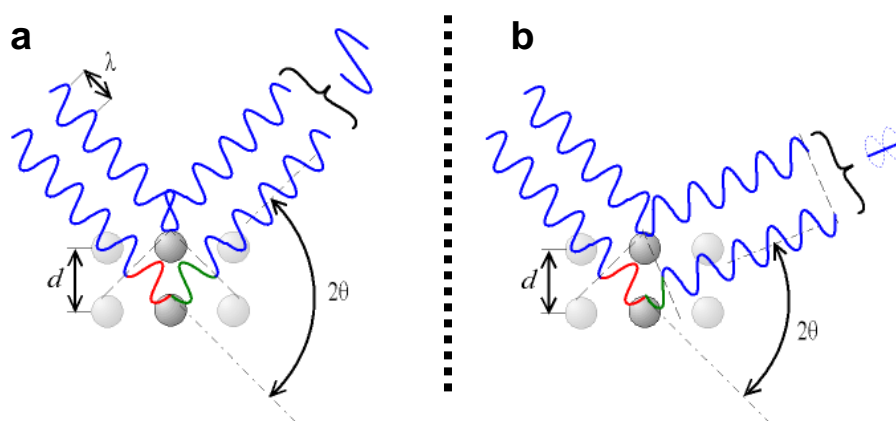
María Juliana Maccarrone

$\theta$ : ángulo de difracción (grados): es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

$n$ : número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$ : longitud de onda de la fuente monocromática de rayos X.

En la Figura III.3. se observa un esquema de los dos modos de interferencia mencionadas.



**Figura III.3:** Difracción de rayos X: a) interferencia constructiva y b) interferencia destructiva

Las experiencias de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. La muestra (en forma de polvo) se colocó en la celda porta muestra del equipo, sobre la que incide la radiación. En el difractómetro se empleó una luz monocromática de Cu  $K_{\alpha}$ , con una longitud de onda  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras la velocidad de barrido empleada fue 0,25°/min entre los ángulos  $2\theta$  de 20° hasta 50°. Los difractogramas en base a ciertas variables de los rayos X difractados (posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción), permiten identificar las especies cristalinas presentes en la muestra a través del método de Fink [27].

Para la identificación de la fase de los metales y óxidos metálicos, se compararon las distancias interplanares de los picos de difracción registrados en las muestras, con las de patrones existentes en la biblioteca del software del equipo empleado o de las tarjetas ASTM.

**III.5.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X**

La técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida por el acrónimo ESCA “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”, es una de las técnicas más empleadas en el área de la catálisis [10] debido al elevado contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, su fácil manejo, por ser una técnica no destructiva y además por existir una amplia disponibilidad de equipos comerciales.

Una de las aplicaciones de los resultados obtenidos por XPS es el estudio de las superficies de catalizadores. Este estudio permite detectar los elementos superficiales presentes, cuantificarlos y con los estudios adecuados se pueden obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes. De tal manera, es una herramienta muy importante para la caracterización de catalizadores con aplicaciones en los primeros 10 nm de una superficie.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

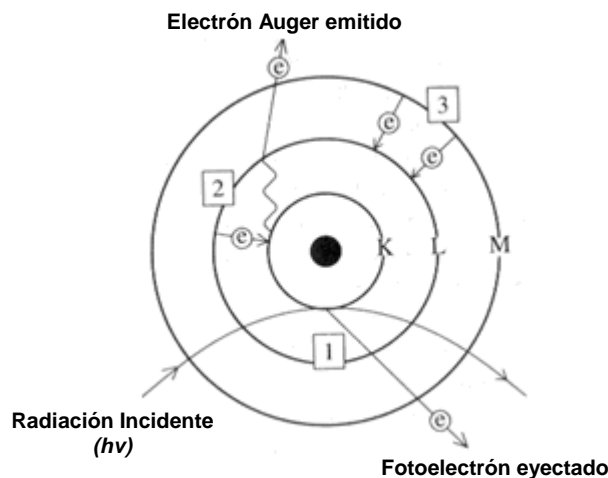
La técnica de XPS fue desarrollada por Kai Siegbahn [28] basándose en el efecto fotoelectrónico [29,30] y sus aplicaciones más importantes se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y la energía de los electrones emitidos es relativamente baja ( $\leq 1,5$  keV), siendo detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado con la superficie de la muestra, pueden alcanzar el detector para ser analizados. La preparación de la muestra es fundamental para que lo medido sea representativo de lo que se intenta analizar. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y los cuidados en la manipulación de la muestra resultan cada vez más importante en los estudios por XPS.

Cabe destacar que al emitir los electrones la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra como también de otros factores, las energías que se detectan están sujetas a una desviación que se debe calibrar. Esta etapa se conoce como “calibración del cero de energía” y es muy difícil de corregir con exactitud.

En la Figura III.4. se representan los diversos fenómenos que se pueden dar con las técnicas correspondientes, cuando se irradia la muestra con una fuente de rayos-X intensa.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.4:** Comportamiento de un átomo cuando es irradiado con una fuente de energía  $h\nu$

Durante la etapa 1 o proceso fotoelectrónico (Figura III.4) la radiación incidente ( $h\nu$ ) es de gran energía, posibilitando la ionización de un fotoelectrón que es eyectado fuera de los orbitales con una energía cinética igual a:

$$E_c = h\nu - BE - \Phi \quad \text{Ec. III-12}$$

donde:

$E_c$ : energía cinética del electrón.

$BE$ : es la energía de enlace del cual los electrones son removidos.

$\Phi$ : función trabajo del espectrómetro.

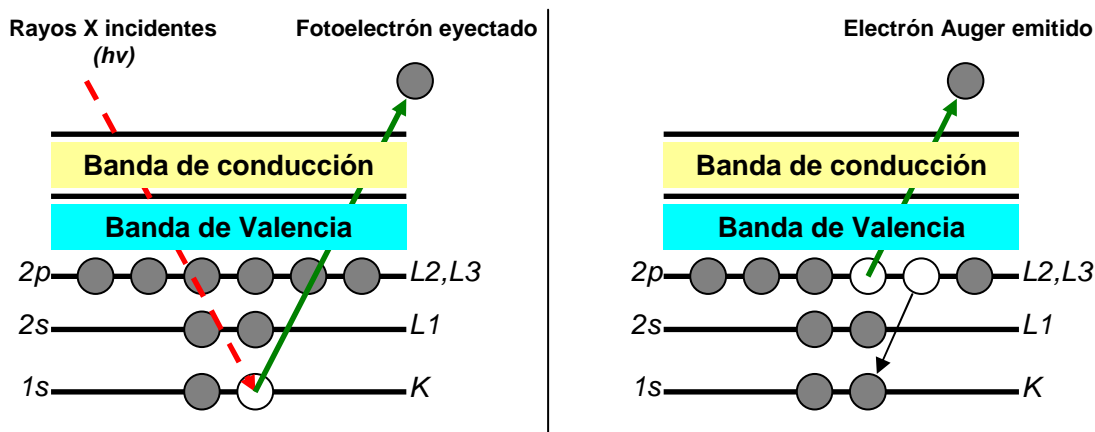
Luego un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío, con emisión de fotones de energía de los rayos-X, etapa 2. Para medir la energía de esos fotones, existe la técnica XRF (X-Ray Fluorescence) que permite cuantificar la



### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

composición elemental de la muestra. Esos fotones que provienen de la relajación anteriormente descrita, pueden ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus  $E_c$  no dependen de la energía de la radiación incidente. A diferencia de los electrones primarios, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger conocido como etapa 3 o proceso Auger (Figura III.5) [10,31].



**Figura III.5:** Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger

Generalmente los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica se encuentran en la bibliografía y están presentadas como  $BE$ , no siendo necesario conocer la energía de la fuente de rayos X para realizar comparaciones con los valores obtenidos por otros autores, lo contrario de lo que ocurre si se reportan los datos como  $E_c$ .

Para irradiar la muestra se usa una fuente de rayos X monoenergética, siendo las más comunes las líneas  $K_{\alpha 1,2}$  de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**III.5.6.1. Descripción experimental de la técnica XPS**

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, el analizador de energía del electrón y el sistema de registro de datos. La parte central del equipo la constituye la cámara principal de vacío, en dónde la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

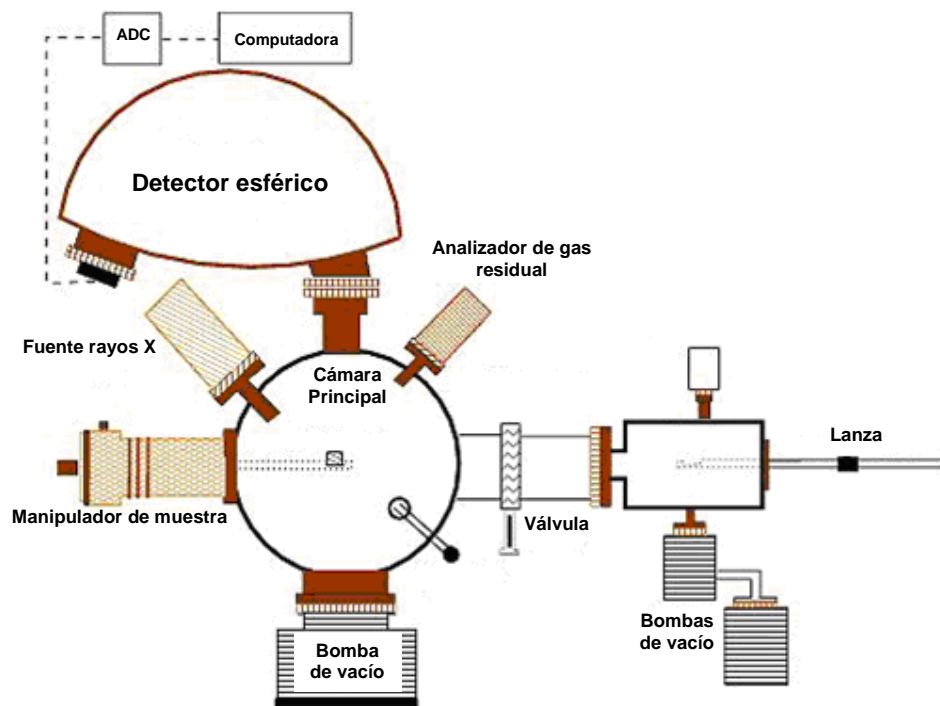
- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

En la Figura III.6 se presenta una representación simplificada del equipo utilizado.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 0,001 Pa. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas. La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra o lanza unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo esto es controlado mediante una cámara de video.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.6:** Esquema simplificado del equipo para realizar XPS

Las fuentes de rayos X más utilizadas son aquellas que emplean ánodos de Al o Mg y otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo para aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1–2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

El equipo utilizado para las mediciones de XPS fue VG- Microtech Multilab; el mismo utiliza una radiación  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) y un flujo de energía de 50 eV.

La presión de cámara de análisis se mantuvo en  $4.10^{-10}$  Pa. Las muestras analizadas fueron reducidas *in situ* en una corriente de  $H_2$  en la cámara de pretratamiento del equipo, en las mismas condiciones operativas utilizadas durante la preparación de los catalizadores.

Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral de cada pico luego de la sustracción del background de Shirley y realizando el fiteo de los picos experimentales para una combinación de las líneas Lorentzianas/Gaussianas en proporciones 30-70%. Las energías de enlace (BE: Binding Energy) utilizadas como referencia corresponden a la señal de C 1s a 284,6 eV o Al 2p 74,5 eV, lo cual provee valores de energía de enlace con un precisión de  $\pm 0,2$  eV. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros y se determinaron las relaciones atómicas ( $\% \text{ át./át.}$ ) superficiales comparando las áreas bajo los picos luego de la sustracción del background y aplicando las correcciones descritas en bibliografía [32]. Las relaciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las intensidades integradas corregidas por factores de sensibilidad atómicos [33].

**III.6. Actividad catalítica. Equipos**

En esta tesis, para todas las experiencias catalíticas se utilizó un reactor tanque agitado, que puede trabajar ya sea como discontinuo o semicontínuo.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

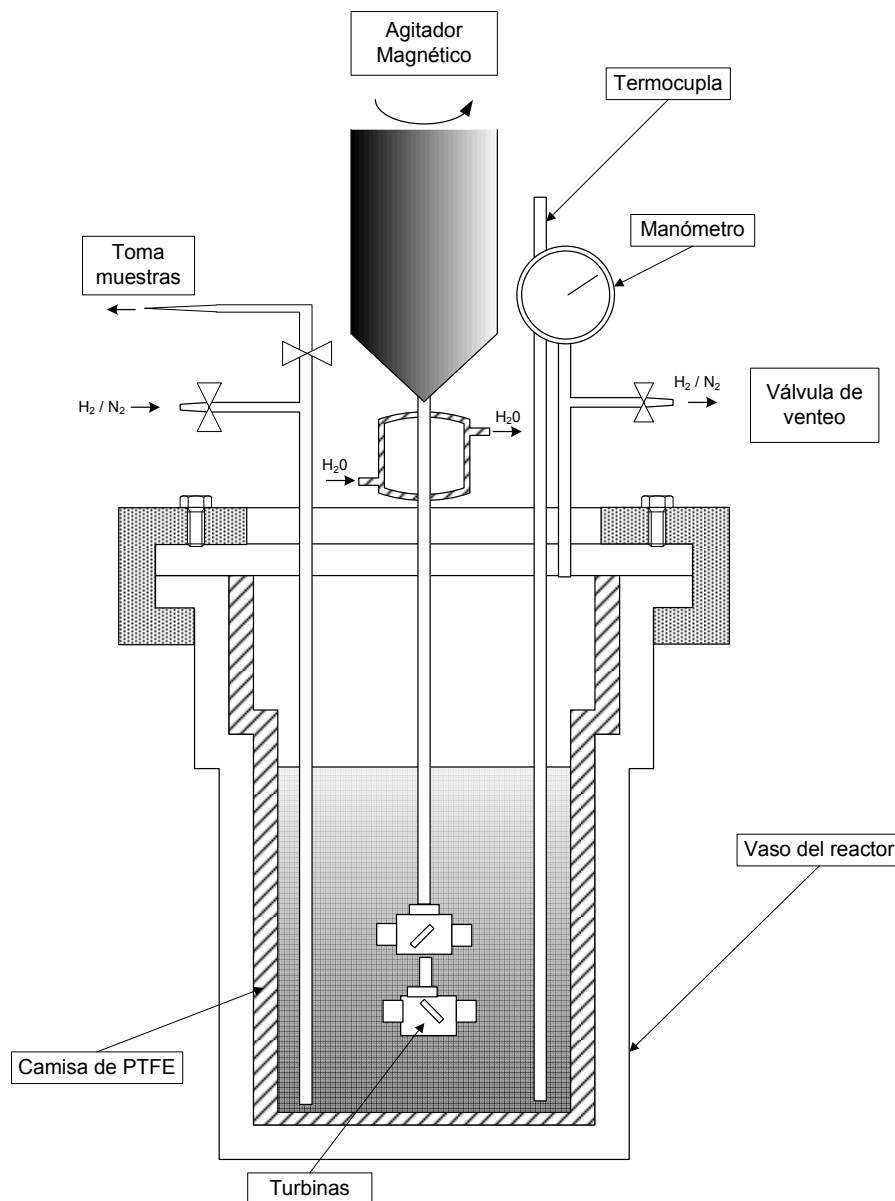
**III.6.1. Descripción del equipo de reacción utilizado**

El catalizador, los reactivos y el solvente líquido se cargaron antes del inicio de las experiencias, pero el H<sub>2</sub> se fue alimentando a medida que era consumido por la reacción, de manera de mantener constante la presión en el sistema y como consecuencia la concentración de H<sub>2</sub> en el líquido. Esta forma de trabajo es característica de los sistemas “slurry” semicontínuos.

Las reacciones de hidrogenación parcial de 1-heptino y 3-hexino se llevaron a cabo en un reactor tanque agitado de acero inoxidable marca PARR, revestido completamente por una camisa de PTFE (Politetrafluoretileno). Este revestimiento se realiza para evitar la acción catalítica de los iones provenientes del acero del reactor sobre las reacciones en estudio, posiblemente envenenando al catalizador. El reactor tiene una capacidad de 100 ml, la concentración de alquino utilizada fue de 2% (v/v) en un volumen total de 75 ml utilizando tolueno (Cicarelli, CAS: [108-88-3], pureza >99,5%) como solvente. El reactor posee un agitador con acoplamiento magnético y un diseño especial para lograr un buen mezclado con dos turbinas de cuatro paletas, cada uno, en contrarrotación. La temperatura de trabajo fue controlada por una termocupla J conectado a un controlador NOVUS N1100. La presión de hidrógeno se mantuvo constante durante cada experiencia y se hizo variar entre distintas experiencias. El esquema del reactor utilizador se muestra en la Figura III.7.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.7:** Vista en corte del reactor utilizado en las experiencias catalíticas

#### III.6.2. Procedimiento experimental

Previo a la reacción la muestra de catalizador se activa en flujo de H<sub>2</sub> en el reactor de activación (ver Figura III.1) a la temperatura deseada, luego el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente donde se habilita el paso de N<sub>2</sub> para eliminar el H<sub>2</sub> remanente y de

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

esta forma evitar posibles peligros de inflamación debido a la mezcla de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> proveniente del aire, sobre un catalizador metálico. Como paso seguido, en el vaso del reactor se coloca la solución reaccionante (solvente, reactivo). El traspaso del catalizador al reactor se debe realizar rápidamente para evitar oxidaciones parciales del metal reducido por contacto con el oxígeno presente en el aire. Luego, se procede a cerrar el reactor y posteriormente a eliminar el aire haciendo un venteo con N<sub>2</sub>, se verifican pérdidas en el reactor, y se procede a conectar el motor agitador y a programar el horno con la temperatura de reacción deseada. Una vez que se alcanza la temperatura deseada se evacua del reactor el N<sub>2</sub> y se conecta el ingreso de H<sub>2</sub>, se realiza una purga con éste, se ajusta la presión de H<sub>2</sub> y se comienza la agitación, a partir de este momento se considera el tiempo inicial de reacción.

**III.6.3. Seguimiento de la reacción. Análisis cromatográfico de las muestras de reacción****III.6.3.1. Equipamiento y condiciones de análisis**

Todas las muestras extraídas de la reacción, fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa, inyector split-splitless, y control de flujo electrónico de gases al inyector y detector. Para la separación cromatográfica de los compuestos 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano, se utilizó un equipo marca Shimadzu modelo GC-2010, una columna capilar INNOWAX 19091N-213 (JyW Scientific, longitud: 30 m, diámetro interno: 0,32 y espesor de film: 0,5 µm). Para analizar los productos de reacción de 3-hexino (3-hexino, (Z)-3-hexeno, (E)-3-hexeno, (Z)-2-hexeno, (E)-2-hexeno y n-hexano) se usó un equipo Shimadzu GC-2014 con columna capilar GS-GAS PRO, de 60 m de longitud, 0,32mm de

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

diámetro interno. Ambos equipos están provistos de un Detector de Ionización de Llama (FID). Para la manipulación del equipo y la adquisición de datos se utilizó el software GC-Solution provisto por la empresa y una computadora.

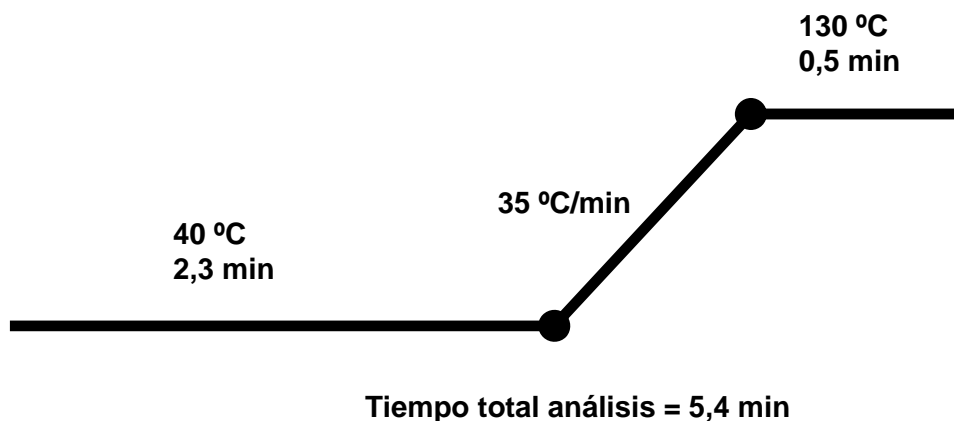
Se eligieron 2 métodos de análisis cromatográficos distintos para lograr la separación de reactivo y productos de ambas reacciones. Para el caso del 1-heptino se eligieron los siguientes parámetros de operación del programa de análisis en el cromatógrafo de gases:

- Temperatura del detector FID: 523 K
- Temperatura del inyector: 523 K
- Funcionamiento del inyector: forma split.
- Caudal de carrier por columna: 1,8 mL/min.
- Flujo de purga: 3 mL/min.
- Flujo total: 93,6 mL/min.
- Presión en cabeza de columna: 53,4 Kpa.
- Relación de split: 50.
- Velocidad Lineal: 30,4 cm/seg.
  
- Rampa de temperatura (Figura III.8): 313 K (isotérmico por 2,3 min.); una rampa de 35 K.min<sup>-1</sup> hasta 403 K por 0,5 min. Tiempo total del análisis: 5,37 min.



### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.8:** Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas de la reacción de 1-heptino

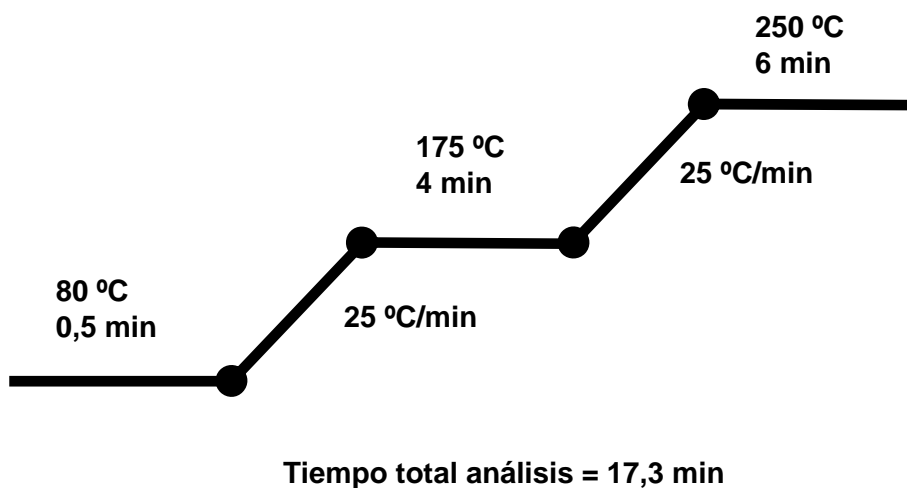
Para el 3-hexino los parámetros seleccionados para el análisis fueron los siguientes:

- Temperatura del detector FID: 523 K
- Temperatura del inyector: 523 K
- Funcionamiento del inyector: forma split.
- Caudal de carrier por columna: 3,30 mL/min.
- Flujo de purga: 3 mL/min.
- Flujo total: 831.1 mL/min.
- Presión en cabeza de columna: 167.4 Kpa.
- Relación de split: 250.
- Velocidad Lineal: 41,5 cm/seg
- Rampa de temperatura (Figura III.9): 353 K (isotérmico por 0,5 min.); una rampa de

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

25 K.min<sup>-1</sup> hasta 448 K por 4 min y otra de 25 K.min<sup>-1</sup> hasta 523 K por 6 min . Tiempo total del análisis: 17,30 min.

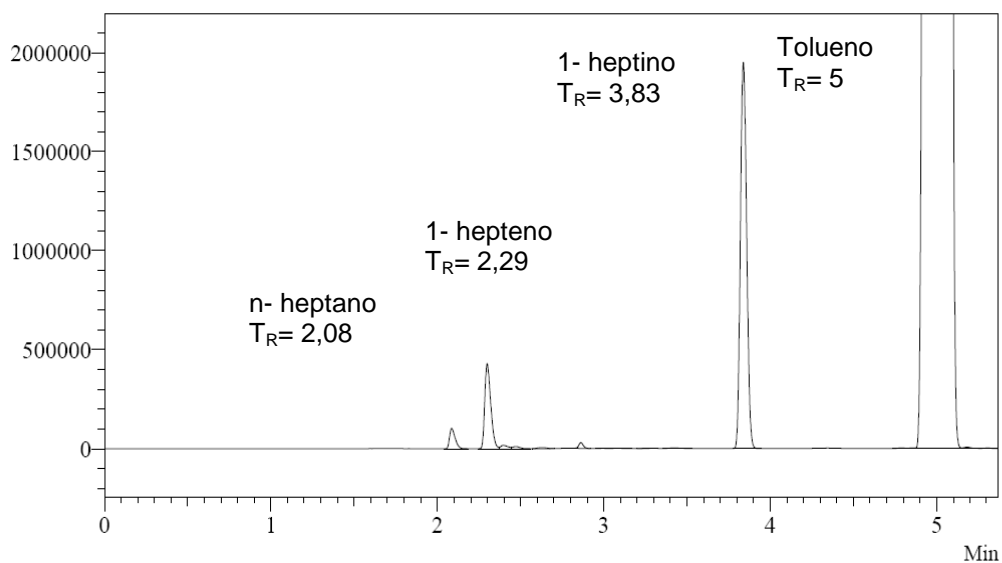


***Figura III.9:*** Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas de la reacción de 3-hexino

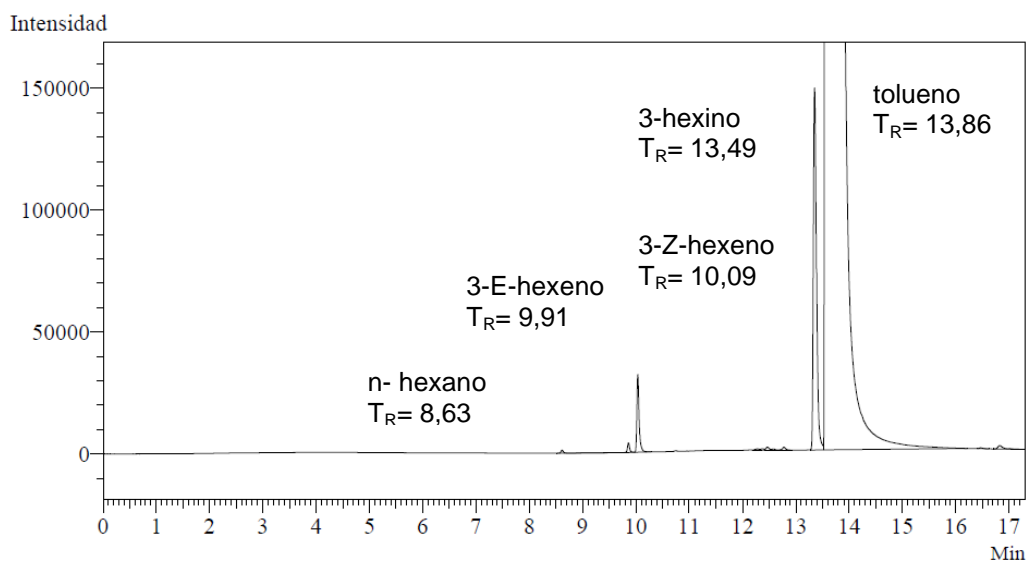
En la Figuras III.10 y III.11 se representan los cromatogramas típicos de una muestra conteniendo los productos de reacción de las dos reacciones utilizadas en el trabajo de tesis.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura III.10:** Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas para la hidrogenación de 1-heptino



**Figura III.11:** Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas para la hidrogenación de 3-hexino

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**III.7. Referencias**

- [1] J. Hagen. Wiley-VCH. "Industrial Catalysis". Darmstad-Alemania, Cap 5, 2006.
- [2]. C. R. Lederhos. Semi-hidrogenación Catalítica de Alquinos Usando Metales Soportados. Tesis de Doctorado en Química. FIQ. UNL (2008)
- [3] C. R. Lederhos, M. J. Maccarrone, J. M. Badano, G. C. Torres, F. Coloma-Pascual, J. C. Yori, M. E. Quiroga. Applied Catalysis A: General .396 (2011) 170
- [4] M. J. Maccarrone, C. Lederhos, J. Badano, M.E. Quiroga y J. C. Yori. Avances en Ciencias e Ingeniería. 2(2) (2011) 59
- [5] C. R. Lederhos, J. M. Badano, M. E. Quiroga. e L'Argentiere P. C. Quim. Nova 33 4 (2010) 816
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniowska; Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603
- [7] M. Faraldos y C. Goberna. "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales".CSIC. Madrid (2002)
- [8] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming y E. Teller. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723
- [9] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- [10] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen y R.A. van Santen "Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). Catalysis". An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Elsevier, Holanda (1993)
- [11] M. Che y C. O. Bennett. Adv. Catal. 36 (1989) 55
- [12] W. Juszczyk, Z. Karpinski, D. Iomoto, J. Pielaszek y W.J. Sobczak. J. Catal. 153 (1995) 86

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [13] J. Zielinski. *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 197
- [14] J. Sepúlveda y N. S. Fígoli. *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 257
- [15] A. Borodziński y M. Bonarowska. *Langmuir* 13 (1997) 5613
- [16] C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot y J. Barbier. *React. Kinet. Catal. Lett.* 69 (2000) 209
- [17] N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L. F. Liotta, G. Pantaleo y G. Deganello. *J. Catal.* 232 (2005) 257
- [18] A. Malinowski, W. Juszczak, M. Bonarowska, J. Pielaszek, Z. Karpinski. *J. Catal.* 177 (1998) 153
- [19] F. Pinna. *Catal. Today* 41 (1998) 129
- [20] M. Cobo, A. Quintero y C. Montes de Correa. *Catal. Today* 133 (2008) 509
- [21] M. A. Martín, J. A. Pajares y L. G. Tejuca. *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 105
- [22] V. L. Pârvulescu; V. Pârvulescu, D. Macovei y L. Frunza. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93(9) (1997) 1827
- [23] B. C. Lippens, B. G. Linsen y J. H. de Boer. *J. Catal.* 3 (1964) 32
- [24] J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers y A. M. L. Hustings. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1) (1985) 151
- [25] R. J. Matyi, L. H. Schwartz y J. B. Butt. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 29 (1987) 41
- [26] Butterworth-Heinemann. “Characterization of catalytic materials”. I. E. Wachs(Ed). Publications Co., Boston. (1992)
- [27] Fink Method, JCPDS. “Powder Diffraction File, Search Manual”. Pennsylvania, USA. 1978
- [28] K. Siegbahn; *Nova Acta Regiae Soc. Sci.* 20 (1967). Premio Nobel en Física 1981.
- [29] H. Hertz. *Ann.Physik.* 31 (1887) 983

**CAPÍTULO III- PARTE EXPERIMENTAL**

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

---

[30] A. Einstein. Ann. Physik. 17 (1905) 132. Premio Nobel en Física 1921

[31] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Maulder y G. E. Muilenberg, “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”. Perkin-Elmer Corporation. Eden Prairie-Minnesota.

[32] R. Borade, A. Sayari y S. Kaliaguine. J. Phys. Chem. 94 (1990) 5989

[33] D. Briggs y M. P. Search “Practical Surface Analysis (Vol1)”. John Willey & Sons. (1993)

## *CAPÍTULO IV*

### *CARACTERIZACIÓN*

**CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

En el presente capítulo se presentan los resultados de caracterización física y química de los catalizadores preparados así como también un análisis que aporte al conocimiento de los mismos a la luz de los objetivos planteados.

**IV.1. Caracterización de los catalizadores**

En esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización empleadas sobre los catalizadores utilizados en el presente trabajo de tesis. Las mismas se indican en el Capítulo III de la presente memoria.

**IV.1.1. Contenido metálico de los catalizadores**

En la Tabla IV.1 se presentan los catalizadores preparados en la presente tesis, el precursor utilizado en la preparación, la carga teórica ( $C_M^T$ ) y real ( $C_M^R$ ) de metal determinada mediante Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Como se mencionó en el capítulo III se utilizó el método de impregnación por humedad incipiente para preparar los mismos, utilizándose una solución de concentración conocida de la especie metálica activa.



## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla IV.1:** Contenido metálico de los catalizadores preparados

Catalizador	Precursor	$C_M^T$ [g metal/100 g cat]	$C_M^R$ [g metal/100 g cat]
W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12WO <sub>3</sub> .x H <sub>2</sub> O	2,4	2,37
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,4	0,35
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>	4	3,5
Lindlar (Pd/Ca CO <sub>3</sub> )	-	5	5
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12WO <sub>3</sub> . x H <sub>2</sub> O	2,4	2,37 % W
	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,4	0,37 %Pd
Pd-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O-	0,4	0,35 % Pd
	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	0,97 % Ni

Los análisis químicos sobre los catalizadores finales revelan contenidos metálicos muy próximos a los teóricos. La desviación entre los valores teóricos y los reales es mayor en el caso del Pd (la diferencia es de un 13%). Esto en principio puede deberse a problemas con la técnica de preparación o bien a una calidad distinta del precursor utilizado.

En el caso de los catalizadores que contienen W, tanto mono como bimetálicos es necesario asegurar que el P proveniente de la sal utilizada como precursor (ácido fosfotúngstico), haya sido convenientemente eliminado del catalizador final. El P se combina directamente con todos los metales a excepción de Bi, Hg y Pb formando compuestos de estequiometría variable [1].

En el caso de los bimetálicos con Pd, es necesario eliminar el P elemental puesto que el mismo actúa como un veneno de los sitios metálicos. En distintos trabajos de investigación se afirma que un pretratamiento (antes de incorporar el Pd) del W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en aire a 823 K durante 3 h es suficiente para eliminar todo el P elemental [2,3]. Los

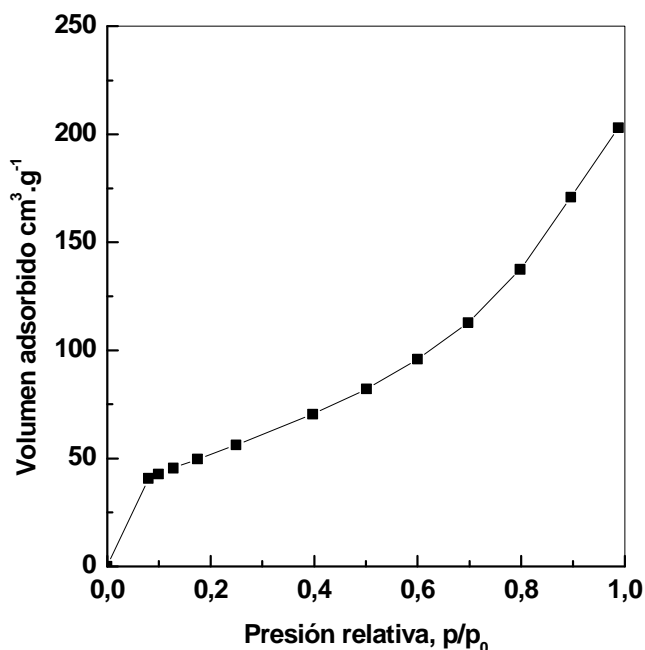
**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

resultados de ICP confirman que en todos los casos no se detecta P elemental luego de dicho tratamiento.

**IV.1.2. Determinación de propiedades físicas de los catalizadores**

Como se aclaró en el Capítulo III para el cálculo de superficie específica de los diferentes catalizadores se empleó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). En la Figura IV.1 se presenta la isoterma de adsorción-desorción obtenida para el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK300 provista por la empresa Ketjen. En la Figura IV.1.se muestra la rama de adsorción de la isoterma obtenida.

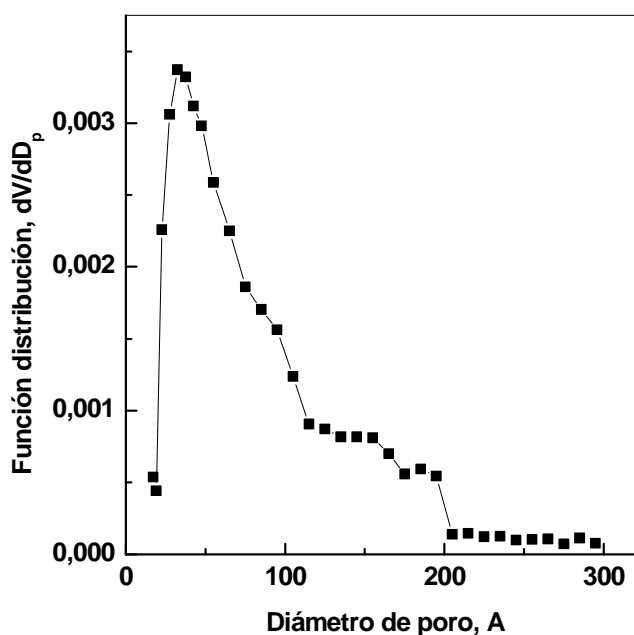


***Figura IV.1:*** Rama de adsorción de la isoterma de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK300

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Si bien no se muestra la rama de desorción en la Figura, la muestra presenta un bucle de histéresis, pudiéndose encasillar en una isoterma de Tipo IV según la nomenclatura IUPAC [4]. Este tipo de isothermas es característica de sólidos mesoporosos (con diámetros de poro comprendidos entre 50-300 Å) que presentan el fenómeno de condensación capilar [5]. En la Figura IV.2. se representa la curva de distribución de tamaños de poros correspondiente a la misma. Se observa que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK300 presenta poros con tamaños comprendidos en el rango de 30-200 Å, con un máximo centrado en los 50 Å aproximadamente.



**Figura IV.2:** Distribución de tamaños de poro de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK300

Para la determinación de la superficie específica se utilizó la ecuación de BET en tanto que para determinar el diámetro medio de poro ( $d_{\text{MED}}$ ) y el volumen de poro ( $V_p$ ) del soporte y los catalizadores preparados se utilizó el método BJH [6]. En la Tabla IV.2 se

## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

presentan los resultados obtenidos de superficie específica, volumen y diámetro medio de poro para los catalizadores preparados.

Para el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK300 se obtuvo un valor de superficie específica (BET) de  $194 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un  $d_{\text{MED}}$  de 7,6 nm y un  $V_p$  de  $0,54 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . El resto de los catalizadores preparados presentan valores similares lo cual es indicativo que para los contenidos utilizados el agregado de los metales en las cantidades utilizadas y la técnica de preparación no modifican las propiedades físicas de los catalizadores.

**Tabla IV.2.:** Propiedades físicas de los catalizadores preparados

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{MED}}$ (nm)	$V_p$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CK300</b>	194	7,6	0,54
<b>W/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	195	7,0	0,530
<b>Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	197	7,4	0,520
<b>Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	192	8,0	0,500
<b>Lindlar</b>	11	-	-
<b>W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	196	6,9	0,520
<b>Pd-Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	196	7,2	0,530

IV.1.3. Quimisorción de H<sub>2</sub>

En la Tabla IV.3 se presentan los valores de volumen de H<sub>2</sub> adsorbido en condiciones normales de presión (atmosférica) y temperatura (273 K) (CNPT) de la monocapa del adsorbato ( $V_m^{\text{CNPT}}$ ), superficie metálica específica y dispersión determinadas a partir de los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> de los catalizadores reducidos. En las experiencias de quimisorción se adoptó una relación  $\nu$  de 2 átomos de metal por molécula de hidrógeno o

## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

lo que es lo mismo una relación atómica H/Metal =1, debido a que los metales utilizados son reconocidos por su naturaleza disociativa sobre el hidrógeno.

**Tabla IV.3:** Resultados de dispersión (D), superficie específica de metal (S) y tamaño de partícula (d) determinados por quimisorción de H<sub>2</sub>

Catalizador	Tem. Red. (K)	V <sub>m</sub> <sup>(CNPT)</sup> (cm <sup>3</sup> /g cat)	D (%)	S <sub>Cat</sub> (m <sup>2</sup> /g cat)	S <sub>Met</sub> (m <sup>2</sup> /g met)	D (Å)
W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	-	n.d	-	-	-
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	0,2528	60	1,3372	334,3	18,7
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	-	n.d	-	-	-
Lindlar (comercial)	*	0,0768	2,5**	0,0325	0,65	448
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	573	0,2444	58	1,2926	323,2	19,3
Pd-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673	0,2654	63	1,4039	351,0	17,8

\*: no se reduce

\*\* de Referencia [7]

n.d: no se detecta

En la Tabla anterior se indica el valor de temperatura a la cual se realizó la etapa de reducción previa a las medidas de adsorción de H<sub>2</sub>. Este valor es el mismo al que se realiza el tratamiento de activación en H<sub>2</sub> previo a la reacción. Como se indicó en el Capítulo III, previo a la reacción, los catalizadores se someten a un tratamiento de activación en H<sub>2</sub> a un dado valor de temperatura durante un tiempo de 1h. Este tratamiento de activación se realizó con todos los catalizadores a excepción del catalizador de Lindlar que no demanda activación. La temperatura seleccionada en cada caso tuvo por objetivo asegurar la presencia de una o más especies metálicas que puedan ser activas. La elección de los valores se fundamenta más adelante cuando se comentan los análisis de reducción a temperatura programada (RTP) y XPS.

## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Se observa que entre los catalizadores monometálicos preparados, solamente Pd quimisorbe  $H_2$  en las condiciones ensayadas. Los ensayos de quimisorción de hidrógeno no permitieron detectar consumo de hidrógeno por parte de las muestras analizadas para los catalizadores de Ni y W, estos resultados coinciden con los encontrados por otros autores para catalizadores monometálicos de níquel [8] y tungsteno [9]. Por esta razón y en el caso de los catalizadores bimetalicos a los fines del cálculo se considera que solamente el Pd quimisorbe  $H_2$ .

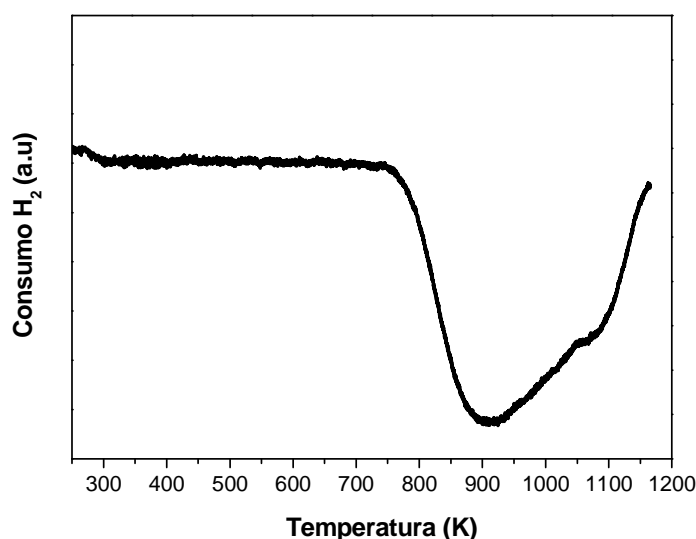
Es interesante el bajo valor de dispersión informado para el catalizador de Lindlar si se lo compara con los preparados. Esto se explica en la mayor carga que siempre es un impedimento para obtener buenos valores de dispersión metálica y en una baja afinidad del precursor con el soporte usado ( $CaCO_3$ ). Por lo que se puede decir que la dispersión metálica en los catalizadores depende del tipo de metal (precursor), de los tratamientos térmicos efectuados sobre la muestra y en mayor medida de la naturaleza química de los soportes empleados. En este sentido será interesante analizar que efecto tendrá esto sobre la actividad y selectividad en reacción que presenten ambos catalizadores.

De los valores de la Tabla IV.3 para los catalizadores de Pd, Pd-Ni y W-Pd se puede concluir que la dispersión del Pd no se modifica significativamente, como tampoco el diámetro medio de partícula metálica. En el caso del catalizador de Lindlar el bajo valor de quimisorción y la alta carga metálica conllevan a la formación de cristales grandes de Pd superficial. De un tamaño 20 veces superior al que se obtiene para los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Pd.

#### IV.1.4. Reducción a Temperatura Programada

Con la finalidad de determinar la temperatura de activación de los catalizadores (obtención de la fase metálica a partir de la reducción de las especies oxidadas) y el grado de reducción de los mismos, se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (RTP). El procedimiento y las condiciones utilizadas para la obtención de resultados a partir de esta técnica se encuentran detallados en el Capítulo III.

En la Figura IV.3 se presenta el perfil de RTP correspondiente a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada como soporte en la preparación de los catalizadores a modo de referencia. Se observa que aproximadamente a los 770 K, la señal del TCD comienza a caer en tanto que a partir de los 900 K cambia su comportamiento comenzando a aumentar. En los perfiles de RTP la señal correspondiente al consumo de hidrogeno debido a los procesos de reducción de las especies superficiales se manifiesta como una señal positiva (hacia la parte superior) de la línea base.



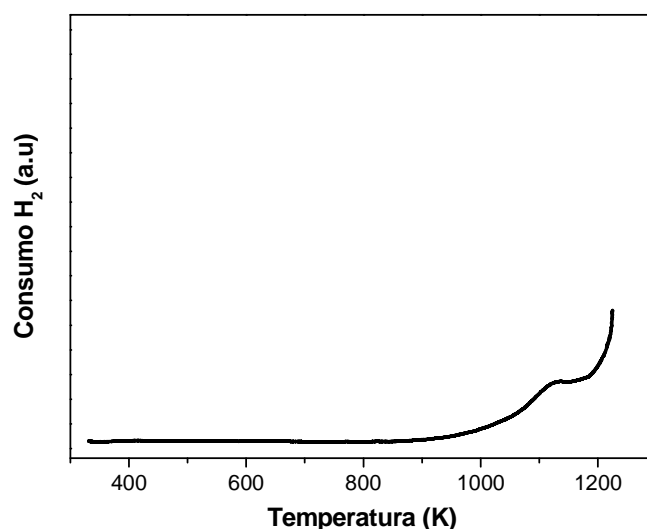
**Figura IV.3:** Perfiles de RTP obtenido para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizada como soporte en los catalizadores

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

La aparición de un pico negativo en el perfil de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  generalmente se asigna a un proceso de pérdida de oxidrilos superficiales con eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$ , lo cual es acompañado por un proceso de sinterización con pérdida de área superficial [10]. La liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  comienza por encima de los 770 K. Por este motivo es que normalmente se realiza una etapa de calcinación previa del soporte a esta temperatura a los fines de su estabilización. El cambio de tendencia en la señal de TCD a los 900 K, se debe a que la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  liberada empieza a disminuir notablemente.

El perfil de reducción para el catalizador de  $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestra en la Figura IV.4.



***Figura IV.4:*** Perfiles de RTP obtenido para  $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$

No se observa consumo de  $\text{H}_2$  a temperaturas menores a los 900 K. A este valor de temperatura se inicia el consumo correspondiente al principal pico de reducción que se da a temperaturas mayores a 1200 K, y que presenta además un hombro a 1143 K. Busto y col. [11] plantean cuatro etapas para la reducción de las especies superficiales de W presentes a altas cargas superficiales (15 wt %): a) entre 573-773 K, los cristales de  $\text{WO}_3$  segregados



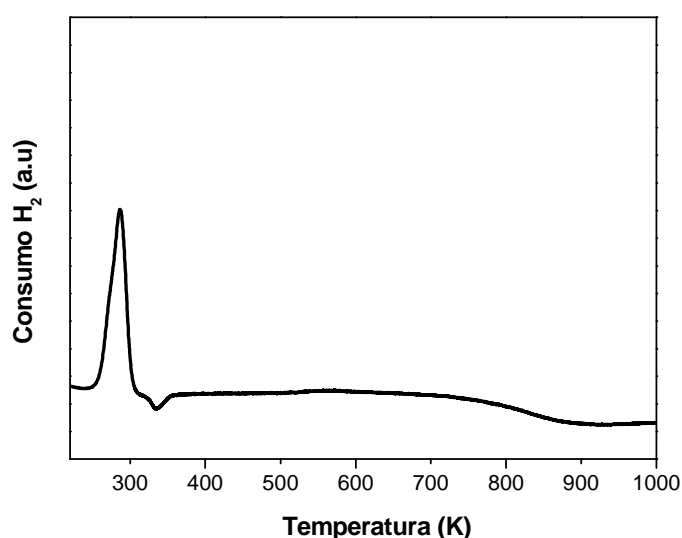
**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

se convierten en un óxido subestequiométrico,  $WO_{2.9}$ , b) este compuesto se convierte en  $WO_2$  para temperaturas de 823-973 K, c) entre 1023-1123 K, ocurre la reducción de  $WO_2$  a  $W^0$ , y d) entre 1173-1223 K ocurre la reducción de especies  $WO_x$  que interactúan fuertemente con el soporte. La aparición de cristales de  $WO_3$  como fase segregada ocurre solamente para cargas superficiales de W mayores a la correspondiente a la monocapa (9-10% wt). En nuestro caso la carga superficial de W utilizada al preparar el catalizador es inferior a dicho valor, por lo que sobre la superficie del catalizador se encontrarían solamente especies de  $WO_x$  en alta interacción con el soporte. En otros trabajos de investigación [12, 13], se reportan resultados similares.

Entonces si consideramos que para  $W/Al_2O_3$  se utiliza un valor de 673 K como temperatura de activación (Tabla IV.4), se puede concluir que luego del pretratamiento utilizado, sobre la superficie del catalizador no hay W metálico, encontrándose el mismo en forma de óxido (especies de  $WO_x$ ) de muy baja reducibilidad.

En la Figura IV.5 se muestra el perfil de reducción para el catalizador de  $Pd/Al_2O_3$ .



**Figura IV.5:** Perfil de RTP del catalizador de  $Pd/Al_2O_3$

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

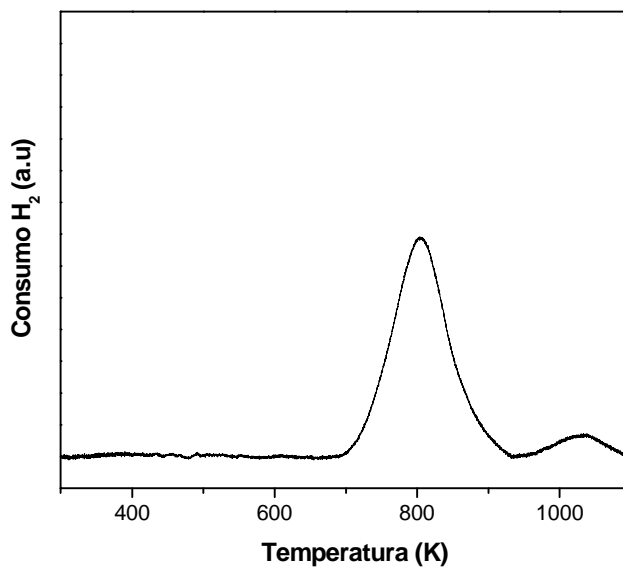
Se observa la aparición de un pico principal de reducción a bajas temperaturas (287 K) que se lo puede atribuir a la reducción de PdO a Pd metálico con formación de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio [14,15]. Además se visualiza un pico invertido a 339 K que se asigna a la descomposición de la fase de  $\beta$ -hidruro [16,17]. El Pd posee la capacidad de formar fácilmente fases hidruro ( $\alpha$  y  $\beta$ , que son soluciones sólidas) en presencia de hidrógeno y en condiciones normales [18]. Esta capacidad puede explicar en parte la gran actividad catalítica que presenta el Pd en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados. Sin embargo, también en distintos trabajos se ha detectado que la presencia de la fase [ $\beta$ -HPd] disminuye la selectividad a alquenos promoviendo una sobrehidrogenación [19]. La descomposición de esta fase es necesaria para mejorar sustancialmente la selectividad al alqueno. Por esta razón y a los fines de asegurar que se ha eliminado la fase [ $\beta$ -HPd] y el Pd se encuentre mayoritariamente como Pd<sup>0</sup> se seleccionó una temperatura de activación para el catalizador de 573 K.

En la Figura IV.6 se muestra el perfil de RTP del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el pico principal de reducción comienza a los 700 K y termina por encima de los 900 K. El mismo cuyo centro aparece a los 802 K podría ser atribuido a la reducción de las partículas de NiO (especies de Ni<sup>+2</sup>) en contacto íntimo con la alúmina [20-23]. Un segundo pico de menor intensidad se observa a temperaturas mayores a 1000 K, el que se atribuye a la reducción de aluminatos de níquel [21,24].

Como conclusión se puede inferir que luego de un pretratamiento de reducción a 673 K, el Ni se encuentra principalmente como NiO. Sin embargo, y considerando que el método de RTP es dinámico no se puede descartar de que una parte del Ni se encuentre como Ni<sup>0</sup>.

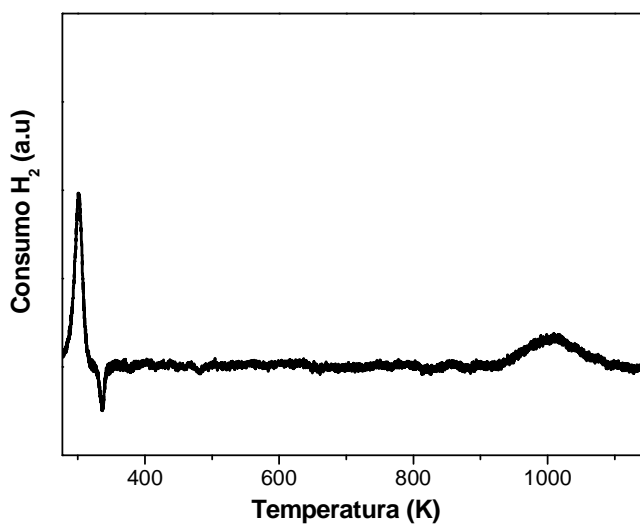
**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone



**Figura IV.6:** Perfil de RTP del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figura IV.7 muestra el perfil de RTP del catalizador bimetálico de W-Pd.



**Figura IV.7:** Perfil de RTP del catalizador de W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Se observa un pico de reducción a 305 K que se atribuye a la reducción del PdO y a la formación de la fase  $\beta$ -hidruro de Pd. A continuación, a 332 K, se observa el pico invertido correspondiente a la descomposición de la fase  $\beta$ -hidruro de Pd. Es decir que comparado con el perfil correspondiente al catalizador monometálico de Pd el pico de reducción se ha corrido a mayores temperaturas (18 K), lo cual es indicativo de que la presencia de W modifica la reducibilidad de Pd. Un corrimiento a mayores temperaturas en general se puede relacionar con una interacción o transferencia electrónica entre Pd y W, en particular de Pd a W.

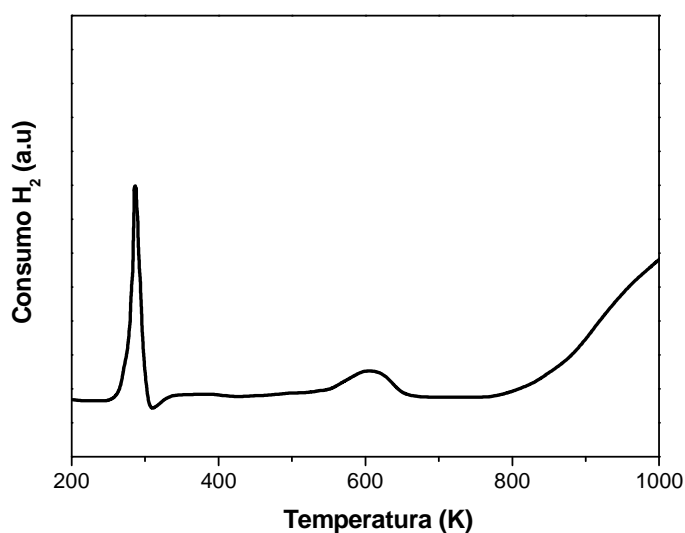
A valores de temperatura  $>900$  K aparece otro pico de reducción que se lo puede relacionar con la reducción de especies de  $WO_x$  amorfas. La temperatura de reducción de estas especies no se ve alterada por la presencia de Pd, indicando que la reducibilidad de dichas especies superficiales de W continúa siendo muy baja.

En la Figura IV.8 se muestra el perfil de RTP del catalizador de Pd-Ni/ $Al_2O_3$ , donde se observa un pico de reducción principal a 296 K correspondiente a la reducción del PdO y también se visualiza el pico de descomposición de la fase  $\beta$ -hidruro a 307 K. Comparado con el catalizador monometálico de Pd, el pico de reducción se ha corrido a mayores temperaturas (9 K), lo cual es indicativo de que la presencia de Ni modifica la reducibilidad de Pd. Como en el caso del catalizador de W-Pd, este corrimiento a mayores temperaturas se puede relacionar con una interacción o transferencia electrónica desde Pd al Ni. También hay un corrimiento en la temperatura de descomposición de la fase  $\beta$ -PdH, que en el caso del bimetalico es menor (339 K para el monometálico y 307 K para el bimetalico) lo cual indica que la descomposición de esta fase se ve favorecida por la presencia de Ni. A valores de temperatura mayores aparece un pico a 621 K debido a la reducción de especies de NiO a Ni<sup>0</sup> [22,25], y el pico que aparece a partir de 800 K

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

correspondería a la reducción de especies  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . El corrimiento, de 200 K es muy significativo y concluyente en cuanto a que la reducibilidad de las especies superficiales de Ni se ve afectada por la presencia de Pd. Es conocido que el Pd tiene alta capacidad para formar hidrógeno atómico y catalizar la reducción del Ni. Es decir Pd y Ni interaccionan mutuamente, hecho que también observamos en el caso del catalizador bimetálico de W-Pd.



***Figura IV.8:*** Perfil de RTP del catalizador de Pd-Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Para los catalizadores bimetálicos al igual que en el caso del catalizador monometálico y a los fines de asegurar que se ha eliminado la fase  $\beta$ -hidruro y el Pd se encuentre mayoritariamente como  $\text{Pd}^0$  se seleccionó una temperatura de activación para el catalizador de 573 K.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**IV.1.4.1. Grado de reducción de los catalizadores**

El grado de reducción de cada metal se puede estimar a partir del perfil de RTP obtenido para cada catalizador. El área bajo la curva correspondiente al pico de reducción de una especie permite determinar la cantidad de H<sub>2</sub> consumido. Si se supone una determinada estequiometría de reducción para los distintos óxidos metálicos, se puede tener una idea de la cantidad de metal que se encuentra reducido. Para poder estimar el consumo de H<sub>2</sub> es necesario realizar una curva de calibrado con un compuesto patrón. En nuestro caso para obtener la curva de calibrado se utilizó como material de calibración AgO, el que posee un consumo de 95,0 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> por gramo de óxido [26].

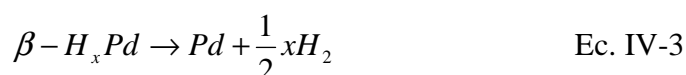
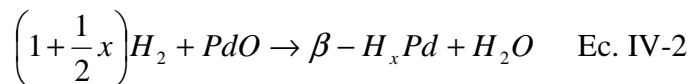
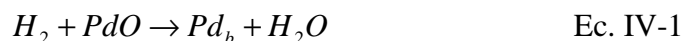
En la Tabla IV.10 se indica el porcentaje de reducción de los metales para cada catalizador ( $M_{\text{Red}}/M_{\text{Tot}}$ ) preparado. En la misma, el Area 1 representa el consumo de H<sub>2</sub> obtenido para el primer pico y el Area 3 la del segundo pico positivo observado en el perfil de reducción de los catalizadores. El Area 2 corresponde al pico negativo dado por la descomposición de la fase  $\beta$ -HPd presente únicamente en los catalizadores que contiene Pd.

Para el cálculo del porcentaje de reducción, hay que tener presente que el consumo de H<sub>2</sub> durante el proceso de reducción de PdO ocurre en simultáneo con la formación de la fase  $\beta$ -HPd (Ecuaciones IV-1 y IV-2) por lo que el hidrógeno contabilizado para la reducción puede ser mayor debido al hidrógeno consumido por la formación de la fase  $\beta$ -HPd. Este inconveniente es resuelto debido a que, con el aumento de la temperatura, la fase  $\beta$ -HPd se descompone dando un pico negativo ocasionado por la liberación de H<sub>2</sub>, Ecuación IV-3, con lo que el problema se soluciona restando el Area 2 a la suma del Area 1 con el Area 3.

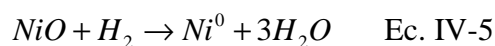
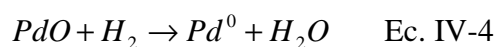
## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



Para el cálculo del porcentaje de reducción se utilizó la estequiometría de reducción del óxido asignado anteriormente en la discusión de los perfiles de reducción, las cuales son:  $H_2/Pd^{2+} = 1$  (Ecuación IV.4),  $H_2/Ni^{2+} = 1$  (Ecuación IV.5). En el caso del W se desconoce el estado de oxidación de las especies superficiales por lo que no fue posible asignar una estequiometría de reducción.

**Tabla IV.4:** Porcentaje de reducción de los catalizadores

Catalizador	Especie Reducida	Area 1	Area (β-HPd) 2	Area 3	Area (1+3-2)	Mol H <sub>2</sub> /g cat	M <sub>Red</sub> /M <sub>Tot</sub> %
W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	0,4253	0,0085	-	0,4338	3,00E-05	80
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	0,6689	-	-	0,6689	6,96E-05	51
Lindlar (comercial)	-	-	-	-	-	-	-
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
	PdO	0,0431	0,0039	-	0,0470	4,9E-06	52
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	0,3191	0,0049	-	0,3142	3,27E-05	74
	NiO	0,0918	-	-	0,0918	9,5E-06	7

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

El grado de reducción de Pd en Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es del 80%. En el caso de los catalizadores bimetálicos se obtiene un grado de reducción menor del Pd (52% para W-Pd y 74% para Pd-Ni). Estos resultados son coincidentes en cuanto a que la presencia de W y Ni modifican la reducibilidad del Pd.

Este menor grado de reducción puede explicarse por un efecto decorativo de las especies de WO<sub>x</sub> que “tapan” las especies de Pd superficiales (efecto geométrico) inhibiendo su reducción. Este efecto geométrico puede venir acompañado por un efecto electrónico (transferencia de electrones) con la aparición de especies de Pd electrodeficientes (Pd<sup>δ+</sup>). Ambos efectos afectarían de manera negativa el grado de reducción del Pd. El corrimiento en el pico de reducción de Pd en el RTP solo se explica por un efecto electrónico.

El caso del Ni es interesante comentar también que se alcanza un grado de reducción del 51%. Este valor es relativamente bajo y confirma la dificultad para reducirlo cuando se encuentra depositado sobre un soporte como la alúmina en relativamente altas cargas. La incorporación de Pd tiene un efecto contrario al esperado puesto que el NiO se vuelve más refractario (a pesar de encontrarse en menor cantidad que en el caso del catalizador monometálico) y el grado de reducción cae (6%). Esto es contradictorio con el hecho de que la reducción del Ni se ve facilitada por la presencia de Pd.

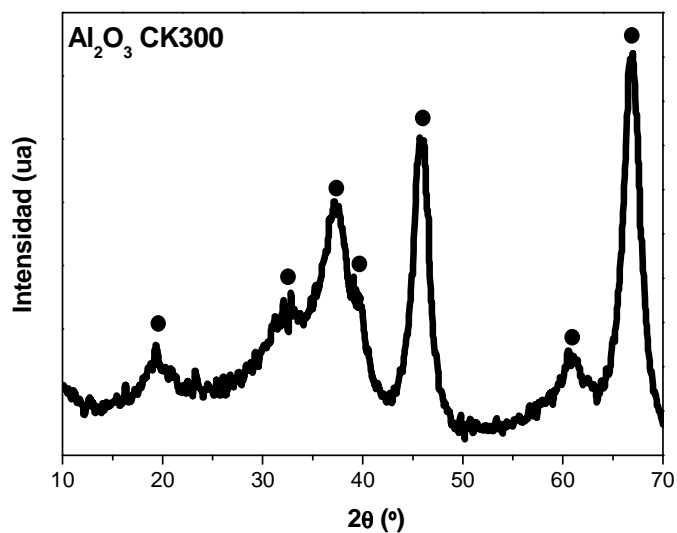
**IV.1.5. Difracción de rayos X**

En la Figura IV.9 se muestra el difractograma de rayos X (DRX) obtenido para la alúmina utilizada como soporte. Se observan tres picos de máxima intensidad para valores  $2\theta=37,7^\circ$ ,  $45,98^\circ$  y  $66,98^\circ$  correspondiente a la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27].



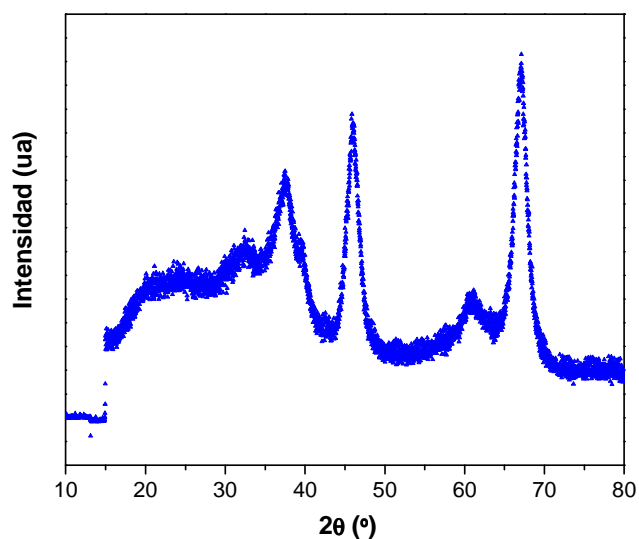
## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura IV.9:** Difractograma de rayos X obtenido para la alúmina CK300

En la Figuras IV. 10 se muestra el difractograma obtenidos para el catalizador de W/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



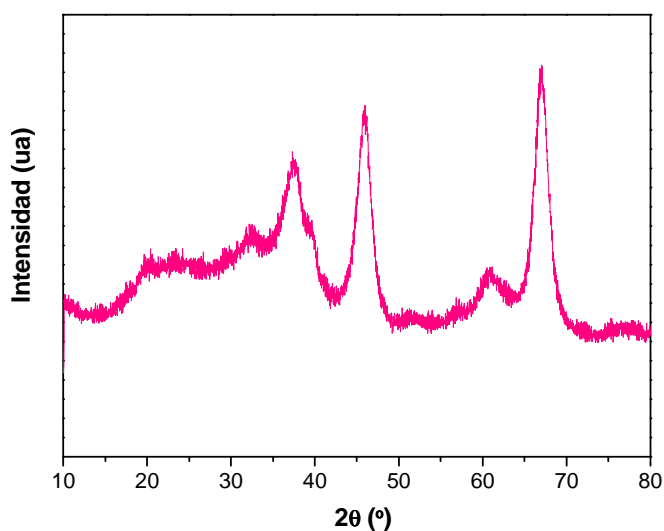
**Figura IV.10:** Difractograma de rayos X del catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

Se observan únicamente los picos característicos de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La ausencia de picos en la región de  $23^\circ < 2\theta < 26^\circ$  indica que no existen cristales de  $\text{WO}_3$  sobre la superficie del catalizador como fase segregada. Este resultado es esperable de acuerdo a la baja concentración superficial de W en el catalizador [28,2] y con lo observado en los ensayos de RTP que indican la presencia de especies de amorfas de  $\text{WO}_x$ .

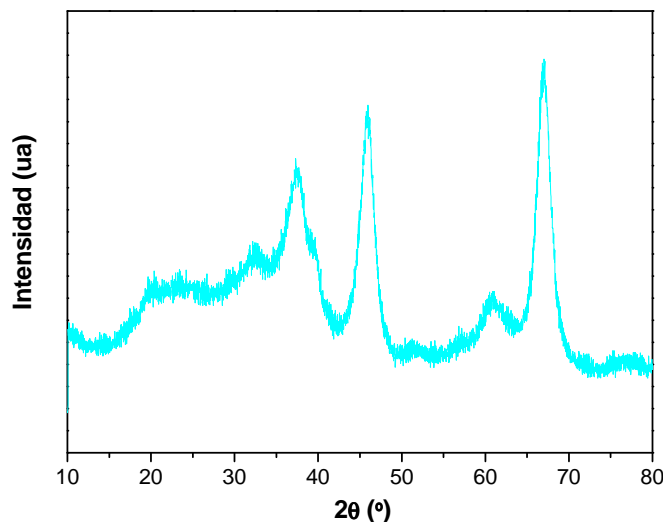
En las Figuras IV.11 y IV.12 se presentan los difractogramas de Rayos X para los catalizadores de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente.



**Figura IV.11:** Difractograma de rayos X del catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura IV.12:** Difractograma de rayos X del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al igual que para el caso del W, en ambos casos no se observan otros picos además de los correspondientes a la alúmina. Heracleous y col. [29], reportaron que en catalizadores de níquel soportados sobre alúmina para comenzar a visualizar las líneas de difracción a  $2\theta = 43,3^\circ$ ;  $63,0^\circ$ ;  $75,5^\circ$  y  $79,5^\circ$  correspondientes a los cristales de NiO, la carga superficial de níquel debe ser superior al 15% másico. Por otro lado, Salagre y col. (1996) [30], observaron las líneas de difracción correspondientes al NiO en catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para contenidos superficiales de de Ni > 26,6% másico.

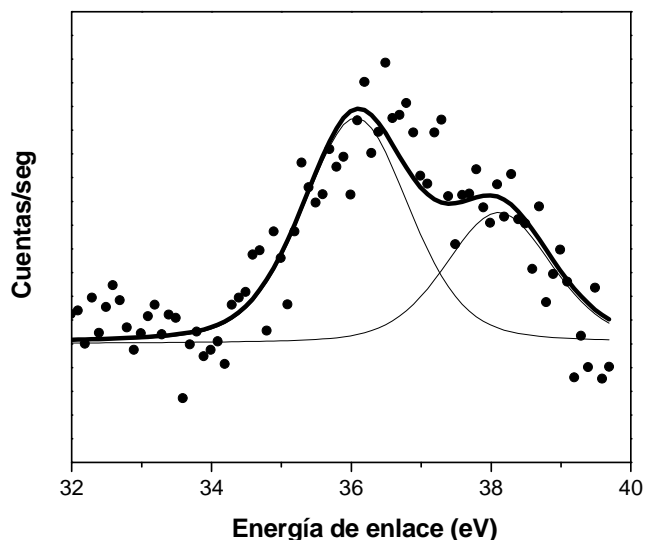
A partir de lo expuesto para los catalizadores caracterizados mediante XRD, se concluye que los difractogramas obtenidos sólo permitieron visualizar el espectro correspondiente a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que presentó tres picos de máxima intensidad a  $2\theta = 37,7^\circ$ ;  $46,0^\circ$  y  $67,0^\circ$  [27].

### Hydrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

#### IV.1.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada catalizador luego de un pretratamiento de activación en H<sub>2</sub> a la temperatura seleccionada en cada caso.



**Figura IV.13:** Espectro de XPS del catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

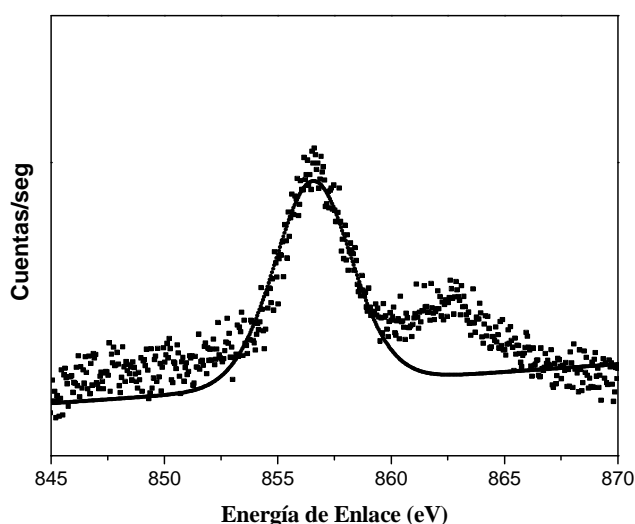
En la Figura IV.13. se muestra el espectro XPS, esto es la energía de enlace (BE) del pico 4f<sub>7/2</sub> del W, correspondiente al catalizador monometálico de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo con la literatura el pico correspondiente a la energía del enlace de W 4f<sub>7/2</sub> del W metálico aparece a 34.0 eV [31]. En nuestro caso, se observa que el W presenta su BE a 36.1 eV (un salto 2,1 eV), lo cual es indicativo de un estado deficiente en electrones (especies superficiales de WO<sub>x</sub>) probablemente de W<sup>6+</sup> [16,28].

En la Figura IV.14. se muestra el espectro obtenido para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La señal del Ni 2p<sub>3/2</sub> aparece a 852,5 eV para Ni<sup>0</sup> según referencias [31,32]. En el catalizador soportado sobre alúmina la señal del Ni 2p<sub>3/2</sub> aparece a 855,4 eV lo cual es

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

indicativo de que el níquel se encuentra mayoritariamente en un estado no reducido, probablemente como  $\text{Ni}^{2+}$  [31-34]. El segundo pico que se observa a 862,6 eV corresponde a la estructura del satélite shake-up del Ni (II) [21,32, 29]. A partir de los resultados de XPS se obtuvieron las relaciones atómicas superficiales para el catalizador en estudio:  $\text{Ni}/\text{Al} = 0,00098$  y  $\text{Cl}/\text{Ni} = 0.67$ . Esto indica que sobre la superficie del catalizador se encuentran especies de cloro remanentes y que el mismo no ha podido ser eliminado completamente luego de los tratamientos de calcinación y reducción [30,31].

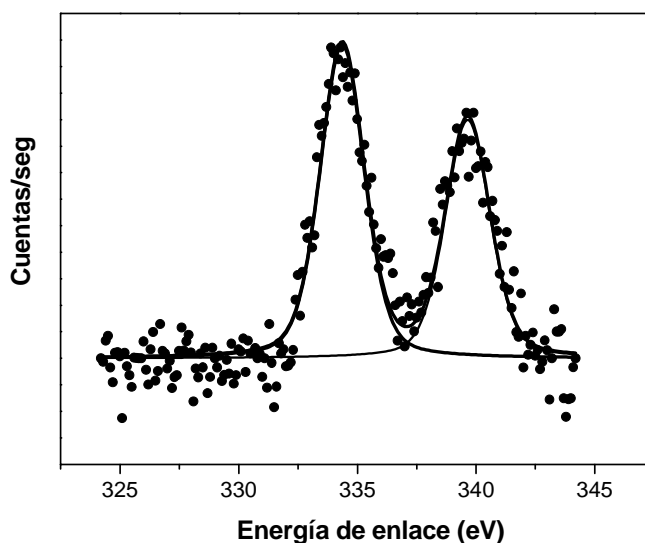


***Figura IV.14:*** Espectro de XPS del catalizador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura IV.15. se muestra el espectro de XPS obtenido para el catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se observa que el valor de energía de enlace (BE) obtenido para el catalizador de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue de 334,9 eV, este valor se corresponde con la señal del pico correspondiente al  $\text{Pd } 3d_{5/2}$  que se asigna a especies de paladio en estado reducido,  $\text{Pd}^0$  [35,36].

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



***Figura IV.15:*** Espectro de XPS del catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Figura IV.16. se muestra el espectro de XPS (energía de enlace (BE) del pico 4f<sub>7/2</sub> del W), correspondiente al catalizador bimetálico de W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El pico se produce para un valor de BE de 35,1 eV. Es decir que si se compara con lo observado para W monometálico (BE 36,1 eV hay un desplazamiento hacia menores valores de BE, con lo que se puede inferir que el agregado de Pd al catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica el estado electrónico del W dejándolo menos electro-deficiente. Estos resultados en principio sugerirían una transferencia electrónica del Pd al W, con la consecuente aparición de especies electro-deficientes de Pd<sup>δ+</sup>. Lamentablemente esto no se pudo confirmar debido al ruido que presentó el espectro en la zona correspondiente al BE del Pd3d<sub>5/2</sub>.

La presencia de especies electrodeficientes de Pd<sup>δ+</sup> sobre la superficie de catalizadores monometálicos de Pd soportados que han sido cuidadosamente reducidos fue reportada en la literatura por distintos autores [8,37]. En particular cuando se utilizan altas cargas superficiales de Pd y el precursor es PdCl<sub>2</sub>. Estas formas oxidadas de Pd pueden ser

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

cloruro (BE de Pd 3d<sub>5/2</sub>: 337,8 eV), óxidos de paladio (BE de Pd 3d<sub>5/2</sub>: 336,3 eV); o una mezcla de ambos [Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>] [18, 38, 31]. Ledheros reportó que en catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 5% Pd desde precursor cloruro, la relación atómica superficial Pd<sup>δ+</sup>/Pd<sup>0</sup> en el catalizador decrece cuando la temperatura de reducción aumenta de 373 a 573 K y se relaciona con la dificultad para eliminar el Cl residual. Sin embargo, cuando se utilizan bajas cargas de Pd superficiales (< 1%) el BE se acerca al del Pd<sup>0</sup> permitiendo suponer que todo el Pd se encuentra reducido y además todo el Cl ha sido removido del catalizador.

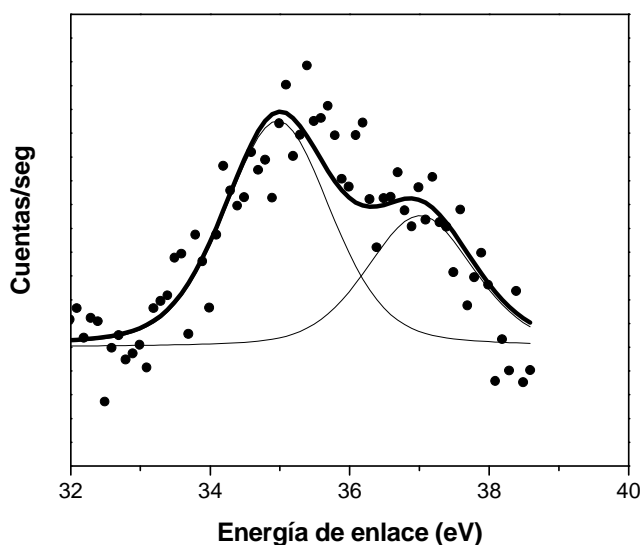
Para el caso de catalizadores bimetalicos de Pd, Ledheros [39] estudió la variación de la señal de Pd 3d<sub>5/2</sub> (eV) en función de la temperatura de reducción para un catalizador bimetalico de Pd(0,4%)-W(2,4%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado a partir de nitrato de paladio y ácido fosfotúngstico. En este trabajo el Pd se depositó primero y luego el W difiriendo de la metodología utilizada en el presente trabajo de Tesis que es a la inversa. Los valores de las señales de Pd 3d<sub>5/2</sub> halladas fueron 335,8; 335,7 y 334,9 eV para las temperaturas de reducción de 393; 573 y 773 K, respectivamente, con lo que se concluye que a 393 y 573K, el paladio en el catalizador bimetalico se encuentra electrodeficiente, como Pd<sup>δ+</sup> (δ: ente 0 y 2). Mientras que, a la mayor temperatura de reducción (773 K), la señal de paladio a 334,9 corresponde a Pd<sup>0</sup> [40,31].

En conclusión podemos decir que lo anterior confirma los resultados de RTP y XPS indicando en el caso del catalizador bimetalico de W-Pd la aparición de un efecto electrónico con transferencia electrónica del Pd al W, que podría significar dos cosas: i) la presencia de especies segregadas de Pd<sup>δ+</sup> con identidad propia, o bien, ii) la aparición de una interfase Pd-WO<sub>x</sub> con propiedades específicas propias y diferenciadas de Pd y WO<sub>x</sub>, sobre la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En principio, la primera posibilidad habría que descartarla puesto que dichas especies son sumamente estables aún después de un tratamiento en H<sub>2</sub> a

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

573 K. Otro aspecto interesante es que este efecto electrónico al parecer no afecta la capacidad para quimisorber hidrógeno del Pd (ver Tabla IV.3). Es conocido que en catalizadores monometálicos de Pd y Pt la aparición de especies electrodeficientes afecta la capacidad para quimisorber H<sub>2</sub> de ambos metales.



***Figura IV.16:*** Espectro de XPS del catalizador de W-Pd /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los espectros XPS para el catalizador Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron elevados valores de ruido en las zonas correspondientes al BE de Pd y Ni, que no permiten obtener conclusiones respecto a que pasa con cada metal. Esto se debe a los relativamente bajos valores de carga metálica utilizados para preparar los catalizadores y al equipamiento utilizado.

En su trabajo de tesis, Ledheros también estudió utilizando XPS la variación de la señal de Pd 3d<sub>5/2</sub> (eV) en catalizadores de Pd(0,4%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del agregado de Ni (contenidos 0; 0,5 y 1%). La autora observó las siguientes señales para la posición del Pd



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

$3d_{5/2}$ : 334,9; 335,6 y 335,9 eV, respectivamente. Con estos datos se infiere que la adición de níquel como segundo metal modifica el estado electrónico del paladio, dejándolo electrodeficiente.

Al igual que el análisis realizado para el caso del catalizador de W-Pd, podemos decir que lo anterior confirma los resultados de RTP y XPS indicando en el caso del catalizador bimetalico de Pd-Ni la aparición de un efecto electrónico con transferencia electrónica del Pd al Ni, similar al observado para W-Pd, por lo que es posible realizar un análisis similar al realizado para dicho caso que nos permite pensar en la posibilidad de la aparición de una interfase Pd-NiO. En este caso y al igual que en los otros catalizadores bimetalicos también se puede pensar en la aparición de interfaces Pd-PbO.

En este caso, se verifica también que este efecto electrónico al parecer no afecta la capacidad para quimisorber hidrógeno del Pd.

Por último y con fines comparativos se resume la caracterización realizada mediante XPS del catalizador comercial de Lindlar por Semagina y col. [13]. Como se indicó en el Capítulo I, se trata de un catalizador bimetalico que contiene 5% Pd y 3,5% Pb. Los autores reportan tres señales para Pd  $3d_{5/2}$  encontradas a 335,1; 336,3 y 337,7 eV correspondientes a Pd<sup>0</sup>; PdO (Pd<sup>+2</sup>) y PdO<sub>2</sub> (Pd<sup>+4</sup>), respectivamente. El 77% del paladio se encuentra como Pd<sup>0</sup>, mientras que el Pd electrodeficiente se distribuye en un 16% como PdO y un 7% PdO<sub>2</sub>. Con respecto al Pb (BE de la señal  $4f_{7/2}$ ), se presentan 3 tipos diferentes de especies superficiales: 24% de Pb<sup>0</sup> (BE de la señal  $4f_{7/2}$  136,9 eV), 53% de Pb<sup>+2</sup> de PbO (BE de la señal  $4f_{7/2}$  139,3 eV), y 23% de Pb<sup>+2</sup> de PbCO<sub>3</sub> (BE de la señal  $4f_{7/2}$  138,3 eV). En este caso y al igual que en los otros catalizadores bimetalicos también se puede pensar en la aparición de interfaces Pd-PbO.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**IV.7. Referencias**

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw. Chemistry of the Elements, 2nd ed.. Butterworth Heinemann, UK. (1997)
- [2] P.C. L'Argentièrè, N.S. Fígoli. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 2543
- [3] Y. Song, G. Seo, S. Ihm. Appl. Catal. A: Gen. 83 (1992) 75
- [4] M. Faraldos y C. Goberna. "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales". Editorial CSIC. Madrid (2002)
- [5] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin y J.L.G. Fierro. Appl. Surf Sci. 242 (2005) 380
- [6] Manual de operación del sortómetro Quantochrome Instrument Corporation NOVA-1000.
- [7]. N. Semagina, M. Grasmann, N. Xanthopoulos, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. J. Catal. 251 (2007) 213
- [8] P. C. L'Argentièrè, M. M. Cañón, N. S Fígoli, J. Ferrón. Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 41
- [9] F. Sierra Jimenez. "Algunos aspectos modernos del fenómeno de la adsorción". Universidad de Murcia. Servicio de Publicaciones (1945) 22
- [10] R. Hughes. "Desactivatopn of Catalysts". Academic Press (Harcourt Brace Javanovich, Publishers). Londres- Gran Bretaña. (1984) Cap 2, 25.
- [11] M. Busto, V.M. Benitez, C.R. Vera, J.M. Grau, J.C. Yori. Appl. Catal. A: Gen. 347 (2008) 117

## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [12] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro. Appl. Catal. A: Gen. 224 (2002) 97
- [13] V. Logie, G. Maire, D. Michel, J.-L. Vignes. J. Catal. 188 (1999) 90
- [14] F.B. Noronha, M. Schmal, M. Primet, R. Frety. Appl. Catal. 78 (1991) 125
- [15] F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, M. Schmal. Catal. Today 57 (2000) 275
- [16] C.-B. Wang, H.-K. Lin, C.-M. Ho. J. Molec. Catal. A: Chem. 180 (2002) 285
- [17] G. Chen, W.-T. Chou, C.-T. Yeh. Appl. Catal. 8 (1983) 389
- [18] M. Hansen, K. Anderico, "Constitution of binary alloys". 2nd Edition. Mac Graw Hill, New York (1991)
- [19] A. Borodzinski, R. Dus, R. Frak, A. Janko, W. Palczewska, Proc. 6th Intern. Congress. Catal. London (1976) 151
- [20] S. Abelló, D. Verboekend, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez. J. Catal. 259 (2008) 85
- [21] B. W. Hoffer, A. Dick van Langeveld, J. P. Janssens, R. L. C. Bonne, C. M. Lok, J. A. Moulijn. J. Catal. 192 (2000) 432
- [22] G. Li, L. Hu, J. M. Hill. Appl. Catal. A: Gen. 301 (2006) 16
- [23] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima. Appl. Catal. A: Gen. 253 (2003) 381
- [24] F. Li, X. Yi, W. Fang. Catalysis Letters 130 (2009) 335
- [25] Y. Mukainakano, K. Yoshida, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige. Catal. Today 138 (2008) 101

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [26] J. M. Badano. Hidrogenación selectiva de doble ligadura exocíclica de hidrocarburos aromáticos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. FIQ. UNL. (2009)
- [27] S. Huang, C. Zhang y H. He. *Catal. Today*. 139 (2008) 15
- [28] V. M. Benitez, C. A. Querini, N. S. Fígoli, R. A. Comelli. *Appl. Catal. A: Gen.* 178 (1999) 205
- [29] E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou. *J. Catal.* 231 (2005)159
- [30] P. Salagre, J. L. G. Fierro, F. Medina, J. E Sueiras. *Journal Molecular Catalysis A. Chemical* 106 (1996) 125
- [31] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20. Version 3.5 (Web Version). National Institute of Standards and Technology. USA. (2007)
- [32] M. M. Telkar, J. M. Nadjeri, C. V. Rode, R. V. Chaudhari. *Appl. Catal. A: Gen.* 295 (2005) 23
- [33] J. Juan-Juan, M. C. Roman-Martinez, M. J. Illan-Gomez. *Appl. Catal. A: Gen.* 264 (2004) 169
- [34] Página web: [www.lasurface.com/accueil/index.php](http://www.lasurface.com/accueil/index.php)
- [35] S. Hu, Y.Chen, J. Chin. *Chem. Engrs.* 29 (1998) 381
- [36] A. L. Dantas Ramos, P. D. S. Alves, D. A. G. Aranda, M. Schmal. *Appl. Catal. A: Gen.* 277 (2004) 71
- [37] V. I. Pârvulescu, G. Filoti, V. Pârvulescu, N. Grecu, E. Angelescu, I. V. J. Nicolescu. *Mol. Catal.* 89 (1994) 267

## CAPÍTULO IV- CARACTERIZACIÓN

### **Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

---

[38] S. -K. Ihm, Y. -D. Jun, D. -C. Kim, K. -E. Jeong. Catal. Today 149 (2004) 93

[39]. C. R. Lederhos. Semi-hidrogenación Catalítica de Alquinos Usando Metales Soportados. Tesis de Doctorado en Química. FIQ. UNL (2008)

[http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/79/1/ca\\_ag\\_de\\_in.pdf](http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/79/1/ca_ag_de_in.pdf)

[40] V. L. Barrio, P. L. Arias, M. B. Cambra, M. B. Güemez, B. Pawelec, J. L. C. Fierro. Catal. Commun. 5 (2004) 173

## *CAPÍTULO V*

### *MODELADO CINÉTICO*

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

En este Capítulo se va a realizar el modelado cinético de la reacción de hidrogenación parcial de alquinos terminales sobre catalizadores monometálicos de W, Ni y Pd soportados sobre alúmina. Se busca obtener en cada caso expresiones cinéticas que permitan realizar el diseño de los reactores. Se va abordar además el estudio del rol que desempeña cada metal sobre la cinética de la reacción, recurriendo al modelado cinético como herramienta útil a los fines de explicar los distintos comportamientos en reacción.

Se evaluará en una primera instancia, si el sistema de reacción seleccionado opera bajo un régimen cinético, previo a considerar expresiones cinéticas o comparar la performance de los catalizadores.

**V.1. Introducción**

Antes que nada conviene recordar que un catalizador no puede realizar una reacción que no sea termodinámicamente posible. En este sentido el concepto clásico que explica el fenómeno catalítico es que el catalizador actúa afectando la velocidad de reacción, ya sea por una modificación de la energía de activación y/o modificación de la naturaleza de las especies intermedias o de transición. El concepto de modificación de la energía de activación es conocido y carece de sentido abordarlo por el momento. Sin embargo, es interesante analizar que significa “una modificación de las especies intermedias o de transición”. Sin duda el concepto está relacionado con el camino que sigue la reacción. En ausencia de efectos difusionales relacionados a la transferencia de masa y/o calor tanto internos como externos, las etapas químicas que pueden modificar la velocidad de una reacción son: a) la adsorción del o los reactivos, b) la reacción química superficial y c) la desorción de los productos de reacción. Con referencia a la etapa de adsorción, la misma se

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

considera como una verdadera reacción química donde aparecen dos conceptos a analizar, uno termodinámico y otro cinético. El termodinámico se relaciona a la factibilidad de que la misma pueda producirse y dicha factibilidad viene dada por el valor de la constante de adsorción. Un valor alto de la constante de adsorción es indicativo de que no hay limitaciones termodinámicas para la adsorción. Un alto valor de la constante de adsorción implica necesariamente un alto valor de la entalpía de adsorción del adsorbato. El otro criterio, el cinético está relacionado a la velocidad con que se produce la adsorción y en consecuencia al valor de la energía de activación de la misma. Ambos conceptos incidirán fuertemente sobre la concentración de especies reactivas adsorbidas y por lo tanto sobre la velocidad de reacción y la selectividad a productos. En este sentido debe existir un adecuado balance que no altere de manera negativa la evolución de la reacción.

Otro aspecto interesante a analizar es la red de reacciones posibles que se pueden producir con las especies reactivas en su estado adsorbido. Aquí es necesario analizar de manera conjunta aspectos cinéticos y termodinámicos. El hecho de que una reacción pueda considerarse reversible o irreversible es un aspecto termodinámico asociado al valor de su constante de equilibrio solamente, donde la naturaleza del catalizador no tiene influencia. En tanto que la velocidad a la que se produce la misma dependerá exclusivamente del catalizador puesto que el mismo modifica la energía de activación del complejo adsorbido.

Por último, una vez producida la reacción, el paso de desorción de productos debe ser rápido de manera de liberar los sitios para que el ciclo se repita. Aquí es fundamental que los productos no se adsorban fuertemente sobre el catalizador, es decir que no tengan una elevada constante de adsorción.



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**V.1.1. Fenómenos de transferencia de masa y/o calor asociados a las reacciones catalíticas**

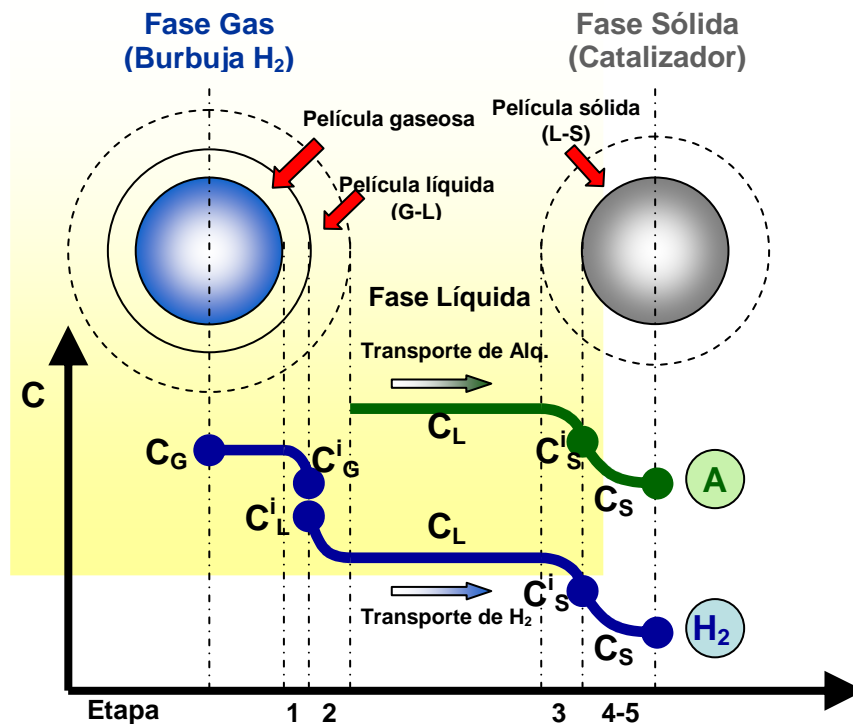
En los procesos catalíticos los fenómenos de transferencia de masa y/o calor pueden modificar notablemente los fenómenos catalíticos.

En los procesos catalíticos heterogéneos los reactivos, mediante una serie de fenómenos de transporte de materia, se trasladan hasta la superficie del catalizador donde las moléculas reaccionan para producir nuevos compuestos. En nuestro caso el medio de reacción es un sistema trifásico en donde se tiene gas ( $H_2$ ), líquido ( $H_2$  disuelto, solvente, alquino, alqueno y alcano) y sólido (catalizador).

Para que el reactivo gaseoso llegue a la superficie del catalizador y reaccione tiene que pasar por determinadas etapas, las que conforman un perfil de concentraciones.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.1:** Fenómenos de transferencia de masa asociados a sistemas trifásicos (gas-líquido-sólido)

En la Figura V.1 se presentan las diferentes etapas involucradas en el proceso global de reacción, las cuales son:

- Transferencia de H<sub>2</sub> desde el seno de la fase gas a la película gas-líquido (Etapa 1).
- Difusión del H<sub>2</sub> en la película gas-líquido (Etapa 2).
- Difusión de H<sub>2</sub> y el alquino (A) en la película líquido-sólido (Etapa 3).
- Difusión interna en el catalizador de los reactivos (Etapa 4).
- Adsorción superficial de los reactivos (Etapa 5).
- Reacción química superficial (Etapa 6).

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- Desorción de los productos de reacción (alqueno, alcano) (Etapa 7).
- Difusión interna en el catalizador de los productos (Etapa 8).
- Difusión de los productos a través en la película líquido-sólido hacia el seno de fase líquida (Etapa 9).

A excepción de las etapas 5, 6 y 7 que son químicas, el resto son etapas físicas.

Con respecto a los problemas asociados a la transferencia de calor conviene aclarar que, por ser la hidrogenación una reacción exotérmica es posible que los mismos puedan aparecer, sin embargo la alta conductividad térmica del soporte seleccionado para la preparación de los catalizadores y la presencia de líquido en el interior de los poros generalmente minimizan dicha posibilidad.

La principal consideración que se debe tener en cuenta al momento de obtener datos experimentales para realizar cualquier modelado cinético es asegurar que los procesos de transferencia de materia y energía no afecten la velocidad global del proceso catalítico. Esto significa que antes de realizar las experiencias se deben buscar condiciones de reacción que aseguren el régimen de control químico. O sea que asegurar que la velocidad global del proceso es controlada únicamente por las etapas 5, 6 y 7.

**V.2. Determinación de las condiciones de trabajo para eliminar problemas difusivos****V.2.1. Transferencia de materia gas-líquido**

Cuando existe una transferencia de materia de una fase a otra se genera un gradiente de concentración entre ambos medios, como se muestra en la Figura V.1. Uno de los modelos más sencillos y utilizados para describir los fenómenos que están involucrados

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

cuando una fase gaseosa entra en contacto con una fase líquida es la “teoría de la doble película” propuesta por Whitman [1] y por Lewis y Whitman [2]. Esta teoría se basa en suponer que entre ambas fases en contacto existe una película estacionaria que abarca toda la interfase, de espesor pequeño y en estado estacionario, donde se centralizan los gradientes asociados a la transferencia de materia. Los valores correspondientes de equilibrio fisicoquímico de las variables  $P_A$  y  $C_A$  se establecen instantáneamente y se cumple la ley de Henry:

$$P_A^i = H \cdot C_A^i \quad \text{Ec. V-1}$$

Aplicando el balance de materia en la interfase, considerando estado estacionario e inexistencia de reacción química, se llega a la siguiente ecuación para la velocidad de transferencia de materia a través de la interfase gas-líquido:

$$N_A = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right)} \cdot (P_A - H \cdot C_A) \quad \text{Ec. V-2}$$

Donde:

$N_A$ : velocidad de transferencia de materia de A a través de la interfase.

$k_G$ : coeficiente de transferencia en la fase gas.

$k_L$ : coeficiente de transferencia en la fase líquida.

$a_G$ : área interfacial por unidad de volumen del equipo.

H: constante de Henry.

$P_A$ : presión de A en la fase gaseosa.

$C_A$ : concentración de A en el seno del líquido.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

La Ecuación V-2 presenta la forma de una conductancia (o lo que es lo mismo la inversa de una resistencia) y una fuerza impulsora, con lo que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas-líquido se puede escribir;

$$R_{G-L} = \left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right) \quad \text{Ec. V-3}$$

En el caso particular del trabajo de tesis, el gas utilizado como reactivo es H<sub>2</sub>, el cual es alimentado puro al reactor y con una presión mucho mayor a la presión de vapor del solvente, por lo que se puede considerar que el H<sub>2</sub> en la fase gas dentro del reactor se encuentra puro. Además el H<sub>2</sub> es muy poco soluble en el solvente seleccionado para la reacción (tolueno) [3-6], con lo que se puede suponer que la resistencia predominante a la adsorción del gas se encuentra totalmente en el líquido, despreciando la del lado gaseoso ( $k_G \rightarrow \infty$ ). Con estas consideraciones, la expresión de resistencia de materia en la interfase gas-líquido resulta:

$$R_{G-L} = \left( \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right) \quad \text{Ec. V-4}$$

$a_G$  se obtiene de relacionar de manera geométrica la superficie externa con el volumen de una burbuja con forma esférica, se llega a :

$$a_G = \frac{6 \cdot f_B}{d_B \cdot (1 - f_B)} \quad \text{Ec. V-5}$$

Donde.

$f_B$ :  $V_B/V_T$  (fracción volumétrica de las burbujas en el volumen total).

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$d_B$ : diámetro de la burbuja.

En la Ecuación V-4, los coeficientes  $k_L$  y  $a_G$  se pueden obtener mediante al Ecuación V-6 propuesta por Chaudhari et al. [7] para reactores tanque agitados.

$$k_L \cdot a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot N^{2,18} \cdot \left( \frac{V_G}{V_L} \right)^{1,88} \cdot \left( \frac{d_I}{d_T} \right)^{2,16} \cdot \left( \frac{h_1}{h_2} \right)^{1,16} \quad \text{Ec. V-6}$$

Donde:

N: velocidad de agitación (Hz).

$V_G$ : Volumen de gas en el reactor ( $m^3$ ).

$V_L$ : Volumen de líquido en el reactor ( $m^3$ ).

$d_I$ : diámetro del agitador (m).

$d_T$ : diámetro interior del tanque.

$h_1$ : altura de la turbina al fondo del tanque (m).

$h_2$ : altura del nivel de líquido (m).

Del análisis de estas últimas ecuaciones se puede inferir que se logra una disminución en la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas –líquido disminuyendo el tamaño de burbuja de gas y aumentando la velocidad de agitación. Una particularidad interesante para destacar es que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas-líquido no depende del tamaño de partícula del catalizador [8].

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

**V.2.2. Transferencia de materia líquido-sólido**

Luego de que el reactivo gaseoso ingresa a la fase líquida, debe trasladarse desde allí a la superficie del catalizador.

La velocidad de transferencia de materia en la interfase líquido-sólido presenta una forma similar a la presentada para la velocidad de transferencia de materia en la interfase gas-líquido. Esto se debe a que se considera que toda la resistencia a la transferencia de materia se encuentra localizada en una delgada película inmóvil de líquido, que se encuentra rodeando la partícula catalítica. De esta forma se puede considerar la transferencia de materia a través de dicha película como:

$$N_A = k_C \cdot a_C \cdot m_C (C_A - C_A^S) \quad \text{Ec. V-7}$$

Donde:

$k_C$ : coeficiente de transferencia de masa de A en la película líquido-sólido (cm/s).

$a_C$ : área externa del catalizador por unidad de masa del mismo.

$m_C$ : concentración del catalizador (g/cm<sup>3</sup>).

$C_A$ : concentración de A en el seno de la fase líquida (g/cm<sup>3</sup>).

$C_A^S$ : concentración de A en la superficie de la película catalítica (g/cm<sup>3</sup>).

De esta forma la expresión para la resistencia en la interfase líquido-sólido queda expresada como:

$$R_{L-S} = \frac{1}{k_C \cdot a_C} \quad \text{Ec. V-8}$$

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Si se adopta forma esférica para las partículas catalíticas, el área externa se puede expresar en función del diámetro de partícula de la densidad de las mismas:

$$a_C = \frac{6}{d_P \cdot \rho_P} \quad \text{Ec. V-9}$$

Remplazando la Ecuación V-9 en la Ecuación V-8 la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido sólido queda expresada como:

$$R_{L-S} = \frac{d_P \cdot \rho_P}{6 \cdot k_C} \quad \text{Ec. V-10}$$

Por ejemplo si utilizamos la correlación para reactores slurry de Sano et al. [9], se tiene:

$$Sh = 2 + 0,4 \cdot Re^{0,25} \cdot Sc^{0,33} \quad \text{Ec. V-11}$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_C \cdot d_P}{D_A} \quad \text{Ec. V-12}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} \quad \text{Ec. V-13}$$

$$Re = \frac{N_P \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_P^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L} \quad \text{Ec. V-14}$$



## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Donde:

$d_I$ : diámetro del agitador (m).

$d_P$ : diametro de la partícula catalítica (m).

$N_I$ : Frecuencia de agitación ( $s^{-1}$ )

$N_P$ : Numero de potencia.

$\mu$ : viscosidad del líquido.

$\rho$ : densidad del líquido.

$D_A$ : difusividad de A en el líquido.

Remplazando estas ecuaciones en la Ecuación V-11, se tiene:

$$\frac{k_C \cdot d_P}{D_A} = 2 + 0,4 \cdot \left( \frac{N_P \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_P^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L} \right)^{0,25} \cdot \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} \right)^{0,33} \quad \text{Ec. V-15}$$

Despejando el coeficiente de transferencia de materia se obtiene la siguiente expresión:

$$k_C = C' \cdot d_P^{-1} + B' \cdot N_I^{0,75} \quad \text{Ec. V-16}$$

En la que se puede observar que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido-sólido ( $R_{L-S}$ ) se incrementa cuando el tamaño de partícula aumenta y disminuye a medida que se aumenta la velocidad de agitación.

### V.2.3. Transferencia de materia interna y reacción química

Una vez que los reactivos alcanzan la superficie externa de la partícula, difunden a través de la estructura porosa hacia el interior de la partícula donde se encuentran con los

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

sitios activos que catalizan la reacción. Este proceso se encuentra esquematizado en la Figura V.1, correspondiente al paso 4.

La resistencia a la difusión es lo que genera un perfil de concentración de los compuestos dentro de la partícula o pellets. Cuando dentro de la partícula hay reacción química, la forma del perfil dependerá de las velocidades relativas de difusión y de reacción química.

Una forma directa de caracterizar las limitaciones difusivas, es utilizando el factor de efectividad ( $\eta$ ) propuesto por Thiele [10] y Zeldowich [11].

$$\eta = \frac{\text{velocidad de reacción con fenómeno de difusión}}{\text{velocidad de reacción superficial}} \quad \text{Ec. V-17}$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int r_A(C_A) \cdot dV_p}{r_A(C_A^S)} \quad \text{Ec. V-18}$$

De esta forma la velocidad de reacción observada es:

$$(r_A)_{OBS} = \eta \cdot r_A(C_A^S) = \eta \cdot k_v \cdot C_A^S \quad \text{Ec. V-19}$$

Existen varios métodos para verificar la ausencia de limitaciones difusivas [12] el más utilizado consiste en variar el tamaño de partícula. En este test se debe cumplir que la relación dada por la Ecuación V-20 sea igual a 1:

$$\frac{(r_{obs})_1}{(r_{obs})_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad \text{Ec. V-20}$$

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Es decir que las dos velocidades de reacción con diferentes tamaños de partícula sean iguales o que  $\eta_1 = \eta_2$ , lo que quiere decir que estamos en la parte horizontal de la curva del módulo de Thiele ( $\Phi$ ) versus el factor de efectividad ( $\eta$ ). Esto implica que se está trabajando en ausencia de limitaciones difusivas [12,13].

**V.2.4. Experiencias preliminares para seleccionar condiciones operativas. Efecto del tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de agitación**

Desde el punto de vista práctico y para este tipo de reactores es común realizar experiencias variando la velocidad de agitación y el tamaño de partícula de catalizador a los fines de descartar problemas difusionales tanto internos como externos. Como se indicó anteriormente la velocidad de agitación influye de manera determinante sobre la resistencia G-L y en menor medida sobre la resistencia S-L. En ambos casos la utilización de mayores velocidades de agitación reduce el valor de dichas resistencias. El tamaño de partícula del catalizador tiene una fuerte incidencia sobre la resistencia S-L y la resistencia intra-partícula. Tamaños de partícula más pequeños reducen considerablemente ambas resistencias.

Con el fin de eliminar las limitaciones a la difusión externa se realizaron experiencias utilizando diferentes velocidades de agitación, en el rango de 300-700 rpm y manteniendo el resto de las condiciones operativas constante. En la Figura V.2. se muestran resultados de conversión total de 1-heptino a 303 K para un tiempo de reacción de 60 min, en función de la velocidad de agitación utilizando como catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa que la conversión total aumenta al aumentar la velocidad hasta un valor de 500 rpm. Para mayores valores de velocidades de agitación los valores de conversión de 1-heptino permanecen constantes. Esto nos permite afirmar que la resistencia G-L es despreciable para estos valores de velocidad de

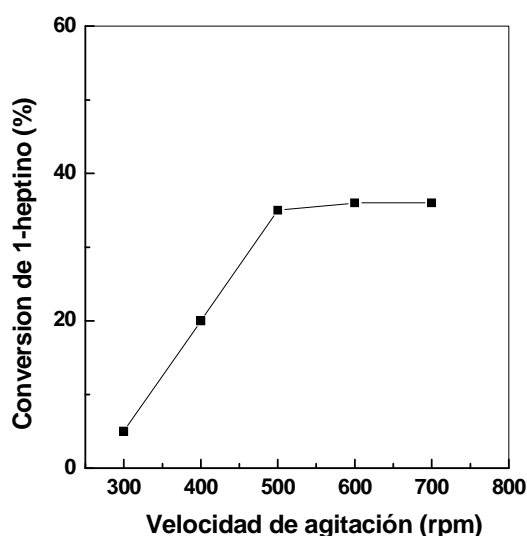
## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

agitación. Por lo que ya los fines de la obtención de datos cinéticos se seleccionó un valor de velocidad de agitación de 800 rpm para todos los test catalíticos.

Para asegurar que los resultados cinéticos no fueran influenciados por limitaciones de transferencia de masa S-L e intra-partícula, se realizaron experiencias utilizando el catalizador con distintas granulometrías: i) una fracción mayor a 100 mesh ( $<150 \mu$ ), ii) fracción 60-100 mesh ( $250-150 \mu$ ), y iii) pellets ( $1500 \mu$ ). El resto de las condiciones operativas se mantuvieron constantes.



**Figura V.2:** Conversión de 1-heptino vs velocidad de agitación.

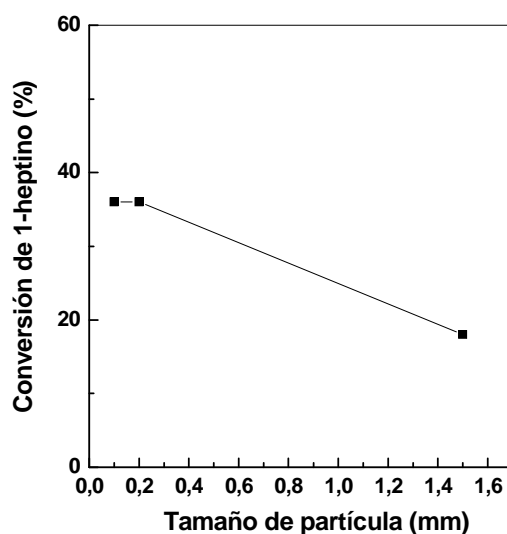
Catalizador: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,4 bar, T = 303 K, W = 0,3 g, t = 1 h.

En la Figura V.3. se muestran resultados de conversión total de 1-heptino a 303 K para un tiempo de reacción de 60 min, en función del tamaño de partícula del catalizador. Se puede observar que los valores de conversión de 1-heptino obtenidos fueron los mismos al usar las dos fracciones molidas, en tanto que se obtuvo un valor sustancialmente menor de conversión

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

para el catalizador en forma de pellets. Esto es indicativo de que para las fracciones molidas se puede descartar la presencia de limitaciones difusionales tanto internas como externas. En función a lo anterior en todos los tests catalíticos se utilizaron catalizadores con tamaños de partícula menores a los 250  $\mu$ .



**Figura V.3.** Conversión de 1-heptino vs tamaño de partícula.

Catalizador: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,4 bar, T = 303 K, W = 0,3 g, t = 1 h.

#### V.2.5. Verificación teórica de la ausencia de limitaciones externas e internas a la transferencia de masa

Es interesante relacionar estos resultados experimentales con los cálculos teóricos. La importancia relativa de las resistencias de transferencia de masa S-L e intra-partícula puede ser evaluada mediante el uso de correlaciones para el cálculo de coeficientes de la película y la difusividad en el interior de las partículas. Con esto se puede deducir un coeficiente de transferencia de masa K total de la ecuación Ruthven et al [14]:

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

$$\frac{1}{K} = \frac{R_p}{3.k_f} + \frac{R_p^2}{15.\varepsilon_S.D_e} \quad \text{Ec. V-21}$$

donde  $R_p$  es el radio medio de partícula,  $k_f$  es el coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido o coeficiente de la película,  $\varepsilon_S$  es la porosidad del catalizador y  $D_e$  es el coeficiente de difusión efectivo. Si el movimiento es el resultado del aporte de los flujos de Fick y de Knudsen, la difusividad efectiva viene dada por la ecuación clásica:

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau}{\sigma} \left( \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right) \quad \text{Ec. V-22}$$

$D_K$  es la difusividad Knudsen,  $D_{AB}$  es la difusividad molecular de 1-heptino en tolueno,  $\tau$  y  $\sigma$  son los factores de constricción y tortuosidad de la red de poros. Para estimar la difusividad molecular de 1-heptino en tolueno ( $D_{AB}$ ), se utilizó la ecuación de Wilke-Chang [15]

$$D_{AB} = 7.410^{-8} \left[ \frac{(\sigma_B.M_T)^{1/2}}{\mu_B.V_A^{0,6}} . T \right] \quad \text{Ec. V-23}$$

$\sigma_B$  es le parámetro de asociación de tolueno,  $M_T$  es la masa molecular de tolueno,  $\mu_B$  es la viscosidad de tolueno,  $V_A$  es el volumen molar de hidrógeno o 1-heptino en su punto normal de ebullición y  $T$  es la temperatura. La difusividad de 1-heptino fue evaluada a 323 K, asumiendo  $\sigma_B=1$ ,  $\mu_B=0.42$  cP y  $V_A=131.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Se obtuvo un valor de  $D_{AB}=2.916 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

La difusividad Knudsen de 1-heptyne ( $D_K$ ) se calculó mediante la ecuación clásica:

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

$$D_K = 9700 \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad \text{Ec. V-24}$$

Considerando un radio de poro medio ( $r_p$ ) de 5 nm ( $5 \cdot 10^{-7}$  cm) para el soporte de alúmina y  $T=323$  K,  $D_K$  es  $8.896 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

El coeficiente pelicular ( $k_f$ ) se estimó con la correlación de transferencia de masa para reactores de suspensión:

$$\left( \frac{k_f \cdot d_p}{D_{AB}} \right)^2 = 4 + 1.21 \cdot \left( \frac{d_p \cdot U}{D_{AB}} \right)^{2/3} \quad \text{Ec. V-25}$$

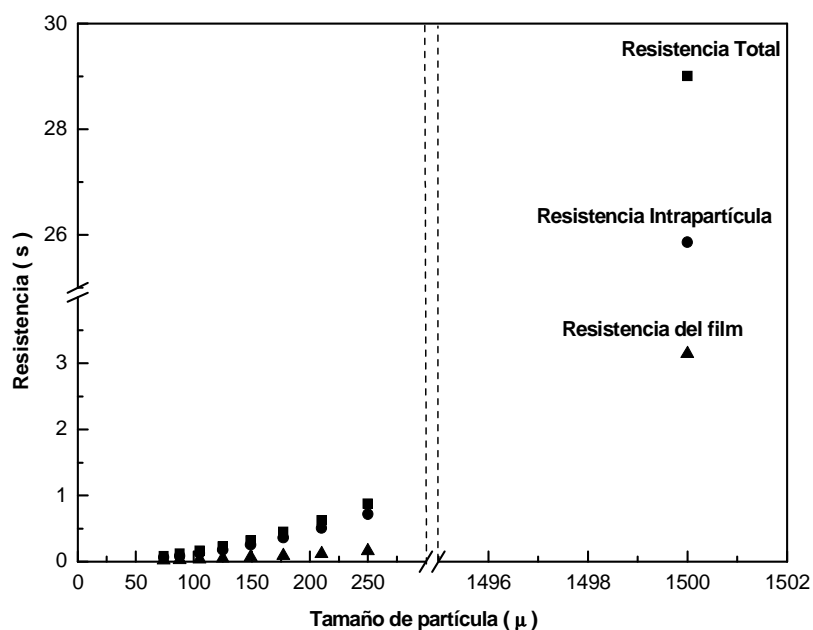
donde  $d_p$  es el diámetro medio de las partículas y  $U$  es la velocidad del sólido-líquido. Un valor común usado para las partículas pequeñas y altas velocidades de agitación, es de  $U = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ . La velocidad del sólido-líquido varía poco con la velocidad de agitación y esta es la razón por la cual  $k_f$  para tanques agitados es prácticamente independiente de el número de Reynolds.

Haciendo uso de las ecuaciones anteriores, en la Figura V.4 se presentan los valores estimados de la resistencia a la difusión de la película ( $R_p/3 k_f$ ), la resistencia a la difusión intra-partícula ( $R_p^2/15 \varepsilon_S D_e$ ), y la resistencia a la transferencia de masa total líquido-sólido ( $1/K$ ), en función del radio medio de la partícula ( $R_p$ ). Se puede observar que ambas resistencias individuales disminuyen cuando el radio de la partícula disminuye. Por otra parte la resistencia intra-partícula es siempre más importante que la resistencia de la película. De acuerdo con los resultados experimentales tanto para la resistencia intra-partícula como para la resistencia de la película comienzan a ser insignificantes para tamaños de partícula inferiores a  $250 \mu$ . Entonces, considerando los resultados experimentales obtenidos en el

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

punto anterior, se puede concluir que es posible asumir un régimen cinético verdadero para valores de resistencia total inferior a 0,8 s.



**Figura V.4.** Valores de las resistencias a la transferencia de masa como una función del radio de partícula

### V.3. Modelado cinético

#### V.3.1. Conceptos y Generalidades

Asegurando las condiciones de control químico en la reacción, es decir que los resultados experimentales sean confiables para realizar un ajuste matemático, se está en condiciones de proponer posibles modelos cinéticos de reacción y utilizando un método de regresión adecuado, se podrá ajustar los datos experimentales con dichos modelos.

Para la realización del modelado cinético de una reacción química generalmente se aplican las etapas numeradas a continuación:



**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

1-Planteo de los mecanismos de reacción que interpretan el sistema reaccionante en estudio, especificando cada etapa.

2-Desarrollo de las expresiones cinéticas a las que estos modelos permiten arribar.

3-Selección mediante un mecanismo de discriminación del mecanismo de reacción más adecuado que logre interpretar los datos experimentales verificando su consistencia desde un punto de vista termodinámico y estadístico.

4-Estimación de los parámetros cinéticos de los modelos correspondientes

Dentro de los modelos cinéticos más utilizados se encuentran los modelos pseudohomogéneos y los modelos heterogéneos que suponen superficie uniforme de los sitios activos del sólido.

Los modelos pseudohomogéneos, son utilizados para correlacionar los resultados de reacciones catalizadas por sólidos, donde la velocidad de reacción adquiere la forma de un sistema homogéneo, es decir posee una constante cinética y un término relacionado con las concentraciones de las especies en la solución. Estos modelos generalmente adoptan la forma de ecuaciones potenciales en las concentraciones de reactivos y presentan las ventajas de que son modelos sencillos y de pocos parámetros. La principal limitación que presentan es que al no considerar la superficie catalítica, tienen una interpretación química muy limitada y generalmente dependiendo del sistema no son capaces de ajustar el comportamiento del mismo en todo el rango de concentraciones de trabajo.

Puesto que el objetivo de este Capítulo del trabajo de Tesis es obtener información sobre el efecto concreto sobre la cinética de la reacción de metales tales como Pd, W y Ni, se los utilizará como una herramienta para discriminar y descartar entre los distintos modelos heterogéneos planteados.

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Los modelos heterogéneos con superficie uniforme del sólido suponen que toda la superficie del catalizador es homogénea en su composición y propiedades para un mismo tipo de sitio, de manera que los sitios catalíticos que en ella se encuentran son todos iguales presentando cada uno la misma posibilidad de catalizar la reacción. Dentro de este tipo de modelos el más conocido es de *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)* [12], en el mismo se postula que la reacción catalítica heterogénea puede considerarse como una serie de etapas consecutivas de adsorción-reacción química-desorción, donde una de ellas es limitante o mucho más lenta que las otras. Este tipo de modelo se basa en aceptar que la etapa lenta domina el proceso catalítico y las demás etapas se encuentran en equilibrio termodinámico.

**V.3.2. Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético****V.3.2.1. Conceptos estadísticos**

Para la realización y discriminación de los modelos cinéticos de las experiencias catalíticas es necesario manejar conceptos y herramientas básicas de probabilidad y estadística, para lo cual se incluye una lista de los estadísticos derivados de estas teorías y utilizados en este trabajo para la discriminación de los distintos modelos. Todos los conceptos marcados más adelante están basados en la distribución normal de probabilidad, la cual permite aproximar los errores cometidos en las mediciones científicas hasta límites extremadamente pequeños. El análisis por regresión no lineal de los datos experimentales considera que la variable independiente (para nuestro caso el tiempo) adquiere valores exactos (por lo que no tiene error), mientras que las variables dependientes (las concentraciones de las especies en la fase líquida) poseen un error aleatorio en su

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

medición. En todo momento se asume que no existen errores sistemáticos en la determinación de las variables.

Para el ajuste de los datos experimentales se utilizaron las concentraciones reales ( $C_i$ ), de los reactivos y productos, presentes en el medio de reacción.

Los parámetros estadísticos más importantes que son tenidos en cuenta para la discriminación de los modelos son:

Número de grados de libertad ( $NGL$ ), calculado como:

$$NGL = n - p \quad \text{Ec. V-26}$$

donde:

$n$ : número de puntos experimentales a ajustar.

$p$ : números de parámetros del modelo.

Intervalo de confianza del parámetro  $P$  ( $IC$ ), es el rango numérico donde la estimación central tiene un cierto porcentaje de confianza; en nuestro trabajo se utilizó 95 %.

Límite inferior ( $LI$ ) del intervalo de confianza se calcula como la diferencia entre el valor obtenido para la estimación central y el  $IC$ , mientras que el límite superior ( $LS$ ) se obtiene sumando esos dos valores:

$$LI = P - IC \quad \text{Ec. V-27}$$

$$LS = P + IC \quad \text{Ec. V-28}$$

Si el  $IC$  es menor que  $P$  (en valor absoluto), entonces se dice que el parámetro es significativo.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

La suma del cuadrado de las desviaciones ( $SCD$ ) es la sumatoria del cuadrado de las diferencias entre las concentraciones reales experimentales ( $C_{i,j}$ ) y las calculadas con el modelo ( $C_{i,j}^{CALC}$ ) lo que se expresa de la siguiente forma:

$$SCD = \sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2 \quad \text{Ec. V-29}$$

Donde  $j$  es cada punto experimental.

A partir de la Ecuación V-29 se definen:

Varianza del error experimental ( $s^2$ ), calculada según:

$$s^2 = \frac{SCD}{NGL} = \frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p} \quad \text{Ec. V-30}$$

Desviación estándar ( $S$ ), calculada según:

$$S = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p}} \quad \text{Ec. V-31}$$

Coefficiente de determinación ( $CD$ ), el cual se calcula de la siguiente manera:

$$CD = r^2 = \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - \bar{C}_i)^2} \quad \text{Ec. V-32}$$

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

donde:

$\bar{C}_i$ : Valor promedio de las concentraciones de la especie i.

Criterio de selección de modelos (*CSM*), es un criterio estadístico que describe el ajuste obtenido con cada modelo donde el modelo más significativamente confiable es el que da un mayor valor del *CSM*. Por arriba de un valor de 4 indica que el modelo es bueno.

$$CSM = \ln \left( \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2} \right) \quad \text{Ec. V-33}$$

Para el ajuste de los diversos modelos con los datos experimentales se utilizó una regresión no lineal usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El sistema de ecuaciones diferenciales fue resuelto numéricamente con el algoritmo de Runge-Kutta y la función objetivo minimizada fue *SCD* (Ecuación V-29) mediante el método de cuadrados mínimos.

### V.3.2.2. Criterios utilizados para la discriminación entre modelos

Habiéndose obtenido los resultados del ajuste de cada modelo se tiene que proceder a discriminar cuál es el mejor de todos ellos; para esto existen algunas pautas prácticas que facilitan esta tarea. La primera pauta, considerada la principal, es que los resultados que se obtienen con el ajuste del modelo deben poseer un significado físico, es decir que los valores estimados de los parámetros tienen que adoptar valores reales posibles distintos de cero. El requisito que le sigue en importancia radica en la incertidumbre de los valores obtenidos para los parámetros. Es deseable que la misma sea la menor posible; esto se ve reflejado en la reducción del intervalo de confianza de los parámetros.

Los criterios prácticos de selección de modelos cinéticos utilizados son los siguientes:

- Los valores estimados de los parámetros deben ser positivos y diferente de cero.
- Los extremos del intervalo de confianza (95%) debe ser positivos.
- La amplitud del intervalo de confianza debe ser menor que el parámetro estimado.
- De los modelos que cumplan los requisitos anteriores, se selecciona el que presenta menor valor de la suma de los cuadrados de las desviaciones, es decir el menor valor de la función objetivo de la optimización efectuada por el algoritmo (SCD). Es decir que la desviación estándar debe ser menor que el valor estimado del parámetro.

-Cuando las diferencias no son muy marcadas, es necesario utilizar un test más riguroso, como por ejemplo, el criterio de selección de modelos (MSC). El valor del criterio de selección del modelo debe ser grande ( $MSC > 4$ ).

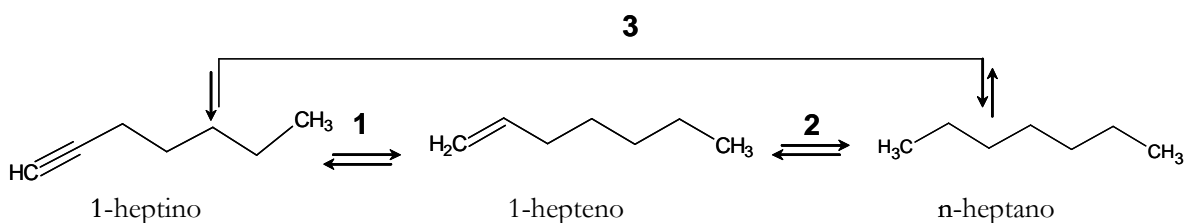
### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

#### V.3.3. Estudio termodinámico y esquema de reacciones

La realización de un estudio termodinámico de reacciones posibles, es un primer paso necesario a los fines de definir la factibilidad de que las mismas ocurran en un determinado rango de condiciones operativas. Luego y con evidencia experimental es necesario determinar de las reacciones termodinámicamente posibles, cuales son las que efectivamente se producen. Este es un paso fundamental cuando se encara un estudio cinético. El estudio termodinámico brinda información además sobre la manera que las distintas reacciones posibles se relacionan entre sí, y sobre el carácter de las mismas, es decir si se consideran reversibles o irreversibles.

Para la reacción de hidrogenación de 1-heptino se postuló un esquema de reacciones en serie-paralelo [15] indicado en la Figura V.5. El mismo está compuesto por tres reacciones de hidrogenación que originalmente se consideran reversibles.



**Figura V.5:** Esquema de las reacciones de hidrogenación reversibles de 1-heptino

La factibilidad termodinámica de las distintas reacciones individuales se evaluó analizando la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ). Dichos valores se calcularon utilizando el método de contribución de grupos de Joback [16]. En la Tabla V.1. se indican

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

los valores de variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) a 298 K, y las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones anteriores, obtenidas de la expresión:

$$\Delta G^0_{298K} = RT \ln K_{298K} \quad \text{Ec. V.34}$$

**Tabla V.1:** Datos termodinámicos para las distintas reacciones

Reacción	$\Delta G^0_{298K}$ (kcal/mol)	$K_{298K}$
1-Heptino+H <sub>2</sub> $\Leftrightarrow$ 1-Hepteno	-32324	5,1.10 <sup>23</sup>
1-Heptino+2H <sub>2</sub> $\Leftrightarrow$ n-Heptano	-53324	1,3.10 <sup>39</sup>
1-Hepteno+H <sub>2</sub> $\Leftrightarrow$ n-Heptano	-19564	2,5.10 <sup>15</sup>

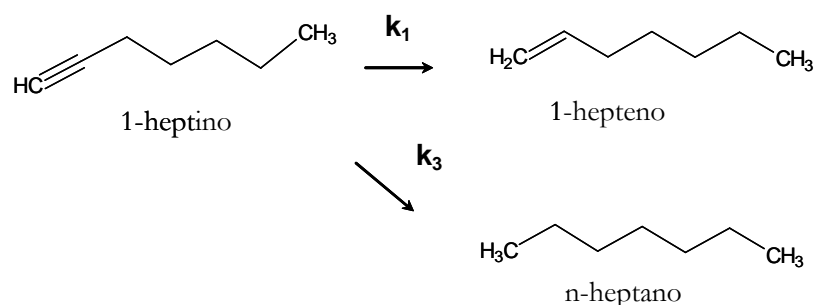
Se observa que las reacciones de hidrogenación no presentan limitaciones desde el punto de vista termodinámico siendo, las mismas altamente factibles. Con respecto al carácter de las mismas se puede decir que las hidrogenaciones pueden considerarse como reacciones irreversibles dado el alto valor de las constantes de equilibrio.

Los valores de la conversión total de 1-heptino obtenidos experimentalmente para todos los catalizadores confirmaron esta predicción puesto que en todos los casos pueden alcanzarse valores de conversión del 100%. Por otra parte, se observó que la concentración de 1-hepteno sólo comenzó a disminuir cuando todo el 1-heptino fue consumido lo que sugiere que el paso 2 no es importante mientras existe alquino en el medio reaccionante. En función a lo anterior, se puede asumir para la hidrogenación de 1-heptino, un esquema simplificado de reacciones en paralelo como se muestra en la Figura V.6.



### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.6:** Esquema de las reacciones de hidrogenación irreversibles de 1-heptino

#### V.3.4. Modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

A los fines de plantear los distintos modelos para las reacciones heterogéneas se utilizó el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), considerando las siguientes hipótesis y supuestos de los modelos heterogéneos:

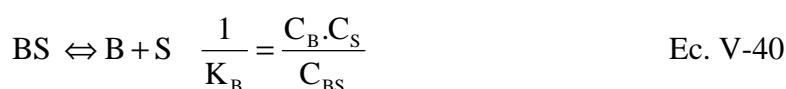
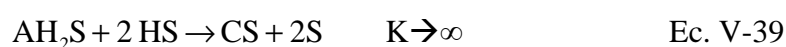
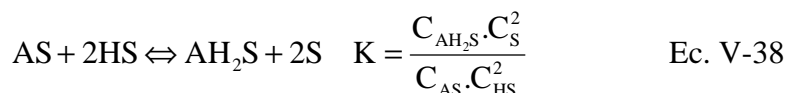
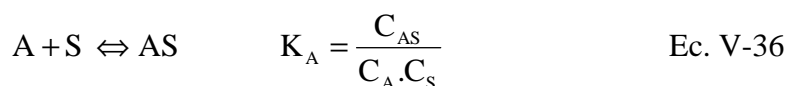
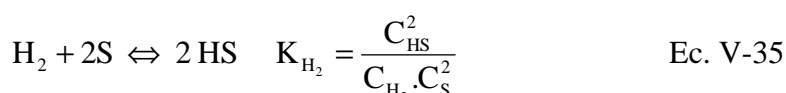
- (1) Adsorción competitiva de 1-heptino y  $\text{H}_2$  (sólo un sitio activo).
- (2) Adsorción de  $\text{H}_2$  puede ser disociativa [17] o no disociativa [18].
- (3) Los pasos de desorción para el alquino y los productos se encuentran en equilibrio.
- (4) Las reacciones superficiales de la hidrogenación son irreversibles.
- (5) La concentración de hidrógeno en la fase líquida es constante.
- (6) Todas las constantes involucradas (cinética, adsorción, desorción) presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura.
- (7) Es posible una cobertura total de sitios activos.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

Asumiendo las diferentes posibilidades para la adsorción de H<sub>2</sub> (no disociativos o disociativos fuertes / débiles) y las diferentes etapas limitantes de la velocidad (adsorción de H<sub>2</sub>, la adsorción de 1-heptino o reacción química superficial), se pueden escribir los diferentes modelos LHHW. En una primera aproximación, en todos los modelos se considera que existe un solo sitio activo, teniendo en cuenta los resultados de caracterización presentados para los catalizadores de W, Pd y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este sentido, los resultados obtenidos en el Capítulo IV son concluyentes en cuanto a que en los casos de Pd, W y Ni hay un solo tipo de sitio (Pd<sup>0</sup>, W<sup>+6</sup>, Ni<sup>+2</sup>).

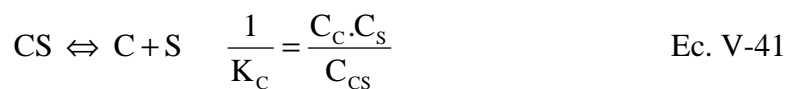
En la Tabla V.2-a y Tabla V.2-b se presentan seis modelos diferentes con sus respectivas hipótesis básicas, expresiones de velocidad y parámetros. Los mismos fueron derivados del planteo de los pasos elementales que conforman el mecanismo general de reacción (Ecuaciones V.35- V.48):

**Adsorción disociativa de H<sub>2</sub>.**

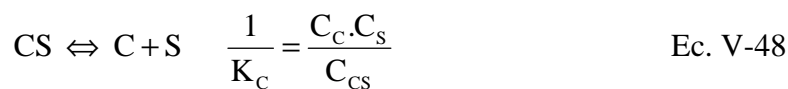
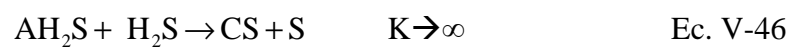
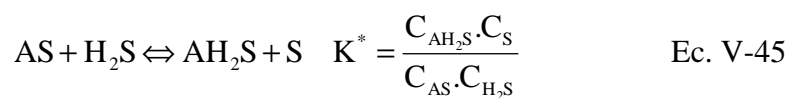
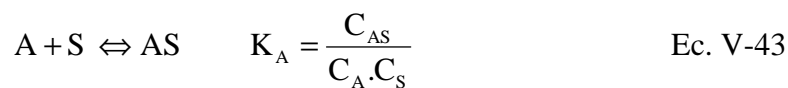
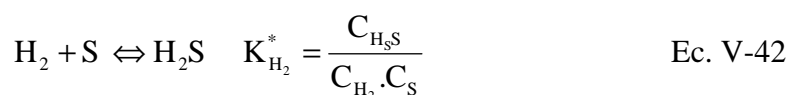
## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone



**Adsorción no disociativa de H<sub>2</sub>.**



## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.2-a:** Modelos cinéticos de LHHW. Fórmulas de velocidad

Modelo	Hipótesis del modelo	Velocidad Simplificada
I	Etapa controlante: adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción disociativa de H <sub>2</sub> [17]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Cobertura total de sitios activos.	$r = \frac{P_3}{[C_A + P_1 \cdot C_B + P_2 \cdot C_C]^2}$
II	Etapa controlante: adsorción de 1-Heptino. Adsorción disociativa de H <sub>2</sub> [17]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Cobertura total de sitios activos.	$r = \frac{P_6 \cdot C_A}{[1 + P_4 \cdot C_B + P_5 \cdot C_C]}$
III	Etapa controlante: reacción química superficial. Adsorción disociativa de H <sub>2</sub> [17]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Cobertura total de sitios activos.	$r_1 = \frac{P_{10} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A + P_4 \cdot C_B + P_5 \cdot C_C]^3}$ $r_3 = \frac{P_{11} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A + P_4 \cdot C_B + P_5 \cdot C_C]^3}$
IV	Etapa controlante: adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción no disociativa de H <sub>2</sub> [18]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Los sitios activos no están completamente cubiertos.	$r = \frac{P_{12}}{[1 + K_A \cdot C_A + K_B \cdot C_B + K_C \cdot C_C]}$
V	Etapa controlante: adsorción de 1-Heptino. . Adsorción no disociativa de H <sub>2</sub> [18]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Los sitios activos no están completamente cubiertos	$r = \frac{P_{14} \cdot C_A}{[1 + P_{13} + K_B \cdot C_B + K_C \cdot C_C]}$
VI	Etapa controlante: reacción química superficial. Adsorción no disociativa de H <sub>2</sub> [18]. Adsorción competitiva de 1-heptino e H <sub>2</sub> . Los sitios activos no están completamente cubiertos.	$r_1 = \frac{P_{16} \cdot C_A}{[1 + P_{13} + P_{15} \cdot C_A + K_B \cdot C_B + K_C \cdot C_C]^2}$ $r_3 = \frac{P_{17} \cdot C_A}{[1 + P_{13} + P_{15} \cdot C_A + K_B \cdot C_B + K_C \cdot C_C]^2}$

A: 1-heptino; B: 1-hepteno; C: n-heptano.

K<sub>A</sub>, K<sub>B</sub>, K<sub>C</sub>, K<sub>H<sub>2</sub></sub>: constantes de adsorción para 1-heptino, 1-hepteno, n-heptano o hidrógeno.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.2-b:** Parámetros de los modelos cinéticos LHHW

Modelo	Parámetros
I	$P_1 = \frac{K_B}{K_A} \quad P_2 = \frac{K_C}{K_A} \quad P_3 = \frac{k_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_S^2}{K_A^2}$
II	$P_4 = \frac{K_B}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \quad P_5 = \frac{K_C}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \quad P_6 = \frac{k_A \cdot C_S}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}}$
III	$P_7 = \frac{(1 + K_A^{**} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2}) K_A}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \quad P_{10} = \frac{k_1 \cdot K_A \cdot C_S^3}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \quad P_{11} = \frac{k_3 \cdot K_A \cdot K_A^{**} \cdot C_S^3}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}}$
IV	$P_{12} = k_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_S$
V	$P_{13} = K_{H_2} \cdot C_{H_2} \quad P_{14} = k_A \cdot C_S$
VI	$P_{15} = (1 + K_A^{**} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2}) K_A \quad P_{16} = k_1 \cdot K_A \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2} \cdot C_S^2$ $P_{17} = k_3 \cdot K_A \cdot K_A^{**} \cdot K_{H_2}^2 \cdot C_{H_2}^2 \cdot C_S^2$

Donde:

$C_S$  concentración de sitios libres.

$C_{H_2}$ : concentración de hidrógeno disuelto en la fase líquida.

$K_A^{**}$ : constante de adsorción para 1-heptino.

$k_{H_2}$ : constante específica de la velocidad directa de adsorción disociativa de  $H_2$ .

$k_A$ : constante específica de la velocidad directa de adsorción disociativa de 1-heptino.

$k_1$ : constante específica de la velocidad superficial directa de la hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno.

$k_3$ : constante específica de la velocidad superficial directa de la hidrogenación de 1-heptino a n-heptano.

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$k'_{H_2}$ : constante específica de la velocidad directa de la adsorción no disociativa de  $H_2$ .

**V.3.5. Balances de Masas. Resolución numérica y estadística**

Los balances de masa para los siguientes componentes en fase líquida se consideraron para el esquema de reacción simplificado de reacciones en paralelo (1-heptino = A, 1-hepteno = B y n-heptano = C):

$$dC_A/dt = -r_1 - r_3 \quad \text{Ec. V-49}$$

$$dC_B/dt = r_1 \quad \text{Ec. V-50}$$

$$dC_C/dt = r_3 \quad \text{Ec. V-51}$$

Las condiciones iniciales fueron:  $t = 0$  min,  $C_A^0 = 0,15285$ . mol  $L^{-1}$ ,  $C_B^0 = C_C^0 = 0$  mol  $L^{-1}$ .

El sistema de ecuaciones diferenciales (Ec. V-49)-(Ec. V-51) fue resuelto numéricamente usando el algoritmo de Runge-Kutta-Merson. La estimación de los parámetros del modelo se realizó por regresión no lineal, utilizando un algoritmo de Levenberg-Marquardt que minimiza la función objetivo SCD (Ec. V-29):

El modelo adecuado y la discriminación entre los modelos se determinaron utilizando el criterio de selección de modelos (CSM), de acuerdo con la Ec. V-33. La desviación estándar (S) se calculó con ayuda de la Ec. V-31.

#### **V.4. Resultados del modelado cinético**

En las Figuras V.7. a V.9. se comparan los resultados experimentales de variación de la concentración de alquino, alqueno y alcano en función del tiempo de reacción para los catalizadores de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1,4 bar, C<sub>A</sub><sup>0</sup> = 0,1528 mol.L<sup>-1</sup>, T = 323 K, 800 rpm, 73,5 mL solvente. La masa de catalizador utilizada fue de 0,3 g para W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de 0,03 g para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se observa claramente que el Pd es más activo que Ni y W, aun utilizando la décima parte de la masa de catalizador que la que se utilizó con estos últimos. En el caso de Pd la conversión total del alquino se obtiene para un tiempo de reacción de 95-100 min, para Ni de 110-115 min. y para W el tiempo es de 160 min. La pregunta que surge es cuales son las razones de este comportamiento. La bibliografía existente a la fecha sobre el tema no aporta una explicación clara. Para el análisis se recurre a los siguientes tópicos:

i) Por tratarse de una reacción que se produce sobre un solo sitio activo (“no demandante”) en general se recurre a asignar las diferencias entre el comportamiento de distintos metales a efectos electrónicos. Se utiliza la teoría de estructura de valencia enunciada por Pauli. En los metales la estructura de valencia está formada por los orbitales *s* o *d*. Los metales del grupo I y II con su banda *s* actúan como típicos dadores de electrones y forman fuertes enlaces con los compuestos aceptores de electrones. Por este motivo, estos metales no son adecuados para utilizar como catalizadores. En contraste los metales de transición con su banda *d* actúan como excelentes catalizadores para las reacciones de hidrogenación y oxidación.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

ii) La adsorción o interacción de hidrocarburos insaturados con los sitios metálicos puede ser descripta a través de efectos de donación y retrodonación de los electrones involucrados en los enlaces. Los orbitales ocupados de la molécula del adsorbato pueden interaccionar mediante una donación de electrones hacia los orbitales de valencia vacantes del metal, efecto conocido como proceso de donación. El proceso de donación puede ir acompañado de un proceso de retrodonación, donde los orbitales externos del metal ocupados por electrones interactúan con los orbitales vacantes del adsorbato [19].

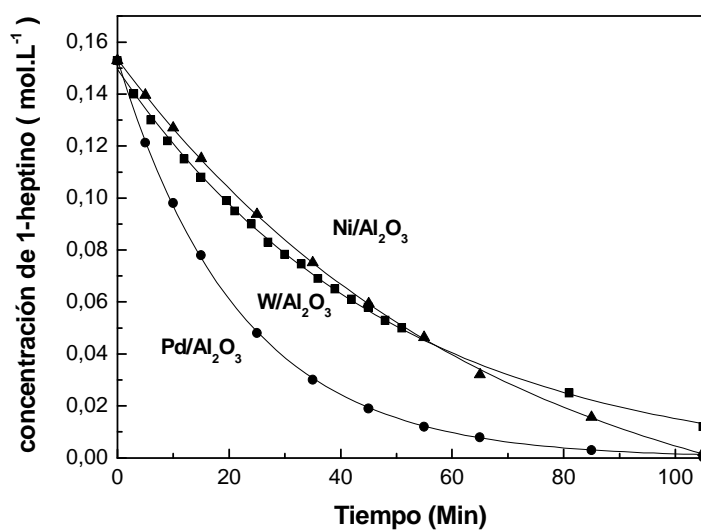
iii) En general todas las explicaciones se realizan desde el punto de vista de la fuerza con que adsorbe el hidrocarburo insaturado sobre los distintos tipos de sitios superficiales que pueda presentar el catalizador. El mismo criterio se puede aplicar para la adsorción del  $H_2$ . Para que el metal pueda aceptar y disociar  $H_2$  ha de poseer orbitales d vacantes capaces de aceptar electrones. Si el grado de ocupación de los orbitales d es bajo, como es el caso de metales de los grupos III-VII de la Tabla Periódica, el H atómico es fuertemente adsorbido y resulta difícil de desorber. Los metales de los grupos VIII-X con un número bajo de orbitales d libres serían más activos puesto que forman complejos hidruros que no son tan estables [20]. Por esta razón se prefiere a los metales de la mena de Pt para las reacciones de hidrogenación debido a su gran capacidad de quimisorber disociativamente el  $H_2$ .

Como se indicó en el Capítulo II de la presente Tesis uno de los objetivos buscados es recurrir al modelado cinético como herramienta para dilucidar este tópico.

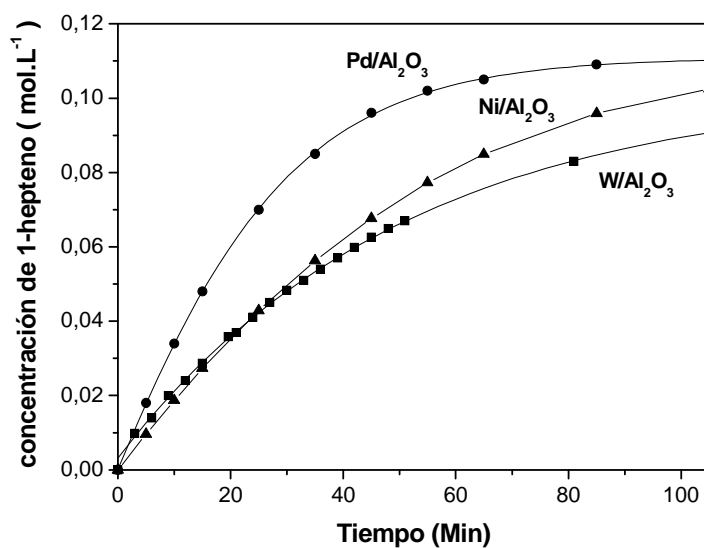


Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



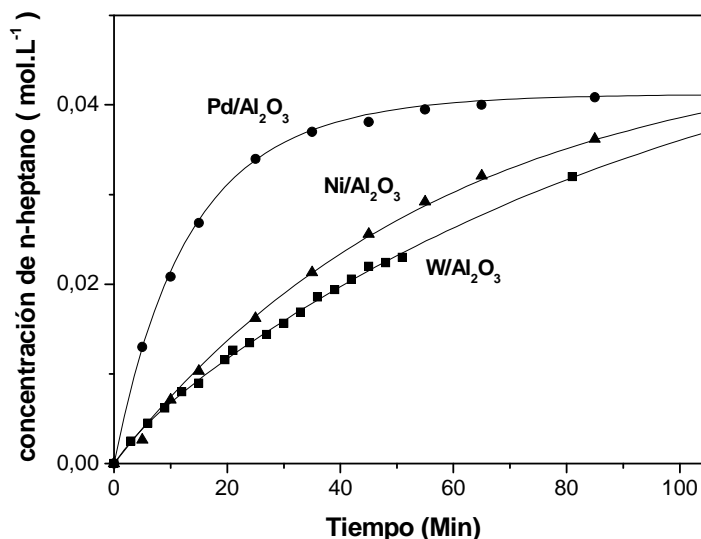
**Figura V.7:** Variación de la Concentración de 1-heptino.  $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $C_A^0 = 0,1528$  mol.L<sup>-1</sup>,  $T = 323$  K, 800 rpm, W y Ni = 0,3 g o Pd = 0,03 g.



**Figura V.8:** Variación de la Concentración de 1-hepteno.  $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $C_A^0 = 0,1528$  mol.L<sup>-1</sup>,  $T = 323$  K, 800 rpm, W y Ni = 0,3 g o Pd = 0,03 g.

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.9:** Variación de la Concentración de n-heptano.  $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $C_A^0 = 0,1528$  mol.L<sup>-1</sup>,  $T = 323$  K, 800 rpm, W y Ni = 0,3 g o Pd = 0,03 g.

### V.4.1. Modelado cinético para el catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Es común en todo estudio cinético la realización de experiencias preliminares que permitan establecer la influencia de distintas variables de reacción sobre los resultados de velocidad de reacción. Las conclusiones obtenidas se utilizarán posteriormente en la etapa de selección de modelos. En este sentido, se realizaron experiencias en las que se variaron la presión parcial de hidrógeno, la concentración inicial de 1-heptino y la temperatura de la reacción. A los fines de analizar la influencia de cada variable se propuso un modelo pseudohomogéneo de reacción donde la velocidad de la reacción se asume que se ajusta a una ley de potencia. Entonces la velocidad inicial de reacción se puede escribir de la siguiente manera:

$$r_A^0 = k \cdot (C_A^0)^\alpha \cdot (P_{H_2})^\beta \quad \text{Ec. V-52}$$

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

En el caso de la constante específica de velocidad de reacción se supuso que la misma presenta una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. V-53}$$

**V.4.1.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno**

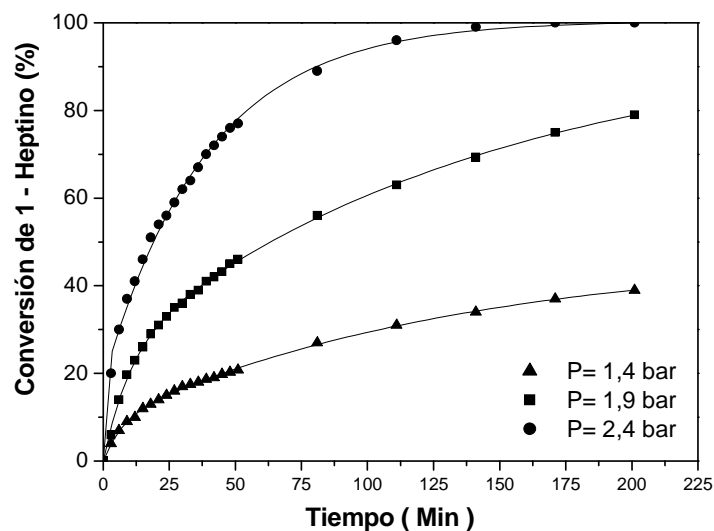
Se realizaron experiencias en reacción variando la presión parcial de hidrógeno (1,4; 1,9 y 2,4 bar) y manteniendo todas las demás variables constantes ( $C_A^0 = 0,1528 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $W = 0.3 \text{ g}$ ,  $800 \text{ rpm}$ ,  $73,5 \text{ ml}$  solvente).

La presión parcial de hidrógeno se calculó como la diferencia entre la presión total, la presión parcial de 1-heptino y la presión parcial del solvente (tolueno). Las presiones de vapor de 1-heptino y del solvente a  $303 \text{ K}$  se determinaron utilizando la ecuación de Antoine y fueron de  $0,14$  y  $0,048 \text{ bar}$  respectivamente [21]. Por lo que a los fines del cálculo se las consideró despreciables.

Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de reacción a diferentes valores de la presión parcial de hidrógeno se grafican en la Figura V.10. Se puede observar que la actividad catalítica aumenta a medida que aumenta la presión parcial de hidrógeno.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.10:** Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El orden de reacción respecto al H<sub>2</sub> se puede calcular a partir de la linealización de la ecuación (V-52):

$$\ln(r_A^0) = \ln\left[k \cdot (C_A^0)^\alpha\right] + \beta \cdot \ln(P_{H_2}) \quad \text{Ec. V-54}$$

Las velocidades iniciales de conversión de 1-heptino se calcularon por ajuste y diferenciación polinómica de las curvas de la Figura V.10., extrapolando para un tiempo de reacción igual a cero. De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(P_{H_2})$  se calculó un valor del orden de reacción de hidrógeno que fue positivo e igual a 2,4. El resultado es indicativo de que un aumento en la presión parcial de H<sub>2</sub> incide positivamente sobre la cinética de la reacción acelerando alguna etapa en la que participa el mismo. Particularmente la adsorción y la reacción química superficial.

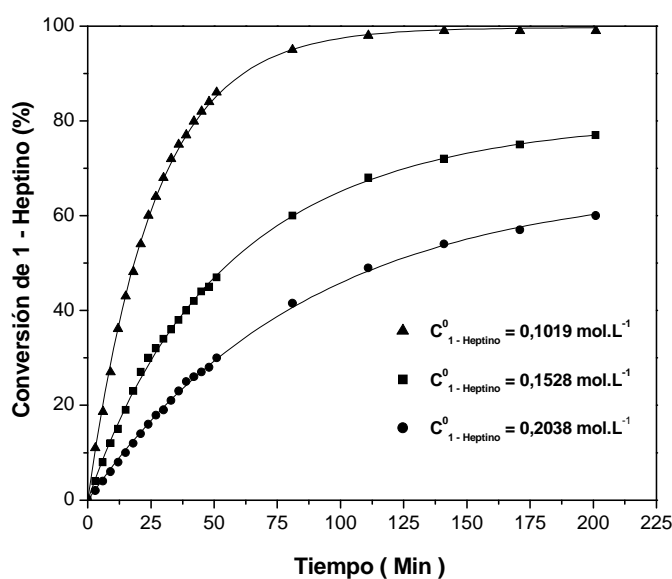
### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

#### V.4.1.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino

Se realizaron tests catalíticos variando la concentración inicial de 1-heptino (0,1019; 0,1528 y 0,2038 mol.L<sup>-1</sup>), manteniendo el resto de las variables de reacción constante ( $P_{H_2}=1,4$  bar,  $T= 303$  K,  $W = 0,3$  g, 800 rpm, 74, 73,5 y 73 mL solvente respectivamente).

Los valores obtenidos de la conversión de 1-heptino como una función de tiempo se representan en la Figura V.11. Se puede observar que la actividad catalítica disminuye cuando la concentración inicial de 1-heptino se incrementa.



**Figura V.11:** Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Procediendo de igual forma que en el punto anterior, se puede estimar el valor del orden de reacción de 1-heptino ( $\alpha$ ):

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

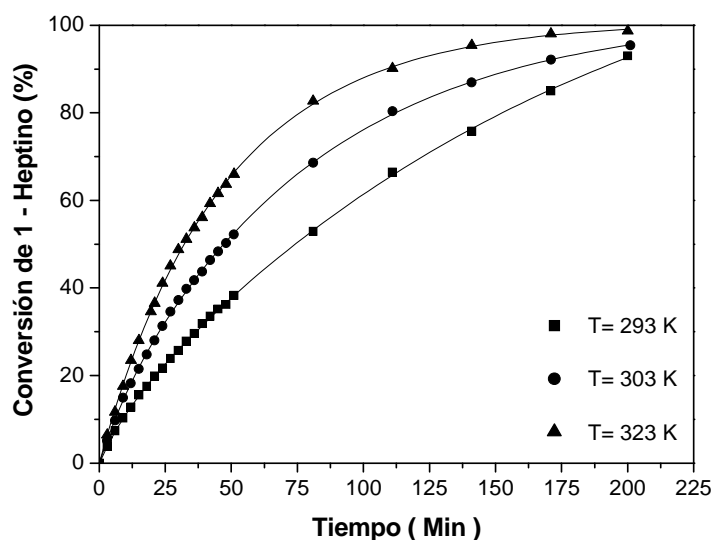
María Juliana Maccarrone

$$\ln(r_A^0) = \ln[k \cdot (P_{H_2})^\beta] + \alpha \cdot \ln(C_A^0) \quad \text{Ec. V-55}$$

De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(C_A^0)$  se obtiene un valor de orden de reacción de 1-heptino negativo e igual a -1. El resultado es indicativo de que un aumento en la concentración inicial de 1-heptino incide negativamente sobre la cinética de la reacción afectando la misma.

#### V.4.1.3. Influencia de la temperatura de reacción

Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de reacción a diferentes valores de la temperatura de reacción se pueden ver en la Figura V.12. Como es de esperar, la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura de reacción.



**Figura V.12:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

Cuando la ecuación (V-52) se linealiza, se puede determinar un valor de energía de activación “aparente” del sistema de reacción ( $E_A$ ) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\ln(r_A^0) = \ln\left[A \cdot (P_{H_2})^\beta \cdot (C_A^0)^\alpha\right] - \frac{E_A}{R.T} \quad \text{Ec. V-56}$$

Las velocidades iniciales de reacción de 1-heptino se calcularon utilizando la misma metodología que en los puntos anteriores. El valor de la energía de activación aparente se obtuvo de la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  como una función de  $1/T$ . El valor calculado fue de  $30,4 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Conviene aclarar que este valor no tiene un significado físico real y es solamente aparente.

**V.4.1.4. Discriminación de modelos para W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los modelos II, III, V y VI de la Tabla V.1-a. se descartaron porque no pueden explicar el orden negativo obtenido en 1-heptino y el orden positivo en el hidrógeno obtenidos experimentalmente. En la Tabla V.3. se indican los valores estimados para los parámetros de los modelos I y IV. Se realizó un análisis de la discriminación entre los diferentes modelos, desde el punto de vista estadístico utilizando los criterios de selección de modelos descritos en el punto V.3.2.2.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.3:** Parámetros estimados de los modelos para W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetros estimados <sup>(a)</sup>	SCD	CSM
I	A	P <sub>1</sub> = 47.9030574 ± 228.7645946 P <sub>2</sub> = -84.6397138 ± 448.4094668 P <sub>3</sub> = 0.000107361701 ± 0.000034179	0.00044	5.20
	B	P <sub>1</sub> = 5.60827241 ± 0.41113674 P <sub>2</sub> = 0 P <sub>3</sub> = 0.000108055877 ± 0.000011179	0.00044	5.23
IV	A	K <sub>A</sub> = 529.880207 ± 15894.8078 K <sub>B</sub> = - 52677.0918 ± 2009446.9869 K <sub>C</sub> = 176460.7316 ± 2013126.837 P <sub>12</sub> = 1.42293014 ± 43.27998806	0.00095	4.4
	B	K <sub>A</sub> = 350.720207 ± 14560.0078 K <sub>B</sub> = 0 K <sub>C</sub> = 123520.5320 ± 1533126.600 P <sub>12</sub> = 1.01111236 ± 40.28897706	0.00091	4.5

Condiciones de reacción: P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1.4 bar, T=323 K, W<sub>cat</sub> = 0.3 g, Solvente = tolueno  
Velocidad de agitación = 800 rpm, C<sub>A</sub><sup>0</sup> = 0.1528 mol.L<sup>-1</sup>.

(a) Intervalo de confianza de 95%.

Los resultados del análisis de discriminación se resumen en la Tabla V.4. Se puede concluir que el mejor ajuste de los datos experimentales se da con el modelo I-B. En este modelo el valor de P<sub>2</sub> es igual a cero, lo cual indica que el alcano no se adsorbe.



## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.4:** Discriminación de los modelos para W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetro	Signo del parámetro	Discriminación	Viabilidad
I	A	P <sub>1</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>2</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	
P <sub>3</sub>		(+)	IC > 0, CL < VE		
	B	P <sub>2</sub> = 0			Viable
		P <sub>1</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
IV	A	P <sub>3</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	No viable
		K <sub>A</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		K <sub>B</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	
		K <sub>C</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	B	P <sub>12</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		K <sub>A</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		K <sub>B</sub> = 0			
		K <sub>C</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>12</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	

IC: Intervalo de confianza.

CL: Nivel de confianza.

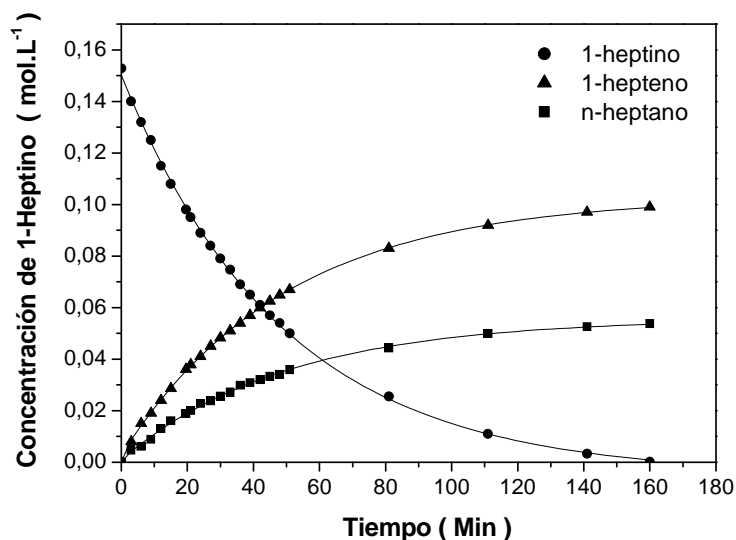
VE: valor del parámetro estimado.

En la Figura V.13. se representan los valores de concentración de 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano obtenidos experimentalmente (símbolos) y los valores teóricos (línea continua) estimados por el modelo I-B, en función del tiempo. Se observa un excelente ajuste entre los mismos.

El mismo ajuste fue realizado con el modelo I-B utilizando los datos experimentales obtenidos para otras temperaturas de reacción en el rango de 293-323 K. En todos los casos y como resultado del ajuste se obtuvieron parámetros significativamente diferentes de cero en un intervalo de confianza del 95%, con valores del parámetro CSM mayores a 4,0.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

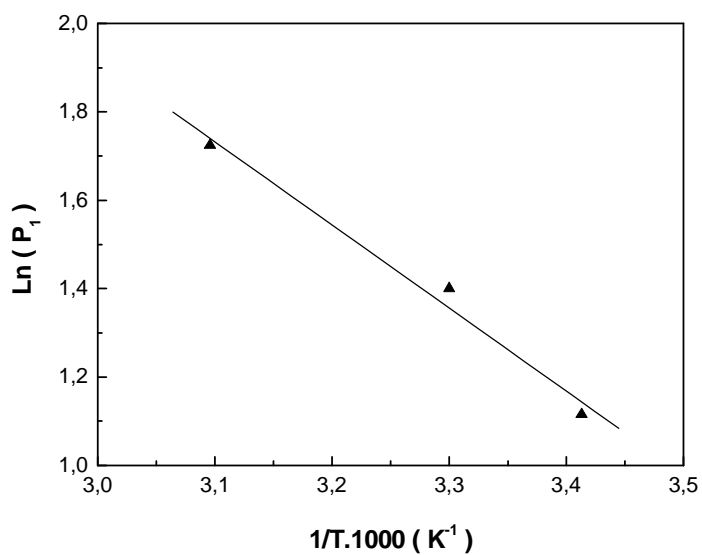


**Figura V.13:** Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo I-B. Condiciones de reacción:  $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $C_A^0 = 0,1528$  mol.L<sup>-1</sup>, 323 K,  $W_{cat} = 0,3$  g y 800 rpm.

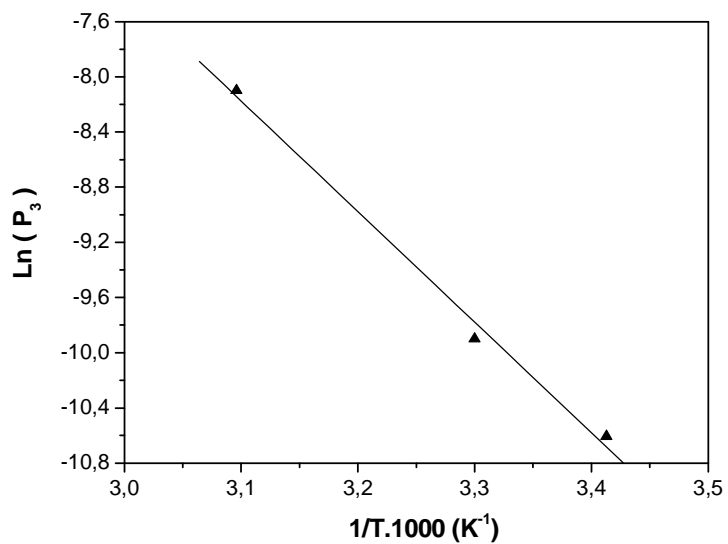
La consistencia termodinámica de los parámetros obtenidos  $P_1$  y  $P_3$  se evaluó graficando  $\ln P_1$  y  $\ln P_3$  vs  $1/T$ . En ambos casos se obtiene una recta (Figuras V.14 y V.15) lo que indica que las constantes involucradas (y tal como se supuso al plantear los distintos modelos) presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. Las pendientes ajustadas de las líneas rectas corresponden a las relaciones entre los valores de las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno y la energía de activación para la adsorción del hidrógeno sobre los sitios activos.

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.14:** Dependencia del parámetro  $P_1$  con la temperatura.



**Figura V.15:** Dependencia del parámetro  $P_3$  con la temperatura.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Recordando la definición de  $P_1$  y  $P_3$  se pueden obtener las siguientes ecuaciones:

$$P_1 = \frac{K_B}{K_A} = \left( \frac{A_B}{A_A} \right) \cdot \text{Exp} \left[ \frac{|\Delta H_B| - |\Delta H_A|}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-57}$$

$$P_3 = \frac{C_{H_2} \cdot k_{H_2} \cdot C_S^2}{K_A^2} = \left( \frac{C_{H_2} \cdot A_{H_2} \cdot C_S^2}{A_A^2} \right) \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-(E_{H_2} + 2 \cdot |\Delta H_A|)}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-58}$$

En las ecuaciones (V-57) y (V-58) las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno se expresaron en términos de valores absolutos. Los valores obtenidos de las pendientes de las rectas en las Figuras V.14 y V.15 fueron:

$$|\Delta H_B| - |\Delta H_A| = -15.6 \text{ KJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-59}$$

$$E_{H_2} + 2 \cdot |\Delta H_A| = 66 \text{ KJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-60}$$

A partir de estos resultados se puede concluir:

1- El Modelo I-B, que supone adsorción disociativa del hidrógeno como etapa controlante de la velocidad de reacción, un solo tipo de sitios activos y cobertura total de los mismos, es el que mejor ajusta los datos experimentales presentando el ajuste consistencia estadística y termodinámica.

2- El modelo no permite obtener directamente las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno y la energía de activación para la adsorción de hidrógeno.

3- De la Ec. 59. se puede inferir que la entalpía de adsorción de 1-heptino es mayor que la de 1-hepteno, de acuerdo con la información disponible en la literatura sobre la

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

hidrogenación parcial de alquinos [18]. Por otro lado, los resultados indican además que el alcano no se adsorbe.

4- Si suponemos que la entalpía de adsorción de 1-hepteno es despreciable, de acuerdo con los resultados experimentales, el valor de la entalpía de adsorción de 1-heptino se puede obtener de la Ec. 59 ( $-15,6 \text{ KJ mol}^{-1}$ ). Introduciendo este valor en la ecuación 60 se puede estimar un valor de  $E_{\text{H}_2}$  del  $34,8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ . Este valor es alto teniendo en cuenta que se obtuvo despreciando el calor de adsorción del alqueno. Se puede concluir que en el caso del catalizador de  $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ , la adsorción disociativa del  $\text{H}_2$  controla la velocidad global de la reacción, lo cual produce que los sitios activos del catalizador sean preferentemente ocupados por 1-heptino. Estos resultados coinciden con los encontrados en los ensayos de quimisorción de hidrógeno realizados sobre el catalizador (Cap. IV) en los que no se pudo detectar la adsorción a temperatura ambiente. Por otro lado, explica por qué un aumento en la presión parcial de hidrógeno tiene un efecto beneficioso sobre la velocidad de reacción, en tanto que un aumento de la concentración inicial de 1-heptino que disminuye aún más la concentración superficial de hidrógeno adsorbido, tiene un efecto negativo.

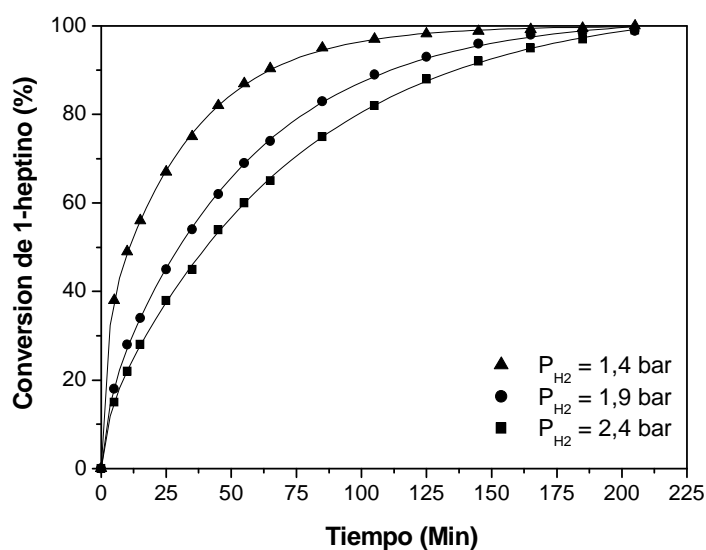
**V.4.2. Modelado cinético para el catalizador de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$** **V.4.2.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno.**

Al igual que para el catalizador de  $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ , se realizaron experiencias en reacción variando la presión parcial de hidrógeno (1,4; 1,9 y 2,4 bar) y manteniendo todas las demás variables constantes ( $C_{\text{A}}^0 = 0,1528 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $W = 0,03 \text{ g}$ ,  $800 \text{ rpm}$ ,  $73,5 \text{ mL}$  solvente). Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

reacción a diferentes valores de la presión parcial de hidrógeno se grafican en la Figura V.16. Se puede observar que la actividad del catalizador disminuye a medida que aumenta la presión parcial de hidrógeno.



**Figura V.16:** Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de  $Pd/Al_2O_3$

El orden de reacción respecto al  $H_2$  se puede calcular a partir de la Ec. 54. como se indicó para el caso del W.

Las velocidades iniciales de conversión de 1-heptino se calcularon por ajuste y diferenciación polinómica de las curvas de la Figura V.16 y, extrapolando para un tiempo de reacción igual a cero. De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(P_{H_2})$  se calculó un valor del orden de reacción de hidrógeno que fue negativo e igual a -2,6. El resultado es indicativo de que un aumento en la presión parcial de  $H_2$  incide negativamente sobre la cinética de la reacción afectando alguna etapa en la que participa el mismo.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

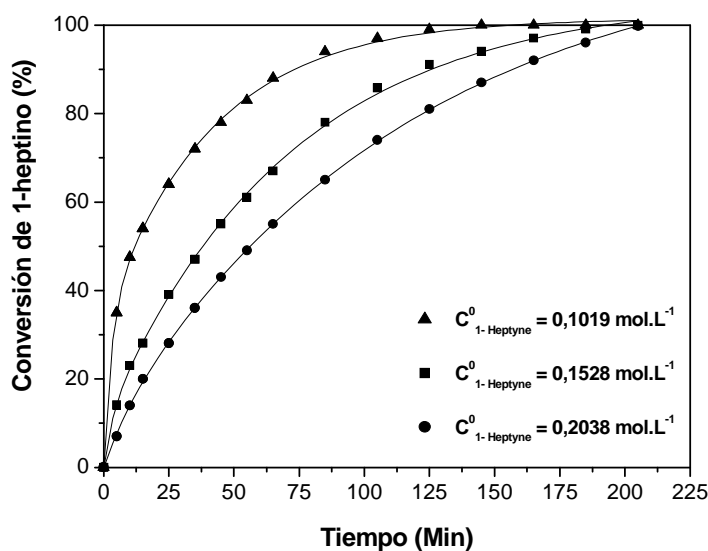
#### V.4.2.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino

Se realizaron tests catalíticos variando la concentración inicial de 1-heptino (0,1019; 0,1528 y 0,2038 mol.L<sup>-1</sup>), manteniendo el resto de las variables de reacción constante ( $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $T = 303$  K,  $W = 0.03$  g, 800 rpm, 74, 73,5 y 73 mL solvente).

Los valores obtenidos de la conversión de 1-heptino como una función de tiempo se representan en la Figura V.17. Se puede observar que la actividad catalítica disminuye cuando la concentración inicial de 1-heptino se incrementa.

Se puede estimar el valor del orden de reacción de 1-heptino ( $\alpha$ ) según la Ec. 55.

De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(C_A^0)$  se obtiene un valor de orden de reacción de 1-heptino negativo e igual a -1.5. El resultado es indicativo de que un aumento en la concentración inicial de 1-heptino incide negativamente sobre la cinética de la reacción afectando la misma.



**Figura V.17:** Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

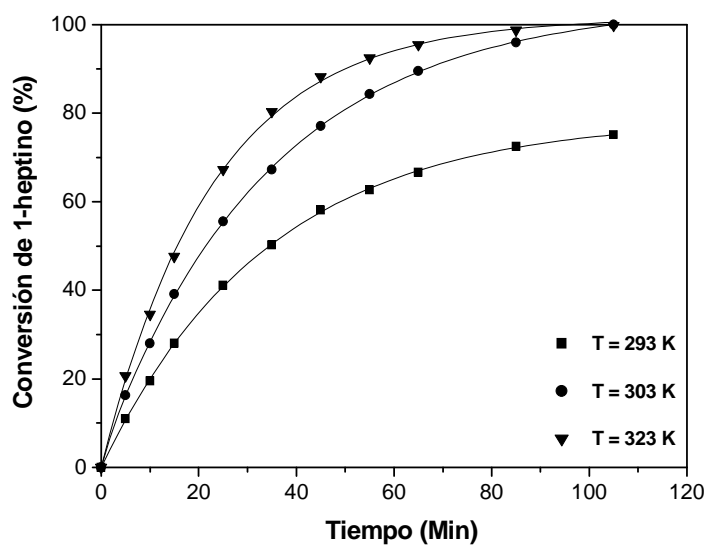
### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

#### V.4.2.3. Influencia de la temperatura de reacción

Se realizaron experiencias a distintas temperaturas de reacción: 293, 303 y 323 K, manteniendo constante el resto de las variables operativas ( $C_A^0 = 0,1528 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $P_{H_2} = 1,4 \text{ bar}$ ,  $W = 0.03 \text{ g}$ , 800 rpm, 73,5 ml solvente).

Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de reacción a diferentes valores de la temperatura de reacción se pueden ver en la Figura V.18. Como es de esperar, la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura de reacción.



**Figura V.18:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De la linealización de la ecuación (V-52) se determina un valor de energía de activación “aparente” del sistema de reacción ( $E_A$ ) como se muestra en la Ec. V-56.



**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Las velocidades iniciales de reacción de 1-heptino se calcularon utilizando la misma metodología que en los puntos anteriores. El valor de la energía de activación aparente obtenido de la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  en función de  $1/T$  fue de  $18 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

**V.4.2.4. Discriminación de modelos para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los modelos I, II, IV y V de la Tabla V.2-a. se descartaron puesto que no pueden explicar los órdenes negativos obtenidos experimentalmente para 1-heptino e H<sub>2</sub>. Los parámetros estimados para los modelos III y VI se indican en la Tabla V.5.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.5:** Parámetros estimados de los modelos propuestos para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetro estimado (*)	SCD	CSM
III	A	P <sub>4</sub> = -53.0866055±3399.8626255 P <sub>5</sub> = 221.348971±7134.846189 P <sub>7</sub> = 28.7488806±370.8944874 P <sub>10</sub> = 4.68720094±147.04798306 P <sub>11</sub> = 1.92159358±60.33982722	2.2.10 <sup>-4</sup>	5.2
	B	P <sub>4</sub> = 0 P <sub>5</sub> = 73.3086809±919.4831331 P <sub>7</sub> = 23.0235065±284.1617705 P <sub>10</sub> = 2.75603228±79.34470502 P <sub>11</sub> = 1.12978185±32.52404635		
	C	P <sub>4</sub> = 0 P <sub>5</sub> = 0 P <sub>7</sub> = 0.554228500±0.330992359 P <sub>10</sub> = 0.0368778035±0.0032648682 P <sub>11</sub> = 0.0150940473±0.0014453604		
VI	A	K <sub>B</sub> = -16.3714023±661.1021023 K <sub>C</sub> = 48.4132846±2509.3986254 P <sub>13</sub> = 6.35365882±135.97712018 P <sub>15</sub> = 7.14818320±324.0314528 P <sub>16</sub> = 2.13263324±47.39641486 P <sub>17</sub> = 0.874143654±19.422821246	2.2.10 <sup>-4</sup>	5.1
	B	K <sub>B</sub> = 0 K <sub>C</sub> = 53.7394284±6350.0751416 P <sub>13</sub> = 3.53653444±247.34456656 P <sub>15</sub> = 19.8231433±1876.7295967 P <sub>16</sub> = 1.71129670±50.9810815 P <sub>17</sub> = 0.702039726±20.910298274		
	C	K <sub>B</sub> = 0 K <sub>C</sub> = 0 P <sub>13</sub> = 2.93941739±18.79975681 P <sub>15</sub> = 1.86782613±10.08702077 P <sub>16</sub> = 0.541342090±5.18514542 P <sub>17</sub> = 0.221642448±2.121511182		
	D	K <sub>B</sub> = 0 K <sub>C</sub> = 0 P <sub>13</sub> = 0 P <sub>15</sub> = 0.610445795±0.825496865 P <sub>16</sub> = 0.0357150918±0.0052744265 P <sub>17</sub> = 0.0146412833±0.0023224598		
	E	K <sub>B</sub> = 0 K <sub>C</sub> = 0 P <sub>13</sub> = 0 P <sub>15</sub> = 0 P <sub>16</sub> = 0.0320548839±0.0012299287 P <sub>17</sub> = 0.0130965076±0.0007651406		

Condiciones de reacción: P<sub>H2</sub> = 1,4 bar, T=323 K, W<sub>cat</sub> = 0,03 g, Solvente = toluenoVelocidad de agitación = 800 rpm, C<sub>A</sub><sup>0</sup> = 0,1528 mol.L<sup>-1</sup>. <sup>(a)</sup> Intervalo de confianza del 95%.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

Se realizó un análisis de discriminación entre los diferentes modelos, desde el punto de vista estadístico utilizando los criterios de selección de modelos descriptos en el punto V.3.2.2. Los resultados del análisis de discriminación entre modelos se indican en la Tabla V.6.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla V.6:** Discriminación de modelos para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetro	Signo	Discriminación	Viabilidad
III	A	P <sub>4</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>5</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	B	P <sub>7</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>10</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>11</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>4</sub> = 0	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>5</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	C	P <sub>7</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	Viable
		P <sub>10</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
		P <sub>11</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
		P <sub>4</sub> = 0 P <sub>5</sub> = 0			
VI	A	K <sub>B</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	No viable
		K <sub>C</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	B	P <sub>13</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>15</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>16</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>17</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		K <sub>B</sub> = 0	(+)	IC < 0, CL > VE	
	C	K <sub>C</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>13</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>15</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
		P <sub>16</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	D	P <sub>17</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>15</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
		P <sub>16</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
	E	K <sub>B</sub> = 0			Viable
		K <sub>C</sub> = 0			
	E	P <sub>13</sub> = 0			Viable
		P <sub>15</sub> = 0			
		P <sub>16</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
		P <sub>17</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	

IC: Intervalo de confianza; CL: Nivel de confianza; VE: valor estimado del parámetro.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

De la Tabla V.5 se concluye que el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene con el modelo III-C. En este modelo el valor de los parámetros  $P_4$  y  $P_5$  son igual a cero, en consecuencia, esto estaría indicando a priori que las únicas especies que se adsorben sobre los sitios activos superficiales del catalizador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son el 1-heptino y el hidrógeno.

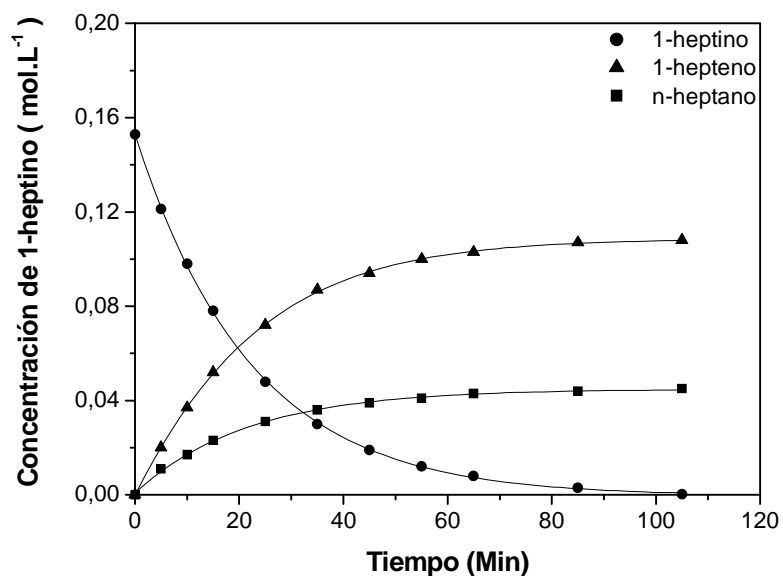
El modelo heterogéneo VI-E también produce un buen ajuste de los datos experimentales, pero al tener sus parámetros  $K_B$ ,  $K_C$ ,  $P_{13}$  y  $P_{15}$  igual a cero, el mismo se transforma en un modelo pseudohomogéneo, en el que los órdenes de reacción tanto para el hidrógeno como para el 1-heptino son positivos, lo cual no está en concordancia con los órdenes de reacción obtenidos experimentalmente para hidrógeno y 1-heptino, que son negativos, por tal motivo este modelo se descarta.

En la Figura V.19. se representan los valores de concentración de 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano obtenidos experimentalmente (símbolos) y los valores teóricos (línea continua) estimados por el modelo III-C, en función del tiempo. Se observa un excelente ajuste entre los mismos.

El mismo ajuste realizado con el modelo III-C se realizó con los datos experimentales obtenidos para otras temperaturas de reacción en el rango de 293-323 K. En todos los casos y como resultado del ajuste se obtuvieron parámetros significativamente diferentes de cero en un intervalo de confianza del 95%, con valores del parámetro CSM mayores a 4,0.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

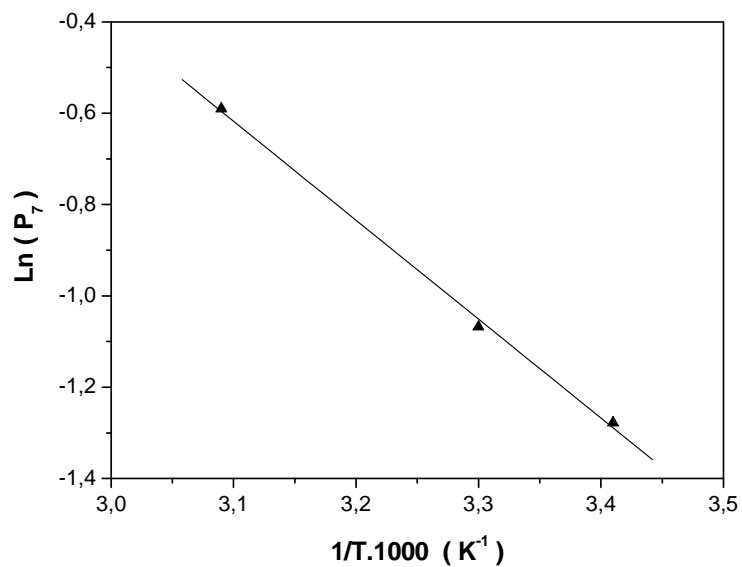


**Figura V.19:** Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo III-C.

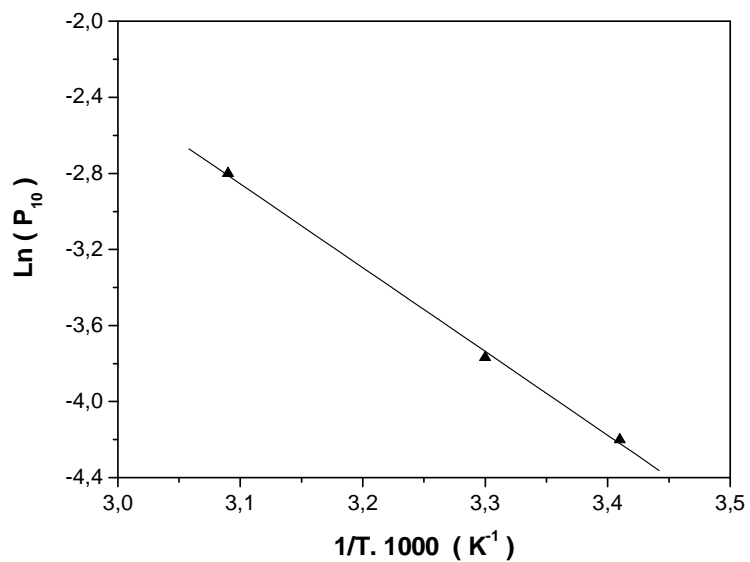
La consistencia termodinámica de los parámetros  $P_7$ ,  $P_{10}$  y  $P_{11}$  se evaluaron graficando el  $\ln P_7$ ,  $\ln P_{10}$  y  $\ln P_{11}$  vs  $1/T$ . En todos los casos se obtuvieron líneas rectas lo cual corrobora la suposición realizada al plantear los modelos en cuanto a que las constantes involucradas en los mismos presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura, lo cual demuestra que el modelo presenta consistencia termodinámica (Figuras V.20 a V.22).

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

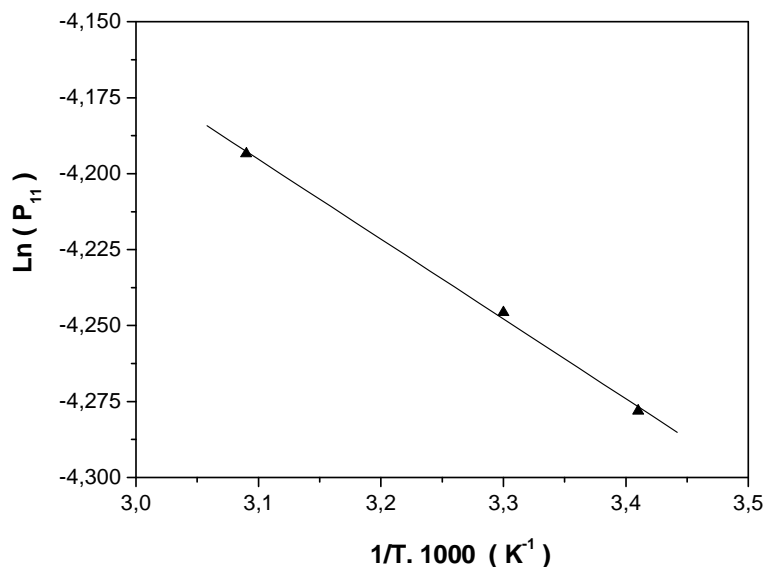
María Juliana Maccarrone



**Figura V.20:** Dependencia del parámetro  $P_7$  con la temperatura



**Figura V.21:** Dependencia del parámetro  $P_{10}$  con la temperatura



**Figura V.22:** Dependencia del parámetro  $P_{11}$  con la temperatura

Las pendientes de las rectas obtenidas corresponden a relaciones entre las entalpías de adsorción de 1-heptino,  $H_2$  y las energías de activación de las reacciones superficiales de hidrogenación. Teniendo presente la definición de los parámetros  $P_7$ ,  $P_{10}$  y  $P_{11}$  de la Tabla V.1-b, se pueden obtener las siguientes ecuaciones:

$$P_7 = \frac{(1 + K \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2}) \cdot K_A}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \quad \text{Ec. V-61}$$

Suponiendo que  $1 \gg K \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2}$  (este supuesto se hace con el fin de poder estimar algunos valores de las constantes involucradas). Cabe acotar que cuando se supone lo contrario, es decir que  $1 \ll K \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2}$  se llega a una inconsistencia termodinámica.

La ecuación anterior se reduce a:



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$$P_7 = \frac{K_A}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} = \frac{A_A}{\sqrt{A_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-\left(\frac{1}{2} \cdot |\Delta H_{H_2}| - |\Delta H_A|\right)}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-62}$$

$$P_{10} = \frac{k_1 \cdot K_A \cdot C_S^3}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} = \frac{A_1 \cdot A_A \cdot C_S^3}{\sqrt{A_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-\left(E_1 - |\Delta H_A| + \frac{1}{2} \cdot |\Delta H_{H_2}|\right)}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-63}$$

$$P_{11} = \frac{k_3 \cdot K_A \cdot K \cdot C_S^3}{\sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}} = \frac{A_3 \cdot A_A \cdot A \cdot C_S^3}{\sqrt{A_{H_2} \cdot C_{H_2}}} \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-\left(E_3 - |\Delta H_A| + \Delta H + \frac{1}{2} \cdot |\Delta H_{H_2}|\right)}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-64}$$

En las ecuaciones (V.62), (V.63) y (V.64) las entalpías de adsorción de 1-heptino y H<sub>2</sub> se expresan en valores absolutos. Los valores de las pendientes respectivas se calculan como sigue:

$$\frac{|\Delta H_{H_2}|}{2} - |\Delta H_A| = 18.02 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-65}$$

$$E_1 + \frac{|\Delta H_{H_2}|}{2} - |\Delta H_A| = 36.6 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-66}$$

$$E_3 + \Delta H + \frac{|\Delta H_{H_2}|}{2} - |\Delta H_A| = 2.18 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-67}$$

La entalpía de adsorción de H<sub>2</sub> sobre Pd ha sido reportada en la referencia [22] (-75,31 KJ.mol<sup>-1</sup>).

De la ecuación (Ec. V-65):

$$|\Delta H_A| = 19.64 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

De las ecuaciones (Ec. V-65) y (Ec. V-66):

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$$E_1 = 18.58 \text{ KJ.mol}^{-1}.$$

De la ecuaciones (Ec. V-66) y (Ec. V-67):

$$E_3 + \Delta H = -15.84 \text{ KJ.mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-68}$$

De los resultados se puede concluir que:

1- El modelo III-C, que representa la reacción química superficial como etapa limitante con adsorción disociativa de  $\text{H}_2$  y la competencia con el 1-heptino por los sitios activos es el que presenta un mejor ajuste de los datos experimentales. Dicho ajuste presenta consistencia estadística y termodinámica.

2- El modelo no permite obtener directamente los valores de las entalpías de adsorción de 1-heptino, la energía de activación para la hidrogenación de 1-heptino a 1-hepteno ( $E_1$ ) y la energía de activación para la hidrogenación de 1-heptino a n-heptano ( $E_3$ ).

3- El modelo indica que las únicas especies que se adsorben sobre los sitios activos superficiales del catalizador  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  son el 1-heptino y el hidrógeno. Luego se puede estimar un valor de la entalpía de adsorción de 1-heptino sobre Pd ( $-19,64 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ), asumiendo un valor de la entalpía de adsorción de hidrógeno sobre Pd obtenido de bibliografía. Este valor no difiere mucho del obtenido para la adsorción sobre W ( $-15,6 \text{ KJ mol}^{-1}$ ), suponiendo despreciable la entalpía de adsorción de 1-hepteno. También coincide con el valor reportado por Semagina et. al. [18] para la hidrogenación de 1-hexino sobre nanopartículas de Pd.

4- Por otro lado, la ecuación V.65. muestra que la entalpía de adsorción de hidrógeno es mucho mayor que la de 1-heptino sobre el catalizador de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ . Esto

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

indica que desde el punto de vista termodinámico no existe limitación a la adsorción del  $H_2$ . En las experiencias de quimisorción de hidrógeno (Cap. IV) se corroboró que el Pd es capaz de quimisorber una importante cantidad de  $H_2$  a temperatura ambiente, indicando que no hay en este sentido un impedimento cinético como el que se verifica para W. En consecuencia, la etapa de adsorción disociativa del hidrógeno es rápida y convierte a la reacción química superficial como etapa controlante del proceso global.

5- El valor obtenido de la energía de activación para la reacción de hidrogenación del 1-heptino a 1-hepteno ( $E_1$ ) resultó ser baja ( $18,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), lo cual es coincidente con el hecho de que la reacción puede proceder aún a bajas temperaturas.

6- El modelado cinético en los catalizadores de W y Pd da una explicación de la diferente reactividad de los catalizadores. El Pd es más activo que W para la hidrogenación parcial, porque hay una limitación cinética para la adsorción de hidrógeno sobre el W. Esto no ocurre en el Pd donde hay un adecuado cubrimiento de la superficie por el hidrógeno, por lo tanto, hace que la etapa de reacción superficial sea la controlante de la velocidad de reacción.

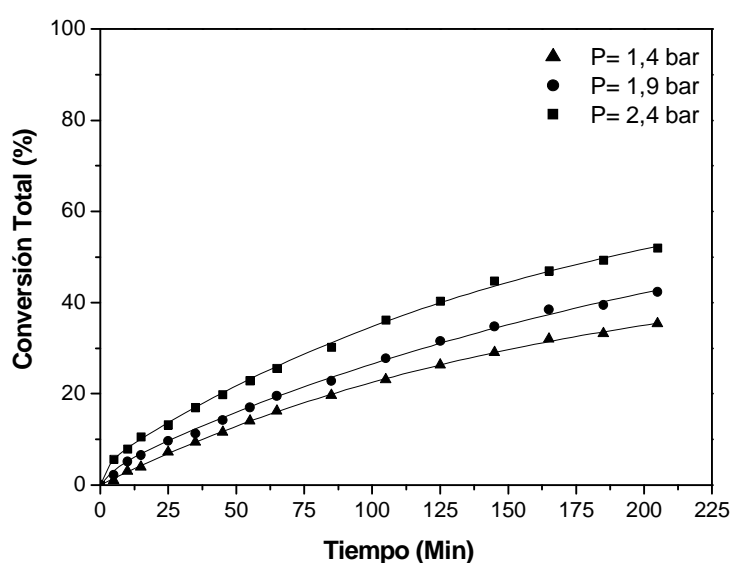
**V.4.3. Modelado cinético para el catalizador de  $Ni/Al_2O_3$** **V.4.3.1. Influencia de la presión parcial de hidrógeno**

Al igual que para el catalizador de W y Pd/ $Al_2O_3$  se realizaron experiencias en reacción variando la presión parcial de hidrógeno (1,4; 1,9 y 2,4 bar) y manteniendo todas las demás variables constantes ( $C_A^0 = 0,1528 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ,  $W = 0,3 \text{ g}$ , 800 rpm, 73,5 mL solvente). También como en el caso anterior se consideró que la presión parcial de  $H_2$  es la indicada en el manómetro del reactor.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de reacción a diferentes valores de la presión parcial de hidrógeno se grafican en la Figura V.23. Se puede observar que la actividad del catalizador aumenta a medida que se incrementa la presión parcial de hidrógeno.



**Figura V.23:** Efecto de la presión parcial de hidrógeno sobre la actividad catalítica de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente para W y Pd, se calcula el orden de reacción respecto al H<sub>2</sub> a partir de la ecuación V-54:

Las velocidades iniciales de conversión de 1-heptino se calcularon por ajuste y diferenciación polinómica de las curvas de la Figura V.23 y, extrapolando para un tiempo de reacción igual a cero. De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(P_{H_2})$  se calculó un valor del orden de reacción de hidrógeno que fue positivo e igual a 1,3. El resultado es indicativo de

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

que un aumento en la presión parcial de  $H_2$  incide positivamente sobre la cinética de la reacción.

**V.4.3.2. Influencia de la concentración inicial de 1-heptino**

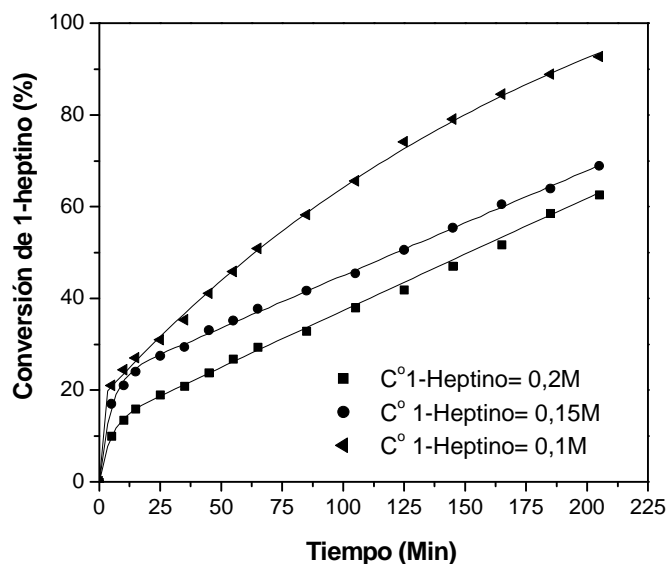
Se realizaron tests catalíticos variando la concentración inicial de 1-heptino (0,1019; 0,1528 y 0,2038 mol.L<sup>-1</sup>), manteniendo el resto de las variables de reacción constante ( $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $T = 303$  K,  $W = 0.3$  g, 800 rpm, 74, 73,5 y 73 mL solvente).

Los valores obtenidos de la conversión de 1-heptino como una función de tiempo se representan en la Figura V.24. Se puede observar que la actividad catalítica disminuye cuando la concentración inicial de 1-heptino se incrementa. Procediendo de igual forma que en el punto anterior, se puede estimar el valor del orden de reacción de 1-heptino ( $\alpha$ ) de la Ec. 55.

De la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  versus  $\ln(C_A^0)$  se obtiene un valor de orden de reacción de 1-heptino negativo e igual a -0.22. El resultado es indicativo de que un aumento en la concentración inicial de 1-heptino afecta negativamente la cinética de la reacción.

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura.** Efecto de la concentración inicial de 1-heptino sobre la actividad catalítica de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

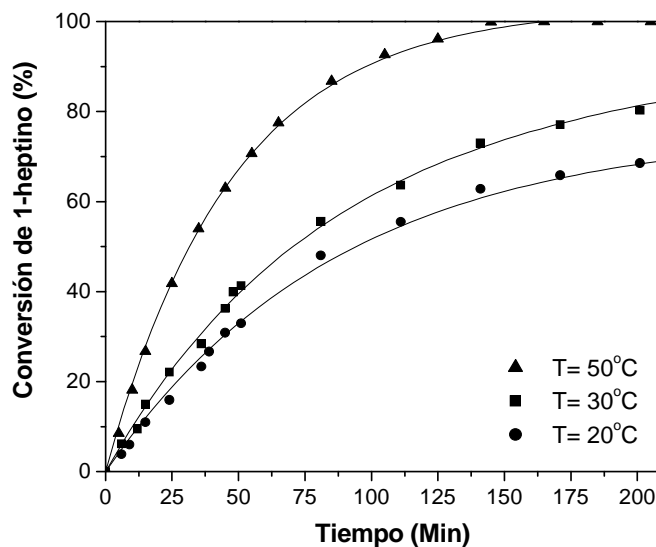
### V.4.3.3. Influencia de la temperatura de reacción

Se realizaron experiencias a distintas temperaturas de reacción: 293, 303 y 323 K, manteniendo constante el resto de las variables operativas ( $C_A^0 = 0,1528 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $P_{H_2} = 1,4 \text{ bar}$ ,  $W = 0,3 \text{ g}$ , 800 rpm, 73,5 ml solvente).

Los valores experimentales de conversión de 1-heptino en función del tiempo de reacción a diferentes valores de la temperatura de reacción se pueden ver en la Figura V.25. Como es de esperar, la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura de reacción.

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura V.25:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad catalítica de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De la linealización de la ecuación (V-52) se determina un valor de energía de activación “aparente” del sistema de reacción ( $E_A$ ) utilizando la Ec. V-56.

Las velocidades iniciales de reacción de 1-heptino se calcularon utilizando la misma metodología que en los puntos anteriores. El valor de la energía de activación aparente se obtuvo de la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  como una función de  $1/T$ . El valor calculado fue de 24 KJ mol<sup>-1</sup>.

#### V.4.3.4. Discriminación de modelos para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al igual que para el caso de W, los modelos II, III, V y VI de la Tabla V.1-a. se descartaron porque no pueden explicar el orden negativo obtenido en 1-heptino y el orden positivo en el hidrógeno obtenidos experimentalmente. En la Tabla V.7. se indican los

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

valores estimados para los parámetros de los modelos I y IV. Se realizó además un análisis de la discriminación entre los diferentes modelos, desde el punto de vista estadístico utilizando los criterios de selección de modelos descriptos en el punto V.3.2.2.

**Tabla V.7.:** Parámetros estimados de los modelos propuestos para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetro estimado (*)	SCD	CSM
Modelo I	A	$P_1 = 4,4823237 \pm 168,14985673$ $P_2 = 3,44577501 \pm 335,92334499$ $P_3 = 0,0001211222587 \pm 0,00003376836$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	3,7
	B	$P_2 = 0$ $P_1 = 5,93108434 \pm 0,97784253$ $P_3 = 0,000113720472 \pm 0,000026730661$	$2 \cdot 10^{-3}$	4,5
Modelo IV	A	$K_A = 8,34221367 \pm 355,9610964$ $K_B = -1097,26187 \pm 7313,33134$ $K_C = 2384,39316 \pm 12837,26474$ $P_{12} = 0,00654481117 \pm 0,15591798$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	5,17
	B	$K_A = -6,36443252 \pm 3,54535551$ $K_B = 0$ $K_C = -17,1237873 \pm 50,0933591$ $P_{12} = 7,82119826 \cdot 10^{-5} \pm 1,570645 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	5,23
	C	$K_A = -5,14858364 \pm 0,29479977$ $K_B = 0$ $K_C = 0$ $P_{12} = 0,000613057924 \pm 3,87 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	5,23
	D	$K_A = 0$ $K_B = 0$ $K_C = 0$ $P_{12} \neq 0$ Se obtiene un modelo pseudohomogéneo		

Condiciones de reacción:  $P_{H_2} = 1,4$  bar,  $T = 323$  K,  $W_{cat} = 0,3$  g, Solvente = tolueno  
Velocidad de agitación = 800 rpm,  $C_A^0 = 0,1528$  mol.L<sup>-1</sup>. <sup>(a)</sup> Intervalo de confianza del 95%.

Los resultados del análisis de discriminación se resumen en la Tabla V.8.



**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

***Tabla V.8:*** Discriminación de modelos para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Modelo	Opción	Parámetro	Signo	Discriminación	Viabilidad
Modelo I	A	P <sub>1</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		P <sub>2</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	
	B	P <sub>2</sub> =0		IC > 0, CL < VE	Viable
		P <sub>1</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
Modelo IV	A	K <sub>A</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE	No viable
		K <sub>B</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	
	K <sub>C</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE		
	P <sub>12</sub>	(+)	IC < 0, CL > VE		
	B	K <sub>B</sub> = 0		IC < 0, CL > VE	No viable
		K <sub>A</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	
		K <sub>C</sub>	(-)	IC < 0, CL > VE	
	C	P <sub>12</sub>	(+)	IC > 0, CL > VE	No viable
		K <sub>B</sub> = 0		IC > 0, CL > VE	
	D	K <sub>C</sub> = 0		IC > 0, CL > VE	Viable
		K <sub>A</sub>	(-)	IC > 0, CL > VE	
		P <sub>12</sub>	(+)	IC > 0, CL < VE	
		K <sub>A</sub> = 0			
		K <sub>B</sub> = 0			
		K <sub>C</sub> = 0			
		P <sub>12</sub> ≠0			
		Se obtiene modelo pseudohomogéneo			

IC: Intervalo de confianza; CL: Nivel de confianza; VE: valor estimado del parámetro.

De la Tabla V.7 y V.8 se concluye que el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene con el modelo I-B. En este modelo el valor del parámetro P<sub>2</sub> es igual a cero, lo que indica que el alcano no se adsorbe.

El modelo IV-D también presenta un buen ajuste estadístico de los datos experimentales, pero se obtiene un modelo pseudohomogéneo que no se condice con los órdenes en hidrógeno y 1-heptino calculados.

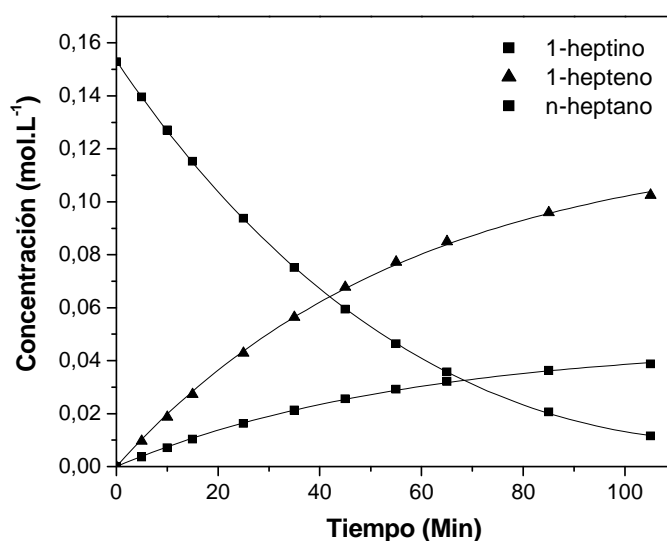
## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

En la Figura V.26 se representan los valores de concentración de 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano obtenidos experimentalmente (símbolos) y los valores teóricos (línea continua) estimados por el modelo I, en función del tiempo. Se observa un excelente ajuste entre los mismos.

El mismo ajuste realizado con el modelo I se realizó con los datos experimentales obtenidos para otras temperaturas de reacción en el rango de 293-323 K. En todos los casos y como resultado del ajuste se obtuvieron parámetros significativamente diferentes de cero en un intervalo de confianza del 95%, con valores del parámetro CSM mayores a 4,0.



**Figura V.26:** Ajuste de curvas de concentración de especies en función del tiempo con el modelo I

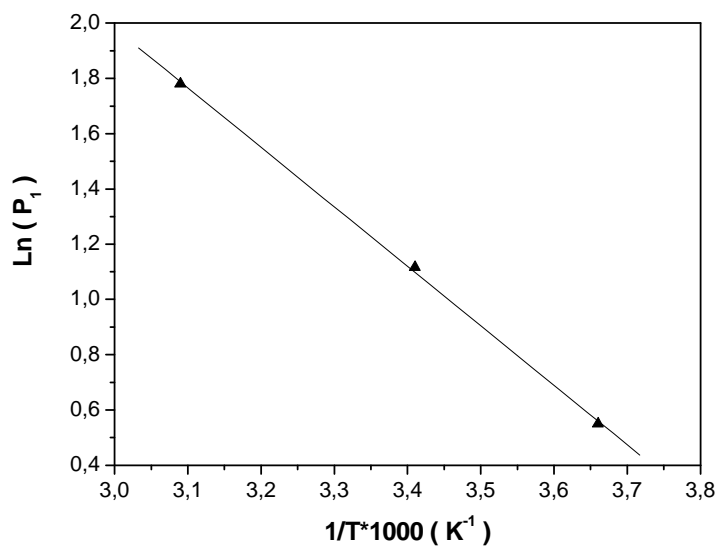
La consistencia termodinámica de los parámetros  $P_1$ , y  $P_3$  se evaluó graficando el  $\ln P_1$  y  $\ln P_3$  vs  $1/T$ . En todos los casos se obtuvieron líneas rectas lo cual corrobora la suposición realizada al plantear los modelos en cuanto a que las constantes involucradas en

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

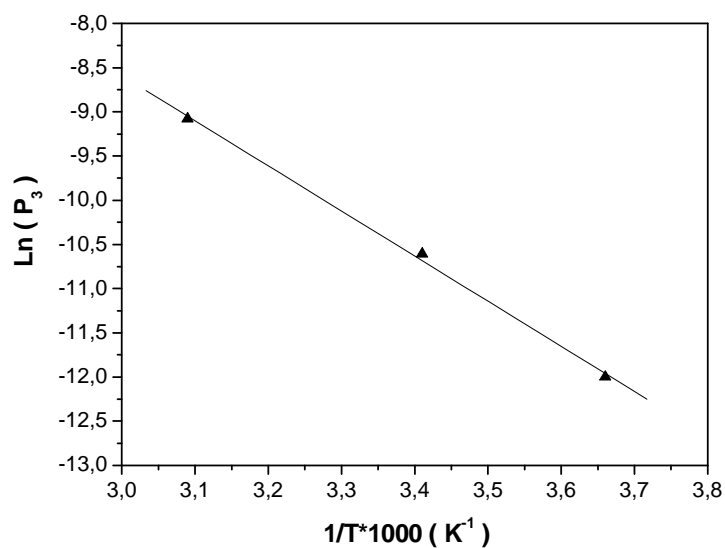
## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

los mismos presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura (Fig. V.27 y V.28).



**Figura V.27:** Dependencia del parámetro  $P_1$  con la temperatura



**Figura V.28:** Dependencia del parámetro  $P_3$  con la temperatura

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Las pendientes de las rectas obtenidas corresponden a relaciones entre las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno y la energía de activación del hidrógeno sobre los sitios activos.

Recordando la definición de  $P_1$  y  $P_3$  se pueden obtener las siguientes ecuaciones antes mencionadas:

$$P_1 = \frac{K_B}{K_A} = \left( \frac{A_B}{A_A} \right) \cdot \text{Exp} \left[ \frac{|\Delta H_B| - |\Delta H_A|}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-57}$$

$$P_3 = \frac{C_{H_2} \cdot k_{H_2} \cdot C_S^2}{K_A^2} = \left( \frac{C_{H_2} \cdot A_{H_2} \cdot C_S^2}{A_A^2} \right) \cdot \text{Exp} \left[ \frac{-(E_{H_2} + 2 \cdot |\Delta H_A|)}{R \cdot T} \right] \quad \text{Ec. V-58}$$

En las ecuaciones (V-57) y (V-58) las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno se expresaron en términos de valores absolutos. Los valores obtenidos de las pendientes de las rectas en las Figuras V.27 y V.28 fueron:

$$|\Delta H_B| - |\Delta H_A| = -17,91 \text{ KJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-69}$$

$$E_{H_2} + 2 \cdot |\Delta H_A| = 58 \text{ KJ mol}^{-1} \quad \text{Ec. V-70}$$

De la Ec. V.69. se puede deducir que  $|\Delta H_A| > |\Delta H_B|$ . Si se realiza la aproximación de que  $|\Delta H_B| \approx 0$ , se puede calcular un valor para  $\Delta H_A = -17,91 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

De lo anterior y de la Ec. V-70 se puede calcular un valor de energía de activación para la adsorción de hidrógeno de  $22,2 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

A partir de estos resultados se puede concluir:

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

1- El Modelo I-B, que supone adsorción disociativa del hidrógeno como etapa controlante de la velocidad de reacción, un solo tipo de sitios activos y cobertura total de los mismos, es el que mejor ajusta los datos experimentales presentando el ajuste consistencia estadística y termodinámica.

2- El modelo no permite obtener directamente las entalpías de adsorción de 1-heptino y 1-hepteno y la energía de activación para la adsorción de hidrógeno.

3- De la Ec. V.69. se puede inferir que la entalpía de adsorción de 1-heptino es mayor que la de 1-hepteno, de acuerdo con la información disponible en la literatura sobre la hidrogenación parcial de alquinos [18].

4- El modelo predice que el alcano no se adsorbe. Si suponemos además que la entalpía de adsorción de 1-hepteno es despreciable, el valor de la entalpía de adsorción de 1-heptino se puede obtener de la Ec. V.69 ( $-17,91 \text{ KJ mol}^{-1}$ ). Introduciendo este valor en la ecuación Ec. V.70 se puede estimar un valor de  $E_{\text{H}_2}$  de  $22,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

Se puede concluir que en el caso del catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y al igual que para W, la adsorción disociativa del H<sub>2</sub> controla la velocidad global de la reacción, lo cual produce que los sitios activos del catalizador sean preferentemente ocupados por 1-heptino.

**V.5. Conclusiones**

1- El catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más activo y selectivo que el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ese orden, en la hidrogenación parcial de 1-heptino a 1-hepteno.

2- Como resultado del estudio termodinámico realizado para el sistema de reacciones posibles y a observaciones experimentales, se planteó para la reacción de

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

hidrogenación de 1-heptino, un esquema simplificado de reacciones irreversibles en paralelo como se mostró en la Figura V.6.

3- Con el fin de analizar la influencia de las diferentes variables (presión parcial de hidrógeno, concentración inicial de 1-heptino y temperatura de reacción) sobre la velocidad de reacción se propuso un modelo pseudohomogéneo basado en una ley cinética tipo ley de potencia. Se obtuvieron los órdenes de reacción de hidrógeno y de 1-heptino, así como la energía de activación aparente. Para el catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvo el orden de reacción de 2,4 en el hidrógeno, de -1 en el 1-heptino y una energía de activación aparente de 30,4 KJ.mol<sup>-1</sup>. Para el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron los órdenes de reacción de -2,6 y -1,5 en el hidrógeno y 1-heptino respectivamente, y una energía de activación aparente de 18 KJ.mol<sup>-1</sup>. Para el catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron los órdenes de reacción de 1,3 en el hidrógeno y de -0,2 en el 1-heptino y una energía de activación aparente de 24 KJ.mol<sup>-1</sup>.

4- Con el fin de obtener las expresiones cinéticas que permitan para cada catalizador realizar el diseño de los reactores de hidrogenación parcial y además dilucidar el papel de W, Ni y Pd en la velocidad de reacción, los datos cinéticos fueron ajustados con seis modelos heterogéneos LHHW diferentes. Los resultados obtenidos indican que para los catalizadores de W y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la etapa controlante es la adsorción disociativa de hidrógeno sobre los sitios activos del metal y la velocidad de reacción se puede expresar por:

$$r = \frac{P_3}{[C_A + P_1 \cdot C_B]^2}$$

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

En ambos casos, el modelo predice además que el alcano no se adsorbe y si se supone que la entalpía de adsorción de 1-hepteno es despreciable, se pueden calcular valores de entalpía de adsorción de 1-heptino de  $-15,6$  y  $-17,91$   $\text{KJmol}^{-1}$  para W y Ni respectivamente. De la misma manera, se obtienen valores de la energía de activación para la adsorción de hidrógeno de  $34,8$  y  $22$   $\text{KJ.mol}^{-1}$  respectivamente para W y Ni. Ambos valores son similares a los respectivos valores de energía de activación “aparente” obtenidos en cada caso, lo cual le brinda una mayor consistencia al trabajo de modelado realizado.

5- Para el catalizador de  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$  el modelo predice que las etapas controlantes son las reacciones de hidrogenación superficial (1-heptino a 1-hepteno y 1-hepteno a heptano). Las velocidades de reacción correspondientes son:

$$r_1 = \frac{P_{10} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3} \quad r_3 = \frac{P_{11} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3}$$

El modelo predice además que las únicas especies que se adsorben son 1-heptino e hidrógeno. Si se utiliza un valor de la entalpía de adsorción de hidrógeno sobre Pd reportado en la literatura, se puede calcular un valor de  $-19,64$   $\text{KJ.mol}^{-1}$  para la entalpía de adsorción de 1-heptino sobre el Pd. Este valor no difiere mucho de los obtenidos para W y Ni, lo que confirma que el 1-heptino no tiene limitaciones termodinámicas para adsorberse. Tampoco limitaciones cinéticas puesto que en los tres casos un aumento en la concentración del alquino tiene un efecto adverso sobre la velocidad de reacción.

Además, el valor obtenido para la energía de activación en la reacción de hidrogenación del 1-heptino a 1-hepteno ( $E_1$ ) fue  $18,58$   $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Esto coincide con el hecho de que la reacción puede proceder a bajas temperaturas.

**CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

6- Los diferentes niveles de actividad de los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pueden explicar de la siguiente manera: para el W y el Ni existe una limitación cinética en la adsorción de hidrógeno que afecta la velocidad de reacción global. En el caso del Pd esta limitación no existe puesto que se verificó que el mismo es capaz de quimisorber importantes cantidades de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente, lo cual mejora notablemente la velocidad de reacción.

7- En cuanto a los altos valores de selectividad a alqueno que presentan los tres catalizadores, los mismos se explican en dos razones importantes: i) mientras existe alquino en el medio de reacción, al parecer las únicas especies que se adsorben son 1-heptino e hidrógeno, y ii) la bibliografía disponible relacionada al tema es coincidente en cuanto a que la velocidad de hidrogenación parcial al alqueno es mucho mayor que la de sobre-hidrogenación al alcano. Además, en los casos de W y Ni se suma que la adsorción de hidrógeno es limitante con lo cual la sobre-hidrogenación a n-hexano se ve afectada también.



### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

#### V.5. Nomenclatura

$K$  : coeficiente de transferencia de masa total sólido-líquido ( $s^{-1}$ ).

$R_P$  : radio medio de partícula (m)

$r_P$  : radio medio de poro (m)

$k_f$  : coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido ó coeficiente pelicular ( $m s^{-1}$ ).

$\varepsilon_S$  : porosidad del catalizador.

$D_e$  : coeficiente de difusividad efectiva ( $m^2 s^{-1}$ )

$D_K$  : difusividad Knudsen de 1-heptino en los poros ( $m^2 s^{-1}$ )

$D_{AB}$  : difusividad de 1-heptino en tolueno ( $m^2 s^{-1}$ )

$\tau$  : factor de constricción del catalizador en la red del poro.

$\sigma$  : factor de tortuosidad del catalizador en la red del poro.

$\sigma_B$  : parámetro asociado al tolueno.

$M_A$  o  $M_T$  : masa molecular de 1-heptino o tolueno ( $g mol^{-1}$ )

$\mu_B$  : viscosidad del tolueno (Pa s)

$V_A$  : volumen molar de 1-heptino ó hidrógeno en su punto normal de ebullición ( $m^3 mol^{-1}$ )

$T$  : temperatura (K)

$d_P$  : diámetro medio de las partículas (m)

$U$  : velocidad de partícula ( $m s^{-1}$ )

$C_{H_2}$  : concentración de hidrógeno en la fase líquida ( $mol m^{-3}$ )

$C_A$ ,  $C_B$  y  $C_C$  : concentración de 1-heptino, 1-hepteno y n-heptano, respectivamente ( $mol.L^{-1}$ ).

$C_A^0$  : concentración inicial de 1-heptino ( $mol.L^{-1}$ ).

$\alpha$  : orden de reacción de 1-heptino.

$\beta$  : orden de reacción de hidrógeno.

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$k$ : constante específica de velocidad de reacción ( $\text{mol}^{1-\alpha} \cdot \text{L}^{\alpha-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\beta}$ ).

$r_A^0$ : Velocidad inicial de conversión de 1-heptino ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

$\bar{C}_i$ : Concentración relativa promedio

$C_{i,j}^{CALC}$ : concentración predicha

$C_{i,j}$ : concentración experimental

$p$ : cantidad de parámetros fiteados

$n$ : número de datos experimentales

$S$ : desviación estándar

$H$ : constante de Henry ( $\text{mol L}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ kg}_f^{-1}$ ).

$P_{H_2}$ : presión parcial de hidrógeno en la fase gas (bar).

$E_1$  y  $E_3$ : energía de activación de las reacciones 1 y 3.

$E_A$ : energía de activación aparente (KJ/mol).

$A$ : factor pre- exponencial ( $\text{mol}^{1-\alpha} \cdot \text{L}^{\alpha-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-\beta}$ ).

$\Delta H_A$ : entalpía de adsorción de 1-heptino (KJ/mol).

$\Delta H_B$ : entalpía de adsorción de 1-hexeno (KJ/mol).

$E_{H_2}$ : energía de activación de la etapa de adsorción de hidrógeno (KJ/mol).

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**V.6. Referencias**

- [1] W.G. Whitman. Chem. & Met. Eng. 29 (1923) 147
- [2] W.K. Lewis y W.G. Whitman. Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 1215
- [3] E. Brunner. J. Chem. Eng. Data. 30 (1985) 269
- [4] J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H-M. Lin y K-C Chao; J. Chem. Eng. Data. 23 (1978) 339
- [5] S. Laugier, D. Richon y H. Renon. J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 274
- [6] J. Koschel, A. Pfennig, M. Henschke y H. Hartmann. Energy & Fuel 5 (1991) 729
- [7] R.V. Chaudhari, R.V. Golap, G. eming y H. Hoffman; J. Chem. Eng. 65 (1987) 774
- [8] R.H. Perry y D.W. Green. "Chemical Engineer's Handbook". Mcgraw-Hill Inc. (1999)
- [9] Y. Sano, N. Yamaguchi y T. Adachi. J. Chem. Eng. Jpn. 7 (1974) 255
- [10] E.W. Thiele. Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 916
- [11] Ia.B. Zeldowich; Zhur. Fiz. Khim. 13 (1939) 163
- [12] G.F. Froment y K.B. Bischoff. "Chemical Reactor Analysis and Design". John Wilwy & Son, Estados Unidos de America (1990)
- [13] A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen. "Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis", JElsevier Science Publishers, Holanda, Cap 7 (1993)
- [14] D.M. Ruthven, S. Farooq, R.S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption: VCH Publishers, New York (1994)
- [15] M. Crespo-Quesada, R.R. Dykeman, G. Laurencyzy, P.J. Dyson, L. Kiwi-Minsker, J.Catal. 279 (2011) 66

## CAPÍTULO V- MODELADO CINÉTICO

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

- [16] K.G. Joback. Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques. M.S. Thesis, MIT, Cambridge, MA (1984)
- [17] U.K. Singh, M.A. Vannice. J.Catal. 191 (2000) 165
- [18] N. Semagina, A. Renken, L. Kiwi-Minsker. Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 5344
- [19] G. Blyholder; J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772
- [20] J.W. Suggs, "Palladium Organometallic Chemistry", Enc. Inorg. Chem. J. Wiley and Sons. Londres 6 (1994) 3023
- [21] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C928494>
- [22] F. Sierra Jimenez. "Algunos aspectos modernos del fenómeno de la adsorción". 22 (1945) Universidad de Murcia, Servicio de Publicaciones

*CAPÍTULO VI*

*HIDROGENACIÓN SELECTIVA*

*DE 3-HEXINO*

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

En este Capítulo de la Tesis se presentarán y analizarán los resultados de actividad catalítica obtenidos para los distintos catalizadores preparados (mono y bimetálicos), en la reacción de hidrogenación selectiva de alquinos no terminales. En primer lugar se tratará de definir el esquema de reacciones que efectivamente ocurren en las condiciones de reacción seleccionadas para realizar el estudio, para lo cual se combinarán estudios cinéticos y termodinámicos. Se evaluará la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino a (*E*), (*Z*)-3-hexeno, n-hexano, etc, en condiciones suaves de presión y temperatura, analizando la influencia de cambios asignados a los catalizadores como tipo de metal, influencia del agregado de otros metales, etc., así como también la temperatura de reacción. Además, se va a comparar el comportamiento en reacción de los distintos catalizadores preparados con el clásico catalizador comercial de *Lindlar*.

#### VI.1. Introducción

El diseño de sistemas catalíticos altamente selectivos que no demanden la necesidad de eliminar productos indeseables se encuadra claramente dentro de los postulados de la denominada “Química Verde”. Así, en la producción de productos de Química Fina donde la obtención de un determinado producto involucra una serie de pasos de reacciones complejas, lograr la mayor selectividad en cada paso es fundamental. Un caso interesante como se indicó en el Capítulo I de la presente Tesis lo constituye el uso de alquinos como materia prima de distintos procesos de Química Fina. El principal atractivo del uso de los alquinos es atribuida a su capacidad para formar nuevos enlaces C-C vía alquilación. En particular, la reacción de hidrogenación estereo-selectiva de alquinos para dar alquenos sin que ocurra isomerización geométrica es de gran utilidad en los

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

mencionados procesos. Cuando no ocurre la reacción de isomerización de alquenos, se obtiene principalmente la forma Z del alqueno, que es el producto deseado [1]. Aquí es necesario también como en el caso de los alquinos terminales, que el catalizador no facilite una sobrehidrogenación generando la formación del alcano correspondiente.

La reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino ha sido relativamente poco estudiada en la literatura abierta, y en general utilizando catalizadores monometálicos de Pd soportado [2-5].

El agregado de un segundo metal a los catalizadores monometálicos de Pd, a fin de aumentar su actividad y selectividad en distintas reacciones ha sido de gran interés para la comunidad científica [6]. Estos autores presentan información muy interesante acerca del efecto del agregado de un segundo metal sobre la performance del paladio en catalizadores bimetalicos. El primer claro ejemplo de Pd promovido en reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos, por adición de un segundo metal es el bien conocido catalizador de Lindlar (Pd/CaCO<sub>3</sub> modificado con plomo), estudiado desde 1954 [7]. En las reacciones de hidrogenación selectiva de alquinos de bajo peso molecular a alquenos, se ha estudiado el agregado de metales como Ni, Ag, Cu, Au, Ge, Sn, Pb [8-13] como segundos metales, a catalizadores de paladio, preparados sobre diversos soportes tales como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas, o sílice. Es importante destacar que la mayoría de los estudios se han realizado en hidrogenación parcial de alquinos de bajo peso molecular.

De lo anterior podemos decir que la ampliación del estudio de la hidrogenación parcial de alquinos no terminales de alto peso molecular a otros catalizadores de metal soportado, tanto monometálicos como bimetalicos, se plantea como un aporte valioso al conocimiento general de estos sistemas.

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**VI.2. Análisis de la bibliografía disponible relacionada al Capítulo**

El Pd es considerado como el metal más eficiente para las reacciones de hidrogenación parcial de alquinos terminales y no terminales [14]. Además, la información bibliográfica disponible es concluyente en cuanto a que utilizando Pd como catalizador se obtiene fundamentalmente la forma Z del 3-hexeno como principal producto de la reacción cuando se trabaja a bajas temperaturas de reacción. Por ejemplo, para la hidrogenación de 3-hexino sobre Pd/C a 298 K, se reportan valores de selectividad al isómero Z > 98%, al isómero E < 1,4% y al n-hexano < 0,5 % [4]. Similar distribución de productos se informan para Pd/SBA-15, Pd/MCM-48 y Pd/MSU-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5]. Marín-Astorga y col. [15], informaron altos valores de selectividad a la forma Z del alqueno en reacciones de hidrogenación de alquinos aromáticos sobre catalizadores de Pd. A su vez, Papp y col. [16] también reportaron altos valores de selectividad a la forma Z del alqueno en reacciones de semihidrogenación de: 3-butin-1-ol, fenilacetileno, 4-octino y 1-fenil-1-butino, sobre catalizadores de Pd/MCM-41.

Un análisis más exhaustivo de la bibliografía indicada anteriormente, nos permite remarcar:

- 1) No hay una explicación clara a las causas que producen que sobre Pd se forme preferentemente la forma Z del alqueno.
- 2) El efecto del tipo de soporte sobre la selectividad a Z-3-hexeno sería limitado, a pesar de tratarse de soportes que presentan distintos niveles de acidez superficial.
- 3) Las cargas de Pd utilizadas en general son altas (>1%).



**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

4) No hay información disponible sobre si este comportamiento se verifica también con otro tipo de metales (W, Ni, etc) más baratos que el Pd. Es decir si la existencia de sitios metálicos en la superficie del catalizador con capacidad hidrogenante es suficiente para asegurar altos valores de selectividad a la forma Z del alqueno, independientemente del tipo de metal utilizado.

5) Es escasa la información bibliográfica referida al efecto del agregado de otros metales al Pd en catalizadores bimetálicos utilizados en reacciones de hidrogenación parcial de alquinos de elevado peso molecular como el 3-hexino.

6) No hay evidencia demostrada que soporte un esquema de reacción. Si una opinión generalizada en cuanto a que los altos valores de selectividad a Z-3-hexeno verificados indican que se trata de una reacción que se puede considerar como sumamente “limpia” con una producción despreciable de subproductos (incluso del alcano). De ser esto correcto el esquema de reacciones propuesto en la Figura VI.1. se simplificaría notablemente.

7) En todos los estudios se utilizaron bajas temperaturas de reacción (273-303K).

La información disponible es concordante en cuanto a que si el isómero Z del alqueno es el deseado, es conveniente utilizar un catalizador de Pd soportado a los fines de obtener altos valores de actividad y selectividad. Sin embargo, el Pd es un metal caro lo que sumado a las altas cargas con las que al parecer es necesario trabajar, encarece notablemente el precio del catalizador. Por lo que es muy interesante explorar la factibilidad de utilizar menores cargas de Pd o bien otros metales más baratos. Otra

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

posibilidad interesante a analizar es el efecto del agregado de otro metal al Pd y como incide esto sobre la actividad y selectividad a productos.

Si por el contrario lo que se busca es la forma E (esto es poco usual), existe un problema porque la información disponible no indica si este patrón de selectividades se puede modificar de alguna manera. Es decir el patrón se modifica cuando: i) se utilizan otros metales distintos al Pd o se modifica el mismo agregando un segundo metal o, ii) se utiliza otro soporte. En este sentido y puesto que las reacciones de isomerización son catalizadas por ácidos, la utilización de materiales de soporte de elevada acidez que presenten capacidad isomerizante aún para las bajas temperaturas de reacción utilizadas, podría ser una alternativa interesante.

Un estudio tendiente a desacoplar el efecto del soporte y lograr una correcta regulación de la función ácida del catalizador es fundamental a los fines de verificar si es posible modificar la selectividad a isómeros. Esta regulación se puede dar modificando un soporte o directamente cambiándolo. En nuestro caso este aspecto será motivo de estudios que exceden al presente trabajo de Tesis. Solamente nos limitaremos a estudiar el efecto que se produce sobre la actividad y la selectividad al esteroisómero 3-Z-hexeno al utilizar otro metal distinto al Pd en catalizadores monometálicos o al incorporar otro metal al Pd en catalizadores bimetalicos utilizando un mismo soporte de alúmina.

**VI.3. Estudio termodinámico de las reacciones posibles**

Como se indicara en el Cap. V, la realización de un estudio termodinámico de reacciones posibles, es un primer paso necesario a los fines de definir la factibilidad de que las mismas ocurran en un determinado rango de condiciones operativas. Posteriormente es

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

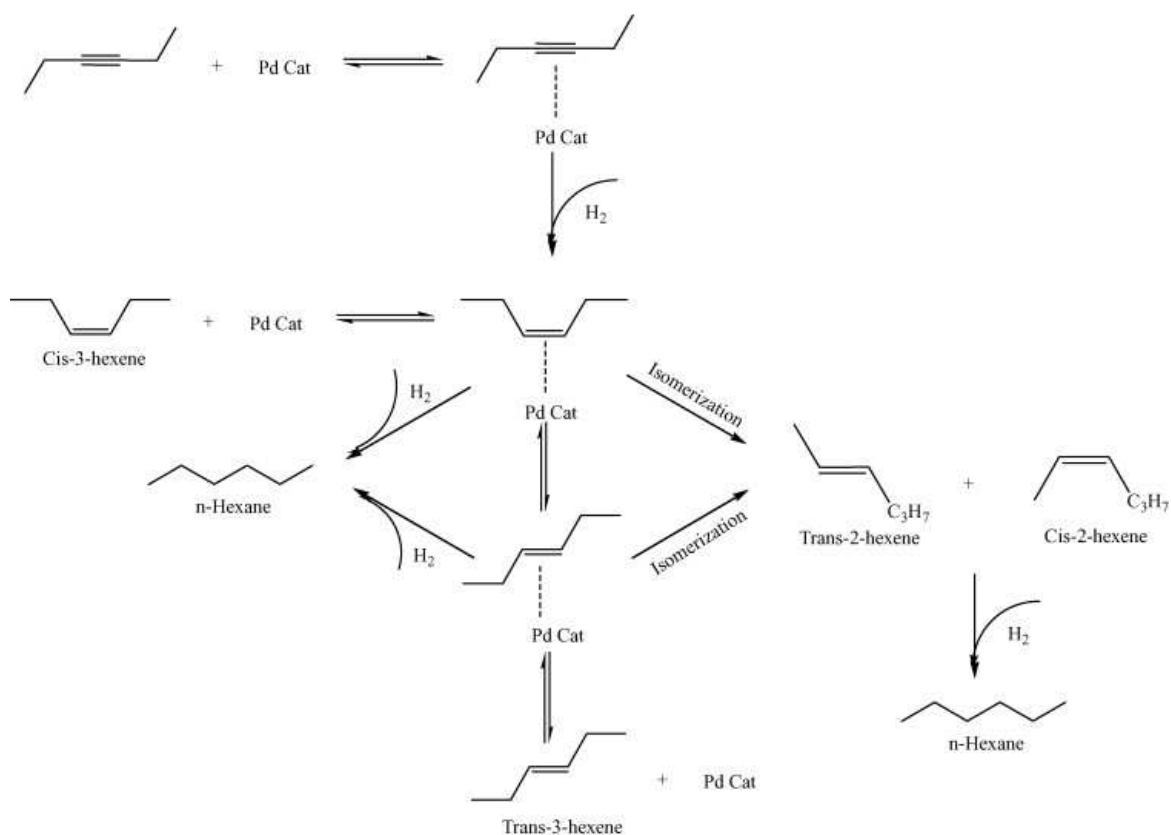
necesario determinar de manera experimental el grupo de reacciones termodinámicamente posibles, cuales son las que se producen efectivamente. Este es un paso fundamental cuando se encara un estudio cinético. El estudio termodinámico brinda información además sobre la manera que las distintas reacciones posibles se relacionan entre sí, y sobre el carácter de las mismas, es decir si se consideran reversibles o irreversibles.

Para la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino se postula un esquema de reacciones en serie-paralelo [5] indicado en la Figura VI.1. El mismo se basa en evidencia experimental y está compuesto por cuatro reacciones de hidrogenación que originalmente se consideran reversibles y tres de isomerización, también reversibles. El mismo se inicia con la adsorción del alquino sobre el catalizador que se hidrogena posteriormente para dar la forma Z del alqueno (cis). Este estereoisómero puede desorberse o continuar reaccionando para dar: i) la forma E (trans) del alqueno por isomerización, ii) el n-hexano por hidrogenación o bien iii) una mezcla de los isómeros esqueléticos Z-2- y E-2-hexeno también por isomerización. Por su parte el E-3-hexeno puede desorberse, hidrogenarse a n-hexano o mediante isomerización esquelética producir la mezcla de Z-2- y E-2-hexeno. Por último, esta mezcla puede hidrogenarse para dar n-hexano.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.1:** Esquema de la reacción de hidrogenación del 3-hexino

La factibilidad termodinámica de las distintas reacciones individuales se evalúa analizando la variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ). Dichos valores se calcularon utilizando el método de contribución de grupos de Joback [17]. En la Tabla VI.1 se indican los valores de variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) a 298 K, y las constantes de equilibrio para cada una de las reacciones anteriores, obtenidas de la expresión:

$$\Delta G^0_{298K} = RT \ln K_{298K} \quad \text{Ec. VI-1}$$

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

**Tabla VI.1:** Datos termodinámicos para las distintas reacciones

Reacciones	$\Delta G^0_{298K}$ (kcal/mol)	$K_{298K}$
3-Hexino +H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ Z-3-Hexeno	-29,09	2,15.10 <sup>21</sup>
3-Hexino +2H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ n-Hexano	-48,37	2,96.10 <sup>35</sup>
Z-3-Hexeno +H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ n-Hexano	-19,28	1,37.10 <sup>14</sup>
Z-3-Hexeno $\leftrightarrow$ E-3-Hexeno	-0,72	3,37
Z-3-Hexeno $\leftrightarrow$ Z-2-Hexeno	0	1
E-3-Hexeno $\leftrightarrow$ E-2-Hexeno	0	1
Z-2-Hexeno + H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ n-Hexano	-19,28	1,37.10 <sup>14</sup>
E-2-Hexeno + H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ n-Hexano	-18,56	4,07.10 <sup>13</sup>
3-Hexino +H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ E-3-Hexeno	-29,81	7,26.10 <sup>21</sup>
E-3-Hexeno + H <sub>2</sub> $\leftrightarrow$ n-Hexano	-18,56	4,07.10 <sup>13</sup>

Se observa que las reacciones de hidrogenación no presentan limitaciones desde el punto de vista termodinámico siendo, las mismas altamente factibles. En tanto que, las reacciones de isomerización son poco factibles, en particular las isomerizaciones Z-3  $\rightarrow$  Z-2 y E-3  $\rightarrow$  E-2. Con respecto al carácter de las mismas se puede decir que las hidrogenaciones pueden considerarse como reacciones irreversibles dado el alto valor de las constantes de equilibrio que presentan, en tanto que las isomerizaciones son reversibles.

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

**VI.4. Hidrogenación parcial de 3-hexino****VI.4.1. Experiencias preliminares para seleccionar condiciones operativas. Efecto del tamaño de partícula del catalizador y la velocidad de agitación**

Al igual que para la reacción de semidrogenación de 1-heptino, se realizaron experiencias preliminares variando la velocidad de agitación y el tamaño de partícula de catalizador a los fines de verificar el control químico en las experiencias de reacción, esto es desechar problemas difusionales tanto internos como externos (ver Cap. V Apartado V.2.4.).

Si bien considerando que si mantenemos para la reacción de 3-hexino condiciones de reacción similares y los mismos catalizadores, no deberían aparecer problemas difusionales, al igual que en el caso anterior, con el fin de eliminar las limitaciones a la difusión externa se realizaron experiencias utilizando diferentes velocidades de agitación, en el rango de 300-800 rpm y manteniendo el resto de las condiciones operativas constantes. Los resultados fueron similares a los obtenidos en el Cap. V. para 1-heptino, por lo que para la obtención de datos cinéticos se eligió el valor de velocidad de agitación de 800 rpm.

Para desechar problemas de transferencia de masa S-L e intra-partícula, se realizaron experiencias utilizando el catalizador con distintas granulometrías: i) una fracción mayor a 100 mesh ( $<150 \mu$ ), ii) fracción 60-100 mesh ( $250-150 \mu$ ), y iii) pellets ( $1500 \mu$ ). El resto de las condiciones operativas se mantuvieron constantes. Nuevamente, se verificó que para las fracciones molidas se puede descartar la presencia de limitaciones difusionales tanto internas como externas. En función a lo anterior en todos los tests catalíticos se utilizaron catalizadores con tamaños de partícula menores a los  $250 \mu$ .

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

#### VI.4.2. Resultados de las experiencias de hidrogenación parcial de 3-hexino

Antes que nada conviene aclarar que para la identificación del reactivo como de cada uno de los posibles productos de reacción en los reportes cromatográficos, se utilizaron compuestos patrones de cada uno de ellos, a saber: 3-hexino, 3-Z-hexeno, 3-E-hexeno, 2-Z-hexeno, 2-E-hexeno y n-hexano, que se inyectaron previamente. Esto es necesario tanto para poder calcular la selectividad a productos como para verificar la presencia de los mismos.

Las condiciones empleadas para las experiencias fueron las siguientes:

Presión de H <sub>2</sub> =	1,4 bar.
Temperatura de reacción =	303 K.
Velocidad de agitación =	800 rpm.
Masa de catalizador =	variable
Concentración inicial de reactivo=	0,176 mol.L <sup>-1</sup>
Volumen de solvente (tolueno) =	73,5 mL.
Tiempos de reacción =	0-200 minutos

Para cada catalizador preparado se ajustó la masa de manera de obtener evoluciones de la actividad que sean de utilidad a los fines comparativos. En la Tabla VI.2 se indican dichos valores y la correspondiente relación S/M expresada como moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

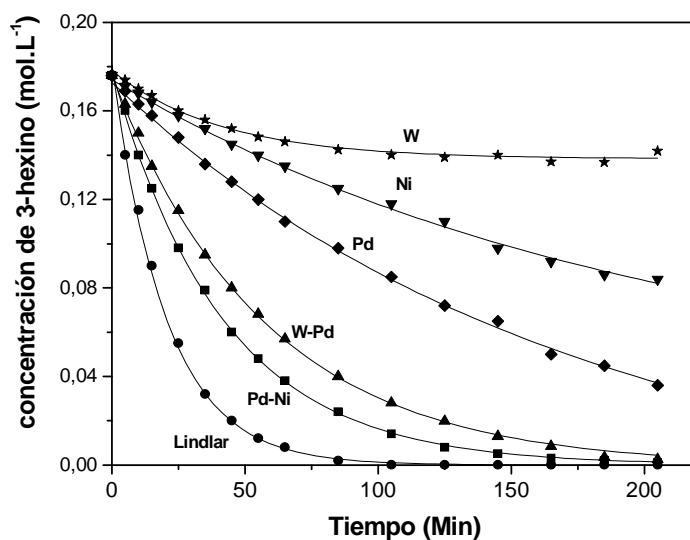
María Juliana Maccarrone

**Tabla VI.2:** Masa de catalizador utilizada en cada experiencia y relación S/M

Catalizador	$W_{cat}$ (g)	S/M
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,032	14360
W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,300	342
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,300	75
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,060	7760 <sup>#</sup>
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,032	14360 <sup>#</sup>
Lindlar	0,025	1115

<sup>#</sup>: para los catalizadores bimetalicos la relación se calcula considerando solamente el contenido de Pd.

Los resultados de actividad catalítica para cada catalizador se muestran en la Figura VI.2. Los mismos se muestran como variación de la concentración de 3-hexino en función del tiempo.



**Figura VI.2:** Resultados de actividad catalítica de los distintos catalizadores



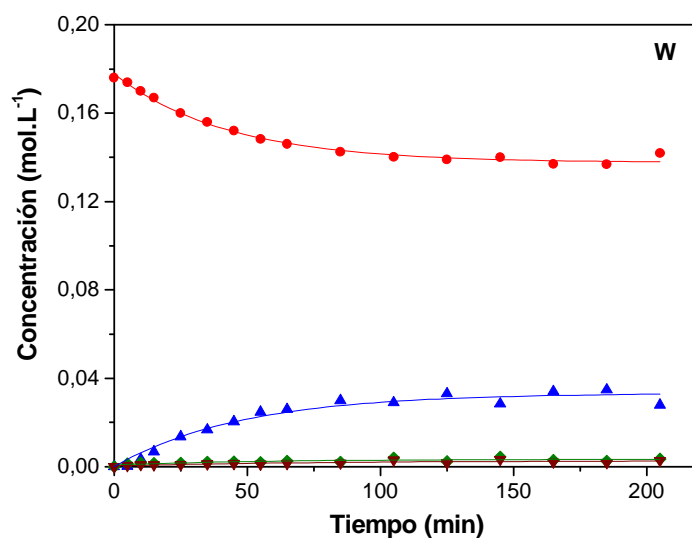
## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Se observa que todos los catalizadores preparados presentan distintos grados de actividad en la hidrogenación parcial de 3-hexino a una temperatura de 303 K. Los catalizadores monometálicos de W y Ni presentan los menores valores de actividad catalítica, en tanto los que contienen Pd (tanto mono como bimetálicos) son los más activos. Conviene recordar que el catalizador de Lindlar es un catalizador bimetálico que contiene Pd y Pb sobre un soporte de  $\text{CaCO}_3$ .

En las Figuras VI. 3-8. se muestran las variaciones de concentración de reactivo y productos en función del tiempo para cada catalizador preparado.



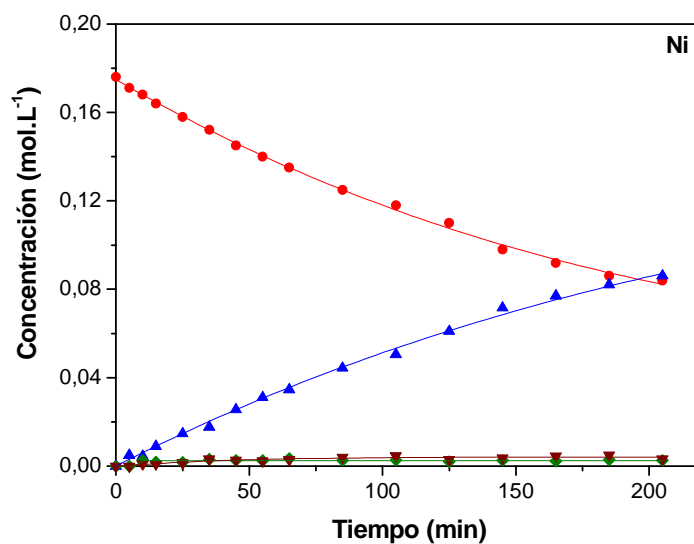
**Figura VI.3:** Resultados de actividad catalítica de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

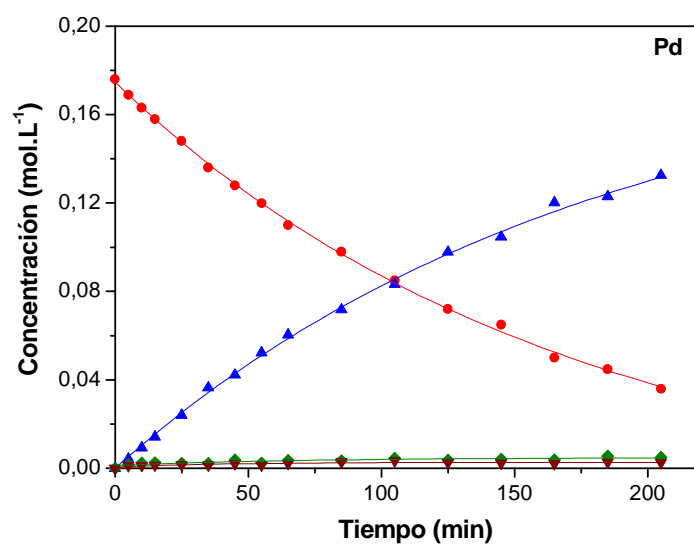
Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.4:** Resultados de actividad catalítica de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano.



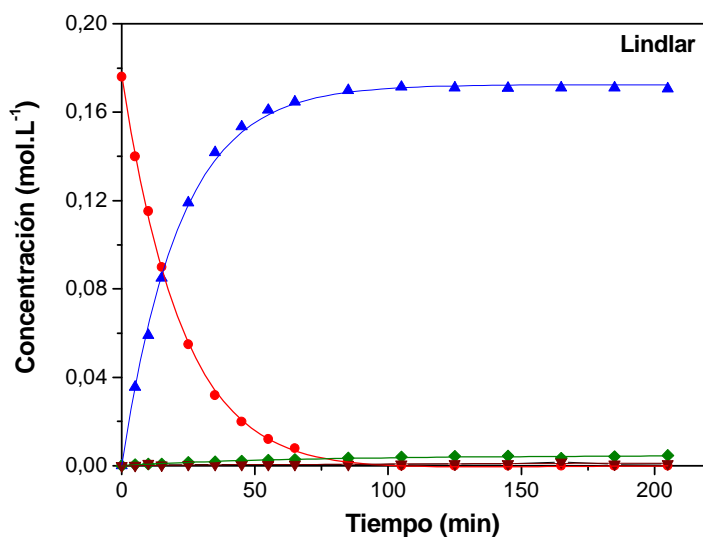
**Figura VI.5:** Resultados de actividad catalítica de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

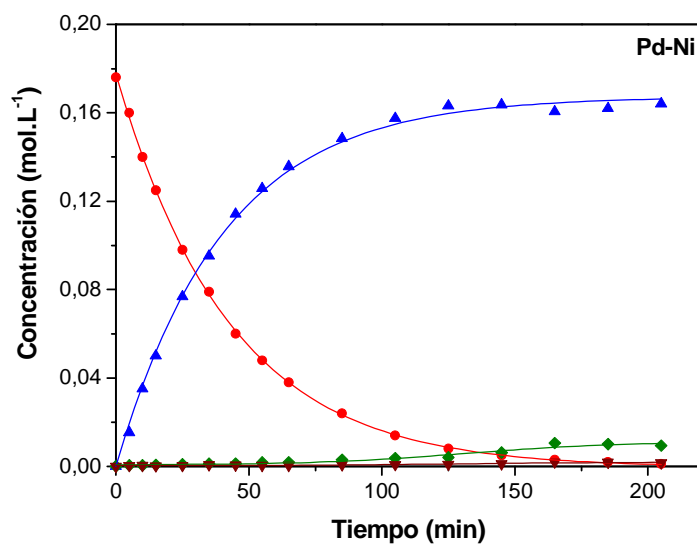
Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.6:** Resultados de actividad catalítica del catalizador de Lindlar.

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano



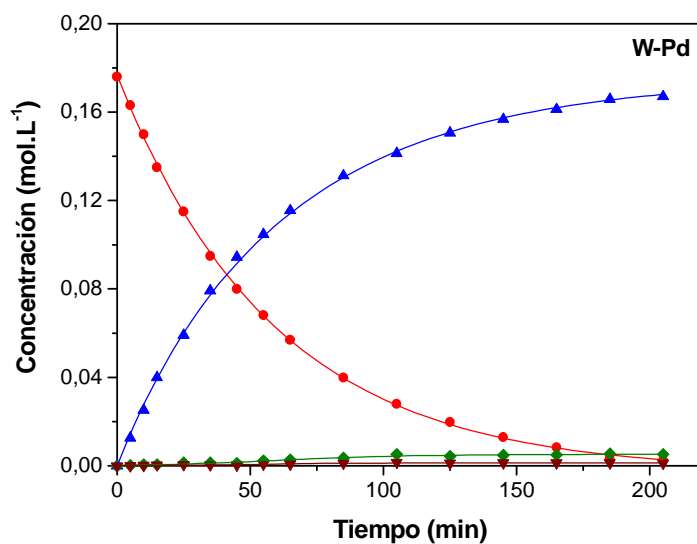
**Figura VI.7:** Resultados de actividad catalítica de Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.8:** Resultados de actividad catalítica de W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Símbolos: ●: 3-hexino, ▲: 3-Z-hexeno, ◆: 3-E-hexeno, ▼: n-hexano.

Durante el período de reacción considerado, el 3-hexino se convierte de manera total con el catalizador de Lindlar, con W-Pd y Pd-Ni. Se observan dos comportamientos diferentes, uno previo a que se agote el reactivo, que es similar al resto de los catalizadores y otro distinto cuando no existe ya 3-hexino en el medio de reacción. Este comportamiento también se verificó con Pd utilizando mayores tiempos de reacción o bien cuando se reduce la relación S/M.

Del análisis de las distintas Figuras se puede indicar que mientras existe reactivo en el medio de reacción:

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

-En todos los catalizadores estudiados (mono y bimetálicos) y para las condiciones de reacción utilizadas, se obtiene Z-3-hexeno como producto principal de reacción. El E-3-hexeno y el n-hexano se obtienen en pequeñas cantidades.

-No se detecta la presencia de los isómeros Z-2-hexeno y E-2-hexeno. Esto era de esperar considerando la baja factibilidad termodinámica de las reacciones de isomerización.

-En el rango de tiempos de reacción estudiado es posible con algunos catalizadores alcanzar valores de conversión total (catalizador de Lindlar, PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y WPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo cual confirma que para el caso de las hidrogenaciones no existen limitaciones termodinámicas.

-La concentración de Z-3-hexeno, muestra siempre un perfil creciente, en tanto que las de E-3-hexeno y de n-hexano, si bien se detectan desde el inicio de la reacción, se modifican muy poco a lo largo de la misma. La concentración de Z-3-hexeno solamente comienza a disminuir una vez que se ha consumido todo el 3-hexino. Estos últimos resultados no se muestran en las Figuras.

A los fines de poder comparar el comportamiento en reacción de cada catalizador, en la Tabla VI.1. se indican valores de actividad (expresados como velocidades iniciales de reacción) y selectividad a productos calculados a partir de los datos representados en las Figuras VI. 3-8.

Las velocidades de reacción iniciales de 3-hexino ( $r_A^0$ ) fueron calculadas con la siguiente fórmula:

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

$$r_A^0 = \frac{V \cdot C_A^0}{W_{\text{CAT}}} \left( \frac{\partial X_A}{\partial t} \right)_{t=0} \quad \text{Ec. VI-2}$$

donde:

$r_A^0$ : velocidad inicial de reacción [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ].

$(\delta X_A / \delta t)_{t=0}$ : valor tangente de la curva de conversión total en función del tiempo a  $t=0$ .

$C_A^0$ : concentración inicial de 3-hexino [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ].

$W_{\text{cat}}$ : masa de catalizador [g].

$V$ : volumen de reacción [L].

$t$ : tiempo de reacción [min]

**Tabla VI.3:** Velocidades iniciales de reacción y selectividad a productos

Catalizador	$r_A^0$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Selectividad a productos (%)				
		3-Z-hexeno	3-E-hexeno	n-hexano	2-Z-hexeno	2-E-hexeno
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	94,0	4,0	2,0	0	0
W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	88,0	7,0	5,0	0	0
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3	91,0	3,0	6,0	0	0
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,2	94,0	5,0	1,0	0	0
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,4	96,0	3,0	1,0	0	0
Lindlar	144,4	98,0	1,4	0,6	0	0

Los valores de selectividad indicados corresponden a valores promedio para todas las experiencias. De todas formas conviene aclarar que los mismos se mantienen aproximadamente constantes a lo largo de las experiencias.

Los resultados presentados permiten concluir:

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

-El orden de actividad es el siguiente: Lindlar > W-Pd > Pd-Ni > Pd > Ni ~ W.

-En todos los casos se obtiene altos valores de selectividad al Z-3-hexeno, en general > 90% (excepto en el caso de W). Este patrón al parecer es independiente del tipo de metal, del soporte utilizado y aún de la relación S/M utilizada en cada caso (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador). Por otro lado, no se detecta la presencia de Z-2-hexeno y E-2-hexeno entre los productos de reacción.

-W y Ni en catalizadores monometálicos son menos activos y selectivos que los catalizadores que contienen Pd.

-El agregado de un segundo metal (W o Ni) al Pd aumenta fuertemente la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación parcial. Comparado con Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta su actividad en un 49%, mientras que W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lo hace en un 123%. Este aumento no puede explicarse simplemente por un efecto aditivo entre las actividades individuales de cada metal, puesto que como vimos W y Ni presentan bajos valores de actividad catalítica. De ser así el incremento no sería mayor al 5-6%. Evidentemente, existe un efecto sinérgico entre ambos metales (W-Pd y Pd-Ni) que modifica la actividad catalítica. Otro hecho interesante es que la selectividad a Z-3-hexeno no solo no se ve afectada por la notable mejora en actividad que se verifica en el caso de los catalizadores bimetalicos sino que aumenta levemente.

-Para los catalizadores bimetalicos que contienen Pd, el que presenta mayor actividad por unidad de masa es el catalizador de Lindlar. Sin embargo, esto no significa una ventaja económica desde el punto de vista del costo del catalizador, si se considera que el mismo queda determinado por el costo del Pd. De hecho cuando expresamos los valores de velocidad iniciales por gramo de Pd en el catalizador, el orden de actividades es

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

totalmente diferente: W-Pd ( $11,2 \cdot 10^3 \text{ mol.g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > Pd-Ni ( $7,6 \cdot 10^3 \text{ mol.g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > Pd ( $5,1 \cdot 10^3 \text{ mol.g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > Lindlar ( $2,9 \cdot 10^3 \text{ mol.g}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Los resultados son en verdad sorprendentes puesto que todos los catalizadores preparados que contienen Pd, mono y bimetalicos presentan una mayor actividad que el catalizador comercial. Entre estos últimos el W-Pd es el más activo (4 veces más que el comercial).

Otra forma interesante de expresar los resultados de actividad es referirlos al número de sitios activos superficiales como TOF. TOF significa en el idioma inglés, “Turnover Frequency” y se puede calcular a partir de las velocidades iniciales de reacción conociendo el número de sitios activos, generalmente determinados mediante técnicas de quimisorción de moléculas gaseosas ( $\text{H}_2$ ) (ver Cap. IV), con la siguiente ecuación:

$$TOF = \frac{\text{velocidad de reacción por masa de cat.}}{\text{número de centros activos / masa de cat.}} \quad \text{Ec.VI-3}$$

$$TOF = \frac{\text{moles}}{\text{masa de cat.} \cdot \text{tiempo}} \cdot \frac{\text{masa de cat.}}{\text{moles}} = \text{tiempo}^{-1} \quad \text{Ec.VI-4}$$

En la Tabla VI.4 se indican los valores de TOF para los catalizadores que contienen Pd.

**Tabla VI.4:** TOF de los catalizadores que contienen Pd

Catalizador	D <sup>#</sup> (%)	TOF (s <sup>-1</sup> )
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,0	284
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,0	403
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,0	659
Lindlar	2,5	3400

<sup>#</sup>: ver Cap. IV, apartado IV.1.3.



**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

Para las aplicaciones industriales más relevantes el TOF se encuentra en el rango entre  $10^{-2}$  y  $10^2 \text{ s}^{-1}$  [18].

Los valores de TOF generalmente son de mucha utilidad a los fines de analizar posibles cambios en la naturaleza de los sitios activos, en este caso del Pd, ya sea por el agregado de otros metales o por efecto del soporte. Al respecto podemos decir que el sitio metálico de Pd en el catalizador de Lindlar es 12 veces más activo que en Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en esto influye notablemente el bajo valor de dispersión metálica encontrado para el catalizador de Lindlar). Además si comparamos los valores de TOF que presentan los catalizadores bimetálicos respecto del monometálico de Pd, se observa que la actividad intrínseca por sitio aumenta un 2,3 veces con el agregado de W y 1,4 veces con el agregado de Ni.

Lo anterior nos permite concluir que evidentemente y a pesar de tratarse del mismo metal, el sitio parece ser distinto en los diferentes catalizadores estudiados. El sitio metálico (Pd) se modifica ya sea cuando cambiamos el soporte o con el agregado de un segundo metal (Ni, W o Pb).

**VI.5. Discusión de resultados**

A los fines de explicar las razones por las que W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el catalizador que presenta la menor actividad en la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino, es necesario hacer referencia a lo encontrado en el Capítulo V. En efecto, en este caso debe ocurrir algo similar a lo que ocurre en el caso de hidrogenación parcial de 1-heptino donde la etapa controlante de la velocidad de reacción es la adsorción disocitativa del H<sub>2</sub>, en tanto

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

que para el resto de los metales lo es la reacción química superficial. En el caso de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocurre un problema similar.

El análisis para los catalizadores que contienen Pd es diferente puesto que como se indicó en el Cap. IV, el agregado de W o Ni al Pd, no modifica su capacidad para quimisorber hidrógeno. Esta al parecer es una condición necesaria a los fines de obtener altos valores de actividad catalítica. Por lo que el aumento en la actividad de los catalizadores bimetálicos respecto al monometálico de Pd debe asociarse a una disminución en la energía de activación de la reacción química superficial. Al respecto, resulta muy interesante tratar de correlacionar los resultados de TOF y selectividad que presentan los catalizadores que contienen Pd con el tipo de especies de Pd detectadas superficialmente en cada uno de ellos (ver Cap. IV). En el caso del catalizador monometálico de Pd los resultados son concluyentes en cuanto a que sobre la superficie del mismo y luego de un tratamiento de activación en H<sub>2</sub> a 573 K el Pd se encuentra como Pd<sup>0</sup>. En el caso de los catalizadores bimetálicos, una parte del mismo (que en principio no pudo cuantificarse) se encuentra electrodeficiente, como Pd<sup>δ+</sup>. Una primera conclusión podría ser “las especies de Pd electrodeficiente presentan una mayor actividad intrínseca que las especies de Pd<sup>0</sup>”. Este razonamiento se fundamenta en los resultados obtenidos de TOF que sugieren que el tipo de sitio catalítico se modifica con el agregado de otro metal al Pd.

A los fines de analizar la veracidad de lo dicho, es necesario primero indagar respecto al origen de estas especies. En el caso de catalizadores monometálicos de Pd, existe información bibliográfica coincidente en cuanto a que dichas especies aparecen cuando el precursor de Pd utilizado es cloruro. Por otro lado, se verifica una gran dificultad por eliminar este cloro aún luego de someter el catalizador a distintos tratamientos

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

térmicos [19, 20]. Por lo que se relaciona la estabilidad de estas especies de Pd<sup>δ+</sup> con la presencia de Cl residual, probablemente a través de la formación de estructuras oxiclорadas de Pd del tipo [Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>] [21]. La misma información bibliográfica es coincidente además en que este tipo de especies oxiclорadas de Pd presentan una menor actividad catalítica que Pd<sup>0</sup> en reacciones de hidrogenación parcial, mejorando la selectividad al alqueno.

En nuestro caso, la presencia de estas especies no solo producen una mejora en la actividad sino también en la selectividad. Además, y para el caso de los catalizadores bimetalicos utilizados en el presente estudio, los resultados de XPS (ver Cap. IV, apartado IV.1.6) son concluyentes en cuanto a que las especies de Pd electrodeficientes son estables (existen aún después de un tratamiento en H<sub>2</sub> a 573 K). La pregunta que surge entonces es: que es lo que hace que estas especies sean estables?.

La estabilidad no puede pensarse en un contexto de especies segregadas funcionando en forma autónoma, sino que la estabilización debe darse a través de un mecanismo similar al que se observa en el caso de los catalizadores monometalicos preparados a partir de un cloruro (formación de un compuesto oxiclорado de Pd, del tipo [Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>]). En este caso, con la formación de compuestos del tipo Pd-WO<sub>x</sub>, Pd-NiO o Pd-PbO (en el catalizador de Lindlar). Al respecto, y en el caso particular de W-Pd (para Pd-Ni sugieren un efecto similar) los resultados de TPR y XPS indican que el agregado de Pd al catalizador de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica el estado electrónico del W dejándolo menos electrodeficiente, es decir, se verifica una transferencia electrónica de Pd a W.

Aquí y a los fines de continuar con el análisis es necesario introducir el concepto de “aleación”. Ponc y Bond [22] definen como aleación a “cualquier sistema metálico que contenga dos o más componentes con independencia del grado de contacto que exista entre

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

sus átomos”. La definición es muy amplia y abarca el contacto entre un metal y un no-metal (Ej. Pd con B o Si) y el contacto entre metales (Ej. Pd con Ni o W). Por otro lado, se acepta que la extensión de la transferencia electrónica involucrada en la formación de una aleación es generalmente baja, y depende en general de las electronegatividades de ambos compuestos y de la entalpía de formación de la misma [6]. Por lo anterior, es posible considerar que la estabilización de estas especies electrodeficientes de Pd sobre la superficie se deba a la formación de aleaciones Pd-W o Ni-Pd (o Pd-Pb en el catalizador de Lindlar).

La modificación de la reactividad del Pd debido al agregado de un co-metal, ha sido explicada en general en términos de efectos geométricos, electrónicos o de la aparición de sitios “mixtos”. En este sentido existen determinados tipos de reacciones que presentan una mayor “sensibilidad” a este tipo de efectos. En particular los efectos electrónicos adquieren importancia cuando se trata de reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados, puesto que las mismas ocurren sobre un solo sitio superficial activo. Por su parte los efectos geométricos prevalecen en las reacciones que son demandantes de un determinado arreglo de átomos superficiales, como la hidrogenólisis de alcanos. En tanto que el concepto de generación de sitios mixtos ha sido utilizado para explicar los cambios de reactividad en la hidrogenación selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados [6].

Utilizando un criterio de efectos electrónicos, la máxima actividad catalítica se obtendría cuando el hidrocarburo insaturado se enlaza al sitio superficial de manera óptima, es decir, a través de un enlace ni muy fuerte ni demasiado débil. Como se ha indicado en el Cap. anterior, el mismo criterio se puede aplicar para la adsorción del  $H_2$ . Para que el metal pueda aceptar y disociar  $H_2$  ha de poseer orbitales “d” vacantes capaces

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

de aceptar electrones. Si el grado de ocupación de los orbitales “d” es bajo, como es el caso de metales de los grupos III-VII de la Tabla Periódica, el H atómico es fuertemente adsorbido y resulta difícil de desorber. Los metales de los grupos VIII-X con un número bajo de orbitales “d” libres serán más activos puesto que forman complejos hidruros que no son tan estables [23]. Los metales de la mena de Pt son los más utilizados en las reacciones de hidrogenación debido a su gran capacidad de quimisorber disociativamente el H<sub>2</sub>.

A los fines de poder explicar la mayor actividad que presentan los catalizadores bimetalicos es necesario en primer lugar la identificación y fundamentalmente la cuantificación de este tipo de especies, lo cual demandará la utilización de otras técnicas de caracterización. Por otro lado es necesario también realizar un estudio que relacione la relación atómica W/Pd o Pd/Ni, con la cantidad relativa de especies de Pd<sup>0</sup>/ Pd<sup>δ+</sup> y con la actividad y selectividad que presentan los catalizadores. También sería muy interesante incorporar a otros metales de conocida capacidad para quimisorber H<sub>2</sub>, en el estudio tales como: Pt, Rh y Ru. Estas constituyen algunas de las líneas de trabajo a futuro que se desprenden del presente estudio de tesis.

Es conveniente también realizar un análisis de las evoluciones que presentan los distintos productos de reacción para los catalizadores preparados, a los fines de definir cual es el esquema de reacciones que se producen. Tal como se indicó anteriormente las evoluciones de los productos de reacción mientras existe reactivo en el medio de reacción, indican que:

- i) la concentración de 3-Z-hexeno, muestra siempre un perfil creciente.

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

ii) las concentraciones de 3-E-hexeno y de n-hexano, si bien se detectan desde el inicio de la reacción, se modifican muy poco a lo largo de la misma. Excepto para el caso de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el resto de los catalizadores el rendimiento a E-3-hexeno es mayor que a n-hexano.

iii) la concentración de Z-3-hexeno solamente comienza a disminuir una vez que se ha consumido todo el 3-hexino.

iv) no se detecta la presencia de Z-2-hexeno y E-2-hexeno entre los productos de reacción.

Estas evidencias sugieren un esquema de reacciones independientes en paralelo, donde el 3-hexino produce Z-3-hexeno (como ruta principal), E-3-hexeno y n-hexano y descarta las reacciones de Z-3-hexeno a E-3-hexeno (vía Z → E) y de Z-3-hexeno a n-hexano (vía Z → H) [16]. De ser importantes las vías Z → E y Z → H, la evolución del isómero Z del alqueno debería corresponder a una reacción en serie, presentando un máximo a tiempos de reacción en los cuales no se ha consumido totalmente el 3-hexino en el medio reaccionante.

La justificación de que las vías Z → E y Z → H puedan descartarse, viene dado por el hecho de que el alquino se adsorbe de manera preferencial sobre los sitios activos del catalizador debido a que posee un mayor calor de adsorción que el alqueno (y el alcano), lo cual facilita la desorción del alqueno y evita una posterior reacción. Al respecto conviene recordar que en el Cap. V de la presente memoria, los resultados de modelado realizado para los catalizadores monometálicos en la reacción de hidrogenación parcial de 1-heptino,

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

avalan esta posibilidad. Para el caso del Pd se encontró que las únicas especies adsorbidas son el alquino y el hidrógeno.

Por otro lado y con respecto a la vía  $Z \rightarrow E$ , conviene aclarar que en general las reacciones de hidrogenación presentan velocidades de reacción mucho mayores que las isomerizaciones en cualquier rango de temperaturas. Esta diferencia es mayor a menores temperaturas, por lo que las reacciones de isomerización se ven claramente desfavorecidas a las bajas temperaturas de reacción utilizadas para las hidrogenaciones parciales. En este caso, esta vía podría descartarse debido a problemas cinéticos asociados a las bajas temperaturas que es necesario utilizar a los fines de maximizar la producción del alqueno y a una baja factibilidad termodinámica. Idéntico razonamiento puede aplicarse para justificar que las isomerizaciones esqueléticas de los alquenos  $Z-3 \rightarrow Z-2$  y  $E-3 \rightarrow E-2$  no se producen.

Por otro lado, si se compara el catalizador comercial (Lindlar) con el resto de los catalizadores que contienen Pd, se observa un mismo patrón de selectividad, lo cual indica que el soporte no ejerce ningún tipo de influencia sobre la selectividad a productos. Esto es interesante puesto que se trata de soportes con características fisicoquímicas muy diferentes. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se considera un sólido ácido en tanto que  $\text{CaCO}_3$  es básico. Lo interesante es que también este patrón es independiente de la relación S/M utilizada con cada catalizador (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador).

A los fines de continuar el análisis, es conveniente comentar que pasa en el medio reaccionante cuando se agota el reactivo. Para lo cual es necesario referirse nuevamente a las evoluciones indicadas en la Figura VI.6. para el catalizador de Lindlar. Al cabo de 80

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

minutos de reacción el 3-hexino se consume totalmente y a partir de este momento se verifica una leve caída en la concentración de Z-3-hexeno y un leve aumento en la concentración de E-3-hexeno, en tanto que la concentración de n-hexano prácticamente no se modifica. Esto sugiere por un lado, que el Z-3-hexeno se reabsorbe sobre los sitios activos y se transforma muy lentamente en E-3-hexeno y por otro lado descarta la posibilidad de la vía  $Z \rightarrow H$  se produzca a velocidades apreciables. La pendiente de caída de Z-3-hexeno es mucho menor que la correspondiente a su etapa de crecimiento (mientras existe 3-hexino en el medio), lo cual indica una velocidad de transformación mucho menor que la correspondiente a la transformación 3-hexino a Z-3-hexeno. En esta etapa tampoco se verifica la presencia de los isómeros esqueléticos entre los productos de reacción (Z-2-hexeno y E-2-hexeno).

De lo anterior podemos concluir que la vía de transformación  $Z \rightarrow E$  si bien es poco factible desde el punto de vista termodinámico, podría producirse para las condiciones de reacción utilizadas. Esto descarta una de las hipótesis posibles y reafirma el hecho de que mientras existe alquino en el medio reaccionante, el mismo se adsorbe de manera preferencial sobre los sitios activos del catalizador, facilitando la desorción del alqueno y evitando una posterior reacción. Cuando se agota el alquino, el que se adsorbe preferencialmente sobre los sitios activos del catalizador y reacciona es el Z-3-hexeno para dar E-3-hexeno. Lo interesante es que esta reacción se produce sobre un catalizador que en principio no posee acidez, como es el caso del catalizador de Lindlar.

De todo lo anterior, surge una pregunta cual es la ruta por la que se produce el E-3-hexeno mientras hay reactivo en el medio reaccionante. Toda la evidencia parecería indicar que debería ser a través de la hidrogenación directa del 3-hexino, antes que de la



## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

isomerización del Z-3-hexino. Esto se fundamenta en: i) el estereoisómero E se detecta entre los productos de la reacción desde el inicio de la misma, y ii) la vía  $Z \rightarrow E$  es muy lenta aún cuando no hay 3-hexino en el medio de reacción (la presencia de 3-hexino en el medio la dificultaría aún más). Por otro lado, las reacciones siempre se producen a través de un camino de menor energía, por lo que la vía de la hidrogenación directa parece más factible a que el 3-hexino se hidrogene a Z-3-hexeno y éste posteriormente se isomerice (sobre el mismo sitio o en otro distinto) a E-3-hexeno. Si la isomerización se produce sobre un sitio distinto, el mecanismo es aún más complicado y lento puesto que el Z-3-hexeno debe primero desorberse y luego migrar y adsorberse y reaccionar en otro sitio.

Para el caso de n-hexano, el razonamiento es similar, y desechada las vías  $Z \rightarrow H$  y la  $E \rightarrow H$ , se puede concluir que el n-hexano se forma directamente desde 3-hexino por sobrehidrogenación.

Por lo anterior, se puede concluir que el esquema de reacciones propuesto en la Figura VI.1 al parecer no sería el adecuado para explicar los resultados obtenidos mientras existe reactivo en el medio de reacción, pudiendo simplificarse mucho. Esto es muy importante y requiere una confirmación, extendiendo el estudio a un rango más amplio de temperaturas de reacción. Por lo que en el siguiente apartado se analiza el efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos.

#### VI.5.1. Efecto de la temperatura de reacción

Existe información bibliográfica donde se refleja la influencia de la temperatura sobre el comportamiento catalítico de los catalizadores de metal soportados. Liprandi y col. [24] estudiaron este efecto de la temperatura en la reacción de hidrogenación selectiva de

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

3-hexino, utilizando un complejo de paladio soportado sobre alúmina como catalizador. Las temperaturas en estudio fueron 275, 290 y 303 K, trabajando a 1,5 bar. Estos autores encontraron que a mayor temperatura de reacción, sin superar los 303 K, la conversión total aumentó, mientras que la selectividad al (Z)-3-hexeno mostró ser ligeramente mayor a la menor temperatura operacional. Por otra parte, L'Argentièrre y col. [25], utilizando como catalizador un complejo de paladio con ligandos cloruro y tridecilamina [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] soportado sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiaron el efecto de la temperatura de reacción, en un rango de temperaturas entre 296 y 323 K, trabajando a presión constante (1,5 bar), en la hidrogenación selectiva de 1-heptino a 1-hepteno. Los autores encontraron que la temperatura de reacción juega un rol importante en la producción de 1-hepteno, siendo el valor óptimo 303 K para este sistema catalítico.

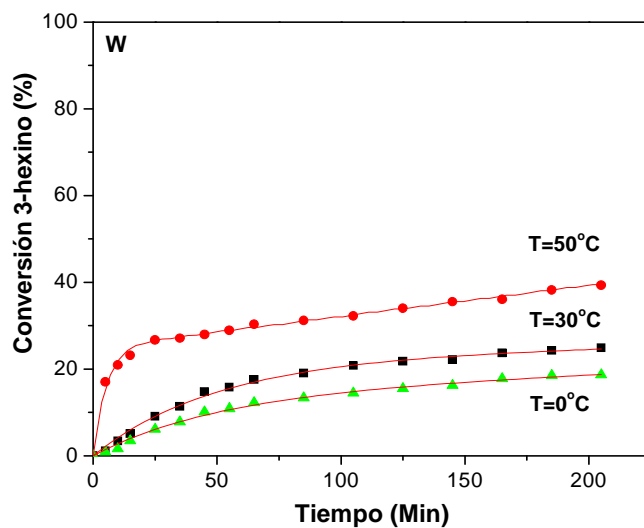
Como se observa en ambos casos se indica la conveniencia de no superar los 303 K como temperatura de reacción a los fines de optimizar la formación de alqueno. Esto es un punto importante a verificar en nuestro caso.

En las Figuras VI. 9-12 se muestran los resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo de reacción para los distintos catalizadores en estudio y a distintas temperaturas de reacción (rango 273-323 K).

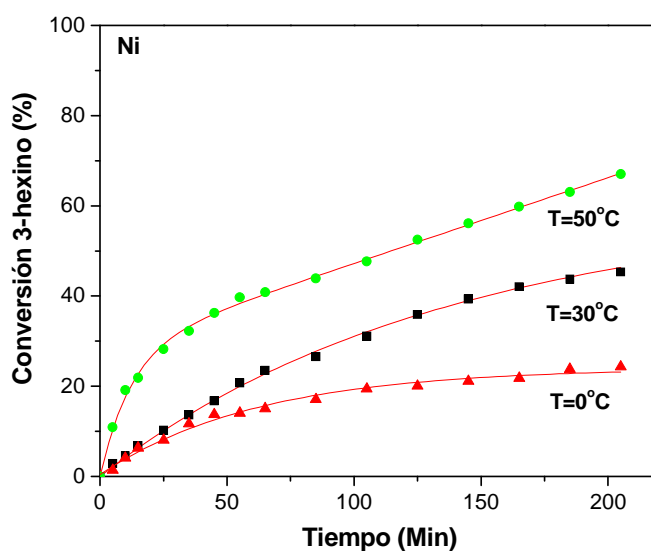
## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.9:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas temperaturas de reacción

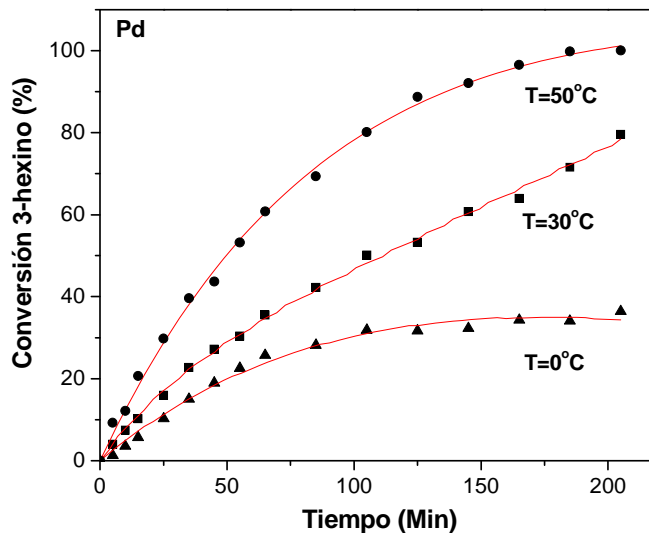


**Figura VI.10:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas temperaturas de reacción

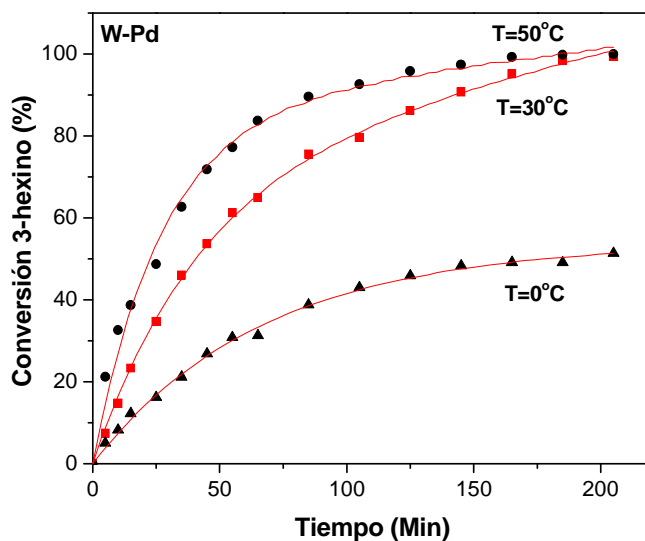
## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.11:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas temperaturas de reacción

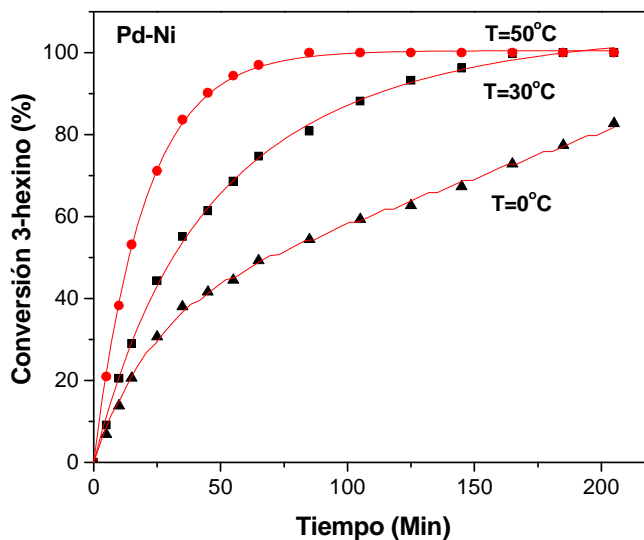


**Figura VI.12:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para W-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas temperaturas de reacción

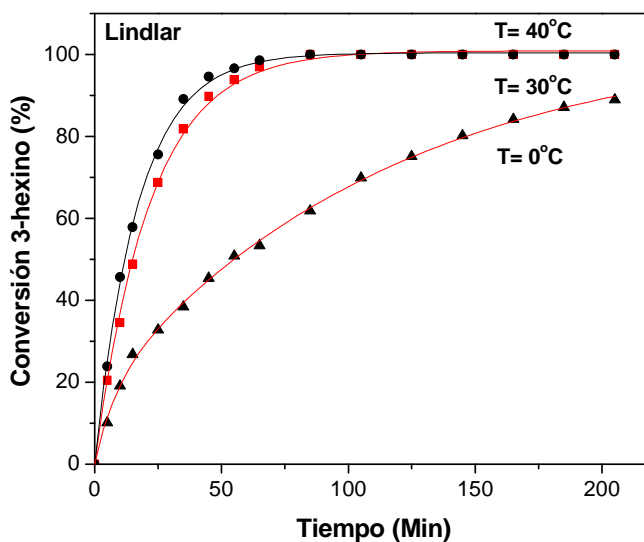
## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone



**Figura VI.13:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para Pd-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a distintas temperaturas de reacción



**Figura VI.14:** Resultados de conversión de 3-hexino en función del tiempo para el catalizador de Lindlar, a distintas temperaturas de reacción

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

Todos los catalizadores son activos en el rango de temperaturas estudiado, aún a temperaturas tan bajas como 273 K. Además, y como era previsible, se observa un efecto benéfico de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

La Tabla VI.5. muestra los valores de selectividad a productos para distintas temperaturas de reacción. Los valores indicados corresponden a promedios obtenidos en cada experiencia, mientras existe 3-hexino en el medio reaccionante. Para todas las temperaturas estudiadas los valores de selectividad a productos se mantuvieron aproximadamente constantes a lo largo de cada experiencia.

**Tabla VI.5:** Selectividad a productos. Efecto de la temperatura de reacción

Catalizador	T=273K			T=303K			T=323K		
	Z-3-hexeno	E-3-hexeno	n-hexano	Z-3-hexeno	E-3-hexeno	n-hexano	Z-3-hexeno	E-3-hexeno	n-hexano
W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	7	5	88	7	5	87	9	4
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	4	1	94	4	2	93	5	2
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	6	1	91	3	6	90	8	2
Lindlar	98	1,7	0,3	98	1,4	0,6	97	2	1
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	3	1	96	3	1	95	4	1
Pd-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94	5	1	94	5	1	93	6	1

En todas las experiencias se verificó además que:

i) la concentración de Z-3-hexeno muestra siempre un perfil creciente.

ii) las concentraciones de E-3-hexeno y de n-hexano, se detectan desde el inicio de la reacción. En prácticamente todos los casos la concentración de E-3-hexeno es mayor que la de n-hexano.

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

iii) la concentración de Z-3-hexeno solamente comienza a disminuir una vez que se ha consumido todo el 3-hexino.

iv) no se detecta la presencia de Z-2-hexeno y E-2-hexeno entre los productos de reacción.

Del análisis de los resultados se puede concluir que para los catalizadores preparados, en el rango de temperaturas de reacción estudiado y mientras existe 3-hexino en el medio reaccionante:

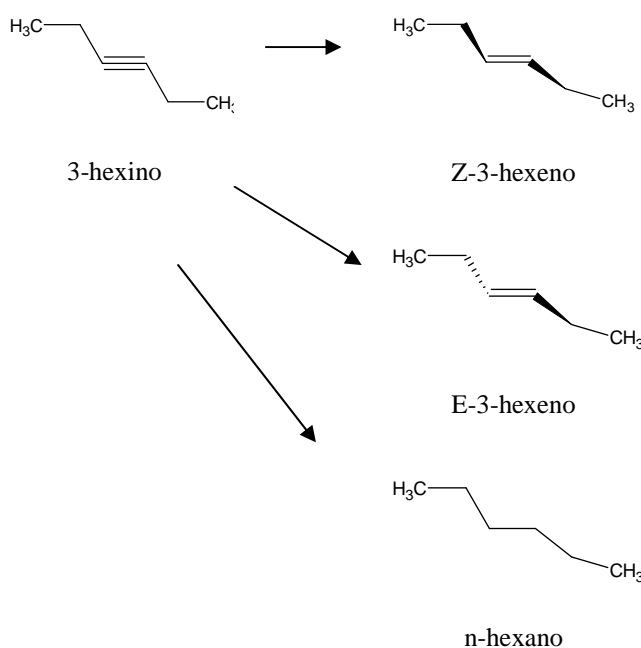
- 1) La reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino produce el estereoisómero Z del alqueno como producto principal (>90%), y como productos secundarios el isómero E y el n-hexano.
- 2) La selectividad a productos se modifica muy poco con la temperatura, lo cual significa que el rendimiento al estereoisómero Z sea máximo a la mayor temperatura de reacción estudiada (323 K). Es decir que el óptimo se verifica a la mayor temperatura contradiciendo la opinión de otros investigadores que alertan sobre la inconveniencia de superar los 303 K como temperatura de reacción.
- 3) Al parecer, este patrón de selectividades a productos es independiente del tipo de metal, del soporte utilizado y aún de la relación S/M utilizada en cada caso (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador).
- 4) Independientemente del tipo de catalizador (monometálico o bimetálico) el esquema de reacciones representado en la Figura VI.1. se podría reducir notablemente a un esquema de tres reacciones de hidrogenación en paralelo donde el 3-hexino se transforma principalmente en Z-3-hexino y en mucha menor medida

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

en E-3-hexino y n-hexano, en este orden. Este esquema de reacciones es diferente al propuesto por Alvarez-Manoli y col. [5] y representado en la Figura VI.1. El esquema simplificado se muestra en la Figura VI.15.



**Figura VI.15:** Esquema simplificado de la reacción de hidrogenación del 3-hexino

Un tema pendiente que es necesario abordar es cuales son las razones que producen este patrón de selectividades, es decir por qué se forma predominantemente el estereoisómero Z-3-hexeno. Esto se relaciona con la forma como el hidrógeno adsorbido se adiciona al sustrato adsorbido sobre los sitios activos en la superficie del catalizador [1]. Evidentemente el mecanismo de adición del hidrógeno a la molécula de 3-hexino adsorbida, que conduce a la formación del estereoisómero Z, se ve favorecido frente a al



**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

correspondiente al E, lo que se traduce en una mayor velocidad de reacción para esta vía. Si se descartan los efectos del tipo de metal, de la temperatura de reacción, del tipo de soporte utilizado y de la relación S/M, una de las alternativas posibles es la existencia de impedimentos estéricos. Estos impedimentos estéricos pueden ser de dos tipos: i) estar asociados a una mayor dificultad para que se produzca el ataque del hidrógeno sobre el triple enlace del alquino adsorbido para formar el estereoisómero E, o bien, ii) estar asociados a una menor velocidad de difusión del estereoisómero E a través de los poros del catalizador.

Con respecto a la primera posibilidad Ulan y col. [26] informaron que diferencias morfológicas en los cristales de Pd que conforman el catalizador afectan la selectividad en la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino. Al respecto obtuvieron altos valores de selectividad al estereoisómero Z cuando el alquino se adsorbió principalmente sobre el plano (1 1 1) del cristal de Pd, mientras que la adsorción sobre el plano (1 1 0) produjo valores bajos de selectividad a dicho isómero.

La segunda posibilidad parece la menos probable puesto que ambos estereoisómeros Z y E poseen propiedades muy parecidas, por lo que deberían presentar también valores similares de difusividades en el interior de los poros.

En este caso también la respuesta no es sencilla y demandará de estudios complementarios.

**VI.5.2. Cálculo de la energía de activación “aparente” para los distintos catalizadores**

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

A partir de las curvas de conversión en función del tiempo a distintas temperaturas presentadas en el apartado anterior se calcularon valores de velocidades iniciales de reacción, de acuerdo a la metodología indicada en el punto VI.4.2.

A los fines de calcular un valor de energía de activación “aparente”, se propuso un modelo pseudohomogéneo de reacción donde la velocidad de la reacción se asume que se ajusta a una ley de potencia. Entonces la velocidad inicial de reacción se puede escribir de la siguiente manera:

$$r_A^0 = k \cdot (C_A^0)^\alpha \cdot (P_{H_2})^\beta \quad \text{Ec. VI-5}$$

En el caso de la constante específica de velocidad de reacción se supuso que la misma presenta una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Ec. VI-6}$$

Cuando la ecuación (VI-2) se linealiza, se puede determinar una valor de energía de activación “aparente” del sistema de reacción ( $E_A$ ) como se muestra en la Ec. VI-7.

$$\ln(r_A^0) = \ln\left[A \cdot (P_{H_2})^\beta \cdot (C_A^0)^\alpha\right] - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad \text{Ec. VI-7}$$

El valor de la energía de activación “aparente” se obtuvo de la gráfica de  $\ln(r_A^0)$  como una función de  $1/T$  para cada catalizador y se indica en la Tabla VI.6.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

***Tabla VI.6:*** Energías de activación “aparente” para la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino

Catalizador	Ea “aparente” (kJ.mol <sup>-1</sup> )
W/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,0
Pd/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,1
Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,0
Lindlar	13,9
W-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,2
Pd-Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6

Conviene aclarar que los valores indicados no tienen un significado físico real y es solamente aparente. Para determinar el valor real para cada catalizador será necesario realizar un estudio de modelado similar al realizado en el Cap. V para los catalizadores monometálicos. Sin embargo, en general se acepta como criterio para evaluar la bondad del ajuste que el valor de energía de activación obtenido a través del modelado no difiera mucho del valor “aparente”.

### VI.5. Conclusiones

1-Todos los catalizadores preparados (mono y bimetálicos) presentan actividad en la hidrogenación parcial de 3-hexino en el rango de temperaturas de reacción de 273-323 K. Los catalizadores monometálicos de W y Ni presentan los menores valores de actividad catalítica, en tanto que los que contienen Pd (tanto mono como bimetálicos) son los más activos.

**CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

2-En todos los casos, la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino produce el estereoisómero Z del alqueno como producto principal (>90%), y como productos secundarios el isómero E y el n-hexano.

3-Para los catalizadores que contienen Pd, el que presenta mayor actividad por unidad de masa es el catalizador de Lindlar. Sin embargo, cuando se expresan los valores de actividad por gramo de Pd en el catalizador, el orden de actividades cambia: W-Pd > Pd-Ni > Pd > Lindlar. Esto significa una clara ventaja económica desde el punto de vista del costo del catalizador.

4-Las causas que producen un incremento en la actividad del Pd debido al agregado de un segundo metal (W, Ni) no son claras pero pueden relacionarse con dos hechos importantes que son: i) la capacidad para quimisorber hidrógeno del Pd no se ve afectada, y ii) la aparición de especies superficiales de Pd electrodeicientes, las cuales inducen a pensar en un efecto electrónico.

5-La selectividad a productos se modifica muy poco con la temperatura, lo cual significa que el rendimiento al estereoisómero Z sea máximo a la mayor temperatura de reacción estudiada (323 K).

6-Al parecer, este patrón de selectividades a productos es independiente del tipo de metal, del soporte utilizado, de la relación H/M utilizada en cada caso (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador) y de la temperatura en el rango estudiado.

7-Independientemente del tipo de catalizador (monometálico o bimetálico) el esquema de reacciones termodinámicamente posibles representado en la Figura VI.1. se podría reducir notablemente a un esquema de tres reacciones de hidrogenación en paralelo

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

donde el 3-hexino se transforma principalmente en *Z*-3-hexino y en mucha menor medida en *E*-3-hexino y *n*-hexano, en este orden.

8-Las razones por las que se forma predominantemente el estereoisómero *Z*-3-hexeno no son claras y se relaciona con una mayor dificultad o impedimento en el mecanismo de adición del hidrógeno a la molécula de 3-hexino adsorbida que conduce a la formación del estereoisómero *E*.

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

## Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

## VI.6. Referencias

- [1] R.L. Augustine. "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist". Marcel Dekker, Inc., New York (Chapters 3 and 16) (1996) 41–43, 387–401
- [2] A. Mastalir, B. Rác, Z. Király, A. Moinár. *J. Mol. Catal. A:Chem.* 264 (2007) 170
- [3] A. Mastalir, Z. Király, M. Benkó, I. Dékány. *Catal. Lett.* 124 (2008) 34
- [4] A. Mastalir, Z. Király, A. Pazkó, I. Dékány, P. L`Argentiere. *Carbon* 46 (2008) 1631
- [5] G. Alvez-Manoli, T.Pinnavaia, Z. Zhang, D. Lee, K. Marín-Astorga, P. Rodriguez, F. Imbert, P. Reyes, N. Marín-Astorga. *Appl. Catal. A: General.* 387 (2010) 26
- [6] B. Coq and F. Figueras. *J. Molec. Catal. A: Chem* 173 (2001) 117
- [7] H. Lindlar, R. Dubuis. *Org. Synth.* 46 (1966) 89
- [8] W. Huang, J. R. McCormick, R. F. Lobo, J. G. Chen. *J. Catal.* 246 (2007) 40
- [9] W. Huang, W. Pyrz, R.F. Lobo, J. G. Chen. *Appl. Catal. A.* 333 (2007) 254
- [10] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. K. Shu. *Appl. Catal. A.* 197 (2000) 221
- [11] L. Guczi, Z. Schay, G. Stefler, L. F. Liotta, G. Deganello and A. M. Venezia. *J. Catal.* 182 2 (1999) 456
- [12] M. P. R. Spee, J. Boersma, M. D. Meijer, M. Q. Slagt, G. van Koten, J. W. Geus. *J. Org. Chem.* 66 (5) (2001) 1647
- [13] A. Sárkány, A. Horváth, A. Beck. *Appl. Catal. A.* 229 (2002) 117
- [14] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 185
- [15] N. Marin-Astorga, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Reyes. *Catal. Lett.* 91 (2003) 115
- [16] A. Papp, A. Molnár, A. Mastalir. *Appl. Catal. A: General.* 289 (2) (2005) 256
- [17] K.G. Joback. *Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques.* M.S. Thesis, MIT, Cambridge, MA (1984)

## CAPÍTULO VI- HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE 3-HEXINO

### Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado

María Juliana Maccarrone

---

- [18] J. Hagen. "Industrial Catalysis". Wiley-VCH. Darmstad-Alemania (2006)
- [19] C. R. Lederhos. Semi-hidrogenación Catalítica de Alquinos Usando Metales Soportados. Tesis de Doctorado en Química. FIQ. UNL (2008)
- [20] J. M. Badano. Hidrogenación selectiva de doble ligadura exocíclica de hidrocarburos aromáticos. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química. FIQ. UNL. (2009)
- [21] C. Lederhos, P. C. L'Argentièrre, N. S. Fígoli. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 1752
- [22] V. Ponc, G. C. Bond. "Catalysis by Metals and Alloys". Elsevier, Amsterdam (1995)
- [23] J. W. Suggs. "Palladium Organometallic Chemistry". Enc. Inorg. Chem. J. Wiley and Sons. Londres 6 (1994) 3023
- [24] D. A. Liprandi, E. A. Cagnola, M. E. Quiroga, P.C. L'Argentièrre. Catal. Lett. 128 3-4 (2009) 423
- [25] P. C. L'Argentièrre, E. A. Cagnola, M. E. Quiroga, D. A. Liprandi. Appl. Catal. A 226 (2002) 253
- [26] J.G. Ulan, W.F. Maier and D.A. Smith. J. Org. Chem. 52 (1987) 3132

## *CAPÍTULO VII*

### *CONCLUSIONES FINALES*



**CAPÍTULO VII- CONCLUSIONES FINALES****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

En este capítulo se exponen las conclusiones finales obtenidas en la presente Tesis, en la que se ha realizado un estudio de las reacciones de hidrogenación parcial en fase líquida, en condiciones suaves de presión y temperatura de alquinos terminales y no terminales, utilizando como moléculas modelo el 1-heptino y el 3-hexino respectivamente.

**VII.1. Conclusiones finales**

En primer lugar y con el objetivo de obtener las expresiones cinéticas que permitan realizar el diseño de las unidades de reacción y además de dilucidar el rol que desempeña cada metal en la cinética de hidrogenación parcial de alquinos terminales, se realizó un estudio de modelado cinético utilizando catalizadores monometálicos de Pd, Ni y W soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1) Se determinó la factibilidad termodinámica de las reacciones individuales de hidrogenación calculando los valores de variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), encontrando que las mismas no presentan ningún tipo de limitación. Por otro lado, las reacciones individuales se consideraron irreversibles dado el alto valor en sus constantes K de equilibrio. Se asumió para la reacción global un esquema simplificado de reacciones irreversibles en paralelo donde a partir del 1-heptino se obtiene 1-hepteno y 1-heptano.

2) El catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más activo y selectivo que el Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ese orden, en la hidrogenación parcial de 1-heptino.

3) Con el fin de obtener las expresiones cinéticas que permitan realizar el diseño de las unidades de reacción y de dilucidar el papel de W, Ni y Pd en la velocidad de reacción, los datos cinéticos fueron ajustados con seis modelos heterogéneos LHHW diferentes. Los resultados obtenidos indican que para los catalizadores de W y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la

## CAPÍTULO VII- CONCLUSIONES FINALES

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

etapa controlante es la adsorción disociativa de hidrógeno sobre los sitios activos del metal y la velocidad de reacción se puede expresar por:

$$r = \frac{P_3}{[C_A + P_1 \cdot C_B]^2}$$

En ambos casos, el modelo predice además que el alcano no se adsorbe y si se supone que la entalpía de adsorción de 1-hepteno es despreciable, se pueden calcular valores de entalpía de adsorción de 1-hepteno de -15,6 y -17,91 KJmol<sup>-1</sup> para W y Ni respectivamente. De la misma manera, se obtienen valores de la energía de activación para la adsorción de hidrógeno de 34,8 y 22 KJ.mol<sup>-1</sup> respectivamente para W y Ni. Ambos valores son similares a los respectivos valores de energía de activación “aparente” obtenidos en cada caso, lo cual le brinda una mayor consistencia al trabajo de modelado realizado.

4) Para el catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el modelo que presenta consistencia estadística y termodinámica es el que supone adsorción disociativa del H<sub>2</sub> y que las etapas controlantes de la velocidad de reacción son las reacciones de hidrogenación superficial (1-hepteno a 1-hepteno y 1-hepteno a heptano). Las expresiones de velocidades de reacción correspondientes son:

$$r_1 = \frac{P_{10} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3} \quad r_3 = \frac{P_{11} \cdot C_A}{[1 + P_7 \cdot C_A]^3}$$

Se obtuvo un valor de -19,64 KJ.mol<sup>-1</sup> para la entalpía de adsorción de 1-hepteno sobre el Pd utilizando un valor de la entalpía de adsorción de hidrógeno sobre Pd reportado en la literatura. Este valor es similar al obtenido para la adsorción sobre el W (-15,6

## CAPÍTULO VII- CONCLUSIONES FINALES

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**

María Juliana Maccarrone

$\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (asumiendo que la adsorción de 1-hepteno es despreciable), lo que confirma que el 1-heptino no tiene limitaciones termodinámicas para adsorberse sobre el W o el Pd. El modelo permite además obtener el valor para la energía de activación en la reacción de hidrogenación del 1-heptino a 1-hepteno ( $E_1$ ) que es de  $18,58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este relativamente bajo valor es coincidente con el hecho de que la reacción puede proceder a bajas temperaturas.

5) Los diferentes niveles de actividad de los catalizadores Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pueden explicar de la siguiente manera: para el W y el Ni existe una limitación cinética en la adsorción de hidrógeno que afecta la velocidad de reacción global. En el caso del Pd esta limitación no existe puesto que se verificó que el mismo es capaz de quimisorber importantes cantidades de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente, lo cual mejora notablemente la velocidad de reacción.

En segundo lugar, se abordó el estudio de la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino en condiciones suaves de presión y temperatura, analizando la influencia de cambios asignados a los catalizadores como tipo de metal, influencia del agregado de otros metales, soporte, así como también la temperatura de reacción. Se estudiaron catalizadores mono y bimetálicos de W, Ni y Pd soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, obteniéndose las siguientes conclusiones:

6) Todos los catalizadores preparados (mono y bimetálicos) presentan actividad en la hidrogenación parcial de 3-hexino en el rango de temperaturas de reacción de 273-323 K. Los catalizadores monometálicos de W y Ni presentan los menores valores de

## CAPÍTULO VII- CONCLUSIONES FINALES

**Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

actividad catalítica, en tanto que los que contienen Pd (tanto mono como bimetálicos) son los más activos.

7) En todos los casos, la reacción de hidrogenación parcial de 3-hexino produce el estereoisómero Z del alqueno como producto principal (>90%), y como productos secundarios el isómero E y el n-hexano.

8) Para los catalizadores que contienen Pd, el que presenta mayor actividad por unidad de masa es el catalizador de Lindlar. Sin embargo, cuando se expresan los valores de actividad por gramo de Pd en el catalizador, el orden de actividades cambia: W-Pd > Pd-Ni > Pd > Lindlar. Esto significa una clara ventaja económica desde el punto de vista del costo del catalizador.

9) Las causas que producen un incremento en la actividad del Pd debido al agregado de un segundo metal (W, Ni) no son claras pero pueden relacionarse con dos hechos importantes que son: i) la capacidad para quimisorber hidrógeno del Pd no se ve afectada, y ii) la aparición de especies superficiales de Pd electrodeicientes, las cuales inducen a pensar en un efecto electrónico.

10) La selectividad a productos se modifica muy poco con la temperatura, lo cual significa que el rendimiento al estereoisómero Z sea máximo a la mayor temperatura de reacción estudiada (323 K).

11) Al parecer, este patrón de selectividades a productos es independiente del tipo de metal, del soporte utilizado, de la relación S/M utilizada en cada caso (moléculas de reactivo que reaccionan por átomo metálico en el catalizador) y de la temperatura en el rango estudiado.

**CAPÍTULO VII- CONCLUSIONES FINALES****Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de Química Fina de alto valor agregado**María Juliana Maccarrone

---

12) Independientemente del tipo de catalizador (monometálico o bimetálico) el esquema de reacciones termodinámicamente posibles representado en la Figura VI.1. se podría reducir notablemente a un esquema de tres reacciones de hidrogenación en paralelo donde el 3-hexino se transforma principalmente en Z-3-hexino y en mucha menor medida en E-3-hexino y n-hexano, en este orden.

13) Las razones por las que se forma predominantemente el estereoisómero Z-3-hexeno no son claras y se relacionan con una mayor dificultad o impedimento en el mecanismo de adición del hidrógeno a la molécula de 3-hexino adsorbida que conduce a la formación del estereoisómero E.