



## Plan de Gestión de Datos

### INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO

#### 1. – Datos del Proyecto

##### - Título del Proyecto (en castellano)

**“PREPARACIÓN DE SOPORTES COMPOSITE POR IMPRESIÓN MOLECULAR, PARA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE QUIMICA FINA MENOS CONTAMINANTES Y ELEVADO VALOR AGREGADO POR HIDROGENACIÓN ESTEREO Y REGIOSELECTIVA”**

##### - Título del Proyecto (en inglés)

**“EGG-SHELL COMPOSITE CATALYSTS BY MOLECULAR IMPRESION FOR OBTAINING FINE CHEMISTRY PRODUCTS, HIGH ADDED VALUE AND LESS POLLUTANTS, BY STEREO AND REGIOSELECTIVE HYDROGENATION”**

##### - Descripción del Proyecto (en castellano) Resumen

El presente Proyecto tiene como objetivo mejorar la tecnología de preparación de soportes Composite, Patentada por el grupo de investigación. Se propone continuar con el desarrollo de los soportes Composites y modificar la síntesis de los mismos para ampliar su campo de aplicación mediante: a) variación de la acidez de la fase inorgánica con la que se prepara los Composite; y/o b) el uso de la técnica de impresión molecular, para mejorar las propiedades de los mismos en lo relativo a área superficial y porosidad. Esto permitirá desarrollar nuevos soportes, con los que sintetizaremos nuevos catalizadores "egg-shell" a ser usados en procesos de hidrogenación regio y estereo-selectivos que permitan producir productos de elevado valor agregado para la industria Petroquímica, de Química Fina y Especialidades partiendo de materias primas de bajo costo y fácil abastecimiento.

Además, se busca que los procesos a desarrollar sean de bajo impacto ambiental, que los catalizadores preparados tengan buena actividad y selectividad. Los precursores metálicos serán aminocomplejos de Pd(II), Ni(II), Cu(II) o Ag(I) sintetizados por el grupo de Química Inorgánica. Las reacciones tests a evaluar serán: hidrogenación regio-selectiva de 2,3-butanodiona y estereo-selectiva de 3-hexino (alquino no terminal) sobre catalizadores Composites "egg-shell" por Impresión Molecular; hidrogenación regio selectiva de estireno y purificación de alquenos (para fabricar polímeros) empleando catalizadores Composites egg-shell. Los productos de estas reacciones presentan interés en el campo de la industria de aromas y fragancias, petroquímica, química fina, alimentos y polímeros.

Se pretende: a) sintetizar catalizadores Composites con diferente acidez de la fase inorgánica, b) sintetizar catalizadores por impresión molecular usando diferentes solventes; c) optimizar el funcionamiento de los catalizadores en cada una de las cuatro reacciones tests estudiadas.

Se persigue obtener catalizadores económicos, con mayor vida útil, elevada actividad, selectividad, estabilidad y resistencia a determinados venenos, de alta resistencia mecánica que puedan ser usados en sistemas industriales continuos. Para los catalizadores que resulten más activos se harán estudios de reusabilidad y regeneración una vez agotados y/o recuperación del metal por vía química.



**- Descripción del Proyecto (en inglés) Resumen**

The aims of this Project are to improve the technology of preparation of Composite supports, patented by the research group. It is proposed to continue with the development of Composites and modify their synthesis in order to broad their scope by: a) variation of the acidity of the inorganic phase which the Composite is prepared; and / or b) the use of the molecular printing technique, to improve their properties in relation to surface area and porosity. This will allow the development of new supports, to synthesize new "egg-shell" catalysts to be used in regional and stereo-selective hydrogenation processes that allow the production of high value-added products for the Petrochemical, Fine Chemical and Specialties industries based on low cost and easy sourcing materials.

In addition, it is sought that the processes are of low environmental impact, that the prepared catalysts have good activity and selectivity. The metal precursors will be amino complexes of Pd (II), Ni (II), Cu (II) or Ag (I) synthesized by the Inorganic Chemistry group. The tests reactions to be evaluated will be: regio-selective hydrogenation of 2,3-butanedione and stereo-selective of 3-hexyne (non-terminal alkyne) on "Egg-shell" Composite catalysts by Molecular Printing; selective regional hydrogenation of styrene and purification of alkenes (to make polymers) using Egg-shell Composites catalysts. The products of these reactions have an interest in the field of fragrances and fragrances, petrochemicals, fine chemicals, foods and polymers.

The aims are: a) synthesize Composite catalysts with different acidity of the inorganic phase, b) synthesize catalysts by molecular printing using different solvents; c) optimize the operation of the catalysts in each of the four reactions tests studied.

It is sought to obtain economic catalysts, with greater useful life, high activity, selectivity, stability and resistance to certain poisons, of high mechanical resistance that can be used in continuous industrial systems. For catalysts that are more active, reusability and regeneration studies will be carried out once exhausted and / or recovery of the metal by chemical means

**- Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en castellano)**

COMPOSITE	Hidrogenación selectiva	CATALIZADORES EGG-SHELL
-----------	-------------------------	-------------------------

**- Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en inglés)**

COMPOSITE	SELECTIVE HYDROGENATION	EGG-SHELL CATALYSTS
-----------	-------------------------	---------------------

**2 – Datos del Director/ar del Proyecto**

**- Nombre y Apellido**

Mónica Esther Quiroga

**- Unidad Académica**

Facultad de Ingeniería Química

**- Teléfono oficial de contacto**

4571164 Int 2540

**-Teléfono móvil de contacto**

3424345810

**-E-mail del Director/a del Proyecto**

mquiroga@fiq.unl.edu.ar

**DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO**



**-Describe la toma de muestras / datos a realizar**

**ACT1 - Revisión bibliográfica:** La actualización bibliográfica sobre toda información referente a catalizadores y métodos para reacciones de hidrogenación regio y estereo selectiva será constante. Se realizará una exhaustiva búsqueda sobre todas las posibles aplicaciones comerciales de la tecnología en desarrollo.

**ACT2 -Elaboración de soportes por impresión molecular en Laboratorios 9 y 10 de INCAPE:** Se utilizará como base la técnica de síntesis de los soportes Composites BTAI convencionales patentada por nuestro grupo [26] que se esquematiza en la Fig. 3.

Se usará como material inorgánico uno medianamente ácido (alúmina modificada con 5% de magnesio,  $Al_2O_3$ -Mg) y otro básico (carbonato de calcio,  $CaCO_3$ ). La matriz estará compuesta por 50% m/m  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Mg o  $CaCO_3$  y 50% de fase polimérica. En la Fig. 4 se observa la estructura de los monómeros de funcionalidad 4 que se usarán de fase orgánica: glicerol-dimetacrilato de bisphenol A (BGMA) y dimetacrilato de trietilenglicol (TEG), y del iniciador de polimerización radicalaria por temperatura, peróxido de benzoilo (BPO). La relación molar de monómeros de la fase orgánica que se usará será TEG:BGMA = 1:1, y 1,5% molar respecto a la mezcla de monómeros con BPO [26-28].

Para llevar a cabo el procedimiento de IM (Impresión Molecular), se empleará una cantidad de solvente entre 0,5 a 2,5% molar respecto a la fase orgánica, por ej: isopropanol, ciclohexano, metanol, acetona. Se seguirá el procedimiento detallado en la Fig. 3 de preparación de los soportes Composite. Se preparará una mezcla homogénea de la fase orgánica entre monómeros y el iniciador de polimerización, hasta lograr una disolución. En esta etapa se incorporará el solvente IM y se homogenizará la mezcla. Se incorporará la fase inorgánica ( $CaCO_3$  o  $\gamma$ - $Al_2O_3$  modificada con Mg) hasta obtener una pasta homogénea. Finalmente se llevará a cabo la extrusión en pellets sobre placas de vidrio y se secará en estufa a 373 K para favorecer en simultáneo la evaporación del solvente IM y la polimerización de la fase orgánica. Se obtendrán así los nuevos soportes Composites por método patentado: BTAI-Mg y BTCa, y por Impresión Molecular: BTAI-Mg-IM y BTCa-IM. Con la incorporación de la técnica de impresión molecular se obtendrá un material más poroso, con mayor área superficial y mejor interacción entre las fases orgánica e inorgánica.

**ACT3 -Elaboración de aminocomplejos en Laboratorio de Química Inorgánica de la FIQ:** Usando un equipo sencillo de vidrio consistente en un balón de tres bocas con reflujo en atmósfera de argón a temperatura de 278 K y pH=10,5 con solución reguladora de  $NH_3/NH_4^+$  durante 4 h. Partiendo de sales de  $PdCl_2$ ,  $NiSO_4$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  y/o  $AgNO_3$  se sintetizarán los aminocomplejos de tetraamminapaladio(II)  $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$  (solución incolora), ión hexaamminaniquel(II)  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  (solución lila), ión tetraamminadiaquacobre(II)  $[Cu(NH_3)_4(OH_2)_2]^{2+}$  (solución celeste) y/o ión diamminaplata(I)  $[Ag(NH_3)_2]^+$  (solución incolora). Se seguirá la técnica desarrollada por el grupo de Química Inorgánica [29].

Los complejos sintetizados en fase homogénea se caracterizarán por ICP, FTIR, Espectroscopía UV-Vis.

**ACT4 -Elaboración de Catalizadores "Egg-Shell" en Laboratorios 9 y 10 de INCAPE:** A partir de los soportes sintetizados se prepararán catalizadores monometálicos con baja carga metálica ( $\cong 0,3 \%^m/m$ ), para lo cual se usarán los aminocomplejos de Pd(II), Ni(II), Cu(II) o Ag(I), mediante técnica de impregnación por humedad incipiente y por contacto empleando soluciones acuosas a pH=10. Los materiales se secarán a 353 K y reducirán en flujo de  $H_2$  ( $20 mL \cdot min^{-1}$ ) a 503 K por 1h. De esta manera se obtendrán entre otros: Pd-BTCa, Cu-BTAIMg, Ni-BTAIMg-IM ó Ag-



BTCa-IM.

**ACT5 - Caracterización físicoquímica de los materiales catalíticos en CENACA, CCT Santa Fe, CCT Bahía Blanca, Labs 9 y 10 INCAPE, en Universidad de Alicante España:** vía RTP (reducción a temperatura programada), DTP-Py (desorción de especies adsorbidas a temperatura programada de piridina), XRD (difracción de rayos X), SEM-EPMA (microscopía electrónica de barrido, microanálisis de rayos X con sonda de electrones), TEM (Microscopía electrónica de transmisión), MO (Microscopía Óptica), XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X), TGA (Termogravimetría), FTIR-DRIFT (espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia difusa), RMN, Quimisorción de H<sub>2</sub> y CO, adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K e ICP. La caracterización permitirá determinar la estructura, textura y propiedades físico-químicas de los catalizadores en función de los diferentes métodos de preparación y de su composición. Se pretende relacionar la actividad, selectividad y rendimiento de cada catalizador con sus propiedades electrónicas y físico-químicas. A partir de los resultados obtenidos en las etapas de caracterización físico-química y evaluación catalítica, se intentará explicar el comportamiento observado para los catalizadores estudiados, para optimizar parámetros de diseño del catalizador.

**ACT6 – Evaluación Catalítica de Composites en Hidrogenación Regioselectiva de Enlaces C=C Exocíclicos en Labs 9 y 10 INCAPE:**

Los catalizadores a evaluar en principio serán: Pd/BTCa, Pd/BTCa-IM, Pd-Ni/BTCa, Pd-Ni/BTCa-IM. Las condiciones de reacción en reactores slurry semicontinuo y continuo a 353 K, 6 Bar, WHCV = 1 h<sup>-1</sup>.

**ACT7 - Evaluación Catalítica de Composites en Hidrogenación Regio y Estereoselectiva: de Alquinos Terminales y No Terminales en Labs 9 y 10 INCAPE y Lab. Qca. Inorgánica FIQ**

I- Hidrogenación regioselectiva de alquinos terminales: Se busca la purificación del alqueno vía la hidrogenación regioselectiva del 1-alquino que se encuentra en las alimentaciones del orden de impureza. Esta impureza de alquinos en la corriente de 1-alqueno cuando se polimeriza hace que la calidad del polímero sea muy baja y además el alquino desactiva el catalizador de polimerización. Como la corriente de 1-alqueno tiene compuestos sulfurados, dado que es de origen petroquímico, los catalizadores aparte de ser selectivos, deben ser sulforesistentes. Reacción test: Purificación de 1-penteno en mezclas 1-penteno/1-pentino (90/10 % v/v), en tolueno (solvente), reactor batch en fase líquida a: T=303 K, P<sub>H2</sub>=1,5 bar, 750 rpm, relación molar sustrato:Metal=1100. Para estudios de sulforesistencia se usará tiofeno o tiofano. Reactivo y productos de reacción serán analizados por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol. Se evaluará la actividad, selectividad y sulforesistencia de catalizadores composite Pd/BTCa, Cu/BTCa, Ag/BTCa.

II- Hidrogenación estereoselectiva de alquinos no terminales a (Z)-alquenos:

Hidrogenación selectiva 3-hexino en tolueno (solvente), reactor tipo tanque agitado semicontinuo de acero inoxidable recubierto su interior con PTFE y equipado con agitador y acoplamiento magnético. Condiciones: Volumen 75 mL, T=273-323 K, P<sub>H2</sub>=1,5 bar, 750 rpm, relación molar sustrato:Metal =1100. Reactivo y productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de Llama (FID) y una columna capilar GS-GAS PRO (60 m long, 0,32 mm ID). Para este sustrato se evaluarán los soportes Composite sintetizados por técnica de Impresión Molecular dado que el soporte puede también ayudar a la estereoselectividad por ej: Pd/BTAI-Mg-IM, Pd/BTCa-IM, Cu/BTAI-Mg, Cu/BTAI-Mg-IM.

**ACT8- Evaluación Catalítica de Composites en Hidrogenación Regioselectiva de**



**2,3- butanodiona en Labs 9 y 10 INCAPE:**

Se evaluarán catalizadores: Pd/BTAI-Mg, Pd/BTCa, Pd/BTAI-Mg-IM y Pd/BTCa-IM en reactor batch semicontinuo. Condiciones de reacción T = 313– 353 K y P = 10–40 bar, solvente para la Impresión Molecular isopropanol o ciclohexano. Reactivo y productos de reacción serán analizados por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de Llama (FID) y una columna capilar HP INNOWax de Polietilenglicol.

**ACT9 - Reusabilidad y regeneración en Labs 9 y 10 INCAPE:**

El elevado costo de los metales de transición usados en la preparación de los distintos catalizadores, sumado a los graves problemas de contaminación ambiental que estos metales provocan, hace que sea necesario para los catalizadores que resulten más activos y selectivos, estudiar la posibilidad de reusarlos, y de regenerarlos una vez agotados. Para ello es importante diseñar materiales que sean altamente estables en las condiciones de reacción, y que puedan ser reutilizarlos. Una vez agotados los diversos catalizadores metálicos y bimetálicos, con el objetivo de reducir la contaminación ambiental y evitar elevadas erogaciones, se pondrán a punto métodos para recuperar el metal de transición involucrado, y de esta manera se buscará regenerar las valiosas sales de los metales de transición utilizados como precursores para la preparación de los catalizadores [56]. Esto permitirá disminuir la contaminación ambiental que se genera por los catalizadores agotados y, además, un importante ahorro de divisas al sustituirse importaciones.

**ACT10 - Interpretación de Datos, Publicación y Difusión de Resultados y Elaboración final de informe en Labs 9 y 10 INCAPE y Lab. Qca. Inorgánica de FIQ**

A partir de los resultados obtenidos en las etapas de caracterización físico-química, evaluación catalítica y modelado cinético, se intentará explicar el comportamiento observado para los catalizadores estudiados en cada una de las etapas de este Plan de Trabajo. Este análisis permitirá optimizar los parámetros de diseño del catalizador y las condiciones de operación para cada uno de los procesos estudiados. Se escribirá y defenderá la Tesis para la obtención del grado de Doctora en Ing. Qca. de la Ing. Luciana Martinez Bovier, además el Dr. Misael Cordoba completará su formación postdoctoral y Dres. Carolina Betti y Nicolás Carrara (Inv. Asistentes) continuarán con sus especializaciones. Se pretende escribir manuscritos para su posterior publicación en Revistas internacionales con referato, como así también se presentarán trabajos en Congresos Nacionales e Internacionales. Se elaborará un informe final a la entidad otorgante del subsidio. Si los resultados son promisorios, se iniciarán trámites de protección de la propiedad intelectual.

**– Datos: ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad/ser de acceso público? (marque X)**

	<b>NO</b>
X	<b>SI. Elija una de las opciones:</b>
	a) Se encuentra en evaluación de protección por medio de patentes
	b) No se inició el proceso de evaluación de patentabilidad, pero podría ser protegible
	c) Existe un contrato con un tercero que impide la divulgación
	d) Otro. Justifique.



– **Período de Confidencialidad:** Es el período durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El período máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad/serán de acceso público.

Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios. Marque su opción con “X”.

	<b>1 (UN) año</b>
	<b>2 (DOS) años</b>
	<b>3 (TRES) años</b>
	<b>4 (CUATRO) año</b>
X	<b>5 (CINCO) años</b>
	<b>Otro.</b>
	<b>Motivos:</b>



## **INSTRUCTIVO PARA COMPLETAR EL PLAN DE GESTIÓN (PGD)**

El PGD no es un documento definitivo, sino que se desarrollará a lo largo del ciclo de vida del proyecto.

### **INFORMACIÓN SOBRE EL PROYECTO**

#### **1 – Datos del Proyecto**

**Título del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar el título completo del proyecto (en castellano), indicando además el código asignado por la SCAyT.

**Título del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar el título completo del proyecto en inglés.

**Descripción del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar la descripción del Proyecto en castellano.

**Descripción del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar la descripción del Proyecto en inglés.

**Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en castellano):** Deberá ingresar tres palabras claves descriptivas del Proyecto, en castellano.

**Palabras Claves descriptivas del Proyecto (en inglés):** Deberá ingresar tres palabras claves descriptivas del Proyecto, en inglés.

#### **2- Datos del Director/a del Proyecto**

**Nombre y Apellido del Titular del Proyecto:** Nombre completo y apellido del Titular del Proyecto.

**Unidad Académica:** Nombre de la Unidad Académica a la que pertenece el/la directora/a del Proyecto.

**Teléfono oficial de contacto:** Número de teléfono de la oficina/laboratorio/Institución del Director/a del Proyecto, donde pueda ser contactado, incluyendo número de área/país (ej: Para Santa Fe: + 54 9 342 4999-9999).

**Teléfono móvil de contacto:** Número de teléfono móvil del director/ar del Proyecto, donde pueda ser contactado, incluyendo número de área/país.

**E-mail del Director/a del Proyecto:** Correo electrónico de contacto del Director/a del Proyecto.

### **DATOS RESULTANTES DE LA EJECUCIÓN DEL PROYECTO**

**Describe la toma de muestras/datos a realizar:** Información descriptiva sobre la toma de muestras que resultarán en datos/conjuntos de datos. La descripción deberá



incluir información de contexto (lugar de toma de los datos; instrumentos, etc.)

**Datos:** ¿Existe alguna razón por la cual los datos declarados no deban ser puestos a disposición de la comunidad/ser de acceso público? Deberá marcar con una “X” la opción correcta. En caso de responder afirmativamente, deberá justificar debidamente, comprendiendo que sólo en casos de extrema excepcionalidad esta restricción de acceso a los datos resulta practicable/aceptable.

**Período de Confidencialidad:** Es el periodo durante el cual los datos no deberían ser publicados, contado a partir del momento de la toma de los mismos. El periodo máximo para la no publicación es de 5 (CINCO) años posteriores a su obtención. Luego de este periodo, los datos estarán disponibles para la comunidad/serán de acceso público.

**Si Ud. considera que este tiempo es insuficiente, y necesita prorrogar el período de confidencialidad, indique sus motivos y la cantidad de años adicionales que considera necesarios.**

Deberá indicar los años que considera necesario prorrogar el período de confidencialidad y explicar los motivos.