

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis

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

Doctor en Ingeniería Química

En el campo de:

Catálisis Heterogénea

Título de Tesis:

“Valorización catalítica de triosas: obtención de ésteres del ácido láctico y otros oxigenados valiosos”

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

Autor:

Eduardo Andres Pighin

Directora de Tesis: **Dra. J. Isabel Di Cosimo**

Co-Directora de Tesis: **Dr. Verónica K. Díez**

Jurados:

Dra. Bibiana Barbero
Dra. Mónica L. Casella
Dr. Sebastián E. Collins
Dra. J. Isabel Di Cosimo
Dra. Verónica K. Díez

Año de presentación:

2017

A Valentina, la luz de mi vida

A Gabriela, mi compañera incondicional

A mis abuelos, mis ejemplos a seguir

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis, haciendo grandes aportes en lo humano y en lo profesional.

A mis directoras, Verónica K. Díez e Isabel Di Cosimo, por la oportunidad de realizar el doctorado bajo su tutela, aportando su conocimiento, guía y dedicación.

A Pablo Luggren, Cristián Ferretti y Virginia Tomassini, por sus enseñanzas, su ayuda incondicional y su excelente compañía.

A mis compañeros del GICIC, con quienes compartimos muy gratos momentos de trabajo, ocio y amistad.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, a la Universidad Nacional del Litoral y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, por el apoyo económico brindado para la realización de este doctorado.

Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica.

A Gabriela y Valentina, mis grandes amores.

A mi familia por enseñarme el valor de la educación y del esfuerzo.

A mis hermanos, por ser amigos y consejeros.

A Liliana, Cesar y Vero, por estar siempre presentes brindando todo su apoyo y cariño.

A los amigos que me regaló la vida.

Eduardo Andres Pighin

Resumen

El petróleo es una materia prima no renovable de la cual proceden gran parte de los combustibles, solventes y materiales que usamos a diario. Sin embargo, la extracción, el procesamiento y el uso de los fósiles y sus derivados tienen un impacto muy negativo sobre el medio ambiente. Por estos motivos, uno de los ejes principales en las investigaciones desarrolladas en los últimos años, está direccionado en la obtención de compuestos sustitutos a los derivados del petróleo a partir de materia prima renovable y que presenten menores efectos sobre el ambiente.

Uno de los principales focos de estudio es la biomasa, donde los carbohidratos que la conforman pueden procesarse para dar lugar a una gran variedad de compuestos. Con este panorama, Argentina es un país de gran potencial para estas nuevas tecnologías, debido a que la mayor parte de la industria es agrícola. Este tipo de actividad genera gran cantidad de residuos que no son aprovechados hasta el momento y que representan una fuente de materia prima económica.

Con esto en mente, el objetivo principal planteado al comenzar las actividades de investigación de esta tesis doctoral, involucraba la valorización catalítica de los derivados oxigenados de la biomasa hacia productos de mayor valor agregado, utilizando catalizadores sólidos. En particular, se hizo foco en la valorización de un monosacárido de C3, la dihidroxiacetona (DHA). Este azúcar puede obtenerse en grandes cantidades partiendo de la biomasa vegetal por medio de dos vías diferentes. La primera consiste en el aprovechamiento del material orgánico remanente derivado de las actividades agrícolas, forestales y foresto-industriales. En efecto, la celulosa, hemicelulosa y lignina que conforman la estructura de las plantas, son considerados sustratos claves en la industria química futura ya que no interfieren con el suministro de alimentos. Estos polisacáridos podrían ser procesados en las biorrefinerías para

convertirlos por hidrólisis enzimática en azúcares más simples (fructosa, glucosa), que por retroaldolización conducen a compuestos polifuncionales de cadena corta (monosacáridos), como la dihidroxiacetona y el gliceraldehído. Otro de los caminos para la obtención de dihidroxiacetona, proviene del aprovechamiento de un subproducto de la síntesis de biodiesel de primera generación (obtenido por transesterificación de grasas o aceites), el glicerol.

Entonces, se propuso estudiar en esta tesis y mediante catálisis heterogénea, la reacción en fase líquida de deshidratación-esterificación de dihidroxiacetona con alcoholes, inicialmente utilizando etanol, para producir lactatos de alquilo en general y de etilo en particular. Este último producto es un compuesto utilizado como solvente verde que presenta importantes ventajas ecológicas en comparación con los derivados del petróleo.

De esta manera, en la primera etapa de la tesis se estudió el efecto de la naturaleza ácida de los sitios activos de los catalizadores durante la conversión de dihidroxiacetona y etanol en lactato de etilo. Se comprobó que los catalizadores con acidez Brønsted conducen a la obtención del dietilacetal del aldehído pirúvico, resultando la resina Amberlyst 35W el catalizador más activo y selectivo. Por otro lado, la presencia de un sólido con acidez Lewis, orienta la reacción a la formación del lactato de etilo.

También se investigó la importancia del catión que aporta los sitios Lewis al catalizador, siendo el Sn el metal que permitió lograr los mejores resultados. El catalizador de estaño soportado sobre alúmina propuesto en este trabajo de tesis, obtenido por un método de preparación sencillo, demostró tener un gran potencial, logrando resultados comparables a otros materiales más estudiados y que requieren síntesis más complejas. Además se propusieron los mecanismos de reacción para la

obtención de los productos principales, utilizando catalizadores de distinta naturaleza ácida.

Se estudió en profundidad el novedoso catalizador propuesto en esta tesis determinándose el efecto de las condiciones de preparación, precursor metálico y temperatura de calcinación, sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del sólido. El tipo de precursor clorado no tiene un efecto importante sobre los resultados catalíticos, sin embargo, el uso de mayores temperaturas de calcinación, provoca la aglomeración de las especies de estaño superficiales, dando como resultado una menor actividad y selectividad.

Se prepararon, caracterizaron y ensayaron sólidos con distinta carga de Sn, logrando obtener hasta 8% del metal con alta dispersión superficial. Se demostró que los sitios Lewis aportados por el estaño, son indispensables en la etapa de formación de lactato de etilo. Con el catalizador más promisorio, se logró obtener un rendimiento final a lactato de etilo de 68%.

Se investigó el efecto de la temperatura de reacción sobre el desempeño catalítico de la muestra con mejores resultados. La actividad del sólido seleccionado se incrementa casi al doble cuando a temperatura de reacción pasa de 343 a 373K.

El catalizador $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desarrollado en esta tesis, demostró ser activo y selectivo al variar el alcohol utilizado como reactivo junto con la dihidroxiacetona. Además de etanol, se empleó n-Propanol, iso-Propanol e iso-Butanol para obtener los lactatos correspondientes.

Se realizó el modelado cinético de las principales reacciones, postulando un modelo pseudohomogéneo de primer orden en todas las etapas y de orden cero para el etanol. Los resultados estadísticos muestran que el modelo propuesto representa adecuadamente los valores experimentales obtenidos.

Finalmente, se estudió la desactivación de los catalizadores utilizados. Se realizó una prueba de desactivación *in situ*, que permite estudiar la caída de la actividad sin manipular el sólido utilizado. Se realizaron ensayos para cuantificar los residuos carbonosos en las muestras usadas en reacción, analizando la influencia de las condiciones de preparación, la carga metálica y la temperatura de reacción. También se determinó la posibilidad de reutilización de los catalizadores previa regeneración de los mismos.

Índice General:

Índice General

Capítulo I: Introducción y objetivos

<u>I.1. INTRODUCCIÓN</u>	<u>3</u>
<i>I.1.2 COMPUESTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3. DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA.....</i>	<i>4</i>
I.1.3.1 OBTENCIÓN DE DHA A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL	6
I.1.3.2 OBTENCIÓN DE DHA A PARTIR DE GLICEROL	7
<i>I.1.4. PRODUCTOS DE REACCIÓN</i>	<i>10</i>
I.1.4.1. MÉTODO DE PRODUCCIÓN ACTUAL DE LACTATOS DE ALQUILO	10
I.1.4.2. CARACTERÍSTICAS Y USOS DE LOS LACTATOS DE ALQUILO	11
I.1.4.3. BREVE ANÁLISIS DE MERCADO.....	12
<u>I.2. OBJETIVOS DE LA TESIS</u>	<u>15</u>
<u>I.3. REFERENCIAS.....</u>	<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.7</u>

Capítulo II: Antecedentes bibliográficos

<u>II.1. INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>3</u>
<u>II.2. REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE AZÚCARES</u>	<u>4</u>
<i>II.2.1. EMPLEO DE AZÚCARES DE MAYOR NÚMERO DE CARBONO QUE LA DHA COMO MATERIA PRIMA ..</i>	<i>5</i>
II.2.1.1. EMPLEO DE PENTOSAS	6
II.2.1.2. EMPLEO DE HEXOSAS.....	7
<i>II.2.2. EMPLEO DE DISACÁRIDOS COMO MATERIA PRIMA.....</i>	<i>8</i>
<i>II.2.3. EMPLEO DE POLISACÁRIDOS COMO MATERIA PRIMA</i>	<i>10</i>
<i>II.2.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LAS REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE AZÚCARES</i>	<i>11</i>
<u>II.3. REACCIÓN DE VALORIZACIÓN DE LA TRIOSA DIHIDROXIACETONA: ANÁLISIS DEL ESQUEMA DE REACCIÓN</u>	<u>12</u>
<i>II.3.1. ETAPA DE DESHIDRATACIÓN DE DHA.....</i>	<i>13</i>
<i>II.3.2. ETAPAS DE ESTERIFICACIÓN Y ADICIÓN NUCLEOFÍLICA DE ALCOHOL A PARTIR DE PA</i>	<i>14</i>
II.3.2.1. MECANISMO CANNIZZARO INTRAMOLECULAR	15
II.3.2.2. MECANISMO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-OPPENAUER (MPVO)	16
II.3.2.3. RESUMEN DE LOS MECANISMOS PROPUESTOS	17
<u>II.4. SÍNTESIS DE LACTATOS DE ALQUILO EMPLEANDO CATÁLISIS HOMOGÉNEA.....</u>	<u>17</u>

<i>II.4.1. EMPLEO DE COMPUESTOS DE ESTAÑO COMO CATALIZADORES</i>	18
<i>II.4.2. EMPLEO DE SALES HALOGENADAS COMO CATALIZADORES</i>	19
<i>II.4.3. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TRIOSA Y EL ALCOHOL EMPLEADOS COMO REACTIVOS</i>	20
<i>II.4.4. CONCLUSIONES DEL TRABAJO</i>	20
<u>II.5. SÍNTESIS DE LACTATOS DE ALQUILO EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA</u>	21
<i>II.5.1. EMPLEO DE ZEOLITAS CON PROPIEDADES ÁCIDAS</i>	21
II.5.1.1. EMPLEO DE ZEOLITAS COMERCIALES	22
II.5.1.2. EMPLEO DE ZEOLITAS COMERCIALES MODIFICADAS CON UN PRECURSOR METÁLICO.....	25
<i>II.5.2. UTILIZACIÓN DE SÓLIDOS MESOPOROSOS</i>	27
<i>II.5.3. EMPLEO DE ARCILLAS NATURALES MODIFICADAS.</i>	28
<u>II.6. DESAFÍOS DE LA TESIS</u>	30
<u>II.7. REFERENCIAS</u>	32

Capítulo III: Experimental

<u>III.1. MATERIALES</u>	4
<i>III.1.1. REACTIVOS</i>	4
III.1.1.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN REACCIÓN	4
III.1.1.2. PRECURSORES METÁLICOS.....	4
III.1.1.3. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	4
III.1.1.4. OTROS REACTIVOS.....	5
<i>III.1.2. SOPORTES Y CATALIZADORES COMERCIALES.</i>	5
<i>III.1.3. GASES</i>	5
<u>III.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES</u>	6
<i>III.2.1. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE</i>	6
III.2.1.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE.....	7
III.2.1.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE	9
<i>III.2.2. MÉTODO POST-SÍNTESIS</i>	10
III.2.2.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE EL MÉTODO DE POST-SÍNTESIS	11
III.2.2.2. CATALIZADOR OBTENIDO POR POST-SÍNTESIS.....	13
<i>III.2.3. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN</i>	13
III.2.3.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN.....	14
III.2.3.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR PRECIPITACIÓN	16
<i>III.2.4. MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA</i>	17
III.2.4.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE LA SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	18
III.2.4.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR SÍNTESIS HIDROTÉRMICA.....	20
<u>III.3. TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTO EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS</u>	20
<i>III.3.1. ADSORCIÓN ISOTÉRMICA DE NITRÓGENO</i>	21

III.3.1.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	22
III.3.1.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	24
<i>III.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)</i>	25
III.3.2.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	26
III.3.2.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	28
<i>III.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA - VISIBLE (UV-Vis) CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)</i>	31
III.3.3.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	31
III.3.3.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	34
<i>III.3.4. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE NH₃</i>	35
III.3.4.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	36
III.3.4.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	39
<i>III.3.5. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)</i>	41
III.3.5.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	42
III.3.5.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	44
<i>III.3.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE PIRIDINA ADSORBIDA</i>	46
III.3.6.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	48
III.3.6.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	49
III.4. REFERENCIAS.....	51

Capítulo IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

IV.1. ENSAYOS CATALÍTICOS.....	3
<i>IV.1.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</i>	3
<i>IV.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS</i>	6
IV.1.2.1. ETAPA PREVIA A LA REACCIÓN	6
IV.1.2.2. ENSAYO CATALÍTICO	7
IV.1.2.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE LA MEZCLA REACCIONANTE.....	8
IV.2. SISTEMA ANALÍTICO.....	9
<i>IV.2.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN</i>	10
<i>IV.2.2. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS</i>	11
<i>IV.2.3. CUANTIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS DE LA REACCIÓN</i>	14
IV.2.3.1. FACTOR DE RESPUESTA	14
IV.2.3.2. SELECCIÓN DEL ESTÁNDAR EXTERNO.....	15
IV.2.3.3. CÁLCULO DE LOS FACTORES DE RESPUESTA	16
IV.2.3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD EN LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	18
IV.2.3.5. BALANCE DE ÁTOMOS DE CARBONO	21
IV.3. ENSAYOS CATALÍTICOS PRELIMINARES.....	22
<i>IV.3.1. CONFIRMACIÓN DE AUSENCIA DE REACCIÓN TÉRMICA</i>	22
<i>IV.3.2. EXPERIENCIA CATALÍTICA EMPLEANDO ÚNICAMENTE ETANOL COMO REACTIVO</i>	22

IV.4. CONVERSIÓN DE DHA Y ETANOL BAJO CONDICIONES DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA.....	23
<i>IV.4.1. COMPARACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>	<i>23</i>
<i>IV.4.2. VERIFICACIÓN DE LA AUSENCIA DE LIXIVIACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS</i>	<i>27</i>
IV.5. ESTUDIO DE LA EXISTENCIA DE LIMITACIONES DIFUSIONALES.....	28
<i>IV.5.1. LIMITACIONES DIFUSIONALES EXTERNAS DE MATERIA</i>	<i>29</i>
<i>IV.5.2. LIMITACIONES DIFUSIONALES INTERNAS DE MATERIA</i>	<i>31</i>
<i>IV.5.3. LIMITACIONES DIFUSIONALES EXTERNAS DE CALOR</i>	<i>32</i>
<i>IV.5.4. LIMITACIONES DIFUSIONALES INTERNAS DE CALOR.....</i>	<i>34</i>
ANEXO: CÁLCULOS TERMODINÁMICOS.....	36
IV.6. REFERENCIAS	37

Capítulo V: Catalizadores sólidos con acidez Lewis y Brønsted

V.1. INTRODUCCIÓN	3
V.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CON ACIDEZ LEWIS Y BRØNSTED	4
<i>V.2.1. CATALIZADORES EMPLEADOS.....</i>	<i>5</i>
<i>V.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS... 6</i>	<i>6</i>
<i>V.2.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO</i>	<i>7</i>
<i>V.2.2.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS</i>	<i>8</i>
<i>V.2.2.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES</i>	<i>9</i>
<i>V.2.2.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO DE LAS ESPECIES METÁLICAS ACTIVAS</i>	<i>13</i>
<i>V.2.2.5. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS.....</i>	<i>16</i>
<i>V.2.2.6. DETERMINACIÓN DE LA NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS</i>	<i>19</i>
V.3. RESULTADOS CATALÍTICOS OBTENIDOS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS Y DE BRØNSTED	20
<i>V.3.1. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SITIO ÁCIDO.....</i>	<i>21</i>
<i>V.3.2. EFECTO DEL TIPO DE CATION METÁLICO QUE ACTÚA COMO SITIO LEWIS.....</i>	<i>24</i>
<i>V.3.3. EFECTO DEL ENTORNO EN EL QUE SE ENCUENTRA EL ESTAÑO</i>	<i>26</i>
<i>V.3.4. MECANISMOS SUPERFICIALES DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE EL Y PADA A PARTIR DE DHA</i>	<i>30</i>
V.4. CONCLUSIONES	33
V.5. REFERENCIAS	35

Capítulo VI: Catalizadores ácidos de Lewis basados en Sn y soportados sobre Al₂O₃

<u>VI.1. INTRODUCCIÓN</u>	<u>3</u>
<i>VI.1.1. CATALIZADORES DE Sn/Al_2O_3 EMPLEADOS EN LOS DISTINTOS ENSAYOS CATALÍTICOS</i>	<i>4</i>
<u>VI.2. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Sn/Al_2O_3 SOBRE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS</u>	<u>5</u>
<i>VI.2.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Sn/Al_2O_3 OBTENIDOS VARIANDO LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN.....</i>	<i>6</i>
VI.2.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO	7
VI.2.1.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS	8
VI.2.1.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES	8
VI.2.1.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO Y TAMAÑO DE LAS ESPECIES DE ESTAÑO	9
VI.2.1.5. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS SUPERFICIALES	12
VI.2.1.6. DETERMINACIÓN DE LA NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS	14
<i>VI.2.2. CONVERSIÓN DE DIHIDROXIACETONA SOBRE CATALIZADORES Sn/Al_2O_3 OBTENIDOS VARIANDO LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN.....</i>	<i>15</i>
<u>VI.3. EFECTO DEL CONTENIDO DE SN SOBRE EL DESEMPEÑO CATALÍTICO DE LOS SÓLIDOS ZSNAL</u>	<u>18</u>
<i>VI.3.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSNAL VARIANDO EL CONTENIDO METÁLICO.....</i>	<i>19</i>
VI.3.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ESTAÑO	19
VI.3.1.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS ...	20
VI.3.1.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES	20
VI.3.1.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO DE LAS ESPECIES METÁLICAS ACTIVAS	21
VI.3.1.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES.....	22
<i>VI.3.2. CONVERSIÓN DE DIHIDROXIACETONA SOBRE CATALIZADORES ZSNAL OBTENIDOS VARIANDO EL CONTENIDO METÁLICO.....</i>	<i>26</i>
<u>VI.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN SOBRE EL DESEMPEÑO CATALÍTICO DE MUESTRAS Sn/Al_2O_3.....</u>	<u>32</u>
<u>VI.5. SÍNTESIS DE OTROS LACTATOS- EFECTO DEL TIPO DE ALCOHOL EMPLEADO</u>	<u>35</u>
<u>VI.6. CONCLUSIONES</u>	<u>41</u>
<u>VI.7. REFERENCIAS</u>	<u>43</u>

Capítulo VII: Modelado cinético de la reacción de síntesis de lactato de etilo a partir de dihidroxiacetona

<u>VII.1. INTRODUCCIÓN</u>	<u>3</u>
<i>VII.1.1. CATALIZADORES UTILIZADOS.....</i>	<i>5</i>

<u>VII.2 CONSIDERACIONES GENERALES DEL MODELO CINÉTICO</u>	6
<u>VII.3 HERRAMIENTAS DE CÁLCULO EMPLEADAS EN EL MODELADO</u>	10
<u>VII.4 RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELADO CINÉTICO</u>	13
<i>VII.4.1. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS DE DIFERENTE NATURALEZA ÁCIDA</i>	14
<i>VII.4.2. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS A DISTINTA TEMPERATURA DE REACCIÓN SOBRE EL CATALIZADOR 7.6SnAl</i>	16
<i>VII.4.3. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS SOBRE LOS CATALIZADORES ZSnAl CON DISTINTO CONTENIDO DE ESTAÑO</i>	19
<i>VII.4.4. ANÁLISIS DEL AJUSTE GLOBAL DEL MODELO</i>	23
<u>VII.5 CONCLUSIONES</u>	24
<u>VII.6 REFERENCIAS</u>	25

Capítulo VIII: Estudio de la desactivación de los catalizadores basados en Sn y posibilidades de reuso

<u>VIII.1. INTRODUCCIÓN</u>	3
<i>VIII.1.1. CATALIZADORES UTILIZADOS PARA INVESTIGAR LA DESACTIVACIÓN Y EL REUSO</i>	4
<u>VIII.2. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN IN SITU DE LOS CATALIZADORES ZSnAl</u>	5
<u>VIII.3. ANÁLISIS DE LAS POSIBLES CAUSAS DE LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSnAl</u>	6
<i>VIII.3.1. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS CARBONOSOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES</i>	7
VIII.3.1.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN.....	8
VIII.3.1.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO.....	10
VIII.3.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.....	12
<u>VIII.4. ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSnAl</u>	14
<i>VIII.4.1. TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN REALIZADO EN LOS CATALIZADORES USADOS PARA ELIMINAR LOS RESIDUOS CARBONOSOS</i>	16
<i>VIII.4.2. ENSAYO DE REUTILIZACIÓN DE UN CATALIZADOR ZSnAl</i>	17
<u>VIII.5. CONCLUSIONES</u>	20
<u>VIII.6. REFERENCIAS</u>	22

Capítulo IX: Conclusiones finales y tareas futuras

<u>IX.1. CONCLUSIONES FINALES</u>	<u>3</u>
<u>IX.2. TAREAS FUTURAS</u>	<u>9</u>

Capítulo I:

Introducción y objetivos

Capítulo I: Introducción y objetivos

I.1. INTRODUCCIÓN	3
<i>I.1.2. COMPUESTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA.....</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3. DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA PRIMA.....</i>	<i>4</i>
I.1.3.1. OBTENCIÓN DE DHA A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL	6
I.1.3.2. OBTENCIÓN DE DHA A PARTIR DE GLICEROL	7
<i>I.1.4. PRODUCTOS DE REACCIÓN</i>	<i>10</i>
I.1.4.1. MÉTODO DE PRODUCCIÓN ACTUAL DE LACTATOS DE ALQUILO	10
I.1.4.2. CARACTERÍSTICAS Y USOS DE LOS LACTATOS DE ALQUILO	11
I.1.4.3. BREVE ANÁLISIS DE MERCADO.....	12
I.2. OBJETIVOS DE LA TESIS	15
I.3. REFERENCIAS.....	17

I.1. Introducción

Una de las fuerzas impulsoras para iniciar esta línea de investigación, radica en que el petróleo es un recurso natural no renovable del cual las personas se han vuelto muy dependientes. El uso de sus derivados es el pilar fundamental de la vida moderna, lo cual, lleva a invertir grandes cantidades de dinero con el objeto de explorar nuevas reservas potenciales. Otro de los problemas asociados al uso y producción de compuestos provenientes de restos fósiles es el impacto ambiental, que poco a poco ha dejado su huella en el planeta. La explotación de este recurso requiere de gran cantidad de superficie territorial, dejándola estéril e inhabitable. Además, en algunos procesos de extracción es necesario utilizar agua dulce, recurso vital y escaso, que luego queda contaminado.

La utilización de combustibles basados en carbono como fuente de calor y energía, ha generado a lo largo de los años una importante acumulación de dióxido de carbono en la atmósfera. Este fenómeno, conocido como efecto invernadero, ha producido importantes cambios climáticos en el planeta. Por otro lado, muchos de los derivados del petróleo que se usan como aceites, solventes, plásticos, etc., son tóxicos y no se degradan con el tiempo o lo hacen muy lentamente, por lo que el daño que provocan en los ecosistemas persiste durante muchas generaciones.

Por todo lo mencionado previamente, es de gran importancia encontrar sustitutos adecuados para compuestos provenientes del petróleo, que permitan mantener los estándares de vida actual, que provengan de fuentes renovables y que permitan reducir al mínimo la contaminación medioambiental.

Como ejemplo de lo antedicho, el objetivo principal de esta tesis doctoral es la valorización catalítica de derivados oxigenados de la biomasa mediante su transformación en productos de mayor valor agregado, utilizando catalizadores

sólidos y condiciones moderadas de reacción.

1.1.2. Compuestos derivados de la Biomasa

Las plantas tienen la facultad de convertir compuestos inorgánicos en orgánicos por medio de la fotosíntesis. De esta manera, captando dióxido de carbono del aire, extrayendo agua de la tierra y utilizando el sol como fuente de energía, son capaces de generar moléculas de 5 y 6 átomos de carbono. Este proceso produce oxígeno como subproducto, el cual es liberado a la atmósfera. Las moléculas obtenidas de la fotosíntesis son azúcares (hexosas y pentosas), que por medio de diferentes reacciones internas van construyendo la estructura biológica de la planta [1].

Realizando el proceso inverso a la fotosíntesis se obtiene una gran diversidad de productos para su uso directo o como intermediario de nuevas reacciones. El estudio de las diversas reacciones subsecuentes ha tomado gran impulso en los últimos años, logrando obtener gran variedad de biocombustibles, solventes verdes, plásticos biodegradables y compuestos orgánicos.

1.1.3. Disponibilidad de la materia prima

Esta tesis está centrada en la valorización de un monosacárido de C3, la dihidroxiacetona (DHA). Este azúcar está constituido por una cadena de tres átomos de carbono con un grupo funcional oxigenado en cada uno de ellos. Posee un grupo oxidrilo en cada uno de sus extremos y un grupo carbonilo en su parte central.

En condiciones normales, la dihidroxiacetona, se encuentra en estado sólido formando el dímero (Figura I.1). Este compuesto es de color blanco, tiene la textura de un polvo fino y se hidrata lentamente con la humedad del aire. Sin embargo, una

vez disuelta en el medio de reacción vuelve a su forma monomérica, que en fase líquida se encuentra en equilibrio con su isómero, el gliceraldehído. Se produce un intercambio del grupo carbonilo con uno de los alcoholes, formando la función aldehído (Figura I.1).

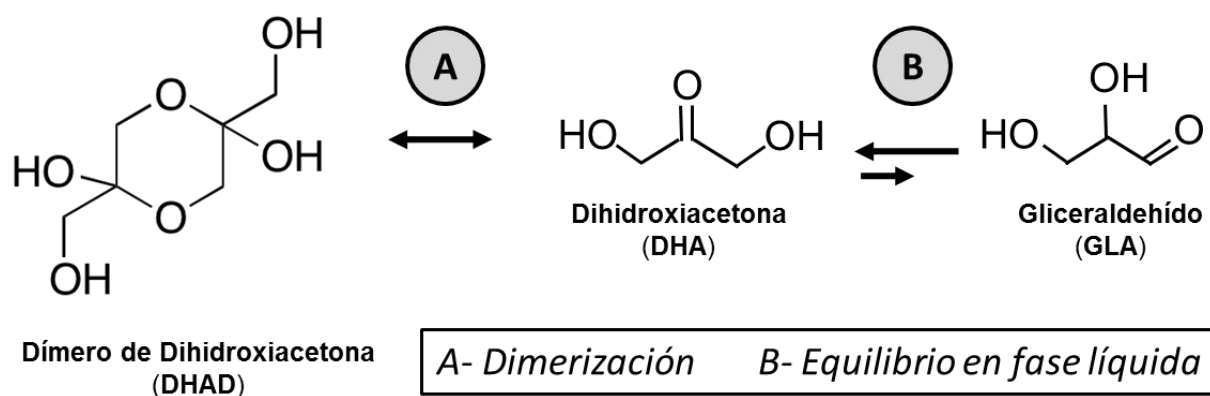


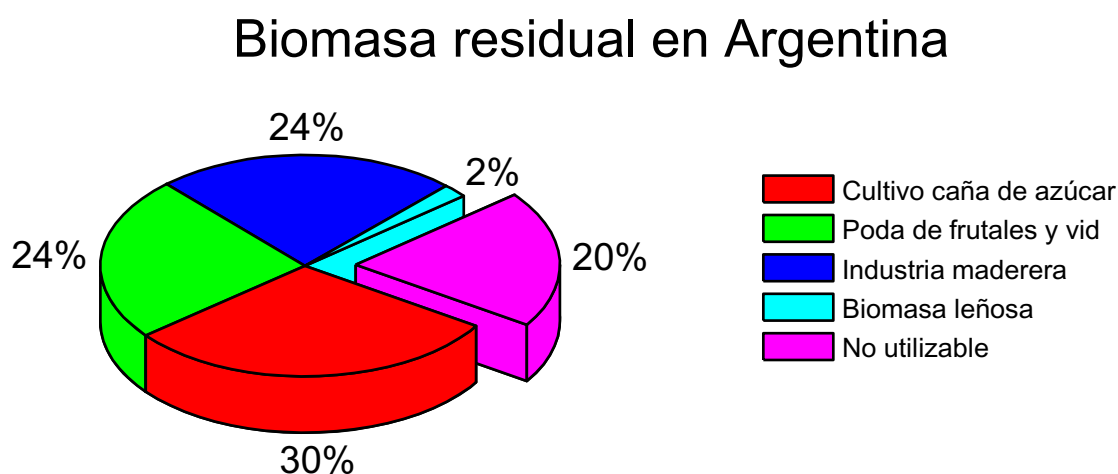
Figura I.1: Moléculas del dímero de la dihidroxiacetona (DHAD), de Dihidroxiacetona (DHA) y de Gliceraldehído (GLA).

Actualmente, el principal uso de la DHA es como agente activo en las formulaciones de cremas autobronceantes. Su propiedad de interactuar con las proteínas superficiales de la piel, permite darle una coloración similar a la de un bronceado natural [2].

El reactivo principal de la reacción en estudio, puede obtenerse en grandes cantidades partiendo de la biomasa vegetal por medio de dos vías diferentes. La primera consiste en el aprovechamiento del material orgánico remanente derivado de las actividades agrícolas, forestales y foresto-industriales. Otro de los caminos para la obtención de la DHA, proviene del aprovechamiento de un subproducto de la síntesis de biodiesel de primera generación (obtenido por trans-esterificación de grasas o aceites).

I.1.3.1. Obtención de DHA a partir de biomasa residual

Un informe de la Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura (FAO) [3], reveló que en Argentina se generan 6.6 millones de toneladas (Mtn) anuales de residuos derivados de estas actividades, de los cuales el 80% podría utilizarse para generar energía y derivados químicos (Figura I.2). Este porcentaje utilizable proviene principalmente del cultivo de la caña de azúcar (2 Mtn), de la poda de frutales y vid (1.6 Mtn), de la industria maderera (1.6 Mtn) y de la biomasa leñosa originada en bosques nativos e implantados (0.11 Mtn).



6.6 Mtn anuales generada

Figura I.2: Biomasa residual en Argentina.

La celulosa, hemicelulosa y lignina que conforman la estructura de las plantas, son considerados sustratos claves en la industria química futura ya que no interfieren con el suministro de alimentos [4]. Estos polisacáridos podrían ser procesados en las biorrefinerías para convertirlos por hidrólisis enzimática en azúcares más simples (fructosa, glucosa), que por retroaldolización conducen a compuestos polifuncionales de cadena corta (monosacáridos), como por ejemplo los isómeros interconvertibles DHA-gliceraldehído (GLA) [4]. En la Figura I.3, se esquematiza el proceso previamente descrito partiendo de la glucosa.

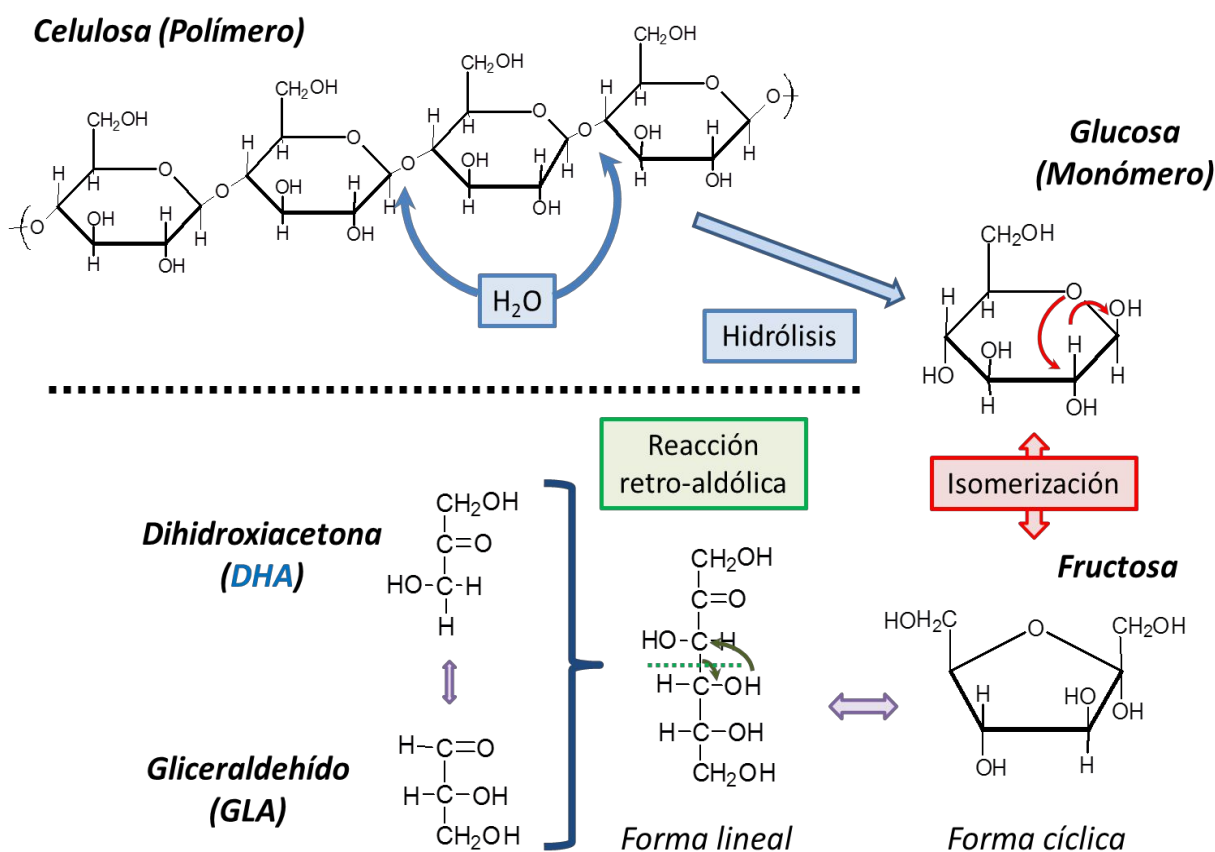


Figura I.3: Obtención de DHA a partir de celulosa.

I.1.3.2. Obtención de DHA a partir de Glicerol

Argentina es uno de los productores mundiales más importantes de soja y uno de los líderes mundiales en la producción y exportación de biodiesel de esta oleaginosa, lo cual le permitió consolidarse en el campo de los biocombustibles. Desde 2008 en adelante esta industria tuvo un rápido crecimiento para cubrir la demanda interna y para exportar a otros países, como se ilustra en la Figura I.4.

La contracción de las exportaciones a la Unión Europea en el segundo semestre de 2012 produjo una caída en la producción de biodiesel a finales de ese año y durante el 2013. Sin embargo, hubo un realce en el año 2014 que permitió llegar a un máximo de 2.5 Mtn, de los cuales el 60% estuvo destinado al mercado interno y el 40% restante fue exportado. En 2015, las exportaciones se redujeron en un 50% con respecto al año anterior, sin embargo para el año 2016 se logró superar

ligeramente los valores alcanzados en 2014. Más allá del descenso de las importaciones en 2015, el consumo interno fue aumentando paulatinamente en los últimos años [5,6].

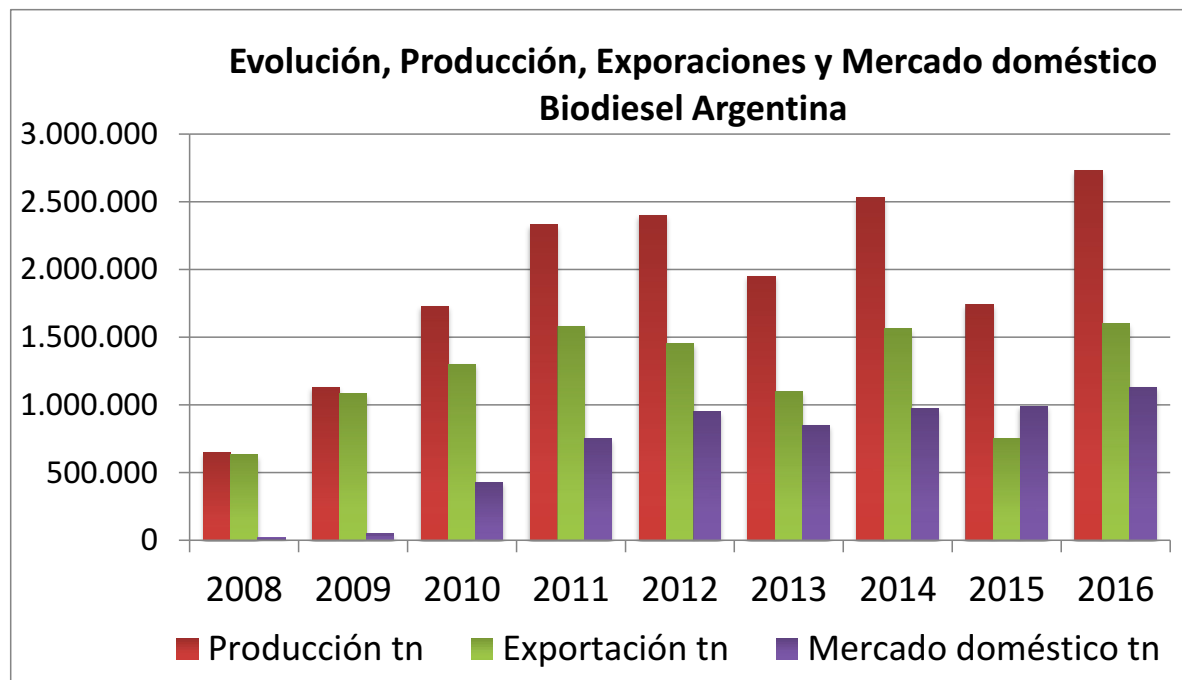


Figura I.4: Producción y comercialización de Biodiesel en Argentina

Para producir el biodiesel, se hacen reaccionar los triglicéridos del aceite de soja con metanol para obtener los ésteres deseados, Figura I.5. Sin embargo, por cada 9 kg del biocombustible generado se obtiene alrededor de 1 kg de glicerol de alta pureza [7]. La sobreabundancia de este co-producto, lleva a buscar nuevas tecnologías para su aprovechamiento.

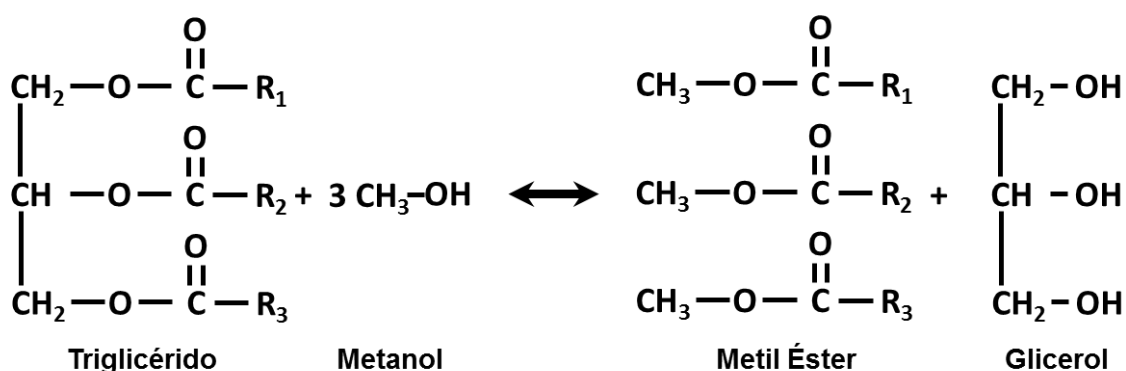


Figura I.5: Obtención de glicerol a partir de triglicéridos.

Actualmente, se encuentran en estudio diversos procesos de conversión de glicerol en productos valiosos, tales como:

- Hidrogenólisis a propilenglicol [8,9].
- Reformado para obtener hidrógeno [10,11].
- Craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas, hidrógeno, etc. [12,13].
- Oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [14,15].
- Polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [16,17].
- Esterificación o transesterificación a monoglicéridos o diglicéridos [18,19].
- Deshidratación a acroleína o acetol [20,21,22].

En particular, la reacción de oxidación del glicerol, genera varios compuestos polifuncionales, entre ellos el par interconvertible DHA-GLA [23,24], como se muestra en la Figura I.6. Esta reacción puede ser llevada a cabo en fase acuosa, a temperaturas entre 30°C y 50°C, presiones de aproximadamente 3 atm y en presencia de catalizadores sólidos que involucran metales nobles.

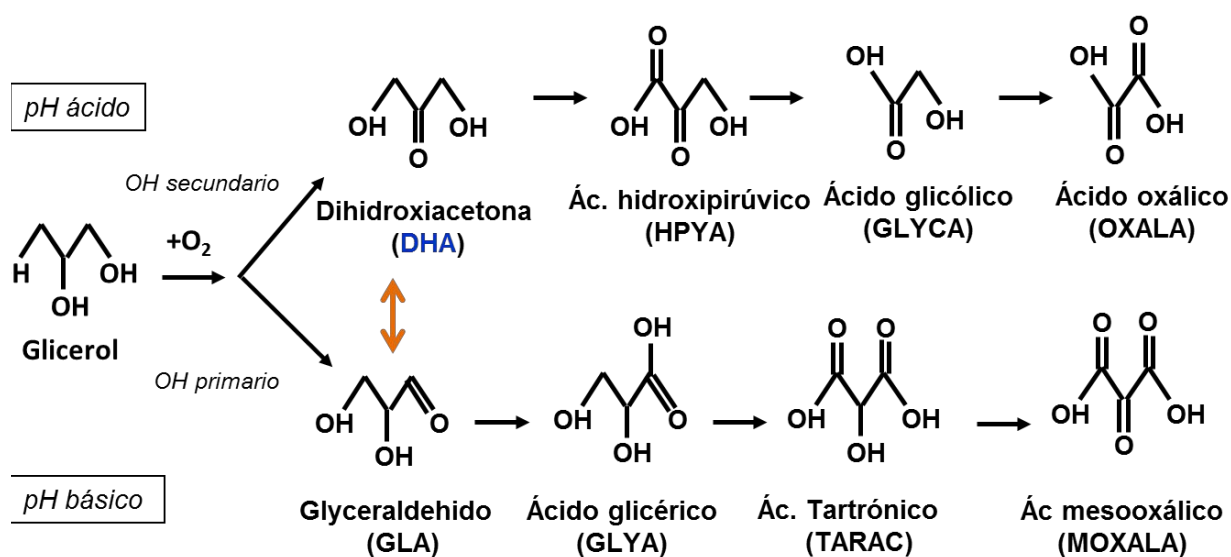


Figura I.6: Obtención de DHA a partir de glicerol

1.1.4. Productos de reacción

En esta tesis se propone convertir un recurso potencialmente abundante como la DHA en lactatos de alquilo (AL), como se presenta en la Figura 1.7, mediante reacciones de deshidratación y esterificación en fase líquida utilizando catalizadores sólidos ácidos.

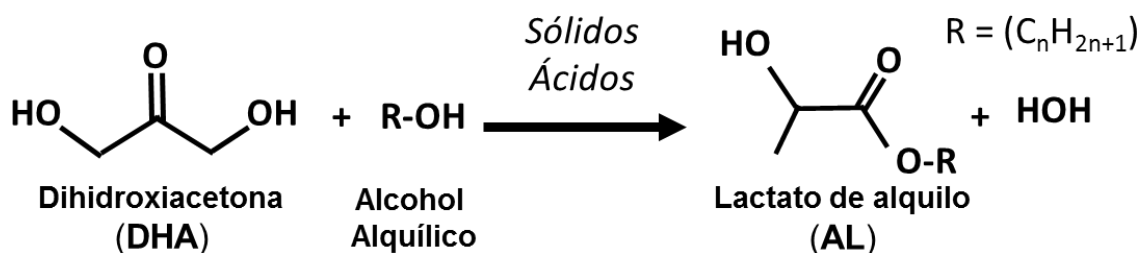


Figura 1.7: Obtención de Lactatos de Alquilo a partir de DHA.

1.1.4.1. Método de producción actual de lactatos de alquilo

En la actualidad, la producción industrial de lactatos de alquilo (AL) se lleva a cabo a partir del ácido láctico (LAc) y alcoholes de cadena corta (metanol, etanol y butanol) en fase líquida, en presencia de catalizadores líquidos, como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido clorhídrico (Figura 1.8). No obstante, esta síntesis está limitada por el equilibrio, alcanzándose sólo conversiones del 35% [1]. Además, el uso de catalizadores ácidos minerales fuertes, trae importantes problemas tanto ambientales como de corrosión de las plantas químicas [25]. Algunas publicaciones describen la obtención de AL por el mismo método por catálisis heterogénea, usando resinas ácidas como Amberlyst 15 y Dowex 50W y heteropoliácidos soportados en resinas de intercambio iónico [1]. Aunque se han logrado resultados comparables a los obtenidos por catálisis homogénea, la baja conversión lograda, hace que esta ruta de síntesis sea poco atractiva.

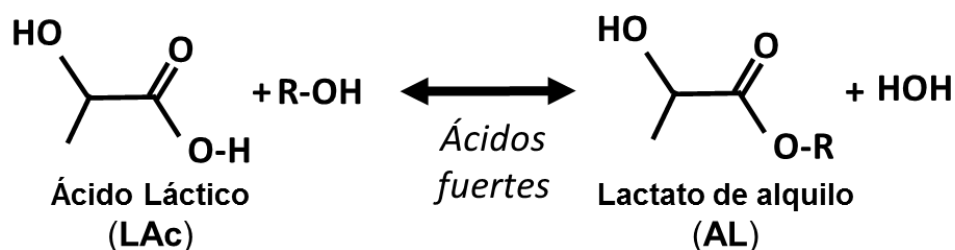


Figura I.8: Método de producción de Lactatos de Alquilo en la actualidad.

Además, el ácido láctico (LAc) utilizado como reactivo, se produce principalmente por fermentación de glucosa obtenida de materiales conteniendo celulosa o por síntesis química. La ruta sintética tiene muchas limitaciones debido al uso de cianuro de hidrógeno y acetaldehído, los cuales son dañinos para el medio ambiente [26]. La ruta de fermentación microbiológica dura entre 2 y 4 días, y requiere el continuo agregado de hidróxido de calcio como regulador del pH. Esto trae como consecuencia, la formación de una tonelada de yeso por tonelada de ácido láctico producido. Además, el proceso de separación y purificación representa el 50% del costo total de producción, encareciendo en gran medida el proceso [27].

De esta manera, la producción a gran escala de lactatos de alquilo a partir de ácido láctico por la ruta convencional, resulta económica y ecológicamente poco atractiva.

I.1.4.2. Características y usos de los lactatos de alquilo

Los lactatos de alquilo son compuestos biodegradables, no tóxicos, poseen un alto punto de ebullición y tienen excelentes propiedades como solventes. Esto los hace muy atractivos para reemplazar los compuestos tóxicos y halogenados que se usan industrialmente como solventes.

En términos generales, a los lactatos de alquilo se los emplea:

- i) como solventes para agroquímicos, por sus propiedades de biodegradabilidad y baja evaporación;
- ii) para limpieza de circuitos electrónicos;
- iii) en formulaciones de pinturas y tintas, por su alta penetración en las fibras y dispersión de los pigmentos [28];
- iv) en desinfectantes [29], ya que los lactatos de alquilo preparados con alcoholes de C1 a C8, presentan actividad antimicrobial, a la vez que son inocuos para el ser humano, los animales y las plantas.

En particular, el lactato de etilo se utiliza como emulsionante/dispersante excipiente para numerosos compuestos biológicamente activos, dado que no destruye la actividad farmacológica del ingrediente activo [30].

En Argentina, el lactato de etilo está aprobado por la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología Médica (ANMAT) para su utilización como aromatizante en alimentos de consumo humano [31], ya que en bajas concentraciones, le confiere olor afrutado a las preparaciones.

I.1.4.3. Breve análisis de mercado

El mercado mundial de biosolventes va en continuo aumento, y se espera que en 2020 alcance los U\$S 9310 millones. El volumen de producción global de estos compuestos verdes fue de 2.51 Mtn en el año 2013, y se proyecta un aumento del 5.2% anual, alcanzando una producción de 3.57 Mtn para el año 2020 [32]. En la Figura I.9 se presenta la proyección de la producción global de biosolventes esperable hasta el año 2020.

De acuerdo a este reporte económico, la producción actual debe rondar las 2.92 Mtn, con un valor de mercado de U\$S 7620 millones. En particular, siguiendo las

extrapolaciones presentadas en este estudio, el volumen de ésteres del ácido láctico producidos ronda los 0.87 Mtn para el año 2016.

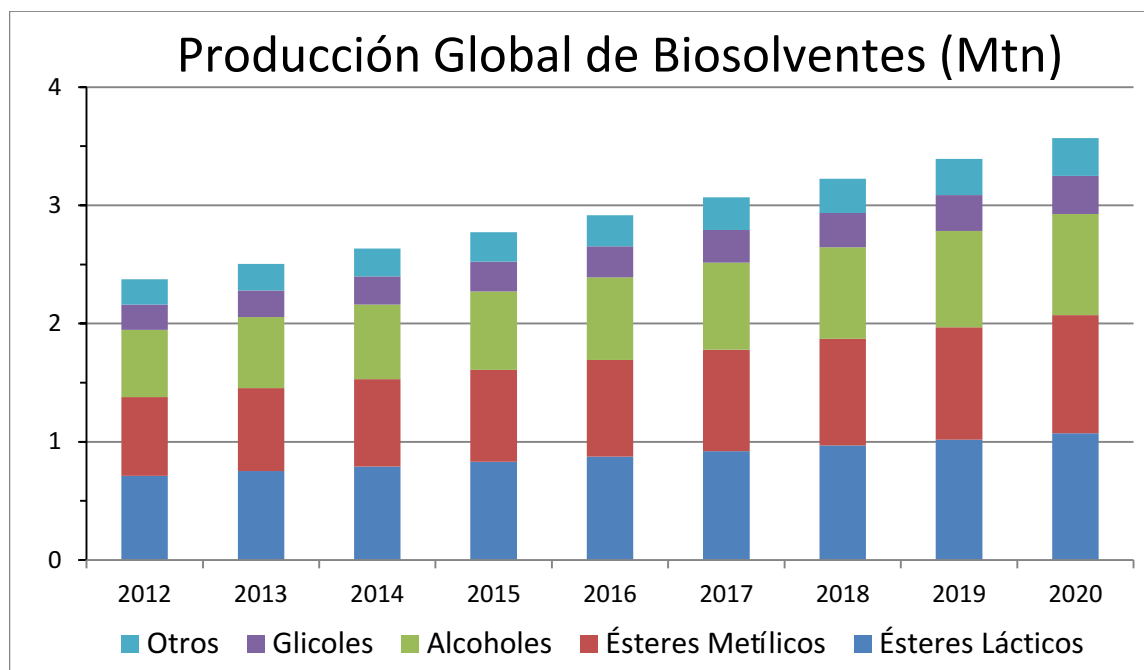


Figura I.9: Volumen del mercado global de Biosolventes por producto.

Uno de los principales productos estudiados en esta tesis es el lactato de etilo. En un comienzo, su valor rondaba los U\$S 3.30 a U\$S 4.40 por kilogramo, lo cual no era atractivo económicamente frente a los solventes convencionales, cuyos precios se encuentran entre U\$S 2.00 y 3.75 /kg. Este elevado precio, se debía en gran medida a los elevados costos en la producción del ácido láctico utilizado para su síntesis. Sin embargo, el continuo avance en los procesos productivos, logró disminuir el precio del etil éster del ácido láctico a U\$S 1.87/kg [33]. Como este tipo de compuestos se utiliza a grandes escalas, la disminución del precio, lo posiciona mucho mejor en la competencia con otros productos similares.

Según expertos de la industria, los solventes convencionales pueden ser reemplazados por el lactato de etilo en el 80% de las aplicaciones. Sin embargo, este compuesto posee un punto de ebullición muy superior al de los solventes

convencionales, lo cual implicaría un re-diseño de los productos que lo utilizan como base en sus formulaciones [34].

Algunos de los principales productores a nivel mundial de lactatos de alquilo son: Galactic, Vertec BioSolvents y Corbion. Todos ellos ofrecen una amplia variedad de lactatos alquílicos para diversos usos, de forma pura o como mezclas específicas para usos determinados.

Consultando el Sistema Informático María (SIM), perteneciente a la Agencia Federal de Ingresos Públicos (AFIP) accesible a través de su portal de internet, se obtuvieron detalles de las importaciones realizadas durante el año 2014 bajo el título de “Ésteres del Ácido Láctico”. Durante este período la Argentina importó cerca de 47000 kg de insumos bajo esta calificación. Este intercambio económico generó un desembolso de U\$S 308951 por parte de los importadores argentinos [35].

Los principales proveedores de estos productos fueron China, Bélgica y Estados Unidos, sumando un 87.8 % del peso total. El resto se reparte entre México, Francia, Países Bajos, India, España, Suiza, Alemania y Hong Kong. En la Figura I.10 se presenta el costo porcentual (costo de las importaciones desde un país sobre el costo total de las importaciones), en función de la cantidad porcentual en peso, (cantidad en peso de las importaciones de un país sobre las importaciones totales en peso), para los principales proveedores de ésteres del ácido láctico.

Observando la relación U\$S/kg para los diferentes países, se puede determinar que los ésteres del ácido láctico más puros provienen de Estados Unidos, España y Alemania, presentando un valor aproximado de U\$S 184/kg, U\$S 89/kg y U\$S 56/kg, respectivamente. Estos compuestos de costos elevados tienen como aplicación la producción de fármacos y alimentos para consumo humano. Las importaciones más económicas se realizaron desde China a un costo promedio de U\$S 2.6/kg y desde

Países Bajos y Bélgica con un costo promedio de U\$S 3.0/kg. Este rango de valores pertenece a las commodities, y son para usos donde la pureza no es una limitante, por ejemplo, al utilizarse como solventes industriales.

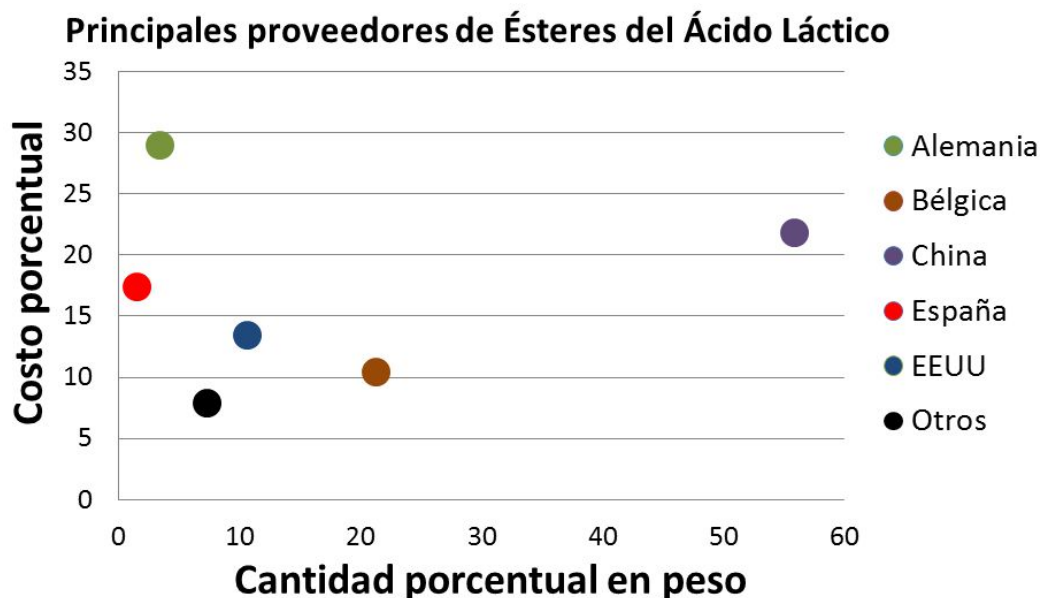


Figura I.10: Principales países proveedores de ésteres del ácido láctico, en porcentaje de peso importado o de valor de las importaciones.

Se ha observado que existe un gran interés en reemplazar los solventes actuales, por otros generados a partir de fuentes renovables y que poseen menor grado de toxicidad e impacto ambiental. Esto trae como consecuencia un aumento de la producción a nivel global, y un aumento de los recursos económicos que son aportados para el estudio de nuevos componentes verdes y de su implementación.

I.2. Objetivos de la tesis

El objetivo general de esta tesis es la valorización de recursos obtenidos a partir de la biomasa, con el fin de incorporar recursos renovables en la producción de productos químicos de alto valor agregado. Siguiendo esta premisa, en esta tesis se estudiará la valorización catalítica de azúcares de C3 derivados de la biomasa, transformándolos en lactatos de alquilo, ampliamente utilizados como solventes

verdes no halogenados.

Concretamente, se propone una ruta alternativa a las convencionales para la síntesis de lactatos de alquilo (AL) tomando como material de partida la dihidroxiacetona (DHA). Se busca desarrollar y sintetizar materiales catalíticos sólidos con reconocidas propiedades ácidas, que involucren métodos de preparación simples, poco demandantes y de bajo costo. Además, se busca que los sólidos catalíticos a emplear exhiban un desempeño catalítico en la síntesis de AL a partir de DHA, similar al de los catalizadores existentes ya reportados en la literatura, en condiciones moderadas de temperatura y presión.

Desde el punto de vista de la reacción, se propone estudiar la conversión de dihidroxiacetona sobre sólidos ácidos, en fase líquida, empleando inicialmente etanol para producir lactato de etilo. Se investigará de forma experimental y teórica, la influencia de distintas variables sobre la reacción: naturaleza ácida del sitio activo involucrado en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción, contenido del precursor metálico responsable de la acidez, naturaleza del soporte, método de preparación, temperatura de reacción, tipo de alcohol empleado como co-reactivo de la DHA, etc.

También se buscará dilucidar los aspectos cinéticos de la reacción en estudio a efectos de optimizar la producción de lactato de etilo. Para ello se desarrollará un modelo cinético que permita explicar los resultados obtenidos al variar el contenido de Sn entre 1.4 y 7.6 % en peso en los catalizadores ZSnAl y durante la variación de la temperatura de reacción desde 343 a 373K sobre el catalizador 7.6SnAl.

Finalmente, se investigará la existencia de procesos de desactivación en los catalizadores ZSnAl, identificando para ello las especies responsables del mismo y analizando las variables operativas que favorecen dicho proceso. Se buscará también

desarrollar un procedimiento que involucre tratamientos térmicos, para lograr la reactivación de los sitios activos que propicie la reutilización de los catalizadores ZSnAl.

I.3. Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411–2502.
- [2] C.G. Burkhardt and C.N. Burkhardt, *The Open Dermatology Journal* 3 (2009) 42-43
- [3] Departamento Forestal de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, reporte final “Análisis del Balance de Energía derivada de Biomasa en Argentina” (2009).
- [4] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebler, S. Oswald, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089–10101.
- [5] Cámara Argentina de Biocombustibles, <http://carbio.com.ar/index.php/exportaciones/> (2017)
- [6] Cámara Argentina de Biocombustibles, Newsletter N°13 (2013).
- [7] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J. A. Chodorge, *Cat. Today* 106 (2005) 190.
- [8] M. A. Dasari, P-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin and G.J. Suppes, *Appl. Catal. A: general* 281 (2005) 225.
- [9] J. Feng, Y. Zhang , W. Xiong, H. Ding and B. He, *Catalysts* 6 (2016), 51.
- [10] J.W. Shabaker, G.W. Huber and J. A. Dumesic, *J. Catal* 222 (2004) 180.
- [11] C.A. Schwengber, H.J. Alves, R.A. Schaffner, F. Alves da Silva, R. Sequinel, V. Rossato Bach, R.J. Ferracin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016) 259–266.

- [12] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P.O'Connor, J. catal. 247 (2007) 307.
- [13] D. Cheng, L. Wang, A. Shahbazi, S. Xiu, B. Zhang, Energy Conversion and Management 87 (2014) 378–384.
- [14] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas and P. Claus, Appl. Catal. B: Environmental 70 (2007) 637.
- [15] G.M. Lari, C. Mondelli, S. Papadokonstantakis, M. Morales, K. Hungerbühler and J. Pérez-Ramírez, Reaction Chemistry & Engineering 1 (2016) 106-118.
- [16] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart, Catal. Today, 75 (2002) 177.
- [17] H. Zhang and M.W. Grinstaff, Macromolecular Rapid Communications 35 (2014) 1906–1924.
- [18] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra and A. Velty, J. Catal. 234 (2005) 340.
- [19] Patente de invención en etapa de evaluación: “PROCESO DE OBTENCION DE ACEITE VEGETAL RICO EN 1,3-DIACILGLICEROLES”, CONICET-UNL, presentada en 11/2014, autores: J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, C. A. Ferretti, P.A. Torresi.
- [20] A. Corma, G. W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, J. Catal. 257 (2008) 163.
- [21] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, Appl. Catal. A: General 347 (2008) 186.
- [22] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A. Saidina Amin, H. Hezaveh, Renewable and Sustainable Energy Reviews 40 (2014) 28–59.
- [23] C. L. Bianchi, P. Canton, N. Dimitratos, F. Porta, L. Prati, Catal Today 102–103 (2005) 203–212.
- [24] S. Lee, H.J. Kim, E.J. Lim, Y. Kim, Y. Noh, G.W. Huber and W.B. Kim, Green Chem. 18 (2016) 2877-2887.
- [25] K. T. Narayana, US Patent 6342626, (2002).

- [26] Y.H. Shen, S.H. Zhang, H.J. Li, Y. Ren, H.C. Liu, *Chem.-Eur.J.* 16 (2010) 7368-7371.
- [27] C.S.M. Pereira, V.M.T.M. Silva, A.E. Rodrigues, *Green Chem.*, 13, (2011) 2658.
- [28] <http://www.corbion.com/>
- [29] J. A. Lopes, US Patent 8574609 B2, (2013).
- [30] J. Muse, H. A. Colvin, US Patent 8048919 B2, (2011).
- [31] Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología médica, Ministerio de Salud, República Argentina.
- [32] Grand View Research, Inc, “Global Bio Solvents Market Analysis, Size And Segment Forecasts To 2020” (2015).
- [33] T.M. Carole, J. Pellegrino, M.D. Paster, *Appl Biochemistry and Biotechnology* 113–116 (2004) 871-885.
- [34] E. de Jong, A. Higson, P. Walsh, M. Wellisch, IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery (2012)
- [35] Sistema informático María (SIM), Agencia Federal de Ingresos Públicos, <http://www.afip.gov.ar/aduana/sim/>

Capítulo II:

Antecedentes bibliográficos

Capítulo II: Antecedentes bibliográficos

II.1. INTRODUCCIÓN.....	3
II.2. REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE AZÚCARES	4
<i>II.2.1. EMPLEO DE AZÚCARES DE MAYOR NÚMERO DE CARBONO QUE LA DHA COMO MATERIA PRIMA ..</i>	<i>5</i>
II.2.1.1. EMPLEO DE PENTOSAS	6
II.2.1.2. EMPLEO DE HEXOSAS	7
<i>II.2.2. EMPLEO DE DISACÁRIDOS COMO MATERIA PRIMA.....</i>	<i>8</i>
<i>II.2.3. EMPLEO DE POLISACÁRIDOS COMO MATERIA PRIMA</i>	<i>10</i>
<i>II.2.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LAS REACCIONES DE VALORIZACIÓN DE AZÚCARES</i>	<i>11</i>
II.3. REACCIÓN DE VALORIZACIÓN DE LA TRIOSA DIHIDROXIACETONA: ANÁLISIS DEL ESQUEMA DE REACCIÓN	12
<i>II.3.1. ETAPA DE DESHIDRATACIÓN DE DHA.....</i>	<i>13</i>
<i>II.3.2. ETAPAS DE ESTERIFICACIÓN Y ADICIÓN NUCLEOFÍLICA DE ALCOHOL A PARTIR DE PA</i>	<i>14</i>
II.3.2.1. MECANISMO CANNIZZARO INTRAMOLECULAR	15
II.3.2.2. MECANISMO MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY-OPPENAUER (MPVO)	16
II.3.2.3. RESUMEN DE LOS MECANISMOS PROPUESTOS	17
II.4. SÍNTESIS DE LACTATOS DE ALQUILO EMPLEANDO CATÁLISIS HOMOGÉNEA.....	17
<i>II.4.1. EMPLEO DE COMPUESTOS DE ESTAÑO COMO CATALIZADORES</i>	<i>18</i>
<i>II.4.2. EMPLEO DE SALES HALOGENADAS COMO CATALIZADORES</i>	<i>19</i>
<i>II.4.3. EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TRIOSA Y EL ALCOHOL EMPLEADOS COMO REACTIVOS.....</i>	<i>20</i>
<i>II.4.4. CONCLUSIONES DEL TRABAJO</i>	<i>20</i>
II.5. SÍNTESIS DE LACTATOS DE ALQUILO EMPLEANDO CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	21
<i>II.5.1. EMPLEO DE ZEOLITAS CON PROPIEDADES ÁCIDAS.....</i>	<i>21</i>
II.5.1.1. EMPLEO DE ZEOLITAS COMERCIALES	22
II.5.1.2. EMPLEO DE ZEOLITAS COMERCIALES MODIFICADAS CON UN PRECURSOR METÁLICO.....	25
<i>II.5.2. UTILIZACIÓN DE SÓLIDOS MESOPOROSOS</i>	<i>27</i>
<i>II.5.3. EMPLEO DE ARCILLAS NATURALES MODIFICADAS.</i>	<i>28</i>
II.6. DESAFÍOS DE LA TESIS	30
II.7. REFERENCIAS.....	32

II.1. Introducción

Al iniciar las investigaciones, se realizó una exhaustiva búsqueda en la literatura abierta que permitió generar una base de datos bibliográficos sobre el tema en estudio, la cual fue actualizada periódicamente. Se analizaron los trabajos más relevantes, provenientes de revistas del más alto nivel y prestigio en la especialidad, así como también patentes e información estadística obtenida de internet. Estos datos se tomaron como punto de inicio para el trabajo de tesis y como referencia para lograr resultados originales.

La literatura consultada, se concentra en reacciones promovidas por catalizadores sólidos ácidos para la obtención de productos similares. Se presta especial atención a las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores utilizados, tales como naturaleza de los sitios ácidos, superficie específica, composición, número de sitios activos, entre otras. Además se realizó un relevamiento de las reacciones de formación de nuestro producto principal por catálisis homogénea ácida para determinar la influencia de distintos agentes activos sobre la reacción, lo cual permite comparar el nuevo método en desarrollo con los actuales.

También abarca el estudio de las reacciones de deshidratación y esterificación, estudiadas en esta tesis, en forma individual. Esto permite hacer foco en cada etapa, determinar las mejores condiciones para cada una de ellas y luego determinar las condiciones globales a utilizar.

Entre los trabajos consultados, también se incluyó los de síntesis de catalizadores, los cuales, sirvieron de base para el desarrollo de los materiales utilizados en el presente trabajo de investigación.

II.2. Reacciones de valorización de azúcares

Como se mencionó en el Capítulo I de la presente tesis, se busca obtener lactatos de alquilo partiendo de un monosacárido de la familia de las triosas, la dihidroxiacetona (DHA), que constituye un derivado del procesamiento de la biomasa vegetal, la cual está conformada por tres tipos de polisacáridos: celulosa, hemicelulosa y lignina. Este camino no suele ser directo, sino que debe pasar por varias etapas de transformación donde cada reacción se desarrolla a distintas condiciones, optimizadas individualmente, y suelen estar separadas por procesos de separación o purificación. En la Figura II.1 se esquematiza la cadena de reacciones mencionada en el Capítulo I en forma simplificada.

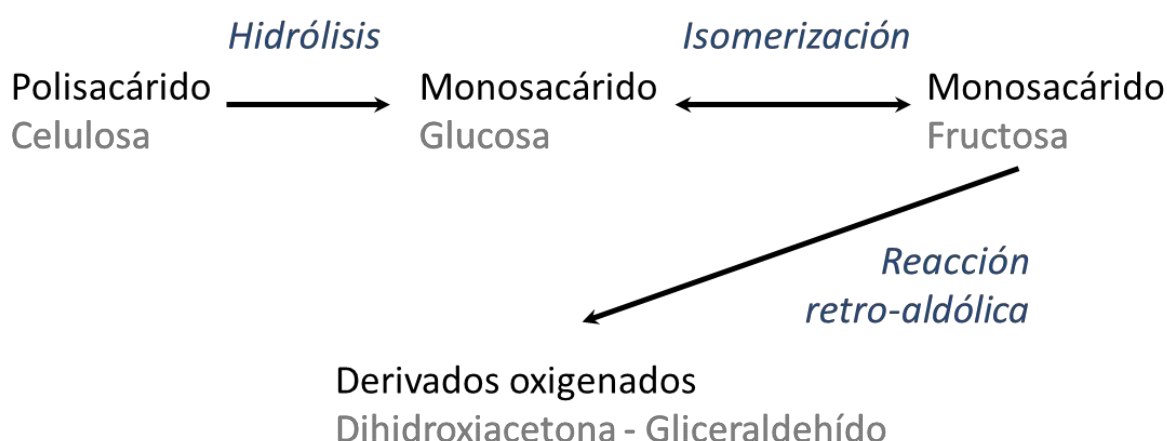


Figura II.1: Esquema simplificado de la obtención de derivados oxigenados partiendo de polisacáridos.

Algunos autores están estudiando la forma de disminuir el número de etapas que involucra el procesamiento de la biomasa para valorizarla, transformándola en compuestos oxigenados valiosos como los lactatos de alquilo. Esto tiene como propósito reducir el número procesos intermedios que encarecen en gran medida la producción. Para ello, se propuso emplear azúcares de mayor número de carbono (pentosas y hexosas) [1,2,3], disacáridos [4], o directamente los polisacáridos [5] como materia prima.

La realización de todas las etapas en una misma reacción global, permite obtener el producto buscado en forma más directa. Sin embargo, al no utilizar procesos de separación intermedios, aumenta el número de reacciones paralelas que podrían darse entre los productos obtenidos en cada paso. Para esto se requiere del desarrollo de un catalizador muy selectivo y de condiciones de reacción que beneficien en mayor medida el camino de reacción hacia el producto deseado. En la Figura II.2, se muestran los compuestos propuestos como alternativa de materia prima.

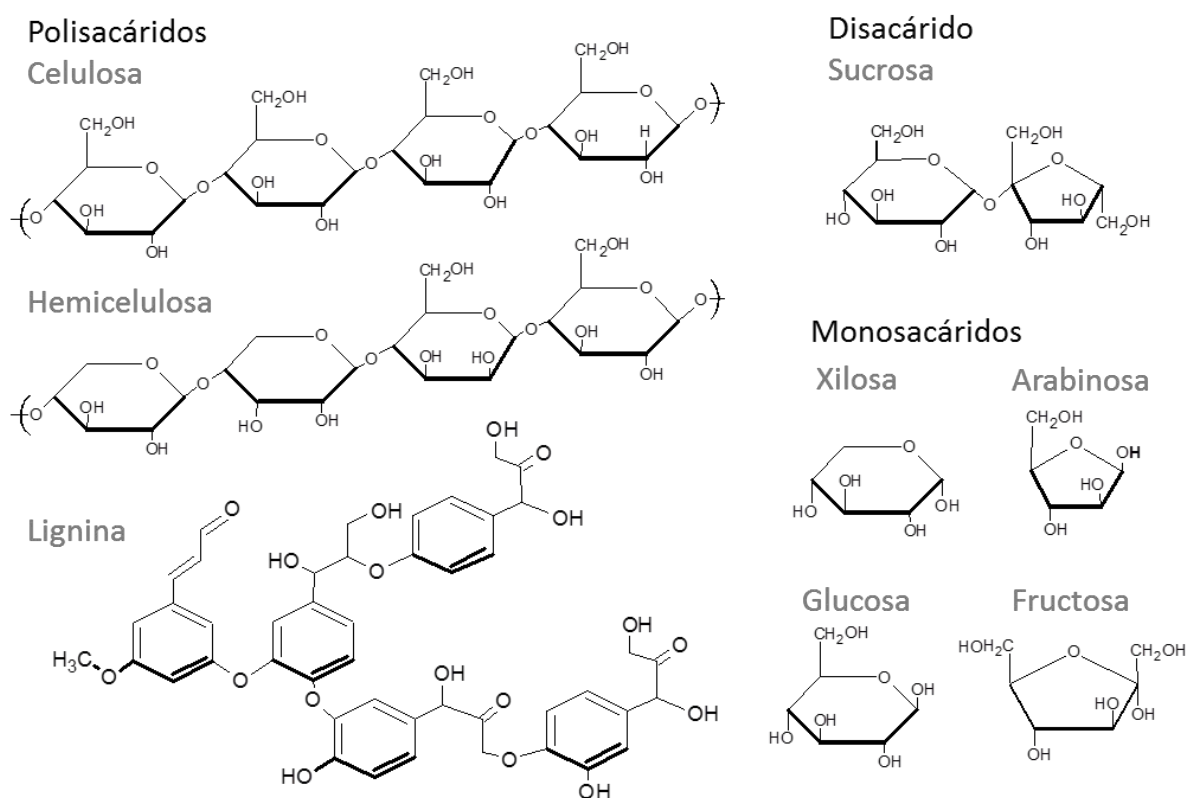


Figura II.2: Compuestos propuestos como materia prima

II.2.1. Empleo de azúcares de mayor número de carbono que la DHA como materia prima

Al partir de estos reactivos, estamos volviendo uno o dos pasos atrás en la cadena de reacciones consecutivas ilustradas anteriormente en la Figura II.1. A la

reacción propuesta para esta tesis (deshidratación-esterificación de dihidroxiacetona/gliceraldehído a lactatos de alquilo), se le agregan las etapas previas de hidrólisis, isomerización y retro-aldolización de los azúcares.

A continuación se describen los resultados más relevantes publicados para la obtención de lactatos de alquilo partiendo de monosacáridos de mayor número de átomos de carbono que la DHA.

II.2.1.1. Empleo de pentosas

Yang y col. [1], publicaron los resultados obtenidos a partir de xilosa y arabinosa (Pentosas, PTS) y metanol (MeOH), utilizando condiciones de reacción fuertes (513K y 2758 kPa). El catalizador utilizado para sus estudios, fue el Zr-SBA-15, que es un catalizador mesoporoso de estructura definida, formado por una red ordenada de óxido de silicio (SBA-15), al cual se le adiciona un precursor de zirconio (Zr) durante la síntesis.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor discontinuo con agitación, a una temperatura de 513K, una presión inicial de nitrógeno de 2758 kPa y un tiempo de reacción de 6 horas. Se utilizó una relación molar PTS/MeOH de 0.0054 (Concentración inicial de 0.13M) y una relación másica PTS/Catalizador de 2. En la Tabla II.1 se muestran los resultados publicados por estos autores.

Tabla II.1: Obtención de metil lactato partiendo de pentosas.

Catalizador	Relación molar Si/M	Pentosa	Rendimiento a ML (%)
Zr-SBA-15	20	Xilosa	41
Zr-SBA-15	20	Arabinosa	33

Los rendimientos al producto buscado son muy bajos para ambas pentosas, aun cuando se han utilizado condiciones de reacción muy fuertes y favorables.

Rendimientos similares fueron publicados por Holm y col. [2], pero utilizando un catalizador de estaño-Zeolita tipo Sn-Beta, menores temperaturas de reacción (433K) y presión autógena (1758 kPa). Sin embargo fue necesario utilizar una mayor relación másica de pentosas (PTS)/catalizador e incrementar el tiempo de reacción a 16 horas.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch, partiendo de una solución de 0.16M de PTS en metanol (Relación molar de 0.0064), y una relación másica pentosa/catalizador de 3.

Los resultados de este trabajo se presentan en la Tabla II.2:

Tabla II.2: Obtención de metil lactato partiendo de pentosas.

Catalizador	Pentosa	Conversión (%)	Rendimiento a ML (%)
Sn-Beta	Xilosa	99	42
Sn-Beta	Ribosa	96	38
Sn-Beta	Arabinosa	96	39
Sn-Beta	Lixosa	96	39

El aumento de la relación másica pentosa/catalizador en un 50% y el incremento en un 167% del tiempo de reacción, compensa la disminución de 80K en la temperatura y de 1000 kPa en la presión. Sin embargo no se logran obtener mejores resultados.

II.2.1.2. Empleo de hexosas

Holm y col. [3], utilizaron glucosa y fructosa (Hexosas, HXS) en metanol (MeOH), como reactivos de partida para la obtención de lactato de metilo (ML). La reacción se desarrolló en un reactor batch con agitación, utilizando zeolitas M-Beta como catalizador (M = Ti, Zr o Sn), una temperatura de reacción de 433K y a presión

autógena. La mezcla de reacción inicial estaba constituida por 225 mg de HXS, 8 g de MeOH y 160 mg de catalizador (Relación molar HXS/MeOH=0.005 y relación másica HXS/catalizador de 1.4).

Los mejores resultados publicados en este trabajo, se presentan en la Tabla II.3.

Tabla II.3: Obtención del metil éster del ácido láctico partiendo de hexosas.

Catalizador	Relación molar Si/M	Hexosa	Conversión (%)	Rendimiento a ML (%)
Ti-Beta	125	Glucosa	99	31
Ti-Beta	125	Fructosa	>99	36
Zr-Beta	125	Glucosa	99	33
Zr-Beta	125	Fructosa	>99	33
Sn-Beta	125	Glucosa	99	43
Sn-Beta	125	Fructosa	>99	44

Todas las reacciones tuvieron una conversión completa a 20 h de reacción, con baja selectividad, dando como resultado rendimientos poco apreciables. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el catalizador preparado con el precursor de estaño. No hubo diferencia apreciable en el rendimiento logrado a partir de glucosa o fructosa, lo que significa que la reacción de isomerización propuesta en el esquema de la Figura II.1 es muy rápida en las condiciones de trabajo que utilizaron estos autores.

La utilización de una hexosa como reactivo de partida permitió obtener lactato de metilo en forma directa. Sin embargo, aún utilizando altos tiempos de reacción y elevadas temperaturas de trabajo, los rendimientos obtenidos fueron muy bajos.

II.2.2. Empleo de disacáridos como materia prima

En el trabajo publicado por Tolborg y col. [4], se estudió la formación de lactato

de metilo (ML) partiendo de sucrosa (SCR) y metanol (MeOH). El disacárido seleccionado como reactivo de partida está formado por una molécula de glucosa y una de fructosa. Los estudios se desarrollaron en un reactor batch, a una temperatura de 443K, presión autógena y 16 horas de reacción. Se partió de una solución de relación molar SRC/MeOH de 0.0028 y una relación másica SCR/Catalizador de 3.

En este trabajo se investigó el efecto del agregado de un ión alcalino a la zeolita Sn-Beta, incorporando un precursor alcalino de Li, Na, K, Rb o Cs durante la síntesis del material. La relación Si o álcali (M) por mol de Sn, y los resultados catalíticos obtenidos, se presentan en la Tabla II.4.

Tabla II.4: Obtención del metil éster del ácido láctico partiendo de disacáridos.

Catalizador	Relación molar Si/Sn	Relación molar M/Sn	Rendimiento a ML (%)
Sn-Beta	237	-	29
Li-Sn-Beta	202	0.56	58
Na-Sn-Beta	202	0.18	52
K-Sn-Beta	212	0.26	66
Rb-Sn-Beta	222	0.60	67
Cs-Sn-Beta	220	0.78	62

Previamente, se ha mencionado la alta actividad que exhibe la zeolita Sn-Beta en reacciones que involucran la transformación de monosacáridos. Sin embargo, al aumentar el tamaño del azúcar utilizado (número de átomos de carbono), y partiendo de etapas más elementales de la cadena de reacción (Figura II.1), su efectividad va disminuyendo. En este trabajo, se obtuvo un bajo rendimiento a ML (29%) sobre el catalizador Sn-Beta, utilizando altas temperaturas de reacción y altas concentraciones iniciales del azúcar. Esta baja actividad hacia la síntesis de ML puede mejorarse con el agregado de un metal alcalino (M) al catalizador, llegando a duplicar el rendimiento hasta valores del 67%.

II.2.3. Empleo de polisacáridos como materia prima

Recientemente, Yang y col. [1]. presentaron resultados obtenidos durante la síntesis de lactato de metilo a partir de celulosa, es decir, partiendo de la primera etapa de la secuencia de reacciones propuestas en la Figura II.1.

Como ya se mencionó las reacciones se llevaron a cabo utilizando un catalizador Zr-SBA-15, una temperatura de 513K y con una presión inicial de nitrógeno de 2758 kPa. El tiempo de reacción es de 10 horas y se utilizaron metanol puro y metanol al 95% en agua como solventes. Se utilizó una solución inicial de 10 g/L de celulosa y una relación másica Celulosa/Catalizador = 2. En la Tabla II.5 se muestran los resultados publicados.

Tabla II.5: Obtención de metil lactato partiendo de celulosa.

Catalizador	Polímero	Solvente	Rendimiento a ML (%)
Zr-SBA-15	celulosa	metanol	16.7
Zr-SBA-15	celulosa	95% metanol	28.1

Los ácidos de Lewis actúan sobre los fragmentos formados en la hidrólisis de la celulosa, la cual se produce por la presencia de agua y las fuertes condiciones experimentales. Esta reacción es factible en las reacciones llevadas a cabo en metanol puro, debido a la presencia de agua en la molécula de celulosa (4% en peso) [6].

La utilización de un 5% de agua en el solvente facilita la reacción de hidrólisis, pudiéndose obtener mejores rendimientos. Sin embargo, es necesario utilizar bajas cantidades de agua debido a que los sitios ácidos de Lewis son inestables en presencia de este compuesto químico [7].

El mismo grupo de investigación, publicó en la revista *ChemSusChem* (2016)

[5] un trabajo de conversión de celulosa en etanol (al 95% en agua), para la obtención de lactato de etilo. Las reacciones catalíticas se realizaron a 533K, 2758 kPa y utilizando el catalizador mesoporoso Zr-SBA-15. La relación másica celulosa/solvente es de 0.01 y la relación másica celulosa/catalizador es de 2.

El mayor rendimiento obtenido, utilizando condiciones de reacción altamente favorables, es de 30.1% luego de 6 h. Con este bajo valor obtenido, y con las condiciones de reacción necesarias, es difícil competir con las reacciones en múltiples etapas.

II.2.4. Conclusiones acerca de las reacciones de valorización de azúcares

Al partir de moléculas cada vez más grandes, las etapas de reacción necesarias para obtener el producto deseado (lactato de alquilo) aumentan. En cada una de estas reacciones se da la formación de productos secundarios, y al no existir procesos intermedios de separación, los mismos quedan en la solución. Estos compuestos pueden reaccionar con el catalizador o con otros compuestos, dando lugar a una gran variedad de reacciones paralelas. Como consecuencia de esto, resulta más difícil obtener una buena selectividad a uno de los productos en particular.

Este tipo de reacciones globales de un solo paso son muy deseables, porque permiten ahorrar en costos de separación y purificación entre etapas, y llegar al producto final a menores tiempos totales. Sin embargo, los rendimientos obtenidos fueron muy bajos, aun cuando se utilizaron altas temperaturas, presiones y tiempos de reacción. Además, el empleo de condiciones de trabajo tan extremas, encarece en gran medida el proceso productivo.

II.3. Reacción de valorización de la triosa dihidroxiacetona: Análisis del esquema de reacción

Varios de los autores mencionados anteriormente, proponen caminos de reacción similares para la conversión de dihidroxiacetona (DHA) y un alcohol en ésteres del ácido láctico. Sin embargo, cada uno de ellos se ha basado en sus propias experiencias para proponer un esquema de reacción. En las Figuras II.3 y II.4, se presentan los caminos de reacción globales publicados por Pescarmona y col. [8], y West y col. [9] respectivamente.

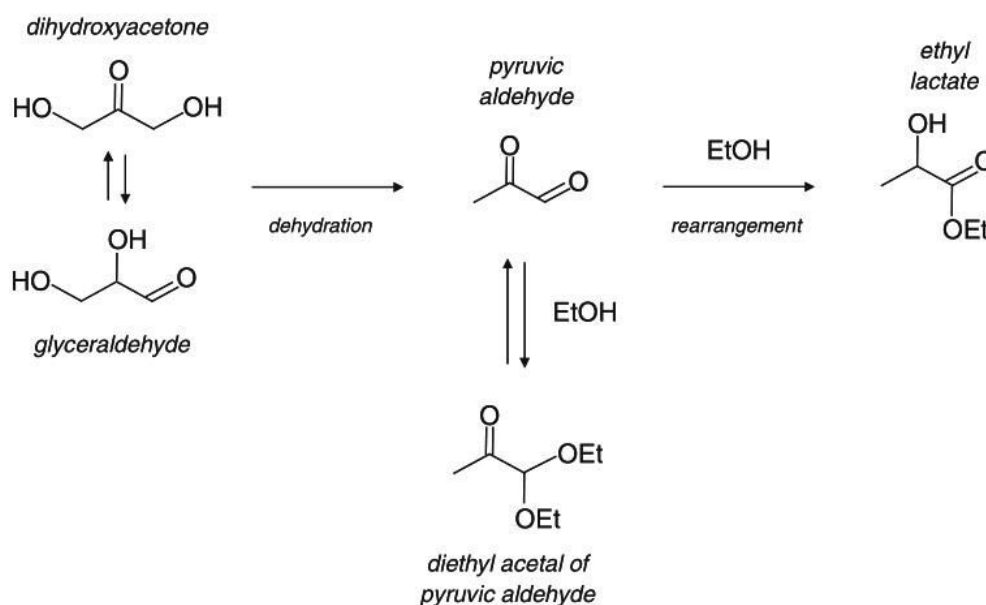


Figura II.3: Esquema global de reacción propuesto por Pescarmona y col. [8].

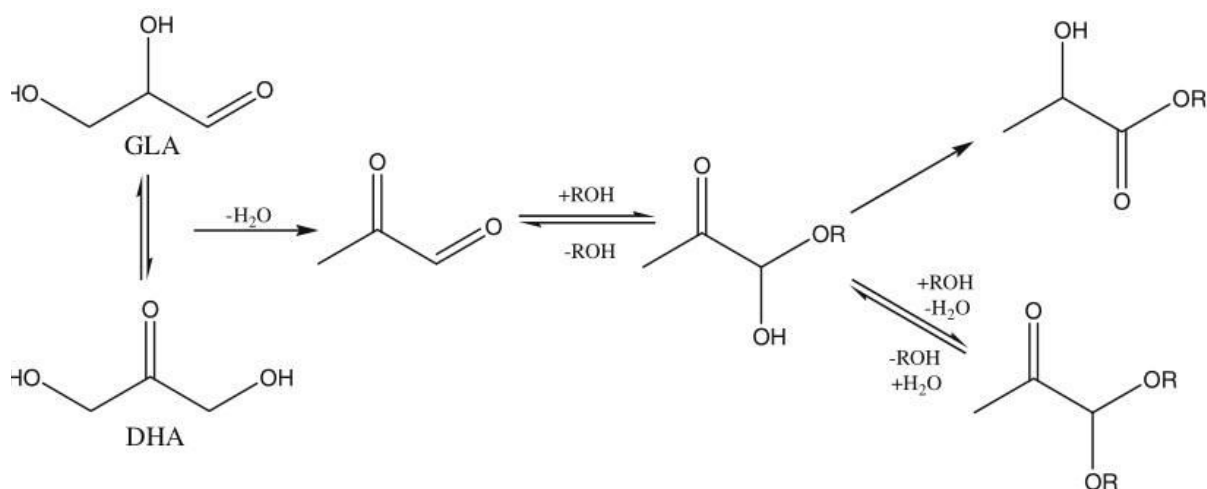


Figura II.4: Esquema global de reacción propuesto por West y col. [9].

Si bien existen algunas diferencias entre los distintos autores, todos concuerdan en que se trata de una reacción en dos etapas bien definidas, la deshidratación de la DHA, para obtener un intermediario aldehído, y la posterior esterificación con el alcohol seleccionado para obtener el lactato de alquilo correspondiente. Esta reacción podría pasar por un segundo intermediario, el hemiacetal del aldehído pirúvico, formado por la adición nucleofílica de una molécula de alcohol al aldehído, que luego pasaría por un reordenamiento molecular para formar el lactato correspondiente.

La presencia de este segundo intermediario queda evidenciada por la reacción paralela e indeseable de formación del dialquilacetal del aldehído pirúvico por medio de una segunda adición nucleofílica del alcohol.

II.3.1. Etapa de deshidratación de DHA

En la solución de reactivos preparada para los ensayos catalíticos, la dihidroxiacetona (DHA) se encuentra en equilibrio con su isómero gliceraldehído (GLA), estando más favorecida la forma cetónica de la molécula. En esta primer etapa, el azúcar pierde una molécula de agua para formar el Aldehído pirúvico (PA), que actúa como intermediario de la reacción.

Como se describe en la Figura II.5, los isómeros DHA - GLA poseen una estructura base de tres carbonos, donde cada uno de ellos está ligado a un grupo funcional oxigenado. Uno de los grupos ubicados en los extremos, es protonado y expulsado como H₂O, mientras que el otro, forma un grupo funcional aldehído en su extremo. El carbono central queda unido por un doble enlace a un átomo de oxígeno, conformando un grupo tipo cetona, al igual que la DHA. El compuesto final, posee la estructura base de las triosas, con dos grupos funcionales similares del tipo carbonilo.

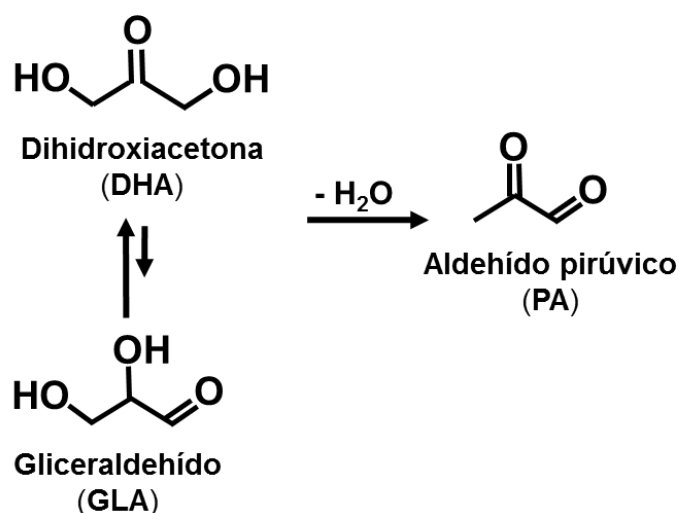


Figura II.5: Deshidratación de DHA.

De acuerdo a los trabajos publicados sobre el tema en estudio, esta primera etapa puede ser catalizada por sitios activos de acidez Brønsted débiles o por sitios activos de acidez Lewis [10,11,12,13]. La utilización de sitios activos de acidez Brønsted fuerte, también cataliza la deshidratación, pero luego lleva por caminos de reacción indeseados. Por lo cual, una justa combinación de sitios con los dos tipos de acidez, es la mejor opción para obtener una reacción rápida y selectiva.

II.3.2. Etapas de esterificación y adición nucleofílica de alcohol a partir de PA

En esta etapa es donde existe mayor discrepancia en la literatura entre los distintos autores, debido a que la reacción podría seguir dos caminos diferentes para llegar al producto buscado (AL). Las dos posibilidades que se plantean generalmente se presentan en el esquema de la Figura II.6.

Pescarmona y col. [8], Hayashi y col. [10], y Dapsens y col. [13], postulan la formación del lactato de alquilo por adición nucleofílica del alcohol al aldehído pirúvico (PA) por medio de un mecanismo tipo Cannizzaro intramolecular.

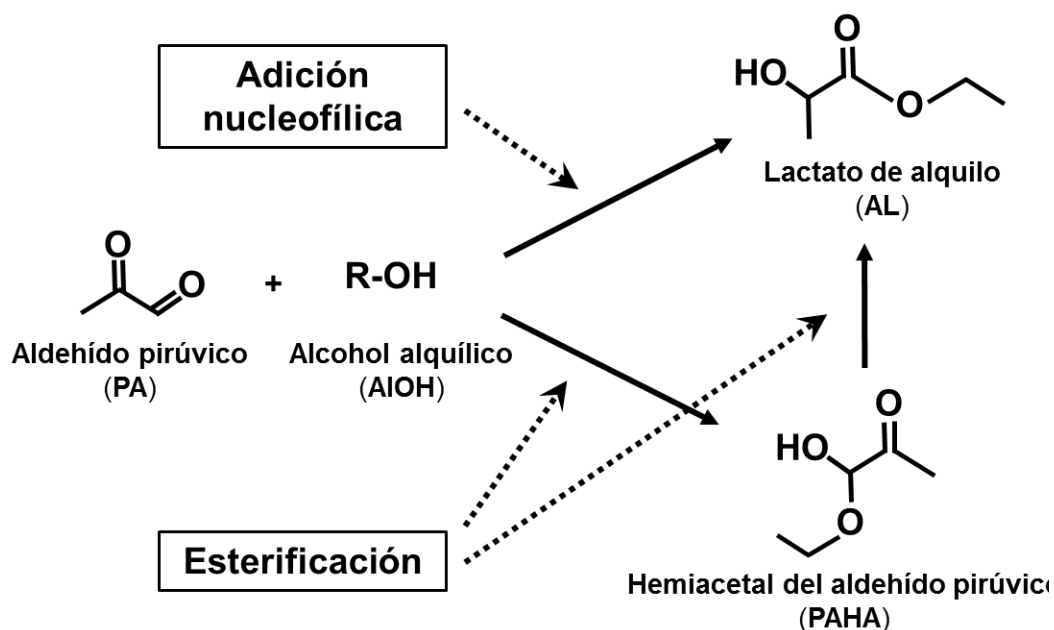


Figura II.6: Esterificación y adición nucleofílica de alcohol para convertir el aldehído pirúvico en lactato de alquilo.

Por otro lado, West y col. [9], Taarning y col [14], y Wang y col [15], observan la presencia de un segundo intermediario de la reacción, el hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA). La presencia de PAHA en el medio de reacción sugiere que el PA sufre una reacción de esterificación con alcohol para formar el lactato de alquilo (AL). La etapa de reordenamiento molecular del PAHA a AL se realiza por medio de un mecanismo del tipo Meerwein-Poondorf-Verley-Oppenauer (MPVO).

Mientras que, Li y col. [11], y Clippel y col. [12], no descartan ninguna de las alternativas mencionadas anteriormente, y proponen la convivencia de los dos caminos en forma simultánea.

A continuación se realiza una breve descripción de los mecanismos tipo Cannizzaro intramolecular y MPVO mencionados anteriormente.

II.3.2.1. Mecanismo Cannizzaro intramolecular

Para la adición nucleofílica del alcohol al aldehído pirúvico (PA) que conduce a la formación del AL, en la literatura se propone el mecanismo Cannizzaro

intramolecular [16] descrito en el esquema de la Figura II.7.

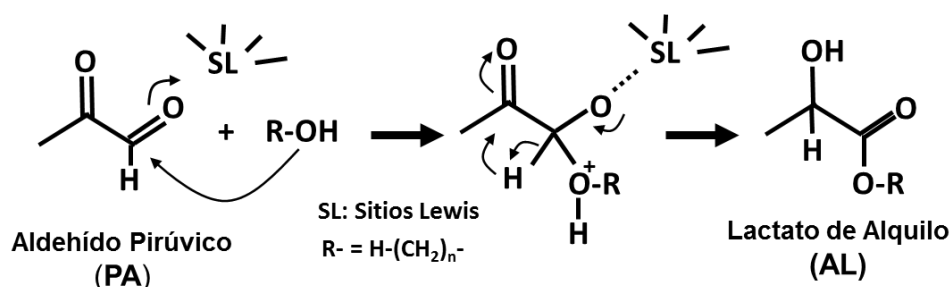


Figura II.7: Mecanismo Cannizzaro intramolecular para la adición nucleofílica de alcohol al PA

Esta reacción sucede en una sola etapa, donde el oxígeno perteneciente a una molécula de alcohol primario interacciona con el carbono del grupo aldehído produciendo una reubicación de los electrones de enlace y de los átomos de hidrógeno. Esta reacción se ve favorecida por la presencia de un sitio activo con propiedades ácidas de Lewis, capaz de aceptar un par de electrones del carbonilo, facilitando la adición del grupo R-OH.

II.3.2.2. Mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO)

El mecanismo de esterificación que involucra al intermediario PAHA, consta de dos etapas y se describe en el esquema de la Figura II.8. La primera etapa es la adición de una molécula de alcohol al PA para la formación del intermediario PAHA y agua. La segunda etapa involucra un reordenamiento de los grupos funcionales centrales, formando el producto buscado [14].

Este reordenamiento atómico fue propuesto por Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), y se encuentra inducido por la presencia de sitios ácidos de Lewis (SL). Tal como se muestra en la Figura II.8, el sitio activo estabiliza un intermediario transitorio, permitiendo una migración 1,2 de un átomo de hidrógeno de un grupo funcional al otro.

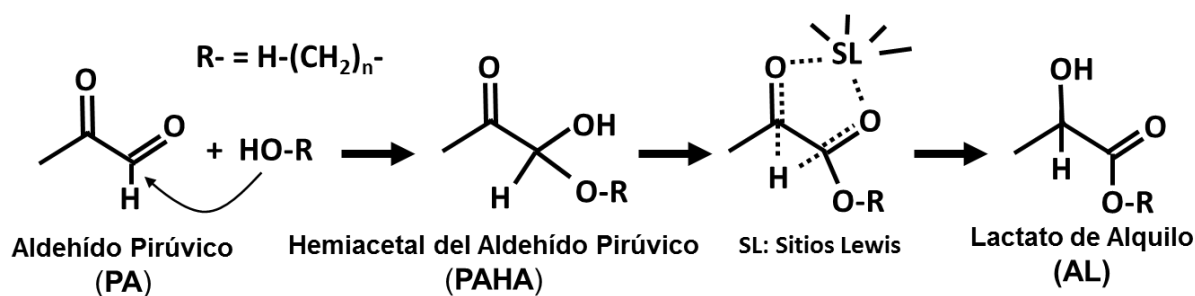


Figura II.8: Mecanismo MPVO de esterificación del aldehído pirúvico.

II.3.2.3. Resumen de los mecanismos propuestos

La principal diferencia entre ambos mecanismos, es la intervención del hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA) en la formación de lactato de alquilo. En el mecanismo Cannizzaro intramolecular, este compuesto sólo es intermediario en la formación de otro producto, el dialquilacetal del aldehído pirúvico (PADA). Mientras que en el mecanismo MPVO propuesto, este es un intermediario clave para la formación del compuesto buscado, el lactato de alquilo. Por lo que en ambos se observa la presencia de PAHA, pero su relevancia en la reacción es diferente.

Sin embargo, los métodos son similares y ambos pueden ocurrir, solos o a la vez, en las condiciones experimentales usadas. Por lo tanto no se descartó ninguno de los dos para postular nuestro propio esquema de conversión de DHA basado en los resultados catalíticos obtenidos durante la Tesis, como se discutirá en los próximos capítulos.

II.4. Síntesis de lactatos de alquilo empleando catálisis homogénea

La obtención de lactatos de alquilo a partir de los isómeros interconvertibles dihidroxiacetona (DHA) - gliceraldehído (GLA) empleando catálisis homogénea, es decir, compuestos catalíticos que se encuentran en el mismo estado de agregación que los reactivos utilizados, ha sido reportada por Hayashi y col. [10]. Estos autores

estudiaron la obtención de lactatos de metilo, etilo y n-butilo, utilizando sales halogenadas de Al, Cu, Cr, La, Mg, Mo, Rh, Sn, Zn y Zr y compuestos orgánicos de estaño. La determinación de actividad catalítica fue realizada en tubos cerrados de vidrio resistente a la presión, a una temperatura de 363K. La relación molar metal/triosa utilizada fue de 10%, y se utilizó una concentración de reactivo de 0.625M.

II.4.1. Empleo de compuestos de estaño como catalizadores

Hayashi y col. [10] compararon el rendimiento a AL obtenido empleando catálisis homogénea y distintas sales de Sn como catalizadores, en la reacción de conversión de DHA y metanol (MeOH) para la obtención de lactato de metilo (ML). En la Tabla II.6 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla II.6: Rendimiento a ML de las compuestos de estaño

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
SnCl ₂	3	89
SnBr ₂	3	83
SnI ₂	3	71
SnSO ₄	3	1
Sn(OAc) ₂	3	trazas
SnCl ₄ ·5H ₂ O	2	82
(acac) ₂ SnCl ₂	2	76
Bu ₂ SnCl ₂	2	1
Bu ₂ Sn=O	2	2
Ph ₂ Sn=O	2	2
SnBu ₃ (OTf)	3	8
Sn polvo	3	0

Como puede apreciarse, los compuestos halogenados de estaño permiten obtener una mayor conversión a lactato de metilo, mientras que las sales orgánicas

de estaño presentaron muy poca actividad. Por otro lado, las sales halogenadas fueron disminuyendo su efecto catalítico a medida que aumenta su peso formular y decrece la electronegatividad del halógeno.

II.4.2. Empleo de sales halogenadas como catalizadores

La reacción de deshidratación-esterificación de DHA a lactato de metilo, también se estudió utilizando otras sales halogenadas [10]. Para esto, se utilizaron compuestos de diversos metales, tales como Al, Cu, Cr, La, Mn, Mo, Rh, Sn, Zn y Zr. Los resultados obtenidos por estos investigadores se presentan en la Tabla II.7.

Tabla II.7: Rendimiento a ML de las sales halogenadas

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
SnCl ₂	3	89
SnBr ₂	3	83
SnI ₂	3	71
SnCl ₄ .5H ₂ O	2	82
CrCl ₃ .6H ₂ O	3	50
ZrCl ₄	3	13
AlCl ₃ .6H ₂ O	3	62
RhCl ₃ .xH ₂ O	3	2
CuCl ₂	3	trazas
LaCl ₃ .7H ₂ O	3	trazas
MoCl ₃	3	trazas
MnCl ₂	3	trazas
ZnCl ₂	3	trazas

Los catalizadores CrCl₃.6H₂O y AlCl₃.6H₂O presentaron rendimientos medios a lactato de metilo en las condiciones de reacción utilizadas, sin embargo no llegaron a los valores obtenidos con las sales de estaño. Los demás compuestos utilizados mostraron muy bajos rendimientos.

II.4.3. Efecto de la variación de la triosa y el alcohol empleados como reactivos

La actividad de las sales cloradas de estaño hacia la obtención de diferentes lactatos de alquilo, fue comparada por Hayashi y col. [10] utilizando diferentes reactivos de partida. De esta manera, utilizaron soluciones de DHA y GLA (diferente tipo de triosa), disueltas en metanol, etanol o n-butanol (diferentes alcoholes), para la obtención de lactato de metilo (ML), lactato de etilo (EL) y lactato de n-butilo (n-BL), respectivamente. Los resultados obtenidos por los autores se presentan en la Tabla II.8.

Tabla II.8: Rendimiento a ML cambiando los reactivos

Catalizador	Triosa	Rendimiento (%)		
		ML	EL	n-BL
SnCl ₂	DHA	89 ^a	78 ^b	84 ^b
SnCl ₄ ·5H ₂ O		82 ^b	84 ^c	91 ^c
SnCl ₂	GLA	85 ^d	85 ^a	82 ^b
SnCl ₄ ·5H ₂ O		81 ^a	88 ^c	82 ^c
Tiempos de reacción: ^a 3h, ^b 2h, ^c 1h, ^d 6h.				

Las sales cloradas de estaño convierten exitosamente las triosas seleccionadas, utilizando diferentes alcoholes de partida, a los lactatos de alquilo correspondientes, con rendimientos que oscilan entre 78-91%. La reactividad similar entre ambos azúcares, puede deberse a una rápida isomerización de GLA a DHA.

II.4.4. Conclusiones del trabajo

El objetivo de este trabajo en fase homogénea, fue comparar numerosos compuestos empleados como catalizadores para determinar cuáles presentan características sobresalientes en la reacción de conversión de triosas a lactato de

metilo. Esto sirve como punto de partida para el desarrollo de catalizadores sólidos.

Comparando numerosos compuestos de estaño, se observó que sólo las sales halogenadas convirtieron los azúcares en forma apreciable y con buena selectividad. Mientras que los compuestos orgánicos de Sn no presentaron rendimientos apreciables.

También se realizaron las mismas experiencias utilizando sales halogenadas de otros metales, tales como Al, Cu, Cr, La, Mn, Mo, Rh, Zn y Zr, donde sólo el $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ presentaron rendimientos mayores al 45%. Sin embargo, todavía están lejos de los obtenidos con las sales de Sn (71-89%).

El empleo de DHA o GLA como triosa de partida no afecta notablemente al rendimiento final. Esto se debe a la rápida interconversión entre ambos isómeros.

Los mayores rendimientos obtenidos en el trabajo (79-89%), se lograron empleando soluciones de cloruros de estaño (SnCl_2 y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a 363K, utilizando cortos tiempos de reacción. En base a estos resultados, es posible postular al estaño como precursor metálico promisorio en los catalizadores sólidos a preparar, ya que muestra un gran potencial para esta reacción. La utilización de uno u otro isómero no afecta el rendimiento final a ninguno de los ésteres buscados.

II.5. Síntesis de lactatos de alquilo empleando catálisis heterogénea

II.5.1. Empleo de zeolitas con propiedades ácidas

Las zeolitas son materiales formados principalmente por óxidos de aluminio y sílice, que poseen canales internos uniformes de pequeño tamaño. Estos aluminosilicatos de estructura microporosa poseen una alta estabilidad térmica e hidrotérmica. Son materiales que poseen propiedades ácidas o básicas, y pueden tener carácter hidrofílico o hidrofóbico. Tienen propiedades adsorbentes y han

demostrado selectividad de forma en las reacciones donde participan [17,18].

II.5.1.1. Empleo de zeolitas comerciales

Diversos trabajos sugieren la utilización de diferentes tipos de zeolitas comerciales como la H-Y, H-USY, H-beta, H-ZSM-5 y H-MOR [9,16,19] para la obtención selectiva y con alta actividad de los ésteres alquílicos del ácido láctico.

Los autores Pescarmona y col. [16], y Janssen y col. [19], realizaron una selección preliminar utilizando distintos tipos de zeolitas para la obtención de lactato de etilo. En ambos trabajos, estos autores utilizaron las mismas condiciones de reacción, por lo que sus resultados son comparables entre sí. Las reacciones se llevaron a cabo en reactores discontinuos, empleando 5 mL de solución 0.4 M de dihidroxiacetona (DHA) en etanol y 0.2 g de catalizador previamente calcinado a 723K (Relación molar DHA/Etanol igual a 0.023 y relación másica DHA/Catalizador de 0.9).

En la Tabla II.9, se presentan los resultados publicados por ambos grupos para la obtención del lactato de etilo (EL) y el dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA).

El mejor rendimiento a lactato de etilo (EL) fue obtenido utilizando la zeolita ZF 210. Sin embargo la zeolita USY CBV 600 permite obtener mejor relación molar EL/PADA que los demás, por lo cual posee una selectividad mayor al producto buscado, así como también el mayor rendimiento a EL. Ambas zeolitas son del tipo Y ultra estables (USY-ultra stable Y zeolite), las cuales han sido sometidas a distintos tratamientos. Este tipo de zeolitas posee acidez Brønsted debido a los átomos de aluminio que conforman su estructura y crean enlaces con grupos OH hacia el exterior. Además, cuentan con cationes aluminio superficiales que le confieren acidez Lewis.

Tabla II.9: Selección preliminar de Zeolitas

Catalizador	Rendimiento (%)		Relación molar EL/PADA
	EL	PADA	
ZF 110 ^c	18	74	0.24
ZF 210 ^a	65	28	2.32
ZF 220 ^a	55	18	3.06
ZF 510 ^a	58	30	1.93
Na-Y ^b	0	1	0.00
USY CBV 500 ^c	54	41	1.32
USY CBV 600 ^c	59	18	3.28
USY CBV 712 ^c	56	23	2.43
USY CBV 720 ^c	35	41	0.85
USY CBV 760 ^c	3	34	0.09
USY CBV 780 ^c	9	20	0.45
H-ZSM-5 ^b	4	6	0.67
H-Beta ^b	31	27	1.15

Los resultados fueron publicados por: a) Janssen y col, b) Pescarmona y col, c) ambos autores.

Todos los catalizadores de la familia ZF y CBV, se obtienen partiendo de una zeolita NaY que ha sido sometida a un intercambio iónico en una solución de NH₄Cl. La principal diferencia radica en que las primeras (tipo ZF) son tratadas en vapor y luego con ácidos de mediana fuerza, y las segundas (tipo CBV) sólo son tratadas hidrotérmicamente a distintas temperaturas.

Los distintos tratamientos afectan el número de sitios activos y la relación entre sitios ácidos de Brønsted o Lewis aportados por el aluminio, afectando la selectividad y el rendimiento.

En el artículo publicado por Pescarmona y col. [16], se utiliza el catalizador con el mejor resultado obtenido en su trabajo para la obtención de otros ésteres del ácido láctico, aumentando la temperatura hasta 383K. Utiliza una zeolita comercial USY

CBV 600 de la marca Zeolyst. Esta zeolita es ultra estable del tipo H-Y y posee alta superficie específica ($660 \text{ m}^2/\text{g}$) y una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 5.2. Los ensayos catalíticos fueron realizados a partir de DHA disuelta en diferentes alcoholes como metanol (MeOH), etanol (EtOH), n-Propanol (n-PrOH), 2-Propanol (2-PrOH) y n-butanol (n-BuOH). Se empleó un reactor batch, una temperatura de 383K y presión autógena, y se dejó reaccionando durante 4 horas. Se utilizó una relación másica DHA/catalizador de 0.9, y una concentración inicial de reactivo de 0.4M.

Los rendimientos finales a lactatos de alquilo (AL) y dialquilacetales del aldehído pirúvico (PADAs) obtenidos en este trabajo, se exponen en la Tabla II.10.

Tabla II.10: Obtención de otros ésteres del ácido láctico.

Alcohol	Rendimiento (%)		Relación molar EL/PADA
	AL	PADA	
MeOH	82	1	82.00
EtOH	81	18	4.50
n-PrOH	69	29	2.38
2-PrOH	83	16	5.19
n-BuOH	71	28	2.54

Se pueden observar muy buenos resultados obtenidos con estos materiales catalíticos. Comparando con los resultados presentados en la Tabla II.9, el aumento de la temperatura de reacción en 20K, mejora el rendimiento final a lactato de etilo, como así también la relación molar EL/PADA. Los resultados obtenidos utilizando 2-propanol fueron mejores en rendimiento y relación molar EL/PADA, que los obtenidos con el etanol.

Como puede observarse, un aumento de la temperatura resulta en mayores rendimientos a lactato de etilo, sin embargo, llevado a escala industrial, representa un aumento importante en el consumo energético, lo cual es determinante para la viabilidad económica del proceso.

II.5.1.2. Empleo de zeolitas comerciales modificadas con un precursor metálico

Los materiales zeolíticos descritos en el ítem II.5.1.1. también se utilizaron añadiendo un catión metálico tal como Al, Ca, Ce, Cu, Co, Mg, Mn, La, Sn, Ti y Zr [8,13, 14,20]. Esto permite combinar en un solo catalizador las buenas propiedades estructurales de las zeolitas, como resistencia, uniformidad y alta área superficial, con las propiedades químicas del catión seleccionado.

En el trabajo publicado por Taarning y col. [14], utilizan una zeolita H-Beta como base para sus catalizadores y le adicionan cationes metálicos por dos métodos diferentes. El primero es el agregado del precursor durante la síntesis del material, y el segundo es la impregnación a humedad incipiente con una solución del precursor, con posterior calcinación para la formación del óxido. Se los denomina M-Beta a los obtenidos por síntesis y M_zO_x /Beta a los preparados por impregnación, donde M es el catión metálico utilizado ($M = Al, Ti, Sn, Zr$) y, Z y X la relación atómica en el óxido obtenido.

De esta manera, se puede obtener materiales con una misma relación metal/soporte, pero en uno de los casos las especies metálicas están formando parte de la estructura del catalizador, mientras que en el otro están depositadas sobre la estructura del soporte. El área superficial luego de la preparación de los catalizadores, no presenta grandes diferencias respecto del material zeolítico de partida y se mantiene en valores entre 450 y 500 m²/g.

Los ensayos catalíticos se realizaron en viales cerrados partiendo de una solución de 5 mL de dihidroxiacetona (DHA) o gliceraldehído (GLA), de concentración 0.25M (Relación molar triosa/Metanol de 0.01). Se utilizó una relación másica triosa/catalizador de 0.71. La reacción se desarrolló a 353K y presión autógena por un período de 24 horas. También se utilizaron como catalizadores, una zeolita Beta sin

cationes añadidos (Si-Beta) y un polvo de SnO₂ de tamaño nanométrico. En la Tabla II.11 se presentan los resultados publicados en este trabajo para la obtención de lactato de metilo (ML).

Tabla II.11: Resultados catalíticos publicados por Taarning y col.

Catalizador	Relación atómica Me/Si ^d	Rendimiento a ML (%)
Al-Beta ^a	65	0
Zr-Beta ^a	125	1
Ti-Beta ^a	125	2
Sn-Beta ^a	125	>99
Sn-Beta ^b	125	>99
Si-Beta ^a	-	0
Al ₂ O ₃ /Beta ^a	125	0
ZrO ₂ /Beta ^a	125	0
TiO ₂ /Beta ^a	125	0
SnO ₂ /Beta ^a	125	<1
SnO ₂ ^{a,c}	-	<1
Triosa de partida: ^a DHA, ^b GLA. ^c Polvo nanométrico. ^d En la síntesis.		

Particularmente, se observó que, el agregado de estaño confiere mayor actividad al catalizador hacia la síntesis del ML, alcanzando rendimientos mayores al 99%, independientemente de la triosa elegida como reactivo.

Además, los autores demuestran que es muy importante la forma en que el catión metálico es añadido al soporte, dado que el estaño agregado durante la síntesis de la zeolita Sn-Beta resultó muy activo y selectivo a los productos buscados, mientras que la adición de estaño por impregnación a humedad incipiente a la zeolita beta, no convirtió la DHA. Esto también puede verse desde la nula actividad del soporte y del óxido por separado, lo que significa que el sitio activo de esta reacción se logra insertando el metal en la estructura de la zeolita.

El problema de este tipo de catalizadores, es que son caros, ya que se obtienen por medio de síntesis complejas, y son difíciles de manipular, por sus propiedades físicas. Estas características hacen que sea difícil su implementación en escala mayor a la del laboratorio.

II.5.2. Utilización de sólidos mesoporosos

Los materiales mesoporosos de la familia MCM-41 sustituidos con Al, Ga y Sn también han sido utilizados como catalizadores para esta reacción [11,12]. Este tipo de soporte posee poros más grandes que la zeolita, facilitando el transporte y circulación de reactivos y productos dentro de los mismos. Este tipo de material posee una estructura ordenada y alta área superficial y está formado en mayor proporción por SiO₂ y en menor medida por los metales activos agregados.

En el trabajo de Li y col. [11], la adición del metal activo se realiza durante la síntesis del material mesoporoso. Esto permite que los mismos pasen a formar parte de la estructura del material, permitiendo ordenamientos diferentes a los obtenidos cuando se incorporan post-síntesis como óxidos superficiales. Estos sólidos fueron ensayados catalíticamente utilizando un reactor del tipo batch, partiendo de 5 mL de una solución 0.4M de dihidroxiacetona (DHA) en etanol (EtOH) y 0.2 g de catalizador. La relación molar DHA/EtOH es de 0.023 y la relación másica DHA/Catalizador es de 0.9. La reacción se desarrolló a 363K y presión autógena, durante 6 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II.12.

El dióxido de estaño no fue ensayado en este trabajo, pero de los resultados presentados por Taarning y col. [14] (ver Tabla II.11), es de esperar que no posea actividad apreciable.

Tabla II.12: Resultados catalíticos publicados por Li y col.

Catalizador	Relación atómica Me/Si ^a	Rendimiento a EL (%)	Selectividad a EL (%)
Sn-MCM-41	49	98	98
Al-MCM-41	10	5	43
Ga-MCM-41	10	16	74
Al ₂ O ₃	0	2	92
Ga ₂ O ₃	0	39	88
^a En la síntesis.			

Los resultados más prometedores fueron obtenidos utilizando estaño como sitio activo, donde se alcanzó la conversión total con un rendimiento a lactato de etilo del 98%. Los demás materiales presentaron de moderada a muy buena selectividad al producto buscado, pero la conversión fue muy baja en todos, obteniendo como resultado rendimientos bajos.

Este catalizador presenta una alta actividad y selectividad al producto buscado, utilizando una temperatura aceptable. La gran desventaja de este material es el método de preparación que involucra y sus características mecánicas. Los materiales mesoporosos se obtienen por el método síntesis hidrotérmica, que utiliza reactivos específicos y resulta muy demandante de tiempo, lo que encarece su producción y no permite obtenerlo en grandes cantidades. Además, el producto final obtenido es un polvo fino que es arrastrado con facilidad por el aire y se adhiere a las paredes de los recipientes por estática, esto hace que sea muy difícil manipularlo en grandes volúmenes.

II.5.3. Empleo de arcillas naturales modificadas.

Las arcillas son materiales multicomponentes, que pueden encontrarse de forma natural y en gran abundancia. Está compuesta principalmente por SiO₂ y Al₂O₃,

y en forma menor por Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O y K_2O entre otros [21].

Estas arcillas pueden incorporar cationes metálicos, como el Sn^{4+} , a su estructura mediante el intercambio en fase acuosa de los iones sodio presentes en su composición por los del metal elegido, utilizando sales solubles del precursor. De esta manera, Wang y col. [15] publican los resultados de la conversión catalítica de DHA utilizando diferentes alcoholes, para obtener los lactatos de alquilos (AL) correspondientes utilizando este tipo de materiales. Los alcoholes utilizados para estas experiencias fueron: Metanol (MeOH), Etanol (EtOH), n-Propanol (n-PrOH) y n-Butanol (n-BuOH). Las experiencias se realizaron en viales cerrados, con agitación magnética y manteniendo la temperatura mediante un baño de aceite. Se partió de 5 mL de una solución DHA/Alcohol 0.25M y 0.05 g de catalizador (Relación molar DHA/catalizador = 2.25). Los ensayos catalíticos fueron realizados a 423K, presión autógena durante 15 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II.13.

Tabla II.13: Resultados catalíticos publicados por Wang y col.

Alcohol	Conversión (%)	Rendimiento a AL (%)
MeOH	>99	97
EtOH	>99	93
n-PrOH	>99	89
n-BuOH	>99	92

Las arcillas, al ser materiales naturales que se encuentran disponibles en abundancia, constituyen soportes muy económicos, sobre todo en comparación con los obtenidos por síntesis. Además, son materiales activos para la formación de diversos ésteres del ácido láctico, alcanzando buenos rendimientos finales. Sin embargo, las elevadas temperaturas requeridas para lograr una actividad apreciable empleando estos materiales, los convierten en muy poco viables desde el punto de vista económico.

II.6. Desafíos de la tesis

En los ítems precedentes se describió el desempeño de diferentes catalizadores sólidos durante la conversión de dihidroxiacetona en lactatos de alquilo. Muchos de esos materiales presentan alta actividad y selectividad a los productos de interés. Sin embargo, en esta tesis se buscó sintetizar sólidos que muestren un desempeño catalítico similar o mejor, pero que eliminen las desventajas de los materiales catalíticos estudiados hasta el momento en la bibliografía.

En efecto, la mayoría de los catalizadores ácidos reportados en la literatura requieren de numerosas etapas experimentales para su preparación, resultan costosos y no se pueden obtener en grandes volúmenes.

Además, en el caso de zeolitas y materiales mesoporosos, el material obtenido resulta poco denso y tiende a ser arrastrado bajo una leve corriente de aire o a adherirse a las paredes de los recipientes por estática, lo cual hace que sean difíciles de manipular aún a escala de laboratorio.

Otros catalizadores, como las arcillas intercambiadas, son poco activas y por tanto requieren de elevadas temperaturas de reacción para obtener altas conversiones y rendimientos al producto deseado, lo que extrapolado a la industria, encarecería notablemente el proceso y puede ser determinante en el balance económico.

De este modo, dentro de los objetivos específicos de esta tesis está el desarrollo de catalizadores activos y selectivos para la conversión de DHA hacia lactatos de alquilo, que puedan ser preparados por métodos más simples, que sean más económicos, que tengan buenas propiedades químicas y estructurales y puedan ser utilizados a escala industrial. Al postular catalizadores novedosos, se seleccionó estaño como elemento activo, ya que se demostró que posee un buen desempeño en

este tipo de reacciones, y se eligió alúmina comercial como soporte, debido a que presenta muy buenas propiedades texturales y permite anclar el metal de manera sencilla. También se eligió un método de preparación sencillo, ampliamente difundido y fácilmente escalable como es la impregnación a humedad incipiente, que contrasta con las complicadas y costosas preparaciones informadas en la literatura.

Desde el punto de vista de la reacción, se propone estudiar desde la aproximación de la catálisis heterogénea, la conversión de dihidroxiacetona sobre sólidos ácidos, en fase líquida, empleando inicialmente etanol para producir lactato de etilo y dilucidar aspectos no resueltos en la literatura.

En base a lo expuesto en los Capítulos I y II, se describen a continuación algunos de los aspectos originales más relevantes investigados y discutidos en la tesis:

- i. En la selección de las propiedades más adecuadas del catalizador para la reacción de conversión de DHA a lactatos de alquilo, se determinó la influencia de la naturaleza ácida (Lewis o Brønsted) del sitio activo sobre la selectividad al lactato de alquilo correspondiente.
- ii. Respecto a la optimización de formulaciones catalíticas, se investigó el efecto de la carga del precursor metálico que confiere la acidez Lewis, del tipo de soporte y de la temperatura de calcinación y estabilización del sólido, sobre las propiedades fisicoquímicas, la actividad y selectividad catalíticas.
- iii. En los ensayos catalíticos, se estudió la influencia de la variación de la temperatura de reacción y se determinaron las energías de activación en cada una de las etapas involucradas en la síntesis de lactatos.
- iv. En la interpretación de los resultados catalíticos se investigaron los caminos de reacción para determinar cuál es el que mejor representa los resultados

obtenidos. Una vez discutido el esquema de reacción global, se realizó el modelado matemático cinético de los datos experimentales y se calcularon las constantes cinéticas para cada una de las etapas de la reacción. Ningún estudio de este tipo ha sido publicado hasta el momento para esta reacción.

- v. En base a lo descrito en la literatura y a los resultados del modelado cinético, se propuso un mecanismo de reacción que describe los resultados catalíticos obtenidos y se identificaron las etapas cinéticamente relevantes del proceso.
- vi. Se estudió la síntesis de otros lactatos variando el alcohol utilizado como reactivo, empleándose además de etanol, n-propanol, 2-propanol y 2-butanol, para investigar el efecto de la estructura de los mismos (largo de la cadena carbonada, ramificaciones, etc.) sobre el rendimiento a los lactatos respectivos.
- vii. Se realizaron pruebas de reuso del catalizador, y se estudió la desactivación in situ. Se estudió la fase líquida final para comprobar la existencia de lixiviación (leaching) de especies activas del catalizador hacia la mezcla reaccionante.
- viii. Finalmente, se plantearon las tareas futuras que surgieron a partir de la investigación desarrollada en la tesis.

II.7. Referencias

[1] L. Yang, X. Yang, E. Tian, V. Vattipalli, W. Fan, H. Lin, *Journal of Catalysis* 333 (2016) 207–216.

[2] M.S. Holm, Y.J. Pagán-Torres, S. Saravanamurugan, A. Riisager, J.A. Dumesic and E. Taarning, *Green Chem.* 14 (2012) 702–706.

[3] M.S. Holm, S. Saravanamurugan, E. Taarning, *Science* 328 (2010) 602-605.

- [4] S. Tolborg, I. Sádaba, C. M. Osmundsen, P. Fristrup, M. S. Holm, E. Taarning, *ChemSusChem* 8 (2015) 613–617.
- [5] L. Yang, X. Yang, E. Tian, H. Lin, *ChemSusChem* 9 (2016) 36–41.
- [6] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, N. Essayem, *Appl. Catal. B* 105 (2011) 171–181.
- [7] S.Y. Chen, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B*, 148–149 (2014) 344–356.
- [8] P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, C. Stroobants, B. Molle, J. S. Paul, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Top Catal* 53 (2010) 77–85.
- [9] R. M. West, M. Spangsborg Holm, S. Saravanamurugan, J. Xiong, Z. Beversdorf, E. Taarning, C. H. Christensen, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 122–130.
- [10] Y. Hayashi, Y. Sasaki, *Chem. Commun.* (2005) 2716-2718.
- [11] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P.A. Jacobs, B.F. Sels and P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 13 (2011) 1175–1181.
- [12] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebler, S. Oswald, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089–10101.
- [13] P. Y. Dapsens, B. T. Kusema, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *J. of Mol. Cat. A: Chemical* 388–389 (2014) 141–147.
- [14] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. Spangsborg Holm, J. Xiong, R.M. West and C. H. Christensen, *ChemSusChem*, 2 (2009) 625-627.
- [15] J. Wang, Y. Masui, M. Onaka, *Appl. Catal. B* 107 (2011) 135-139.
- [16] P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, C. Delaet, C. Stroobants, K. Houthoofd, A. Philippaerts, C. De Jonghe, J. S. Paul, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Green Chem.* 12 (2010) 1083–1089.

- [17] P. Li, G. Liu, H. Wu, Y. Liu, J. Jiang, P. Wu, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 3663–3670.
- [18] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, Chem. Rev. 107 (2007) 2411–2502.
- [19] K.P.F. Janssen, J.S. Paul, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Studies Surf. Sc. Catal. 170 (2) (2007) 1222.
- [20] W. N. P. Van der Graaff, G. Li, B. Mezari, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, Chem. Cat. Chem. 7 (2015) 1152–1160.
- [21] A. Tironi, M. Trezza, E. Irassar, A. Scian, Rev. de la Construcción 11 (2012) 44–53.

Capítulo III:

Experimental

Capítulo III: Experimental

III.1. MATERIALES	4
<i>III.1.1. REACTIVOS</i>	4
III.1.1.1. REACTIVOS EMPLEADOS EN REACCIÓN	4
III.1.1.2. PRECURSORES METÁLICOS	4
III.1.1.3. REACTIVOS EMPLEADOS EN LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	4
III.1.1.4. OTROS REACTIVOS	5
<i>III.1.2. SOPORTES Y CATALIZADORES COMERCIALES</i>	5
<i>III.1.3. GASES</i>	5
III.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	6
<i>III.2.1. MÉTODO DE IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE</i>	6
III.2.1.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO EN LA IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE	7
III.2.1.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR IMPREGNACIÓN A HUMEDAD INCIPIENTE	9
<i>III.2.2. MÉTODO POST-SÍNTESIS</i>	10
III.2.2.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE EL MÉTODO DE POST-SÍNTESIS	11
III.2.2.2. CATALIZADOR OBTENIDO POR POST-SÍNTESIS	13
<i>III.2.3. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN</i>	13
III.2.3.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN	14
III.2.3.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR PRECIPITACIÓN	16
<i>III.2.4. MÉTODO DE SÍNTESIS HIDROTÉRMICA</i>	17
III.2.4.1. PROCEDIMIENTO UTILIZADO DURANTE LA SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	18
III.2.4.2. CATALIZADORES OBTENIDOS POR SÍNTESIS HIDROTÉRMICA	20
III.3. TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTO EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS	20
<i>III.3.1. ADSORCIÓN ISOTÉRMICA DE NITRÓGENO</i>	21
III.3.1.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	22
III.3.1.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	24
<i>III.3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)</i>	25
III.3.2.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	26
III.3.2.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	28
<i>III.3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRA VIOLETA - VISIBLE (UV-Vis) CON REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)</i>	31
III.3.3.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	31
III.3.3.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	34
<i>III.3.4. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE NH₃</i>	35
III.3.4.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	36
III.3.4.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	39
<i>III.3.5. OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)</i>	41
III.3.5.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	42
III.3.5.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	44
<i>III.3.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE PIRIDINA ADSORBIDA</i>	46
III.3.6.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA	48

III.3.6.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL49

III.4. REFERENCIAS.....51

III.1. Materiales

III.1.1. Reactivos

III.1.1.1. Reactivos empleados en reacción

- Etanol anhidro, 99.9 %, Merck.
- 1,3-Dihidroxiacetona (DHA), 97 %, Sigma Aldrich.
- n-Octanol, 99%, BDH.

III.1.1.2. Precursores metálicos

- Acetato de Sn (II), 49 - 53 %Sn, Aldrich.
- Carbonato de cesio (Cs_2CO_3), 98 %, Aldrich.
- Dicloruro de estaño anhidro (SnCl_2), 98 %, Riedel - de Haën.
- Nitrato de cinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 98 %, Aldrich.
- Tetracloruro de estaño anhidro (SnCl_4), 98%, Sigma Aldrich.
- Tetracloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 98 %, Aldrich.

III.1.1.3. Reactivos empleados en la preparación de catalizadores

- Ácido clorhídrico (36.5 - 38.0) %, pro análisis, Cicarelli.
- Ácido nítrico 65 %, pro análisis, Cicarelli.
- Ácido tungstofosfórico (HPA - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), GR, Merck.
- Agua deionizada y destilada.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr), 98 %, Sigma.
- Silicato de tetrametilamonio (TMAS), 15 - 20 %, Aldrich.
- Tetraetilortosilicato (TEOS), 98 %, Aldrich.
- Urea (NH_2CONH_2), 99 %, Anedra.

III.1.1.4. Otros reactivos

- Acetona, pro análisis, 99.5 %, Cicarelli.
- Ácido acético glacial, pro análisis, 99.7 %, Cicarelli.
- Ácido láctico, 85 %, SAFC.
- Aldehído pirúvico, solución al 40 %, Sigma.
- Glicerol, 99 %, SAFC.
- Lactato de etilo, 98 %, SAFC.
- Piridina, 99.8%, Sigma Aldrich.

III.1.2. Soportes y catalizadores comerciales.

- Óxido de aluminio, γ -Al₂O₃ CK 300, 99% (Sg = 230 m²/g), marca Cyanamid Ketjen.
- Resina Amberlyst 35W, Rohm and Haas.
- Sílice coloidal, SiO₂, Aerosil 380 pureza 99.8% (Sg = 380 m²/g), marca Degussa.
- Zeolita Beta, ZeoCat PB/H, Zeochem HPZ.

III.1.3. Gases

- Hidrógeno (H₂), pureza 5.0, Linde.
- Nitrógeno (N₂), pureza 5.0, Linde.
- Aire, suministrado por un compresor mecánico.
- Argón (Ar), pureza 5.0, Linde.
- Mezcla NH₃/He, concentración de NH₃ 1.00 ± 0.02 % vol., Linde.
- Mezcla O₂/N₂, concentración de O₂ 2.12 ± 0.03 % vol., Indura.

III.2. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores utilizados para el desarrollo de la presente tesis se prepararon por diferentes técnicas. La elección final del material más apropiado, estuvo fuertemente asociada a la simplicidad, reproducibilidad, estabilidad y costo de la síntesis.

En base a la literatura y a las experiencias previas del grupo, se utilizaron los siguientes métodos de preparación: impregnación a humedad incipiente, post-síntesis, precipitación y síntesis hidrotérmica. Todos los sólidos obtenidos se trataron térmicamente en presencia de aire para dar lugar al catalizador final.

III.2.1. Método de Impregnación a humedad incipiente

Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte. La técnica consiste en poner en contacto una solución impregnante del precursor seleccionado con un soporte seco. El volumen de solución utilizado debe ser igual al volumen de poros, y la concentración depende del contenido de metal buscado.

Se agrega lentamente la solución sobre el sólido y se mezcla continuamente. El líquido se absorbe por capilaridad y se distribuye uniformemente. Al secar la muestra obtenida, el solvente se evapora y los iones metálicos quedan adsorbidos sobre la superficie. El tratamiento térmico posterior, en presencia de aire, permite la formación de óxidos anclados al soporte en forma estable. El método de impregnación a humedad incipiente [1] se emplea cuando hay poca o ninguna interacción entre el precursor metálico y el soporte.

Esta técnica permite obtener óxidos soportados de una forma rápida y sencilla. Las condiciones físicas y mecánicas están dadas por el soporte utilizado, y las

propiedades químicas por el óxido del metal activo seleccionado. Para obtener un buen resultado, el soporte elegido debe tener alta superficie específica, alta resistencia y no debe participar en la formación de productos indeseados. El agente activo, debe anclarse sobre la superficie del soporte y aportar los sitios activos para la reacción estudiada.

III.2.1.1. Procedimiento utilizado en la impregnación a humedad incipiente

En la Figura III.1, se esquematiza el dispositivo empleado para llevar a cabo esta preparación.

Primeramente, se determinó el volumen de mojado del soporte (V_m). El volumen de mojado es el volumen total de líquido necesario para llenar todos los poros de una determinada masa del sólido. Es importante que el volumen de solución conteniendo el metal activo utilizado sea igual al volumen de poro del soporte para evitar efectos difusivos en la distribución del precursor.

Inicialmente, para determinar el volumen de mojado, se tomó una cantidad conocida del soporte, previamente tratado en las mismas condiciones que se necesita para la impregnación, y se lo colocó en un mortero. Se

llenó una bureta con el solvente elegido y se la enrasó. Luego, se agregó gota a gota sobre el sólido, removiendo continuamente. La velocidad de absorción del líquido

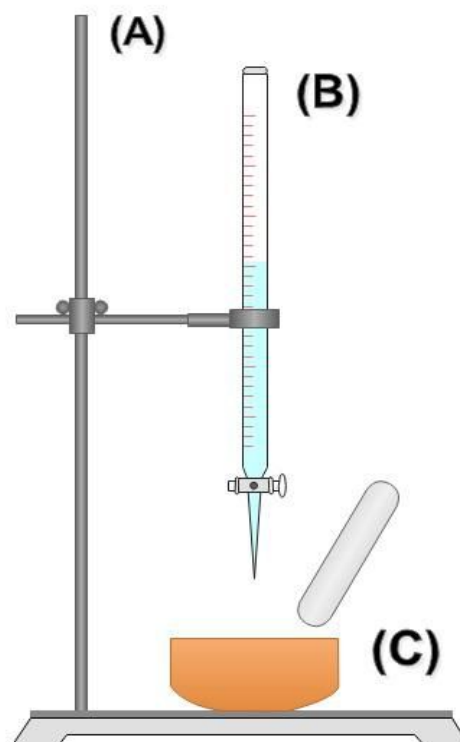


Figura III.1: Equipo empleado en la preparación de catalizadores mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente. (A) Soporte universal, (B) Bureta, (C) Mortero.

disminuyó a medida que le acercaba a la saturación. La cantidad de solvente que se utilizó se midió contabilizando lo que se usó de la bureta, y este es el volumen de mojado para esa cantidad de masa de soporte. Se expresa como V_m (mL de solvente/g de soporte).

Se realizaron los cálculos necesarios para determinar la concentración de la solución a utilizar según las Ecuaciones III.1, III.2, III.3 y III.4:

$$W_M = \frac{\%M \cdot W_s}{100} \quad (\text{Ec. III.1})$$

$$N_M = \frac{W_M}{PM_M} \quad (\text{Ec. III.2})$$

$$V_s = V_m \cdot W_s \quad (\text{Ec. III.3})$$

$$C_M = \frac{N_M}{V_s} \cdot 1000 \quad (\text{Ec. III.4})$$

donde: W_M es la masa de metal a depositar en el soporte (g);

$\%M$ es el porcentaje nominal de metal en el catalizador (%);

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

N_M son los moles del metal en la solución impregnante (mol);

PM_M es el peso molar del metal utilizado (g/mol);

V_s es el volumen de la solución impregnante (mL);

V_m es el volumen de mojado del soporte (mL/g);

C_M es la concentración del metal en la solución impregnante (mol/L).

Posteriormente se pretrató el soporte, se preparó la solución impregnante, de acuerdo a la concentración metálica requerida, se llevó a una bureta y se enrasó. La

solución se agregó gota a gota sobre el soporte removiendo constantemente, hasta llegar al punto de saturación. Con el peso del soporte, el volumen final utilizado y la concentración real de la solución, se calculó el contenido nominal de metal en el catalizador.

El sólido húmedo se llevó a estufa a 363K durante 24 horas. Luego se calcinó en flujo de aire (60 mL/min) durante 18h para remover compuestos residuales, estabilizar termodinámicamente el sólido y formar los óxidos superficiales que le confieren las propiedades catalíticas.

III.2.1.2. Catalizadores obtenidos por impregnación a humedad incipiente

Esta técnica se empleó para preparar catalizadores basados en Sn y Zn soportado sobre γ -alúmina comercial CK300 y sílice comercial Aerosil 380, utilizando sales de Sn y Zn, para obtener los óxidos correspondientes. En la Tabla III.1, se detallan los catalizadores obtenidos por esta técnica:

Tabla III.1: Catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente

Catalizador	Z ^a	Z ^b	Precursor metálico	Temperatura de calcinación
1.4SnAl	1.2	1.4	SnCl ₄ .5H ₂ O	573 K
4.2SnAl	6.0	4.2	SnCl ₄ .5H ₂ O	573 K
6.9SnAl	10.0	6.9	SnCl ₄ .5H ₂ O	573 K
7.6SnAl	10.0	7.6	SnCl ₄ .5H ₂ O	573 K
4.8SnAl-D-573	6.0	4.8	SnCl ₂	573 K
4.0SnAl-D-773	5.0	4.0	SnCl ₂	773 K
5.1ZnAl	6.0	5.1	Zn(NO ₃) ₂	773 K
3.0SnSi	7.6	3.0	SnCl ₄ .5H ₂ O	573 K

^a Carga metálica nominal (%). ^b Carga metálica determinada por análisis de la muestra final (%).

Los catalizadores fueron identificados como ZMAI o ZMSi, donde M es Zn o Sn, y Z es la carga de dichas metales en porcentaje del peso total. El sufijo -D-xxx,

indica que los catalizadores se prepararon con dicloruro de estaño y que fueron calcinadas a una temperatura de xxxK. El resto de las muestras de estaño se impregnaron utilizando tetracloruro de estaño pentahidratado y se calcinaron a 573K.

III.2.2. Método Post-Síntesis

Este método tiene como objetivo introducir átomos de un metal activo dentro de la estructura de un soporte. Permite obtener catalizadores complejos utilizando un soporte comercial, es decir evitando la síntesis de dicho material y la introducción de dicho átomo durante la síntesis. Se logra además mantener casi intacta la red cristalina de partida. En una primera etapa de preparación, se desplazan átomos de la red estructural del material para generar vacantes. En la segunda etapa, se pone en contacto el sólido obtenido con el precursor que contiene el átomo de interés a introducir, el que se incorpora en los sitios vacíos.

Está técnica se utilizó para obtener la zeolita Sn-Beta (SnBEA). La zeolita SnBEA se obtuvo por dealuminización en ácido nítrico de la zeolita comercial H-BEA y la posterior incorporación de especies de estaño utilizando SnCl_4 anhidro como precursor [2,3]. La Figura III.2, ilustra la estrategia de síntesis desarrollada por Li y col. [2], durante este método de preparación.

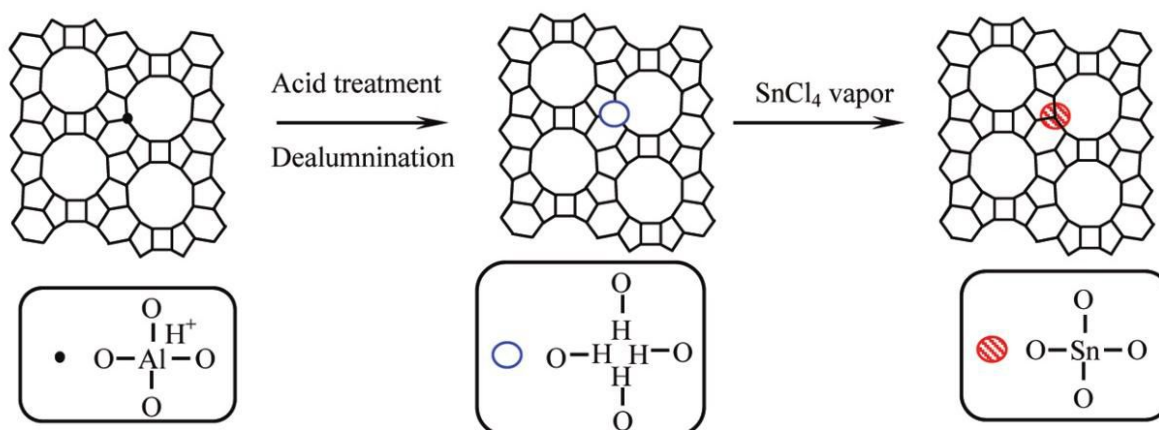


Figura III.2: Estrategia de preparación publicada por Li y col. [2].

El método de síntesis directa de SnBEA tradicional, que se realiza incorporando el precursor metálico durante la síntesis hidrotérmica, no permite la incorporación de altas cargas de estaño para este tipo de catalizador. Esto se debe a que es difícil incorporar iones de Sn de alto radio iónico (0.71 Å) en la matriz de silicio (0.41 Å para Si⁴⁺) y evitar al mismo tiempo la formación de partículas metálicas de Sn fuera de la estructura. Aún el método más optimizado requiere de largos tiempos de síntesis, ya que el metal retarda la nucleación, y se obtienen cristales grandes. Para facilitar la nucleación, se suele agregar aditivos como HF al gel de síntesis, lo cual presenta limitaciones experimentales y medioambientales.

III.2.2.1. Procedimiento utilizado durante el método de Post-Síntesis

Para el desarrollo de la presente tesis se eligió como material de partida una zeolita comercial del tipo H-BEA (ZeoCat PB/H, Zeochem HPZ). Este material está compuesto por óxidos de silicio y aluminio, y posee una estructura característica muy estudiada. Las etapas de la preparación incluyen:

- Desaluminización del soporte

La extracción de los átomos de aluminio del soporte, se realizó empleando HNO₃ comercial (65% en peso) en una relación de 1g de zeolita/50mL de HNO₃. Se colocó en el balón de un rotavapor el volumen necesario de HNO₃ y se agregó la masa de zeolita pesada, se homogeneizó y se puso en funcionamiento dicho equipo a 60 rpm durante 8 horas, teniendo la precaución de contener el balón en un baño de agua a 353K. Luego se filtró y lavó el sólido con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado resultó neutro. Por último, se llevó a estufa a 373K hasta el momento de su utilización.

- Incorporación de estaño

El equipo utilizado durante esta etapa de la preparación se esquematiza en la Figura III.3. La zeolita desaluminizada, se cargó en un reactor tubular pasante. Se realizó un pretratamiento in-situ en corriente de N_2 , calentando hasta 573K (a 5K/min) durante 30 min. Luego se elevó la temperatura hasta 723K (a 5K/min) y se mantuvo en 723K por 2h.

Luego del pretratamiento, se cargó el saturador con $SnCl_4$ anhidro y se sumergió en un baño a 283K con el objeto de lograr una presión de vapor de

$SnCl_4$ de 1.33KPa. El tratamiento de la muestra con corriente de N_2 saturada en vapores de $SnCl_4$ se realizó a 723K durante 1.5h.

Finalizado dicho tratamiento en vapor de $SnCl_4$, se cambió la corriente de $N_2/SnCl_4$ a otra de N_2 puro y se dejó purgando por 1h más a 723K con el objeto de eliminar el $SnCl_4$ residual. Posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se descargó la muestra del reactor y se lavó por filtración hasta que en la corriente de salida no se detectó la presencia de cloruros, utilizando para dicha detección solución de $AgNO_3$.

El catalizador obtenido se trató térmicamente en flujo de aire a 773K durante 18 horas, para estabilizar el sólido y obtener las propiedades superficiales buscadas.

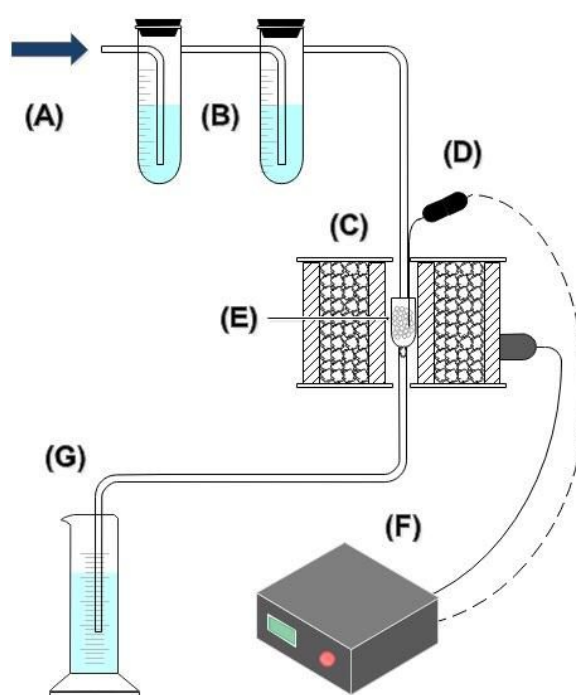


Figura III.3: Equipo utilizado para la incorporación de Sn en la zeolita H-BEA desaluminizada. (A) Entrada de N_2 , (B) Saturador, (C) Horno, (D) Termocupla, (E) Reactor, (F) Controlador de temperatura,

III.2.2.2. Catalizador obtenido por Post-Síntesis

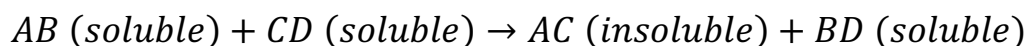
La complejidad del método de preparación, la difícil manipulación del soporte y el uso de compuestos volátiles tóxicos (SnCl_4 anhidro), desalentaron la repetición de esta técnica de preparación. El catalizador obtenido por este método de preparación, utilizado en la realización de la tesis, se presenta en la Tabla III.2.

Tabla III.2: Catalizador preparados por post síntesis

Catalizador	Z ^a	Z ^b	Precursor metálico	Temperatura de calcinación
SnBEA	-	4.2	SnCl_4 anhidro	773 K
^a Carga metálica nominal (%). ^b Carga metálica determinada por análisis de la muestra final (%).				

III.2.3. Método de Precipitación

Este método de síntesis, permite obtener un compuesto sólido partiendo de soluciones acuosas de las sales de los materiales constituyentes. La técnica consiste en poner en contacto dos compuestos solubles que reaccionan formando un sólido insoluble y un compuesto residual soluble:



El proceso para obtener estos precipitados comprende dos etapas: nucleación y crecimiento cristalino. La nucleación consiste en la aparición del germen sólido de los cristales en el licor madre, el que puede ser homogéneo o heterogéneo. En la nucleación homogénea los gérmenes son formados a partir de una solución pura y por interacción entre iones o moléculas que inician una cristalización irreversible, formando aglomerados bajo condiciones de supersaturación. En la nucleación heterogénea, que es el proceso más común, los gérmenes se forman por contacto con algún compuesto sólido que disminuye la barrera energética del proceso, de tal manera de propiciar la formación del precipitado.

El crecimiento del núcleo es un proceso físico-químico heterogéneo que ocurre en la interface sólido-solución a una velocidad que depende del nivel de supersaturación. Las dimensiones de los cristales obtenidos dependen de la relación de velocidades de nucleación a crecimiento del cristal: a mayor relación, más pequeños son los cristales. Si los cristales permanecen en contacto con la solución madre durante un tiempo apropiado, el sistema tiende a evolucionar hacia su estado termodinámico más estable: los cristales pequeños desaparecen a favor de los cristales grandes, obteniéndose una red más regular (maduración).

Es necesario que tanto los compuestos de partida como el compuesto residual sean muy solubles en el solvente seleccionado para evitar la presencia de impurezas en el sólido preparado. El sólido obtenido es fácilmente separado por filtración o centrifugación.

En el presente trabajo de tesis se prepararon dos materiales catalíticos con propiedades totalmente diferentes utilizando este método, la sal césica del ácido tungstofosfórico (Cs-HPA) y el óxido SnO_2 de alta área superficial. Ambos fueron preparados siguiendo la misma metodología.

III.2.3.1. Procedimiento utilizado durante la técnica de precipitación

El equipo utilizado para llevar a cabo estas preparaciones se esquematiza en la Figura III.4.

Esta síntesis se llevó a cabo partiendo de dos soluciones acuosas, una que contiene el metal a precipitar y otra que contiene el elemento que reaccionará con éste. Las concentraciones de cada solución dependieron de cada preparación y en general afecta el resultado final. Una concentración baja resulta en una formación lenta de los cristales, pero se obtiene una mayor cristalinidad.

Una de las soluciones se colocó dentro de un vaso de precipitado, se comenzó a agitar y se llevó a la temperatura de síntesis. Una vez alcanzadas las condiciones necesarias, se agregó gota a gota la solución que contiene el/los cationes metálicos a precipitar. Es muy importante realizar el agregado en forma lenta para evitar la formación de sólidos amorfos.

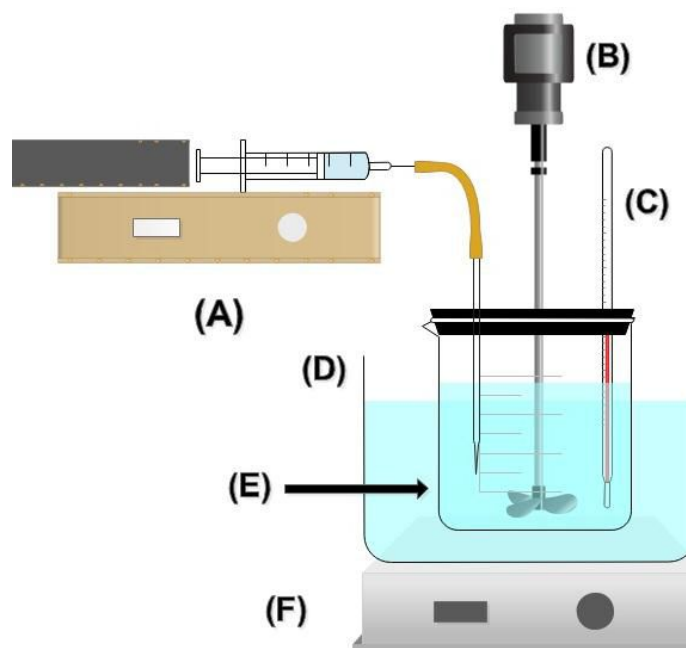


Figura III.4: Equipo de precipitación. (A) Bomba jeringa, (B) Agitador, (C) Termómetro, (D) Baño térmico, (E) Reactor, (F) Calefactor.

La solución final se agitó durante un tiempo a temperatura constante. El sólido obtenido fue separado por filtración y/o centrifugación, y fue lavado con agua desionizada varias veces. Luego fue llevado a estufa a 363K durante 72h para secarlo por completo. Finalmente, se realizó el tratamiento térmico de la muestra en flujo de aire a 573K por 18h, para que adquiera las propiedades fisicoquímicas finales.

Sal Cs-HPA

Se preparó la sal césica insoluble del ácido tungstofosfórico por precipitación con Cs_2CO_3 . Dicho ácido es un heteropoliácido (HPA). Este método de preparación está ampliamente estudiado y se puede encontrar en la literatura con pequeñas variaciones. El método utilizado para este trabajo de investigación, es el publicado por Okuhara y col. [4].

Se utilizó una solución acuosa del heteropoliácido (HPA) de 0.02M, la cual se colocó en el vaso de precipitado. El precursor metálico fue aportado por una solución acuosa de Cs_2CO_3 de concentración 0.25M. La relación final requerida entre ambos compuestos de partida fue de 2.5 moles de Cs por cada mol de HPA.

La síntesis se realizó a temperatura ambiente, y una vez que se terminó de agregar la sal césica, se aumentó la temperatura del baño hasta 333K para evaporar un parte del agua utilizada.

Luego del tratamiento térmico final en flujo de N_2 a 573K, el heteropoliácido y el cesio conforman un solo material catalítico.

SnO₂ de alta área superficial

Este material se sintetizó siguiendo el procedimiento publicado por Acarbaş y col. [5] para la obtención de óxidos nanométricos. Se utilizó una solución acuosa de una sal de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursora del metal activo de concentración 0.1M, y urea como agente precipitante. La relación molar final Sn / urea fue de 2.

La temperatura del baño empleada fue de 363K, y, una vez finalizado el agregado de la solución del precursor metálico, se mantuvo constante por 2h manteniendo la agitación.

El tratamiento térmico final en aire permitió remover los restos orgánicos y obtener el óxido de Sn puro.

III.2.3.2. Catalizadores obtenidos por precipitación

Los sólidos obtenidos a partir de este método de preparación se detallan en la Tabla III.3. Aquí se presentan las sales utilizadas para la preparación de cada uno de ellos.

Tabla III.3: Catalizadores preparados por precipitación

Catalizador	Z ^a	Reactivo 1: Sal del metal a precipitar	Reactivo 2	Temperatura de calcinación
CsHPA	10.4	Cs ₂ CO ₃	HPA	573 K
SnO ₂	78.7	SnCl ₄ .5H ₂ O	Urea	573 K

^a Carga metálica nominal (%).

III.2.4. Método de Síntesis Hidrotérmica

Este método permite obtener sólidos mesoporosos de silicio con alta área superficial y estructura definida. Además, el agregado de un precursor metálico durante la síntesis, permite obtener un catalizador funcionalizado.

Las etapas de la síntesis propuesta se esquematizan en la Figura III.5, y consisten en formar un molde de los poros del catalizador utilizando un agente surfactante, el cual tiene una estructura orgánica no polar (hidrofóbica), pero posee un enlace iónico en una de sus extremidades (hidrofílico). Al disolver este compuesto en agua, la parte orgánica se agrupa, dejando la parte iónica en contacto con el agua formando micelas cilíndricas. Luego, estos coloides se agrupan formando canales ordenados de dimensiones similares.

A la solución coloidal obtenida, se le agregaron los compuestos que aportan el silicio al catalizador y la sal precursora del metal activo. Estos compuestos recubren la estructura formada por las micelas sin destruirla o modificarla. La solución tomó el aspecto de un gel.

Se realiza un tratamiento térmico en autoclave cerrado para fijar los compuestos de silicio y metal. Finalmente, se trata en flujo de aire y alta temperatura para eliminar la estructura orgánica formada por el surfactante y darle al catalizador sus propiedades superficiales finales. Este método permite obtener alta área

superficial, poros uniformes y estructura conocida.

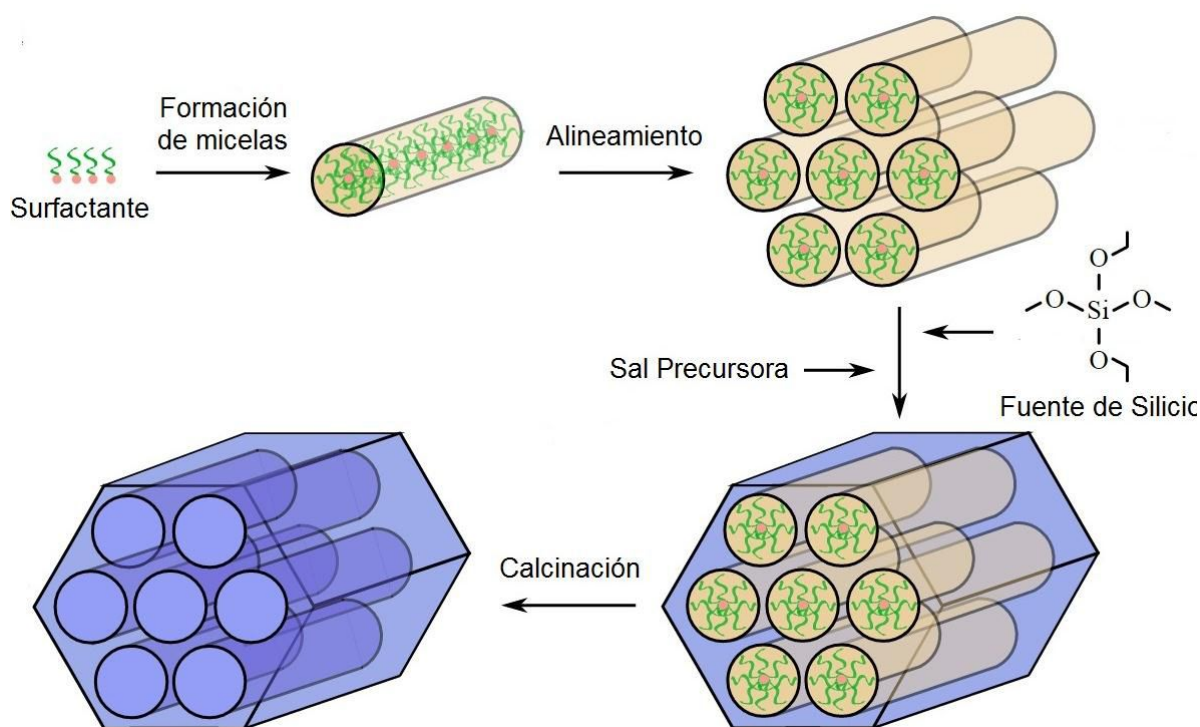


Figura III.5: Esquema de preparación por el método de síntesis hidrotérmica

III.2.4.1. Procedimiento utilizado durante la síntesis hidrotérmica

Este método se utilizó para obtener un catalizador de estaño con estructura mesoporosa del tipo MCM-41 (Sn-MCM-41). El método utilizado es el publicado por Li y col [6], y consta de varias etapas bien definidas, las cuales deben ser seguidas en el orden correspondiente para obtener el producto deseado. El procedimiento se esquematiza en la Figura III.6.

La primera etapa consistió en preparar una solución del surfactante, Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTABr). Este compuesto está formado por una cadena de carbono (hidrofóbica) con una terminación iónica (hidrofílica). Al entrar en contacto con el agua, la parte orgánica del compuesto se une formando estructuras coloidales ordenadas con forma de cilindros, cuya superficie polar queda interactuando con el solvente.

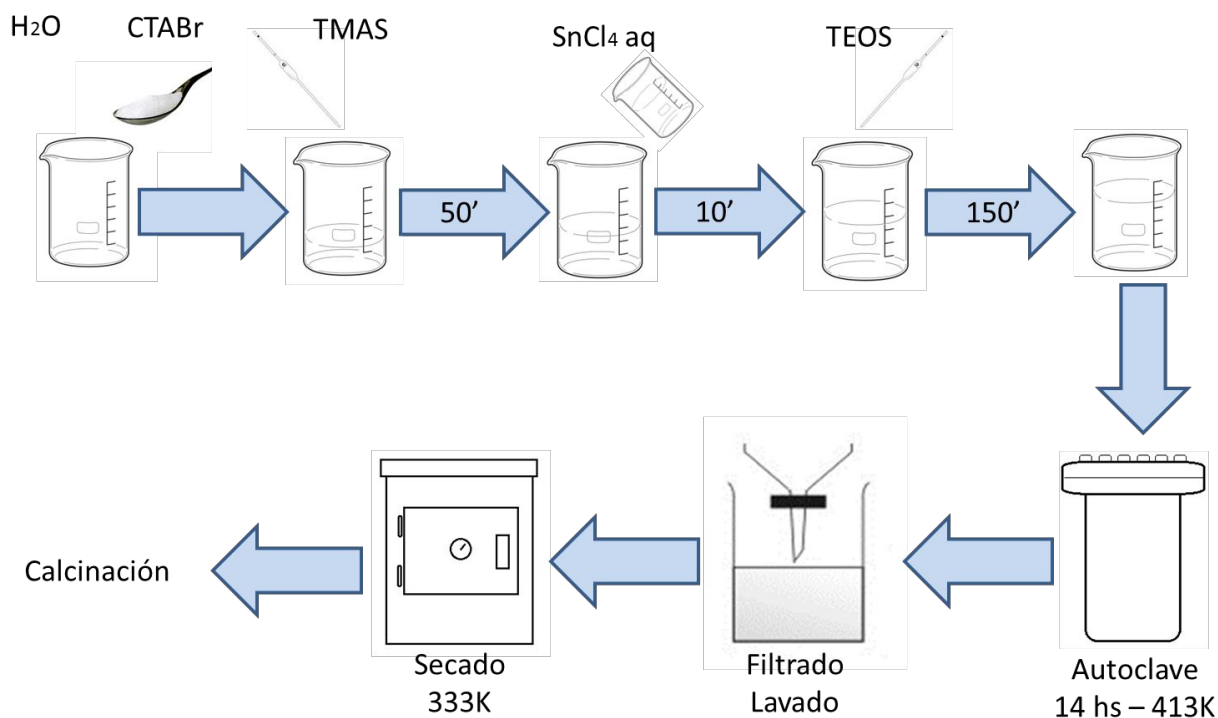


Figura III.6: Síntesis Hidrotérmica

En la segunda etapa, se agregó una solución de silicato de tetrametilamonio (TMAS). Este compuesto aporta el 40% del silicio que formará parte de la estructura del catalizador. De esta manera, la solución tomó mayor consistencia.

Luego, se procedió al agregado del precursor metálico. Para esto se preparó una solución acuosa de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ y se mezcló con la preparación anterior.

En la cuarta etapa se agregó el 60% restante del silicio total, mediante la adición a la mezcla de una solución de tetraetilortosilicato (TEOS), lográndose una solución más espesa.

Durante la quinta etapa se realizó el envejecimiento de la muestra mediante un tratamiento térmico. La mezcla se colocó en una autoclave cerrada de teflón, se calentó hasta 413K y se mantuvo a esa temperatura durante 14 horas.

Se obtuvieron dos fases bien definidas: una solución acuosa con restos orgánicos, proveniente de las soluciones de silicio; y un gel compacto conformado por el surfactante recubierto por la estructura de silicio y estaño.

Finalmente, se procedió a eliminar los compuestos orgánicos que se encuentran dentro de la estructura del catalizador. Este procedimiento se realizó en tres etapas: eliminación por calentamiento en flujo de gas inerte (N_2), oxidación con una mezcla de 2% de O_2 en N_2 , y finalmente la oxidación en aire (aproximadamente 21% de O_2 en N_2). El uso de una mezcla de bajo contenido de O_2 es para limitar la cantidad de reactivo comburente y evitar el desarrollo térmico, lo que podría afectar la estructura del catalizador al alcanzarse altas temperaturas de partícula.

III.2.4.2. Catalizadores obtenidos por síntesis hidrotérmica

Este método de preparación es laborioso, requiere la utilización de reactivos costosos y el rendimiento de sólido obtenido final es bajo. En la Tabla III.4, se presenta el catalizador obtenido por este método de síntesis.

Tabla III.4: Catalizador preparado por síntesis hidrotérmica.

Catalizador	Z ^a	Z ^b	Precursor metálico	Temperatura de calcinación
Sn-MCM-41	3.7	1.7	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	813 K
^a Carga metálica nominal (%). ^b Carga metálica determinada por análisis de la muestra final (%).				

III.3. Técnicas y equipamiento empleados para la caracterización de los materiales catalíticos

Las propiedades químicas, texturales, estructurales y ácido-básicas de los sólidos catalíticos preparados según las técnicas descritas en el ítem III.2 de esta Tesis, se determinaron utilizando diversas técnicas de caracterización. La información cualitativa y cuantitativa obtenida, permitió determinar la influencia de las diferentes propiedades sobre la reacción estudiada.

A continuación se detallan las técnicas utilizadas y las propiedades medidas en cada caso:

- **Adsorción isotérmica de nitrógeno** a 77K empleando el método BET para determinar las propiedades texturales de los sólidos (superficie específica, S_g , distribución de tamaño de poro y volumen de poro, V_p).
- **Difracción de Rayos X (XRD)** para la caracterización e identificación estructural.
- **Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) con Reflectancia Difusa (DRS)** para la determinación de la naturaleza y coordinación de las especies de óxidos metálicos presentes en el catalizador.
- **Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH_3** para la determinación del número de sitios ácidos superficiales (n_a).
- **Oxidación a Temperatura Programada (TPO)** para la determinación del contenido de carbón (%C) en los catalizadores usados.
- **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de Piridina** para la determinación de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos.

III.3.1. Adsorción isotérmica de nitrógeno

Esta técnica se utiliza para medir las propiedades físicas de un catalizador, como superficie específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poro, etc. Se basa en la adsorción física de un gas inerte sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas. Usualmente se emplea N_2 como gas. Se realizan mediciones de volumen de gas adsorbido (N_2) en función de la presión del gas, obteniéndose de esta manera una isoterma de adsorción que es característica de cada sólido. Analizando la gráfica obtenida y empleando el método de BET (método

de Brunauer-Emmett-Teller), se puede obtener la superficie específica o la distribución de tamaño de poro, entre otras propiedades.

III.3.1.1. Fundamentos de la técnica

La teoría de BET es una generalización de la teoría de Langmuir para adsorción en monocapa, generalizado para infinitas capas y se basa en las siguientes suposiciones [7]:

- La adsorción se produce en capas superpuestas de moléculas.
- No hay heterogeneidad superficial, es decir, no existe adsorción preferencial sobre ningún punto de la superficie.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Se supone un mecanismo determinado para la primera capa y otro distinto para todas las demás.
- Los calores desarrollados por el fenómeno desde la segunda capa en adelante, son iguales entre sí e iguales al calor de condensación.
- La primera capa desarrolla un calor distinto a los de las demás. Esto equivale a decir que las propiedades de evaporación-condensación de las moléculas desde la segunda capa en adelante son similares al estado líquido.

Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se emplea la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual (Ecuación III.5):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. III.5})$$

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

presión parcial P de adsorbato;

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

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

P/P_0 es la presión relativa;

C es la constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III.6:

$$C = \exp \left[\frac{E_A - E_C}{R \cdot T} \right] \quad (\text{Ec. III.6})$$

donde: E_A es el calor de adsorción;

E_C es el calor de condensación o licuefacción;

R es la constante de los gases ideales;

T es la temperatura absoluta.

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

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.3. Representando $P/[V(P_0-P)]$ versus P/P_0 y teniendo en cuenta la Ecuación III.5 se obtiene una recta, cuya pendiente es $[(C-1)/V_m C]$ y cuya ordenada al origen es $[1/(V_m C)]$. De esta manera, si se define a la pendiente como α y a la ordenada al origen como β , se obtiene:

$$\alpha = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (\text{Ec. III.7})$$

$$\beta = \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ec. III.8})$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa (V_m) por medio de la Ecuación III.9:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (\text{Ec. III.9})$$

Conociendo V_m se puede determinar ahora el valor de C haciendo uso de las ecuaciones anteriores que definen α y β junto con la superficie específica dada por la Ecuación III.10:

$$S_g = \frac{V_m N_0 \sigma}{v_m W} \quad (\text{Ec. III.10})$$

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

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

v_m es el volumen molar = 22400 mL/gmol;

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

W es la masa de muestra (g);

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

Sustituyendo los valores de N_0 , v_m y σ en la Ecuación III.10, se obtiene finalmente la Ecuación III.11 que permite determinar la superficie específica por el método BET:

$$S_g = 4.35 \frac{V_m}{W} \quad (\text{Ec. III.11})$$

III.3.1.2. Descripción experimental

Las mediciones de superficie específica (S_g) y distribución de tamaño de poro por fisisorción de nitrógeno a 77K se realizaron en un sortómetro Quantachrom

Nova-1000. Las muestras fueron desgasadas previamente a 523K en vacío durante dos horas con el fin de remover el CO₂ y la humedad adsorbida por los mismos.

Con el objeto de medir el volumen de gas adsorbido en función de la presión del gas durante la determinación de la isoterma de adsorción, se introdujeron sucesivas cargas de gas (N₂) a presiones crecientes en un recipiente que contiene la muestra, dejando transcurrir el tiempo suficiente (0.5 min) para lograr el equilibrio en cada punto. De esta forma se obtuvo la isoterma de adsorción característica de cada sólido. Durante las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue de 30 minutos. La obtención del volumen de monocapa (V_m) y el cálculo del área específica de la muestra a partir de la misma, fueron realizados automáticamente por el software del equipo, utilizando la ecuación BET.

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

Por otro lado, en los casos en que resultó posible, se utilizó el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [8] para la determinación de la distribución de tamaño de poros. Este método se basa en un modelo de poro cilíndrico, empleándose los datos obtenidos de las isotermas de adsorción y desorción.

III.3.2. Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica permite conocer la estructura cristalina de un sólido. La muestra pulverizada previamente, se coloca de manera compacta en un porta muestras de vidrio. Se hace un barrido variando el ángulo de emisión-recepción de la radiación y se toman las intensidades. La posición ($2\theta^\circ$) y la intensidad (I) dependen de la

estructura cristalina del sólido, por lo que se puede determinar el ordenamiento estructural del material analizado.

III.3.2.1. Fundamentos de la técnica

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

La potencia dispersora de un átomo para la radiación X depende del número de electrones que posee. Por otro lado, la posición de los haces difractados por un cristal depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del mismo y de la longitud de onda del haz. Mientras que la intensidad de los haces difractados por dicho cristal depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria. Por lo cual, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados [9]. Esto permite determinar todas las fases cristalinas presentes en la muestra de una manera directa comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de XRD pertenecientes a muestras bien conocidas. Es por esta razón, que la difracción de rayos X es una herramienta valiosa para la determinación de la estructura cristalina de materiales y precursores catalíticos, pudiéndose aplicar también en la caracterización de metales y aleaciones

[10].

En la difracción los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a la interferencia constructiva. Los localizados en posiciones intermedias pueden interferir constructiva o destructivamente. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg dada por la Ecuación III.12:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Ec. III.12})$$

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

d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalinicos (\AA);

λ es la longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (\AA);

n es el orden de reflexión (número entero).

En la Figura III.7 se presenta una descripción del modelo de Bragg cuando se trata de secuencias de planos del mismo espaciado, pero formados a su vez por átomos de distinto tipo separados por Δd .

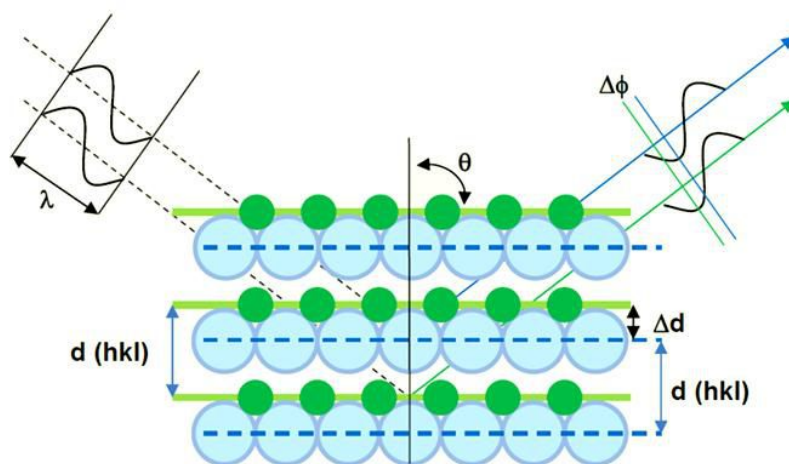


Figura III.7: Fundamento de la difracción de rayos X y visualización del fenómeno de interferencia constructiva y destructiva.

Esta separación geométrica origina diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado que provocan interferencias y que dan lugar a variaciones de intensidad (según la dirección), lo que permite obtener información de la estructura de los átomos que forman el cristal.

III.3.2.2. Descripción experimental

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. Las muestras, finamente pulverizadas, se colocaron en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente de manera de obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática empleada en el difractómetro fue $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni. La forma de proceder en las experiencias consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos $2\theta^\circ$ bajos (5°) hasta valores altos (80°).

Para el caso especial de la muestra Sn-MCM-41, se utilizó un difractómetro Phillips PW3830 con celda especial para medir a bajos ángulos de $2\theta^\circ$ (de 0° a 10°). Este material posee una señal característica alrededor de los $2\theta = 2^\circ$, que es la usualmente empleada para confirmar la presencia de la estructura mesoporosa en el material sintetizado.

La radiación difractada fue recogida por el detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X a partir de los cuales se pueden identificar las especies cristalinas presentes en las muestras, a los fines de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

Para la identificación de las especies cristalinas presentes en las diferentes muestras se empleó el método de Fink [11], el cual consta de las siguientes etapas:

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

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

- i. Repetir los pasos de (i) a (viii).
- ii. Cuando se tiene más de una fase cristalina, algunos picos del difractograma no coincidirán con los del patrón de difracción identificado, teniéndose que repetir los pasos de (iv) a (ix) del procedimiento anterior, pero empleándose los

valores de (d/n) remanentes.

El cálculo del tamaño aparente del cristal se realiza utilizando la fórmula de Debye-Scherrer [12], la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la Ecuación III.13:

$$L = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. III.13})$$

donde: L es el tamaño aparente del cristal (Å).

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

θ es el ángulo de difracción (grados).

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

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

En la Figura III.8 se muestra un ejemplo de cómo se determina el ancho medio del pico de difracción para cada pico del espectro.

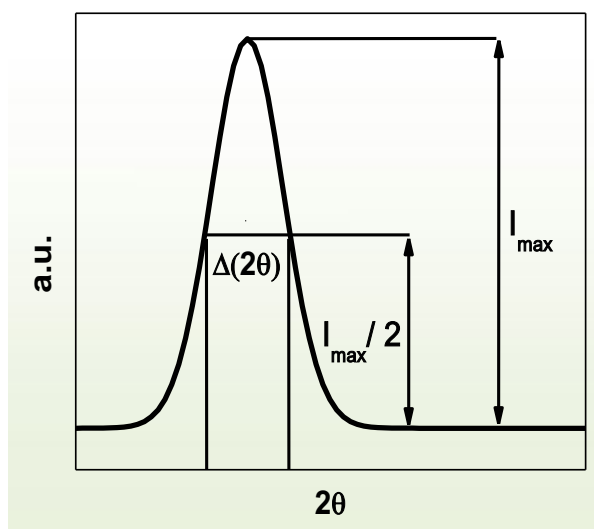


Figura III.8: Determinación gráfica del ancho medio del pico de difracción.

El valor de L es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular a la familia de planos cuyo ángulo de reflexión es θ .

III.3.3. Espectroscopía Ultra Violeta - Visible (UV-Vis) con Reflectancia Difusa (DRS)

Esta técnica permitió determinar el estado de coordinación de las especies de óxidos metálicos (SnO_2 , ZnO) presentes sobre el soporte (Al_2O_3 , SiO_2) y comparar cualitativamente el tamaño de partícula de las mismas.

III.3.3.1. Fundamentos de la técnica

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

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

Por otro lado, la reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie (Figura III.9). Se produce como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. En este sentido, la reflectancia difusa es la radiación

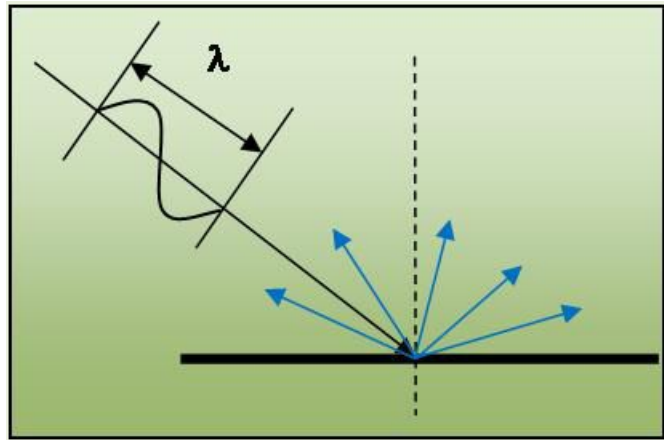


Figura III.9: Fenómeno de reflectancia difusa

que llega sobre una o más partículas y es reflejada en todas direcciones sobre una superficie rugosa, como un polvo, donde la luz reflejada de forma especular es un componente minoritario de la señal total. Un cristal esmerilado es con frecuencia usado como ejemplo de una superficie con gran nivel de reflectancia difusa. Debido a estas características, un alto nivel de reflectancia difusa aparentará ser blanco. En contraste, una superficie de espejo vista a cualquier ángulo, excepto el especular, aparentará ser negro porque la reflectancia difusa es casi cero.

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

El fenómeno de reflectancia difusa puede ser explicado con la teoría de Kubelka-Munk (K-M) [13]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio

dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción, k y de dispersión, s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk se describe mediante la Ecuación III.14:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Ec. III.14})$$

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

k es el coeficiente de absorción;

s es el coeficiente de dispersión.

El análisis cuantitativo de la Ecuación III.14 puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (C) como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{aC}{s} \quad (\text{Ec. III.15})$$

donde: a es la absortividad molar.

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

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

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{aC}{s} \quad (\text{Ec. III.16})$$

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

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

III.3.3.2. Descripción experimental

Las medidas de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de los catalizadores preparados, se realizó en un espectrómetro UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 40) con esfera integradora (Labsphere RSA-PE-20).

Como paso previo a la adquisición de los espectros de las muestras, se realizó un espectro utilizando politetrafluoroetileno (PTFE) como material de referencia. Para esto se registró la señal correspondiente al PTFE en el rango de trabajo (190-1100nm). Luego, se realizaron las medidas de reflectancia difusa en el rango UV-Vis de los catalizadores, midiendo el porcentaje de reflectancia difusa (%R) en función de la longitud de onda (λ), y se obtuvieron espectros similares al que se muestra en la Figura III.10a. Para la obtención de los espectros, cada muestra fue previamente molida y compactada en un portamuestras circular de 2 mm de espesor antes de ser colocada en el interior de la esfera integradora del equipo. Cada espectro fue registrado en modo de reflectancia a temperatura ambiente en el rango 190-1100 nm.

Con esta información y utilizando la Ecuación III.16, se construyeron las gráficas de Kubelka-Munk ($F(R)$) en función de la longitud de onda (Figura III.10b). El análisis de estas gráficas, permitió determinar la coordinación de las especies metálicas presentes en los catalizadores.

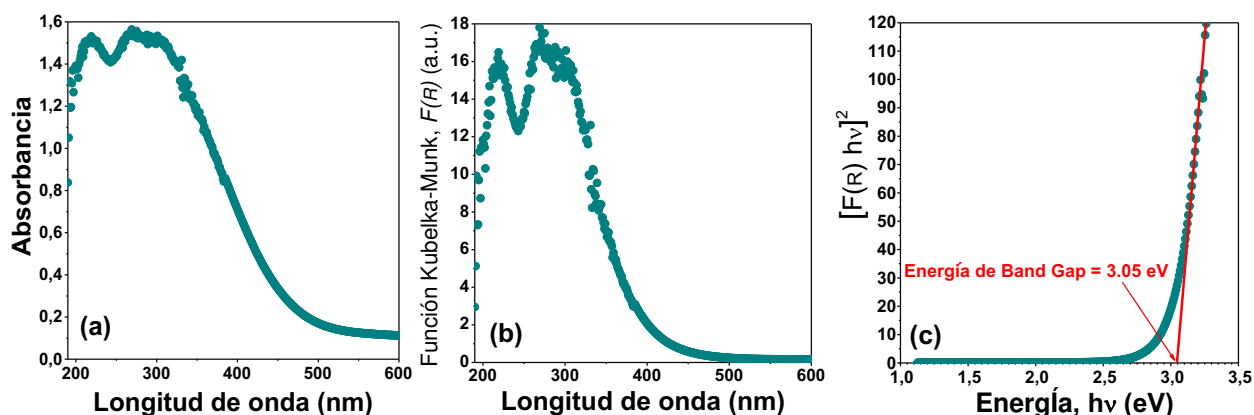


Figura III.10: Figuras obtenidas del procesamiento del espectro de UV-Vis. **(a)** Espectro obtenido del equipo, **(b)** Función Kubelka-Munk en función de la longitud de onda, **(c)** Función $[F(R)hv]^2$ en función de la energía, la intersección entre la pendiente y el eje de abscisas (BG) es la energía de Band Gap.

Además, con los valores obtenidos en las gráficas de Kubelka-Munk se calcularon las energías de “band gap” (BG), que están íntimamente relacionadas con el tamaño de partícula, de modo que cuanto mayor es BG menor es el tamaño de partícula [14]. Se encontró en la literatura que el valor de BG puede determinarse mediante el cálculo de la función $[F(R) \times \text{Energía} (h\nu)]^2$, este método analítico es muy sensible al tamaño de partículas del SnO_2 [15]. Para ello, se calculó la energía ($E = 1239.7/\lambda$), y se graficó $(K-M \times E)^2$ en función de E (Figura III.10c) para cada muestra investigada. Luego se trazó la recta tangente al punto de inflexión de la curva. La energía de BG se obtiene de la intersección de dicha recta con el eje de la energía.

III.3.4. Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH_3

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD) consiste en la

quimisorción de un gas (adsorbato) sobre un catalizador sólido a una dada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del mismo, realizándose luego la desorción del gas quimisorbido mediante el calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada [16]. Durante esta etapa, se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo, un espectrómetro de masas (MS).

Debido a que, los sitios superficiales sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, el adsorbato interacciona con diferente fuerza con cada uno de ellos. Por esta razón, dependiendo de las características superficiales del sólido a analizar se pueden caracterizar distintos tipos de sitios mediante el empleo de diferentes moléculas sonda. De esta manera, para determinar particularmente la densidad de sitios ácidos (n_a), así como también la distribución de fuerzas (baja, media y alta) de los mismos en los catalizadores estudiados, se empleó durante esta Tesis la técnica de desorción a temperatura programada de una molécula básica como el NH_3 (TPD de NH_3).

III.3.4.1. Fundamentos de la técnica

Esta técnica se basa en que cada molécula de amoníaco se absorberá en un sitio ácido distinto. El número de sitios ácidos se determina cuantificando el número de moléculas de NH_3 adsorbidas.

La relación entre la señal obtenida en el espectrómetro de masas y la concentración de NH_3 en la corriente medida, es la curva de calibrado. Esta se calcula de forma experimental comparando la señal obtenida entre una corriente sin presencia de la molécula sonda y una donde la concentración es conocida (1.01% NH_3) (Figura III.11):

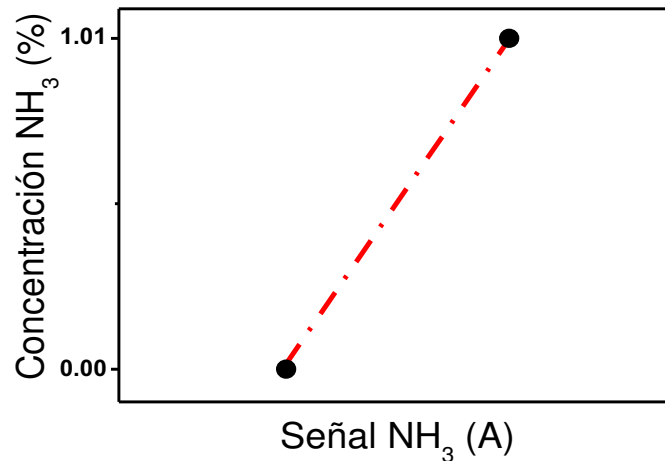


Figura III.11: Curva de calibrado

A partir de la curva de calibrado, se calcula el factor de calibración F_c (mol/A min) utilizando la Ecuación III.17:

$$F_c = \frac{C_{\text{NH}_3} \cdot F_m}{(S_{1\% \text{NH}_3} - S_{0\% \text{NH}_3})} \quad (\text{Ec. III.17})$$

donde: C_{NH_3} es la concentración en porcentaje molar de NH_3 en la mezcla (1.01% de NH_3 en He);

$S_{1\% \text{NH}_3}$ es la señal (Ampere) generada por la mezcla de 1.01 % NH_3/He ;

$S_{0\% \text{NH}_3}$ es la señal (Ampere) del gas de arrastre (He) en ausencia de NH_3 ;

F_m es el caudal molar total de mezcla 1.01% v/v NH_3/He empleado en la adsorción de NH_3 (mol/min).

El valor de F_m se obtiene empleando la ecuación de los gases ideales:

$$F_m = \frac{F_v \cdot P_T}{R \cdot T} = 2.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{min}} \quad (\text{Ec. III.18})$$

donde: F_v es el caudal volumétrico total de la mezcla 1.01 % NH_3/He empleado en la adsorción de NH_3 (mL/min);

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

R es la constante de los gases: 82 mL atm/mol K;

T es la temperatura: 298.15K.

A partir de los valores de intensidad de la señal correspondiente al NH_3 durante la experiencia de TPD, se construyeron los perfiles de velocidad de desorción de NH_3 en función del tiempo (Figura III.12).

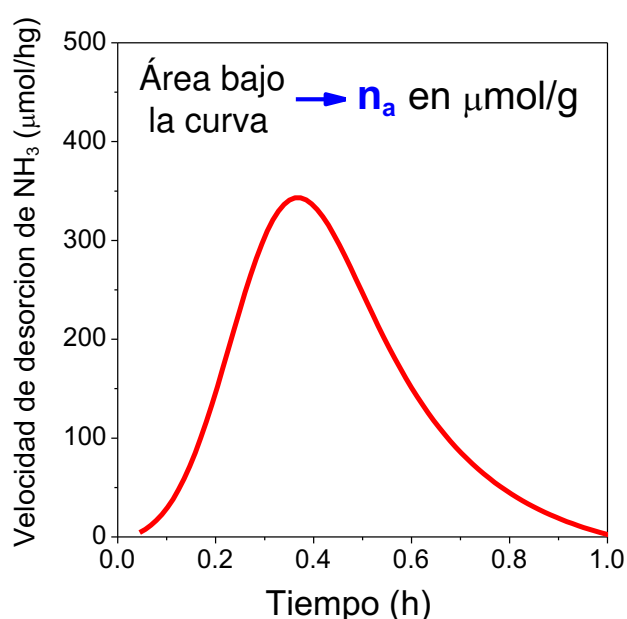


Figura III.12: Perfil de velocidad de desorción de NH_3 .

La velocidad de desorción (r_{NH_3}) se calcula a partir de la Ecuación III.19:

$$r_{\text{NH}_3} = \frac{F_C \cdot S_{\text{NH}_3} \cdot 10^6 \cdot 60}{W} \quad (\text{Ec.III.19})$$

donde: r_{NH_3} es la velocidad de desorción de NH_3 ($\mu\text{mol/h g}$).

S_{NH_3} es la intensidad de la señal del fragmento de NH_3 (A).

F_C es el factor de calibración (mol/A.min).

W es la masa del catalizador (g).

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

60 es el factor de conversión entre hora y minuto.

Por medio de la integración del perfil de TPD de NH_3 se obtuvo el área bajo la curva de la señal de NH_3 (A min). A partir de la cual se calculó la densidad de sitios ácidos (n_a) por medio de la Ecuación III.20:

$$n_a = \frac{F_C \cdot A_{\text{NH}_3} \cdot 10^6}{W} \quad (\text{Ec. III.20})$$

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

A_{NH_3} es el área bajo la curva del perfil de TPD de NH_3 (A min).

F_C es el factor de calibración (mol/min).

W es la masa del catalizador (g).

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

III.3.4.2. Descripción experimental

Las experiencias de TPD de NH_3 se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.13. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (E), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor (E) es calefaccionado por un horno eléctrico (C) con una termocupla (D) acoplada a un controlador de temperatura (F). El reactor se conecta a una llave de tres vías que permite la admisión de He o de la mezcla 1.0 % NH_3/He según corresponda. La salida del reactor se conecta a través de otra llave de tres vías, a la exhaustión durante el pretratamiento de la muestra, o al espectrómetro de masas (G) que actúa de detector cuando se realiza el TPD de NH_3 .

Durante las experiencias de TPD se registró la evolución de las señales de los fragmentos identificados mediante la relación masa/carga (m/z) utilizando un espectrómetro de masas (Baltzers Omnistar), siendo las asignaciones de las mismas las presentadas en la Tabla III.5.

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

i. Pretratamiento de la muestra a analizar: Los catalizadores estudiados fueron previamente tratados térmicamente en corriente de helio. Para esto se procedió a calentar la muestra (100-150 mg) a ensayar desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una velocidad de calentamiento de 10K/min, y manteniendo dicha temperatura durante 1h. Al finalizar el pretratamiento, la muestra se enfrió en flujo del gas inerte hasta temperatura ambiente.

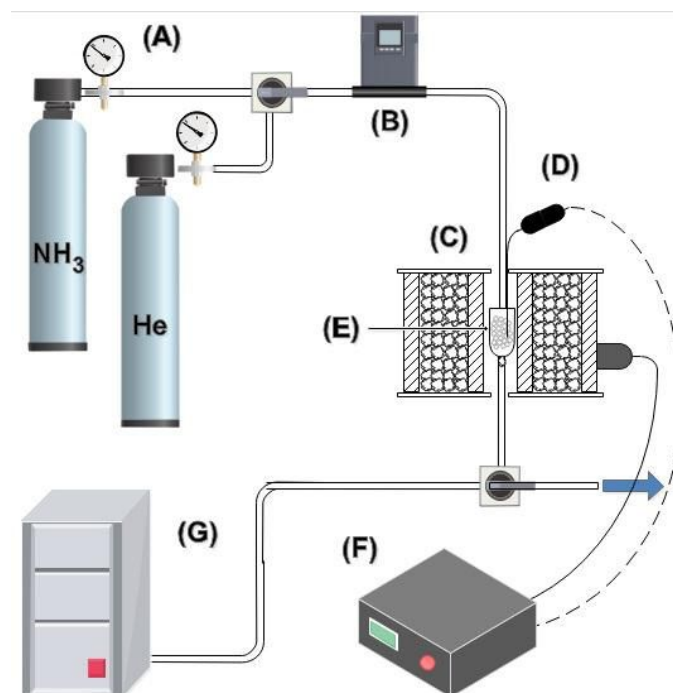


Figura III.13: Equipo utilizado durante las experiencias de TPD de NH_3 . (A) Batería de gases, (B) Controlador de flujo, (C) Horno, (D) Termopar, (E) Reactor, (F) Controlador de temperatura, (G) Detector de masas.

Tabla III.5: Asignación de los fragmentos registrados durante las experiencias de NH_3 .

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

ii. **Adsorción de NH₃ y barrido:** Luego del pretratamiento térmico, se realizó la adsorción de NH₃ a temperatura ambiente alimentando el reactor con una mezcla 1.0% NH₃/He (60 mL/min) durante 20 minutos. Una vez realizada la saturación de la muestra con NH₃, se anuló la circulación de la mezcla NH₃/He y se eliminó el NH₃ excedente o débilmente adsorbido mediante un barrido en corriente de helio (60 mL/min) hasta lograr que la señal del fragmento de relación m/z: 16, característico del NH₃, permaneciera estable en el tiempo.

iii. **Desorción de NH₃ a temperatura programada:** Luego del barrido en He, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta su temperatura de calcinación, empleando una rampa de calentamiento de 10K/min, en flujo de helio (60 mL/min). La evolución del NH₃ (m/z 16) desorbido durante la experiencia fue registrada en función del tiempo y la temperatura en el espectrómetro de masas.

iv. **Determinación del factor de calibración:** El factor de calibración se determinó en base a las intensidades de la señal del fragmento de relación m/z = 16, empleando dos puntos experimentales: el primero cuando se alcanzó la saturación de la muestra y el segundo al finalizar el barrido con He del NH₃ débilmente adsorbido o en exceso presente en la fase gas.

III.3.5. Oxidación a temperatura programada (TPO).

Para determinar el porcentaje de carbono correspondiente a los residuos presentes en la superficie de los catalizadores luego de ser utilizados en la reacción en estudio, se empleó la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO). La misma consiste en la combustión controlada de los residuos carbonosos en presencia de O₂, con la posterior medición del CO₂ liberado, previa transformación del mismo en metano en un metanador. La integración del perfil de desorción obtenido, afectado

por un factor de calibración, permite determinar la cantidad de carbón presente en la muestra.

III.3.5.1. Fundamentos de la técnica

La estequiometría de la reacción de combustión de los residuos carbonosos y la de conversión de CO_2 a metano es 1:1, por cada mol de C oxidado se obtienen 1 mol de CO_2 que luego se transforma en 1 mol de CH_4 en el metanador. El metano formado es cuantificado a través de un detector de ionización de llama (FID).

El factor de calibración se determinó realizando experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) sobre distintas masas de una muestra de carbón (carbón activado purificado de carozo de durazno, marca Carbonac GA-160, $S_g = 900 \text{ m}^2/\text{g}$). De esta manera, un número de moles conocido de carbón fue oxidado a CO_2 en el reactor (10, en la Figura III.16) y convertido en metano en el reactor metanador, el cual fue analizado en el detector FID.

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

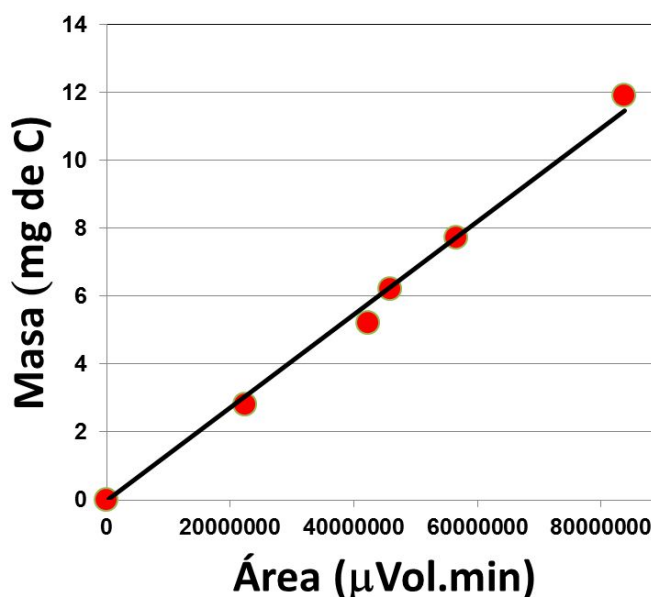


Figura III.14: Curva de calibrado del TPO.

La pendiente de la recta que mejor ajusta los puntos experimentales, es el factor de proporcionalidad entre el área del pico obtenido en el TPO y los correspondientes mg de carbón oxidado. De esta manera, el factor de calibración ($F_{CO_2(C)}$) expresado en ($\mu\text{mol CO}_2(C) / \mu\text{V min}$) se obtiene como la inversa de la pendiente de dicha recta (Ecuación III.21).

$$F_{CO_2(C)} = \frac{W_C \cdot 10^3}{PM_C \cdot A_{TPO}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \frac{\mu\text{mol CO}_2(C)}{\mu\text{V min}} \quad (\text{Ec. III.21})$$

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

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

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

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

Del análisis de la muestra se obtiene el perfil de desorción de CO_2 en función del tiempo como señal obtenida (μV) por minuto, Figura III.15.

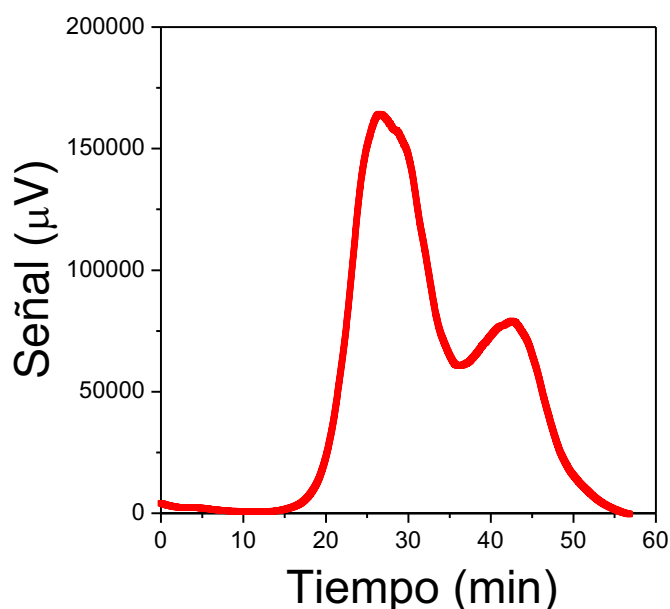


Figura III.15: Perfil de la señal de TPO y rampa de temperatura en función del tiempo.

Integrando el perfil de desorción de la muestra, se obtiene el área de la señal obtenida. Conociendo la masa inicial de catalizador ensayado, el resultado final se presenta como:

$$\% C = \frac{A_m F_{CO_2(C)} PM_C 10^{-3}}{W_m} \times 100 \quad (\text{Ec. III.22})$$

donde: A_m es el área obtenida para el perfil de la muestra analizada ($\mu\text{V min}$);

W_m es la masa de la muestra analizada (mg);

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

III.3.5.2. Descripción experimental

Las experiencias de TPO se realizaron en el equipo que se muestra en la Figura III.16. El mismo está compuesto por un reactor de flujo pasante de cuarzo (10), sobre el cual se carga el catalizador a ensayar. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico que dispone de una termocupla acoplada a un controlador de temperatura (11), que registra la temperatura del sistema. El reactor se conecta a una válvula de tres vías (2), la que permite la admisión de N_2 o de la mezcla 2.0% O_2/N_2 según corresponda. La salida del mismo se conecta a través de una llave de tres vías (2), a la exhaustión durante el barrido inicial o al metanador (13) mientras se realiza el ensayo de TPO. El metanador (13) consiste en un reactor de flujo cargado con catalizador Ni-Kieselghur, al cual se hace ingresar la corriente de salida del reactor de TPO e H_2 . El CO_2 formado en el reactor por oxidación del carbón presente en la superficie del catalizador, reacciona con H_2 transformándose en metano, el cual es detectado por el detector de ionización de llama (FID) de un cromatógrafo SRI 310C. Dicha señal es recogida por un sistema de adquisición de datos.

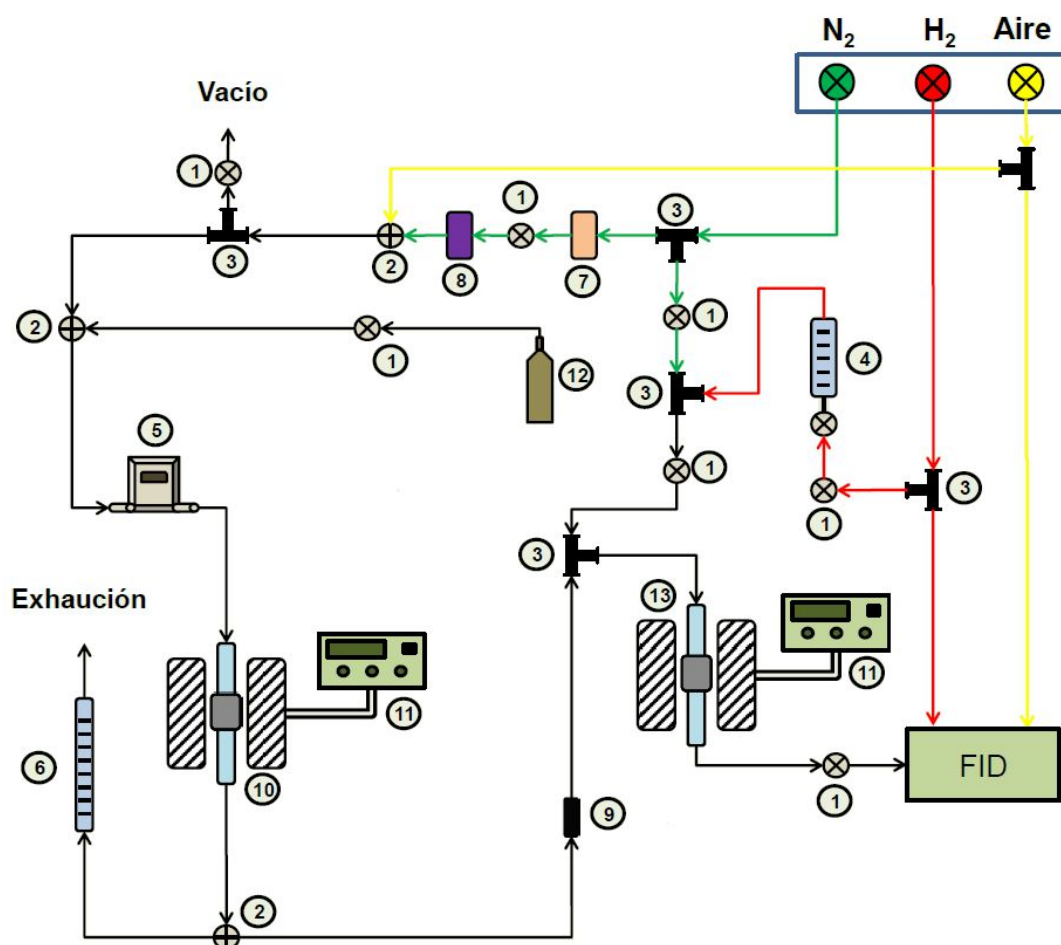


Figura III.16: Equipo utilizado durante las experiencias de TPO

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1 - Llaves de corte | 8 - Cartucho de MnO_2 |
| 2 - Válvula de tres vías | 9 - Filtro de polvos |
| 3 - Uniones metálicas tipo T | 10 - Reactor |
| 4 - Rotámetros | 11 - Controladores de temperatura |
| 5 - Controlador de flujo másico | 12 - Tubo de mezcla gaseosa 2.0% O_2/N_2 |
| 6 - Caudalímetro de burbuja | 13 - Metanador |
| 7 - Cartuchos de zeolita | |

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

i. Barrido: Una vez colocada la muestra a ensayar (10-20 mg) en el reactor, se hizo circular nitrógeno (50 mL/min) durante 20 minutos, con el fin de eliminar el O_2 presente en el reactor y en los intersticios del catalizador.

ii. Oxidación a temperatura programada: Luego de la eliminación del O_2 presente en el reactor, se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta 1100K,

empleando una velocidad de calentamiento de 10 K/min en flujo de una mezcla 2.0%O₂/N₂ (50 mL/min). El CO₂ formado durante la experiencia fue convertido en metano por reacción del mismo con H₂ en el reactor metanador y fue detectado en el FID. De esta forma, se registró la evolución de la temperatura y la señal del FID en función del tiempo.

III.3.6. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) de Piridina Adsorbida

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético abarca las longitudes de onda (λ) comprendidas entre 0.8 y 200 μm y está limitada por las regiones del espectro visible y del microondas. En ella se distinguen tres zonas: infrarrojo cercano ($\lambda = 0.8$ a 2.5 μm), infrarrojo medio ($\lambda = 2.5$ a 50.0 μm) e infrarrojo lejano ($\lambda = 50.0$ a 1000 μm), siendo el infrarrojo medio la zona de mayor aplicación analítica [17].

La radiación electromagnética infrarroja posee suficiente energía para producir transiciones electrónicas. Por otro lado, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas.

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

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

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

Concretamente, la técnica de FTIR de piridina adsorbida consiste en medir la frecuencia de absorción de los enlaces de las especies generadas por interacción de la piridina con los sitios del catalizador. Esta frecuencia se encuentra en el rango del infrarrojo y es característica para las diferentes especies presentes en el sólido. El catalizador es colocado en forma de pastilla dentro de una celda especialmente diseñada para dejar pasar la luz IR a través del sólido y, a su vez, permite aumentar la temperatura y realizar vacío en la cámara. Se libera piridina dentro de la celda, que interacciona con los sitios superficiales del catalizador, y se realizan mediciones de la piridina que permanece adsorbida sobre el sólido luego de evacuar a diferentes temperaturas. El estudio llevado a cabo en esta Tesis se realizó en la zona alrededor de los 1550 cm^{-1} , donde se encuentran las especies formadas sobre sitios ácidos de Brønsted y en la de 1450 cm^{-1} , que corresponde a las especies de piridina formadas sobre sitios ácidos de Lewis. También se analizaron otros rangos a efectos de identificar la presencia de agua o hidrocarburos. El cambio en la intensidad de la señal y el corrimiento de la posición de las bandas de absorción a medida que se

aumenta la temperatura de evacuación permite conocer cualitativamente la fuerza de los sitios.

III.3.6.1. Fundamentos de la técnica

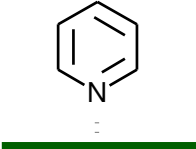
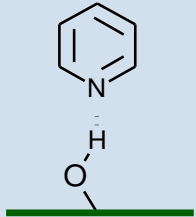
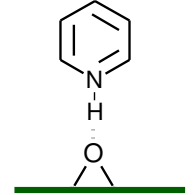
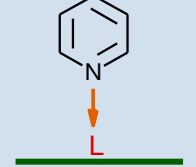
Debido al par de electrones libres que posee en su átomo de nitrógeno, la piridina tiene un carácter básico de Lewis fuerte que la hace muy útil para determinar la presencia de sitios ácidos Lewis y/o Brønsted sobre la superficie de catalizadores heterogéneos [18,19,20], como lo demostró Parry en el año 1963 [21].

La piridina es una molécula no lineal que posee 27 vibraciones fundamentales. Sin embargo, las vibraciones que son útiles para estudiar la naturaleza de los sitios ácidos por IR son la ν_{19b} y ν_{8a} , las cuales corresponden al anillo y son sensibles a la interacción intermolecular por medio del par de electrones del átomo de nitrógeno. En la Tabla III.6 se muestran los valores correspondientes a estas vibraciones según el tipo de interacción entre la piridina y el sólido.

En el espectro IR de piridina, la zona entre los 3000 y 4000 cm^{-1} provee información acerca de la presencia de grupos OH de distinta naturaleza y fuerza presentes en el sólido, mientras que la región comprendida entre 1400 y 1700 cm^{-1} brinda información acerca del tipo de sitios ácidos (Lewis o Brønsted) presentes en la superficie del catalizador [21]. De esta forma, la aparición de un pico de absorbancia alrededor de 1450 cm^{-1} está asociada con la absorción de piridina a través de enlaces coordinativos sobre sitios ácidos de Lewis, mientras que la aparición de un pico de absorbancia a 1540 cm^{-1} está asociada a la formación del ión piridinio por adsorción de la molécula de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted. En los espectros obtenidos a bajas temperaturas de evacuación, se puede observar la presencia de piridina fisisorbida (pico a $\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$) pero dicha señal desaparece al evacuar a mayores

temperaturas.

Tabla III.6: Especies superficiales de adsorción de piridina sobre un sólido ácido

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

III.3.6.2. Descripción experimental

Los catalizadores se pretrataron durante 3 horas en vacío a la temperatura a las cuales fueron calcinados, con el fin de eliminar H_2O y CO_2 adsorbidos en su superficie. Para ello, se preparó en cada caso una pastilla de catalizador de 10-30 mg y se fijó dentro de un portamuestra de cuarzo móvil, el cual se introdujo finalmente en una celda de IR similar a la esquematizada en la Figura III.17.

Luego se colocó la celda de IR dentro del horno eléctrico y se conectó la

misma a un sistema de alto vacío para comenzar el pretratamiento de la pastilla empleando una programación de temperatura determinada. Una vez alcanzada la temperatura de pretratamiento, se dejó la muestra a dicha temperatura en vacío de 10^{-4} Torr durante 3 horas.

Una vez finalizado el pretratamiento de la muestra se enfrió la celda de IR en vacío, hasta temperatura ambiente. Cuando la misma alcanzó la temperatura ambiente, se procedió a efectuar el espectro IR de referencia de la muestra (matriz).

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

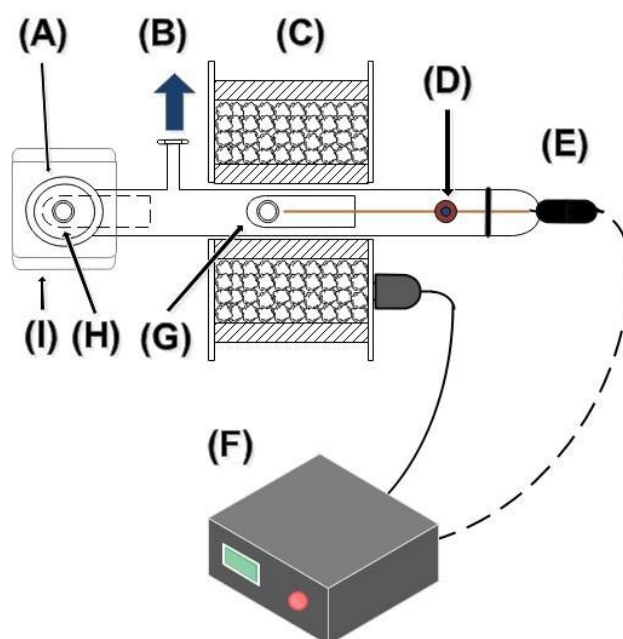


Figura III.17: Celda para FTIR de Piridina. (A) Ventana de CaF, (B) Conexión a alto vacío, (C) Horno, (D) Septum para inyectar piridina, (E) Termocupla, (F) Controlador de temperatura, (G) Porta muestra en posición de calentamiento, (H) Porta muestra en posición de medición, (I) Soporte para el equipo de IR.

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

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

III.4. Referencias

- [1] Le Page, J., Casyns, J., Courty, P., Freund, E., Fraanck, J. P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A., Van Landerghem, H. *Appl. heterogeneous catal. "Manufacture use of solid catalysts"*, Technip Editions, Paris, 1987.
- [2] P. Li, G. Liu, H. Wu, Y. Liu, J. Jiang and P. Wu, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3663-3670.
- [3] C. Hammond, S. Conrad and I. Hermans, *Angew. Chem.* 51 (2012) 11736-11739.
- [4] T. Okuhara, T. Nishimura, H. Watanabe and M. Misono, *J. Mol. Catal.* 74 (1992) 247-256.
- [5] Ö. Acarbaş, E. Suvacı, A. Doğan, *Ceramics International* 33 (2007) 537–542.

- [6] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P.A. Jacobs, B.F. Sels and P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 13 (2011) 1175–1181.
- [7] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, “Adsorption, surface area and porosity”, Academic Press, N.Y. (1982).
- [8] J.H. Sinfelt, J.L. Carter, D.J.C. Yates. *J. Catal.* 24 (1972) 283-296.
- [9] M. Faraldos, C. Goberna, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales” Editorial CSIC, Madrid (2002).
- [10] I.E. Wachs, Butterworth-Heinemann. “Characterization of catalytic materials” (1992).
- [11] Powder Diffraction File, Search Manual: Fink Method, JCPDS, USA, 1978.
- [12].L. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mc Graw Hill, New York, (1968).
- [13] P. Kubelka, F.Z. Munk, *Tech. Physik* 12 (1931) 593.
- [14] S. Roy, K. Bakhtmutsky, E. Mahmoud, R.F. Lobo and R. J. Gorte, *ACS Catal.* 3 (2013), 573-580.
- [15] G. Pang, S. Chen, Y. Koltypin, A. Zaban, S. Feng, and A. Gedanken. *Nano Lett.* 1 (12) (2001) 723-726.
- [16] J. Anderson, K.C. Pratt, “Introduction to characterization and testing of catalysts”, Academic Press, New York, 1985.
- [17] Pickering W., F., “Química analítica moderna”, Editorial Reverte, España, 1980.
- [18] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 1401-1407.
- [19] J. Lercher, C. Grundling, G. Eder-Mirth, *Catal. Today* 27 (1996) 353-376.
- [20] M.R. Basila, T.R. Kantner, K.H. Rhee, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 3197-3207.
- [21] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371-376.

Capítulo IV:

*Puesta en marcha de los ensayos
catalíticos*

Capítulo IV: Puesta en marcha de los ensayos catalíticos

IV.1. ENSAYOS CATALÍTICOS.....	3
<i>IV.1.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA</i>	<i>3</i>
<i>IV.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS</i>	<i>6</i>
IV.1.2.1. ETAPA PREVIA A LA REACCIÓN.....	6
IV.1.2.2. ENSAYO CATALÍTICO	7
IV.1.2.3. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE LA MEZCLA REACCIONANTE.....	8
IV.2. SISTEMA ANALÍTICO.....	9
<i>IV.2.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.....</i>	<i>10</i>
<i>IV.2.2. CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS.....</i>	<i>11</i>
<i>IV.2.3. CUANTIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.....</i>	<i>14</i>
IV.2.3.1. FACTOR DE RESPUESTA	14
IV.2.3.2. SELECCIÓN DEL ESTÁNDAR EXTERNO.....	15
IV.2.3.3. CÁLCULO DE LOS FACTORES DE RESPUESTA	16
IV.2.3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD EN LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	18
IV.2.3.5. BALANCE DE ÁTOMOS DE CARBONO	21
IV.3. ENSAYOS CATALÍTICOS PRELIMINARES	22
<i>IV.3.1. CONFIRMACIÓN DE AUSENCIA DE REACCIÓN TÉRMICA.....</i>	<i>22</i>
<i>IV.3.2. EXPERIENCIA CATALÍTICA EMPLEANDO ÚNICAMENTE ETANOL COMO REACTIVO</i>	<i>22</i>
IV.4. CONVERSIÓN DE DHA Y ETANOL BAJO CONDICIONES DE CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA.....	23
<i>IV.4.1. COMPARACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES</i>	<i>23</i>
<i>IV.4.2. VERIFICACIÓN DE LA AUSENCIA DE LIXIVIACIÓN DE ESPECIES ACTIVAS</i>	<i>27</i>
IV.5. ESTUDIO DE LA EXISTENCIA DE LIMITACIONES DIFUSIONALES.....	28
<i>IV.5.1. LIMITACIONES DIFUSIONALES EXTERNAS DE MATERIA</i>	<i>29</i>
<i>IV.5.2. LIMITACIONES DIFUSIONALES INTERNAS DE MATERIA</i>	<i>31</i>
<i>IV.5.3. LIMITACIONES DIFUSIONALES EXTERNAS DE CALOR</i>	<i>32</i>
<i>IV.5.4. LIMITACIONES DIFUSIONALES INTERNAS DE CALOR</i>	<i>34</i>
ANEXO: CÁLCULOS TERMODINÁMICOS.....	36
IV.6. REFERENCIAS	37

IV.1. Ensayos Catalíticos

Las reacciones de conversión de dihidroxiacetona (DHA) en presencia de un alcohol al lactato de alquilo correspondiente, se realizaron empleando diferentes condiciones. De esta manera, se emplearon catalizadores con diferentes propiedades ácidas, distintos alcoholes de cadena corta y se variaron las condiciones de operación para investigar el efecto de la naturaleza ácida del material catalítico, del método de preparación, del tipo de soporte, de la carga de la especie metálica activa, y de la temperatura de reacción, sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. A continuación se describen los equipos y las técnicas utilizadas en estas experiencias.

IV.1.1. Descripción del equipo de actividad catalítica

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tipo autoclave marca Parr (Figura IV.1) que operó a presión autógena y a temperaturas entre 343K y 373K. En la Figura IV.2 se presenta un esquema simplificado del equipo de actividad catalítica utilizado.

El reactor se encuentra conectado a la red de gases del laboratorio mediante un manifold con dos llaves que permite seleccionar el gas de entrada (A). El mismo permite elegir entre aire o nitrógeno, según se requiera. El equipo cuenta con un manómetro (B) que permite regular la presión del sistema.



Figura IV.1: Equipo de actividad catalítica

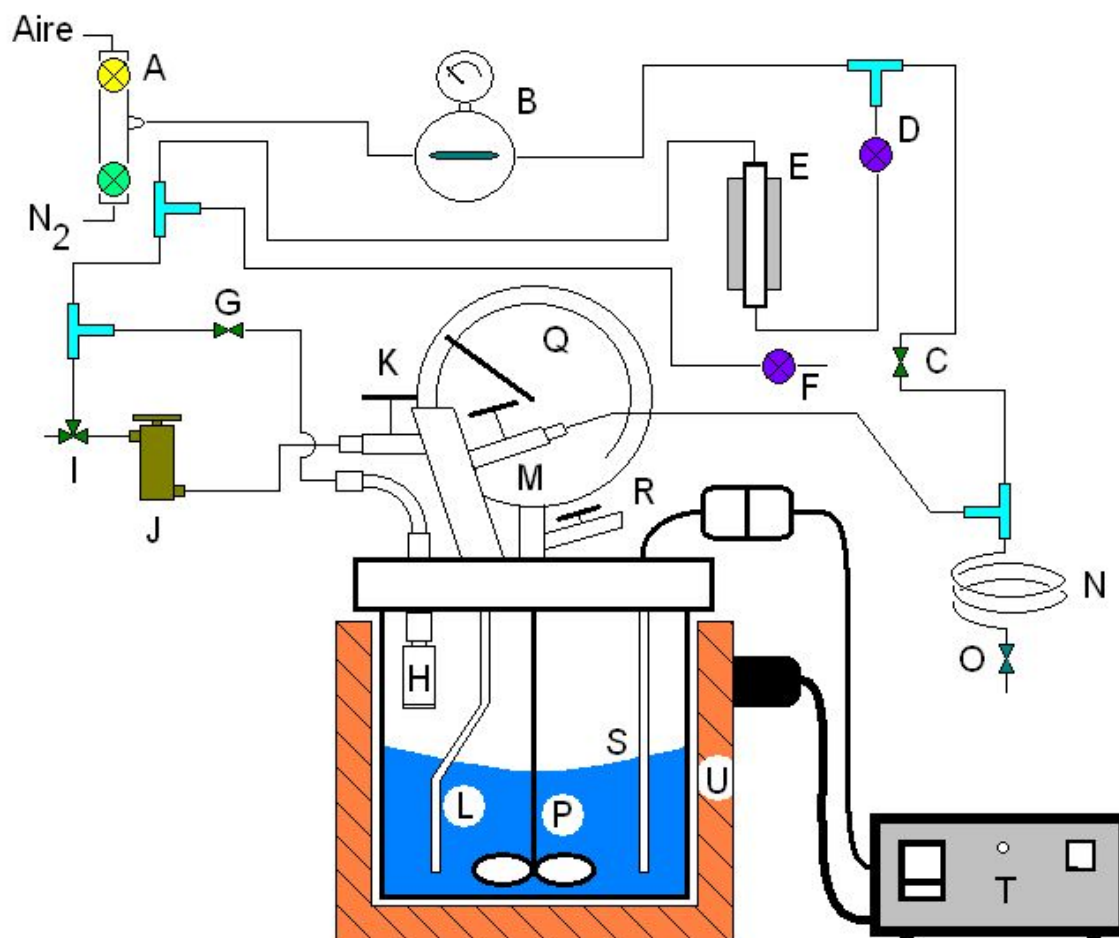


Figura IV.2: Equipo de actividad catalítica

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| A - Manifold de gases | L - Conexión al seno del reactor |
| B - Regulador de presión | M - Salida de muestra |
| C - Llave para toma de muestra | N - Loop para toma de muestra |
| D - Llave aguja | O - Llave para descargar la muestra |
| E - Rotámetro | P - Agitador |
| F - Llave para salida auxiliar | Q - Manómetro |
| G - Llave para liberar el catalizador | R - Salida de gases del reactor |
| H - Tolva | S - Termocupla |
| I - Llave de tres vías | T - Controlador de temperatura |
| J - Inyector para reciclo | U - Horno |
| K - Entrada gas/líquido al reactor | |

El paso de gas al equipo se habilita a través de la llave D, que pasa por un rotámetro (E) para controlar el caudal utilizado. El sistema cuenta con una salida auxiliar, accionada con la llave F que se utiliza para propósitos múltiples.

El reactor de acero inoxidable posee cuatro entradas o bocas. A través de una de ellas, se procede a cargar el catalizador y a liberarlo al medio de reacción por

arrastré con un gas. De esta manera, la carga y liberación del catalizador se realiza a través de una tolva (H), que posee una tapa de teflón que se expulsa por presión ejercida por el gas de arrastre, utilizando la llave G. El sólido se coloca en este compartimiento durante el armado del equipo, y se libera cuando se alcanzan las condiciones de reacción requeridas.

El ingreso de gas al equipo se realiza mediante una llave de tres vías (I). Luego pasa por un inyector (J), el cual permite ingresar líquidos al reactor una vez comenzada la reacción. La llave K permite el ingreso de gas o líquido al reactor.

Tanto la entrada de gas/líquido, como la salida a la toma de muestra, están conectadas al seno de la mezcla reaccionante mediante un tubo de acero inoxidable (L). Esta constituye la segunda boca del reactor.

Para la toma de muestra, se genera una ligera sobrepresión en el sistema, se abre la llave M para llenar el loop (N). Luego se cierra la salida del reactor y se abre la llave O para liberar el contenido. El sistema de muestreo está conectado a la línea de gases mediante la llave C, lo cual permite arrastrar el contenido del loop.

El equipo de reacción cuenta con un agitador de paletas (tercera boca del reactor), conectado mediante un acople magnético al sistema de agitación. El reactor tipo autoclave cuenta con un manómetro (Q) para medir la presión de trabajo y una llave (R) para liberar gas al sistema de exhaustión.

La mezcla reaccionante contenida en el reactor es llevada a la temperatura de reacción mediante un sistema de calefacción conformado por un horno calefactor y una termocupla (S) insertada en la fase líquida a través de la cuarta boca del reactor. La misma está conectada a un programador de temperatura (T) que acciona el horno calefactor (U) para regular la temperatura de reacción.

IV.1.2. Procedimiento experimental de los ensayos catalíticos

Los catalizadores preparados durante la presente tesis, se ensayaron catalíticamente en el equipo previamente descrito. Las experiencias catalíticas se realizaron en todos los casos en una secuencia de tres etapas. La primera etapa consistió en el pretratamiento del catalizador y la preparación de las soluciones de reactivos (dihidroxiacetona + alcohol) y estándar externo (n-octanol + alcohol). La segunda etapa consistió en la reacción propiamente dicha, durante la cual se controlaron las variables operativas y se extrajeron del reactor muestras de la mezcla reaccionante distribuidas a lo largo de 7 h de reacción. Finalmente, en la tercera etapa, las muestras extraídas se prepararon para ser analizadas mediante cromatografía gaseosa.

IV.1.2.1. Etapa previa a la reacción

El catalizador se sometió, previo a todas las experiencias catalíticas, a un tratamiento térmico *ex situ* antes de ser colocado en el reactor. El mismo consistió en un calentamiento a 10K/min en flujo de aire (60 mL/min) hasta la temperatura de calcinación y estabilización del sólido, y se mantuvo a esa temperatura durante 3 h. Luego se enfrió el material catalítico hasta 373K y se lo mantuvo en flujo a esta temperatura hasta el momento de pesarlo y cargarlo en la tolva (H) del reactor.

Se disolvió la dihidroxiacetona (DHA) en el alcohol de cadena corta para obtener la solución reaccionante de la concentración deseada y se la colocó dentro de un recipiente cerrado. Para facilitar la disolución, se calentó la mezcla en un baño de agua tibia bajo agitación magnética.

La solución de estándar externo se preparó pesando la cantidad necesaria de n-octanol dentro de un matraz aforado y completando hasta la marca graduada con el

mismo alcohol utilizado en la reacción. La concentración de la solución de estándar fue de 0.077M, estas proporciones aseguran la obtención de un pico del estándar en el cromatograma de buena resolución y dentro de los órdenes de magnitud de los reactivos y productos de la reacción.

IV.1.2.2. Ensayo catalítico

Una vez que el catalizador se trató térmicamente, y las soluciones de reactivos y de estándar fueron preparadas, se armó el reactor como se muestra en la Figura IV.1, se lo colocó dentro del horno y se conectaron todas las uniones. Mediante la apertura de las llaves K y R, realizó una purga del reactor empleando una corriente de N_2 durante 5 min para eliminar el O_2 del sistema. Luego se inició el programa de temperatura del reactor, que consiste en un calentamiento de la mezcla reaccionante a una velocidad de 4K/min hasta la temperatura de reacción, manteniéndose a esa temperatura durante toda la experiencia catalítica (7h).

Una vez alcanzada la temperatura de reacción se extrajo y analizó una muestra de la solución reaccionante a la que se designó como *blanco de reacción* (concentración de reactivos a la temperatura de reacción en ausencia de catalizador). La misma se tomó como referencia para cuantificar la evolución de los distintos componentes de la mezcla reaccionante (reactivos y productos) con el tiempo de reacción.

El agregado del catalizador se realizó por arrastre con un gas inerte, mediante la apertura de la llave G, que aumenta ligeramente la presión dentro de la tolva (H) y expulsa el tapón de teflón. Antes de abrir la válvula para producir la liberación del sólido, se abrió brevemente la llave R para bajar la presión del reactor, se subió ligeramente la presión del sistema y se cortó la agitación. Esto aseguró una diferencia

de presión entre la tolva y el reactor, permitiendo liberar rápidamente el catalizador y evitando la deposición del mismo en las paredes del reactor por efecto del agitador. Una vez abierta la tolva, se reanudó la agitación y ese momento se consideró como el tiempo inicial de la reacción ($t = 0$). Se extrajeron 15 muestras a lo largo de la reacción a distintos tiempos para estudiar la evolución de los compuestos en función del tiempo. El tiempo entre toma y toma de muestra se varió a lo largo de la experiencia para obtener mayor cantidad de datos al comienzo de la reacción y así obtener información cinéticamente relevante.

El volumen extraído en cada toma de muestra fue aproximadamente de 0.5 mL, este volumen es despreciable frente al volumen de mezcla reaccionante en el reactor. La toma de muestras se realizó aumentando ligeramente la presión del sistema abriendo brevemente la llave K, luego, se abrió la llave M que permite el llenado del loop N. Una vez recogida la muestra en el loop, se cerró la llave M y se recolectó el contenido del loop en un vial a través de la llave O. La apertura de la llave C permite la entrada de N_2 al loop y el arrastre del contenido del mismo.

Una vez finalizada la reacción y con el equipo ya frío, se desarmó el reactor y se reservó una muestra de la solución reaccionante final y del catalizador usado, para ser analizados posteriormente.

IV.1.2.3. Análisis de las muestras de la mezcla reaccionante

Todas las muestras extraídas durante la reacción (incluyendo el blanco), se trataron antes de ser inyectadas al GC. En primera instancia, se filtraron y centrifugaron para separar las escasas partículas de catalizador que pudieran haber pasado con la mezcla líquida reaccionante. Es muy importante este procedimiento para evitar que la muestra siga reaccionando luego de ser extraída y porque además

la presencia de partículas del sólido en la solución a inyectar puede ocasionar daños en el GC.

Luego se tomaron 150 μL de muestra libre de sólidos con una micropipeta y se colocaron en un vial junto con un volumen igual de la solución 0.077M del estándar externo. Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa y las condiciones empleadas se describen en el ítem IV.2.

IV.2. Sistema analítico

Las muestras extraídas del medio reaccionante a lo largo de corridas típicas de 7h de duración, se analizaron cuantitativamente en un cromatógrafo gaseoso Agilent 7890 A, que posee un detector de ionización de llama (FID) y está equipado con una columna capilar (Supelco Carbowax Amine), al que vamos a denominar GC-A, Figura IV.3.



Figura IV.3: Equipo de determinación analítica: Cromatógrafo gaseoso con detector FID, Agilent 7890 A.

Para la identificación de todos los compuestos presentes en la mezcla reaccionante se utilizó un cromatógrafo gaseoso (Thermo Scientific Trace 1300) equipado con una columna capilar (Thermo Scientific TR-5MS) y acoplado a un detector de masas (Thermo Scientific ISQ QD), al que denominaremos de aquí en adelante GC-MS, Figura IV.4.



Figura IV.4: Equipo de determinación analítica: Cromatógrafo gaseoso con detector de masas, Thermo Scientific.

IV.2.1. Identificación de los productos de la reacción

Se buscaron las mejores condiciones cromatográficas de elución de los reactivos y productos y también se dedicó esfuerzo en lograr la identificación de los productos más importantes de la reacción. Para esto se utilizaron soluciones comerciales de los reactivos y de algunos de los productos, un cromatógrafo gaseoso convencional (GC-A) y otro cromatógrafo gaseoso acoplado a un detector de masas (GC-MS).

Primero se prepararon soluciones etanólicas de reactivos y productos. El solvente seleccionado fue etanol, porque este fue el primer alcohol de cadena corta que se empleó para investigar la conversión de DHA. De esta manera, se prepararon soluciones de dihidroxiacetona (DHA), lactato de etilo (EL) y aldehído pirúvico (PA), las mismas se inyectaron en el GC-A y en el GC-MS y se determinaron los tiempos de retención de cada uno de los compuestos en ambos equipos.

Se inyectaron en el GC-A las muestras guardadas correspondientes a los finales de reacción obtenidos hasta el momento. Se seleccionaron aquellas corridas que, aparte de las sustancias conocidas (EtOH, DHA, EL y PA), tenían sólo uno o dos compuestos desconocidos en altas concentraciones. Estas muestras se inyectaron luego en el GC-MS, donde se analizaron los compuestos desconocidos comparándolos con la base de datos de equipo. En base a estos resultados, y de acuerdo con los posibles productos que se pueden formar a partir de los reactivos y productos, fue posible identificar las sustancias desconocidas de mayor concentración en la reacción.

Comparando los resultados obtenidos de ambos cromatógrafos, fue posible asociar los tiempos de retención de cada compuesto desconocido entre ambos equipos. Con este procedimiento se determinó la presencia en el medio de reacción de los siguientes productos: hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA), dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA) y dietilacetal del gliceraldehído (GLADA).

IV.2.2. Condiciones cromatográficas

Las condiciones empleadas en el cromatógrafo gaseoso (GC-A) para el análisis de las muestras extraídas del reactor fueron las siguientes:

- i. Temperatura del inyector: 523 K
- ii. Temperatura del detector: 523 K
- iii. Caudal de H₂ en el FID: 30 mL/min
- iv. Caudal de aire en el FID: 300 mL/min
- v. Caudal del gas de arrastre (N₂) en la columna: 7.3 mL/min
- vi. Volumen de inyección: 0.6 μL.

El programa de temperatura empleado en el horno del cromatógrafo se presenta en la Figura IV.5. El tiempo total del programa de temperatura es de 45 min.

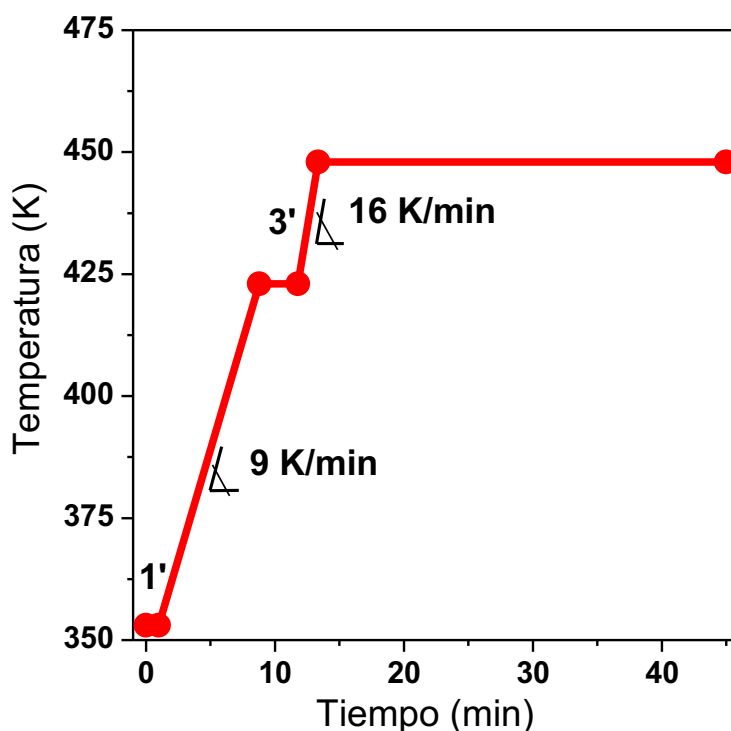


Figura IV.5: Programa de temperatura del cromatógrafo GC-A

En la Figura IV.6, se presenta un cromatograma típico, obtenido luego de 50 minutos de reacción utilizando 1 g del catalizador denominado 4.2SnAl, partiendo de una solución de DHA en Etanol de 0.4 M. En el mismo se señalan los picos pertenecientes a los reactivos, a los productos principales y al estándar externo utilizado como referencia.

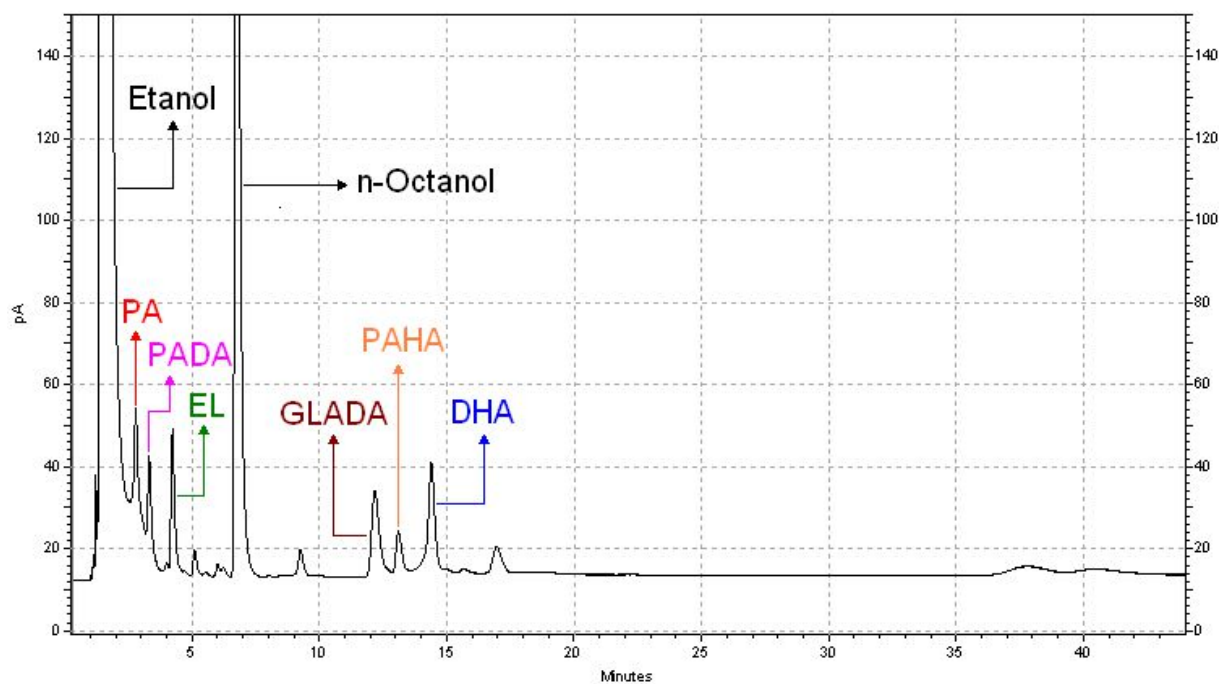


Figura IV.6: Cromatograma típico obtenido en el cromatógrafo GC-A para una muestra de la reacción de conversión de DHA utilizando un catalizador basado en Sn.

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

Tabla IV.1: Tiempos de retención y factores de respuesta de las sustancias identificadas.

Nombre del compuesto	Compuesto	Tiempo de retención (min)	Factor de respuesta
Etanol	EtOH	1.210	-
Aldehído pirúvico	PA	2.777	0.0847
Dietilacetal del aldehído pirúvico	PADA	3.307	0.3930
Lactato de etilo	EL	4.245	0.3930
n-Octanol	n-Oct	6.757	1.000
Dietilacetal del gliceraldehído	GLADA	12.195	0.3930
Hemiacetal del aldehído pirúvico	PAHA	13.111	0.3930
Dihidroxiacetona	DHA	14.395	0.1336
No identificados	Otros	-	0.2500

Se logaron así, identificar la mayoría de los productos de reacción, quedando pequeños picos desconocidos, que juntos tienen una concentración que no supera en ningún caso el 10% del área total de los cromatogramas obtenidos.

IV.2.3. Cuantificación de los reactivos y productos de la reacción

Durante las corridas catalíticas, se utilizó un estándar externo como referencia para la cuantificación de los reactivos y productos de reacción. Este compuesto se agregó en cantidad conocida a cada una de las muestras extraídas del reactor y además permitió determinar los factores de respuesta para cada componente disminuyendo el error de medición. Con estos valores se determinó la concentración de los reactivos y productos de interés a lo largo de la reacción.

IV.2.3.1. Factor de respuesta

Existe una relación proporcional entre el número de moles inyectados de un compuesto y el área del pico de ese compuesto obtenido en el cromatograma. Esta relación puede considerarse constante en un amplio rango de concentraciones y lleva el nombre de factor de respuesta (Ecuación IV.1):

$$A_i = k_i \cdot n_i \quad (\text{Ec. IV.1})$$

Además,

$$n_i = V_{\text{inyectado}} \cdot C_i \quad (\text{Ec. IV.2})$$

donde: A_i es el área obtenida para el compuesto i .

k_i es el factor de respuesta.

n_i es el número de moles del compuesto i inyectado.

$V_{\text{inyectado}}$ es el volumen de solución inyectado al GC.

C_i es la concentración del compuesto i en la solución.

Como puede verse en la ecuación anterior, es necesario inyectar un volumen exacto de la solución de concentración conocida del compuesto i para calcular la constante de proporcionalidad k_i . Esto podría introducir un error grande al calcular k_i , ya que la inyección de las muestras se hace de forma manual y utilizando pequeños volúmenes.

Para evitar este error, se utilizó un factor de respuesta molar relativo a un estándar externo, el mismo se define como:

$$f_i^R = \frac{k_i}{k_{\text{estándar}}} = \frac{A_i}{A_{\text{estándar}}} \cdot \frac{n_{\text{estándar}}}{n_i} \quad (\text{Ec. IV.3})$$

$$\frac{n_{\text{estándar}}}{n_i} = \frac{C_{\text{estándar}}}{C_i} \cdot \frac{V_{\text{inyectado}}}{V_{\text{inyectado}}} \quad (\text{Ec. IV.4})$$

Como puede apreciarse en la Ecuación IV.4, el factor obtenido no depende del volumen de solución inyectado, por lo que se evita introducir un error en la determinación del factor de respuesta.

IV.2.3.2. Selección del estándar externo

El compuesto utilizado como estándar externo debe cumplir con ciertos requisitos que se enumeran a continuación:

- No reaccionar con los reactivos o los productos.
- Ser soluble en el solvente de reacción (en este caso el alcohol de cadena corta que actúa también como co-reactivo de la DHA).
- No solapar la señal de ningún otro compuesto.
- Tener buena resolución en las condiciones de elución.

Teniendo en cuenta experiencias previas del grupo, se inyectaron soluciones

de diferentes compuestos en las condiciones previamente determinadas, y se seleccionó el mejor compuesto de referencia (estándar) siguiendo las premisas anteriores. La Tabla IV.2 muestra una breve descripción de los resultados obtenidos al usar distintos estándares.

Tabla IV.2: Selección del estándar externo

Compuesto	Observación
n-Hexadecano	No tiene buena solubilidad
n-Dodecano	Solapa productos de reacción
n-Octanol	Cumple con los requisitos

Se seleccionó entonces el n-octanol como estándar externo para la reacción en estudio, ya que cumplió con todas las condiciones presentadas con anterioridad.

IV.2.3.3. Cálculo de los factores de respuesta

Para realizar el análisis cuantitativo de los compuestos observados en los cromatogramas, fue necesario conocer el factor de respuesta para cada uno de ellos. Como se mencionó en el apartado anterior, se utilizó un estándar externo como referencia.

Se prepararon por pesada dos mezclas conteniendo reactivos, productos y el estándar seleccionado:

- 1,3 Dihidroxiacetona (DHA), 97 %, Sigma Aldrich
- Etanol anhidro, 99.9 %, Merck
- Lactato de etilo, 98 %, SAFC
- Aldehído pirúvico, solución al 40 %, Sigma
- n-Octanol, 99 %, BDH

Las soluciones se prepararon en las proporciones que se indican en la Tabla IV.3:

Tabla IV.3: Soluciones para la determinación de los factores de respuesta

Compuesto	Masa de cada compuesto en la Solución 1 (g)	Masa de cada compuesto en la Solución 2 (g)
DHA	0.1849g	0.3640g
EtOH	4.2215g	7.2210g
EL	0.8521g	0.3344g
PA	0.4795g	0.5192g
n-Oct	0.1729g	0.2011g

Cada solución se inyectó varias veces para comprobar la reproducibilidad de las áreas, y luego se tomó un valor promedio.

De acuerdo a la relación de área obtenida para cada solución, y la relación molar conocida al preparar las soluciones, se determinó el factor de respuesta molar relativo al estándar para la dihidroxiacetona, el lactato de etilo y el aldehído pirúvico. No se calculó para el etanol porque está en exceso y por la diferencia en el tamaño de las áreas, introduciría un error muy grande:

$$f_i^R = \frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{\text{estándar}}} \cdot \frac{W_{\text{estándar}}}{W_i} \cdot \frac{PM_i}{PM_{\text{estándar}}} \quad (\text{Ec. IV.5})$$

Para los compuestos de los que no se disponían patrones comerciales por ausencia circunstancial en el mercado y que poseen una estructura molecular similar a la del lactato de etilo (hemiacetal del aldehído pirúvico, el dietilacetal de aldehído pirúvico y el dietilacetal del gliceraldehído), se adoptó como factor de respuesta el mismo valor que para el mencionado compuesto. En el caso de los compuestos desconocidos, que forman a partir de los reactivos o de los productos, se supuso que poseen estructuras moleculares similares a la de los compuestos conocidos. Por lo

tanto, se estableció que el promedio de los factores de respuesta de los compuestos desconocidos, es similar al valor promedio entre los obtenidos para: DHA, PA, EL y PADA. Debido a la baja concentración de los compuestos desconocidos en la reacción, la diferencia entre el valor propuesto y el real no representa un gran error en los cálculos. Los factores de respuesta se presentan en la Tabla IV.1.

IV.2.3.4. Determinación de la conversión, rendimiento y selectividad en los ensayos de actividad catalítica.

La conversión de DHA (X_{DHA}) es la cantidad de moles de DHA que se consumen con respecto a los moles iniciales alimentados al reactor expresada en porcentaje.

$$X_{DHA} = \frac{n_{DHA}^0 - n_{DHA}}{n_{DHA}^0} \cdot 100 \quad (\text{Ec. IV.6})$$

donde: X_{DHA} es la conversión de DHA a tiempo t.

n_{DHA}^0 es el número de moles iniciales de DHA.

n_{DHA} es el número de moles de DHA a tiempo t.

La selectividad hacia el producto i (S_i), es la fracción de los moles de DHA que se convirtieron en el compuesto i, expresada en porcentaje.

$$S_i = \frac{n_i}{n_{DHA}^0 - n_{DHA}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. IV.7})$$

donde: n_i son los moles del producto i, medidos al tiempo t.

n_{DHA}^0 es el número de moles iniciales de DHA.

n_{DHA} es el número de moles de DHA a tiempo t.

El rendimiento (Y_i), son los moles de i producidos por mol inicial de DHA expresado en porcentaje, y se calcula como la selectividad del compuesto i por la conversión de DHA.

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{\text{DHA}}^0} \cdot 100 = \frac{S_i \cdot X_{\text{DHA}}}{100} \quad (\text{Ec. IV.8})$$

La velocidad inicial de reacción (r_{DHA}^0) es la velocidad de conversión de DHA por gramo de catalizador, extrapolada al instante inicial de la reacción. Esta es la máxima velocidad de reacción ya que la concentración de reactivos es máxima. Se representa como la pendiente de la curva de conversión a $t = 0$ (Figura IV.7).

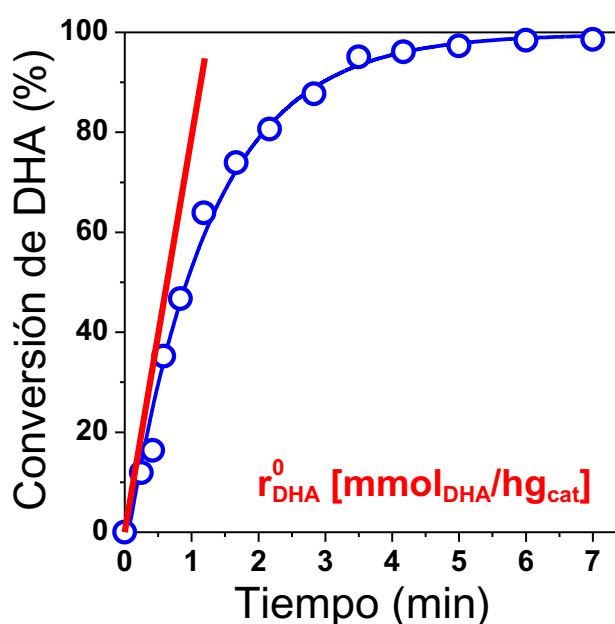


Figura IV.7: Representación de la velocidad inicial de reacción (r_{DHA}^0).

La misma no se puede determinar en forma precisa trazando la pendiente al origen en la Figura IV.7, por lo tanto se calcula utilizando el método de la secante. Este método consiste en graficar una función F que involucra a la conversión y el tiempo modificado (Ecuación IV.9) en función del tiempo modificado (Ecuación IV.10) y extrapolarlo a la ordenada al origen (Figura IV.8).

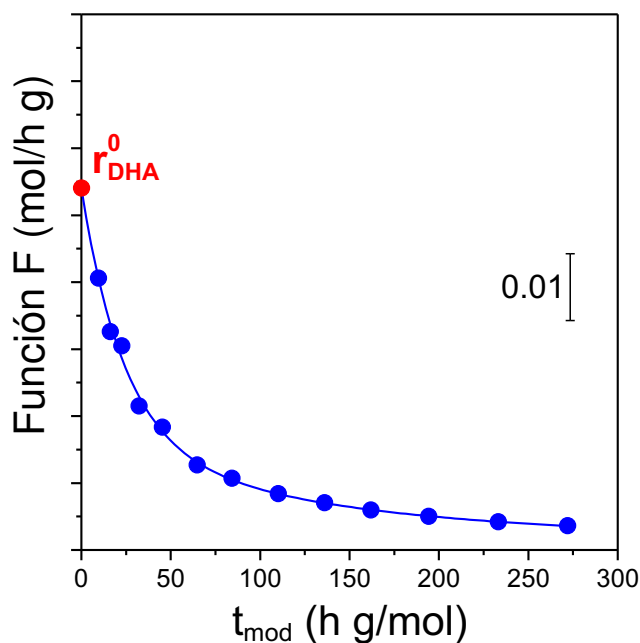


Figura IV.8: Cálculo de la velocidad inicial de reacción (r_{DHA}^0) usando el método de la secante.

$$F = \frac{X_{DHA}}{100 \cdot t_{mod}} \quad (\text{Ec. IV.9})$$

donde: X_{DHA} es la conversión de DHA (%);

t_{mod} es el tiempo modificado (Ecuación IV.10).

$$t_{mod} = \frac{t \cdot w_{cat}}{n_{DHA}^0} \quad (\text{Ec. IV.10})$$

donde: t es el tiempo de reacción (h).

w_{cat} es la masa de catalizador utilizada en la reacción (g).

El turnover rate (TOR⁰) es la velocidad de reacción inicial expresada por mol de sitio ácido, que en el caso de la presente tesis, son los sitios activos de la reacción, como se discutirá en los capítulos siguientes. El TOR⁰ permite contrastar resultados de catalizadores con distinta carga metálica o preparados por distintas técnicas.

$$\text{TOR}^0 = \frac{r_{\text{DHA}}^0 \cdot 1000}{n_a} \quad (\text{Ec. IV.11})$$

donde: TOR^0 está en unidades de ($\text{mol}_{\text{DHA}}/\text{h} \cdot \text{mol}_{\text{sito ácido}}$).

r_{DHA}^0 tiene unidades de ($\text{mmol}_{\text{DHA}}/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$)

n_a es la densidad de sitios ácidos determinada por TPD de NH_3 ($\mu\text{mol}_{\text{sitos ácidos}}/\text{g}_{\text{cat}}$)

IV.2.3.5. Balance de átomos de carbono

Se realizó el correspondiente balance de átomos de carbono para cada ensayo catalítico a efectos de:

- i. Verificar que se estuvieran cuantificando todos los productos de reacción.
- ii. Verificar la ausencia de deposición de algunos productos que pudieran quedar fuertemente adsorbidos en la superficie del catalizador, no siendo detectados cromatográficamente.
- iii. Verificar que los factores de respuesta calculados fueran correctos.

El cálculo consiste en comparar el número de moles del reactivo DHA consumido a medida que transcurre la reacción con la suma del número de moles de cada producto formado afectados por la estequiometría de la reacción. En el caso de la reacción de conversión de DHA, cada mol de DHA puede producir sólo un mol de cualquiera de los productos, es decir, la estequiometría es mol a mol con cada producto y por lo tanto la igualdad presentada en la Ecuación IV.12 debe cumplirse durante todo el ensayo de actividad catalítica:

$$\frac{n_{\text{DHA}}^0 - n_{\text{DHA}}}{\sum n_i} = 1 \quad (\text{Ec. IV.12})$$

donde $\sum n_i$ es la sumatoria en moles de todos los productos formados.

IV.3. Ensayos catalíticos preliminares

IV.3.1. Confirmación de ausencia de reacción térmica

Para verificar el grado de conversión térmica de la DHA en el equipo donde se realizaron los ensayos de actividad catalítica (Figura IV.2), se realizó una experiencia sin catalizador, colocando la mezcla de DHA y etanol en el reactor. Las experiencias se realizaron empleando las mismas condiciones operativas que se utilizaron en los ensayos catalíticos habituales, las cuales se muestran a continuación:

- Concentración de DHA en etanol: 0.4 M.
- Temperatura de reacción: 353K.
- Presión de reacción: 250 kPa (autógena).
- Tiempo de reacción: 7 h.
- Agitación: 400 RPM.

Las muestras fueron extraídas del reactor a los mismos tiempos que en una reacción catalítica. Los cromatogramas de todas las muestras inyectadas mostraron ausencia de conversión de DHA. Esto permitió concluir que no existen reacciones térmicas entre el alcohol y la DHA en las condiciones de reacción empleadas.

IV.3.2. Experiencia catalítica empleando únicamente etanol como reactivo

Se realizó una corrida catalítica utilizando solamente etanol como reactivo para descartar posibles reacciones laterales del alcohol sobre el catalizador empleado. Las condiciones experimentales utilizadas fueron las siguientes:

- Volumen de etanol: 65 mL.
- Catalizador: 4.8SnAl-D-573.

- Masa de catalizador: 1 g.
- Temperatura de reacción: 353K.
- Presión de reacción: 250 kPa (autógena).
- Tiempo de reacción: 7 h.
- Agitación: 400 RPM.

Se extrajeron muestras a lo largo de la reacción, y se analizaron en el cromatógrafo gaseoso. No se observó la formación de ningún producto a lo largo de las 7h de reacción, lo que indica que en ausencia del azúcar (DHA), el etanol no sufre ni reacción térmica ni catalítica.

IV.4. Conversión de DHA y etanol bajo condiciones de catálisis homogénea y heterogénea

IV.4.1. Comparación de resultados experimentales

Con fines comparativos, se estudió la conversión de DHA en etanol mediante el empleo de catálisis homogénea empleando soluciones etanólicas de sales de estaño como catalizadores. Estas reacciones se llevaron a cabo utilizando SnCl_2 y $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como catalizadores con una relación molar DHA/Sn de 74, una temperatura de reacción de 353K y presión autógena (250kPa). Los resultados fueron comparados con los obtenidos durante ensayos realizados empleando catálisis heterogénea en las mismas condiciones experimentales (Figura IV.9).

Los catalizadores sólidos fueron preparados por impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial utilizando cada uno un precursor diferente. En el caso de la muestra 4.2SnAl se utilizó $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mientras que la muestra 4.8SnAl-D-573 se preparó con una solución impregnante de SnCl_2 . La síntesis de ambos catalizadores se describió en el Capítulo III (inciso III.2.1, página III-6).

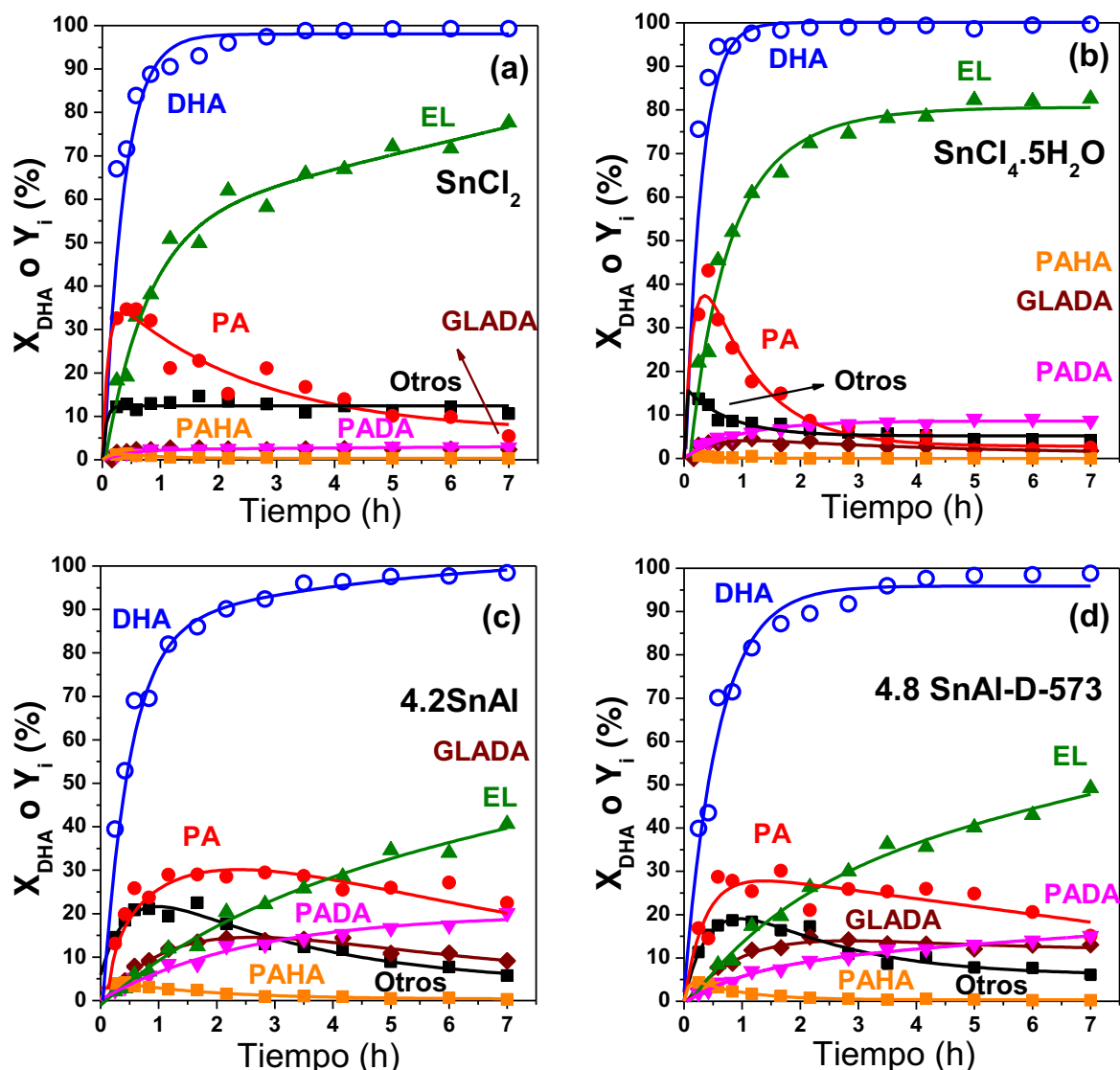


Figura IV.9: Comparación entre reacciones homogéneas y heterogéneas, realizadas con dos precursores diferentes. **(a)** Reacción homogénea con la sal $SnCl_2$, **(b)** Reacción homogénea con la sal $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, **(c)** Reacción heterogénea con alúmina impregnada con $SnCl_2$, **(d)** Reacción heterogénea con alúmina impregnada con $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

Las reacciones realizadas en fase homogénea utilizando las sales cloradas de estaño como catalizadores, presentan una conversión completa luego de 2h de reacción (Figura IV.9(a) y Figura IV.9(b)). La formación de PAHA y PADA fue despreciable en ambas reacciones, mientras que el PA aparece como único intermediario de la reacción. Esto indica que los iones Sn^{2+} y Sn^{4+} en solución son muy selectivos, lográndose rendimientos a EL de entre el 76 y el 83% a las 7h de reacción. Los resultados obtenidos empleando catálisis homogénea también

muestran que se obtiene un rendimiento ligeramente mayor utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y además hay menor formación de compuestos desconocidos (Otros).

Por otro lado, empleando catalizadores sólidos se llegó a la conversión total luego de 5h de reacción. Lo que indica que las especies SnO_2 formadas en la superficie del soporte son menos activas que los iones disueltos en la mezcla reaccionante. Además se obtuvieron menores rendimientos a EL, llegando a un 41 y un 49% al finalizar la experiencia.

Aunque los tiempos de reacción y los rendimientos finales obtenidos por catálisis homogénea fueron mejores, los catalizadores estaño-alúmina mostraron resultados prometedores, a bajos tiempos de reacción, en condiciones de reacción medias y poseen las conocidas ventajas tecnológicas de tratarse de una reacción heterogénea.

Además, los resultados comparados se obtuvieron con catalizadores preliminares y sin optimizar las condiciones de reacción. Si se incrementa la temperatura de reacción a 363K y se utiliza el catalizador 7.6SnAl, es posible duplicar la productividad a EL, P_{EL} ($\text{g}_{\text{EL}} / \text{kg cat h}$) (Tabla IV.4).

Los resultados obtenidos en esta tesis con sólidos impregnados con sales de estaño comparan favorablemente con otros resultados publicados en la literatura utilizando la misma temperatura y sólidos como zeolitas [1,2], zeolitas desaluminizadas con estaño incorporado [3,4], óxidos mixtos Zr-Ti [5], materiales mesoporosos Zn-MCM-41 [6] y Sn-MCM-41 [7,8]. Los catalizadores mencionados anteriormente involucran métodos de preparación más costosos y demandantes y, además debido a sus propiedades físicas, son difíciles de sintetizar a una escala mayor a la del laboratorio.

Si se comparan los valores de P_{EL} propios y de la literatura, como se muestra

en la Tabla IV.4, puede observarse que para una misma temperatura de reacción, el catalizador preparado por el método sencillo de impregnación a humedad incipiente, permite obtener mejores resultados que aquellos preparados por métodos más costosos, a excepción los obtenidos con el catalizador SnBEA (Ac).

Tabla IV.4: Productividad a EL al final de la reacción para distintos catalizadores sólidos reportados en bibliografía y en esta tesis.

Catalizador	Referencia	Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (K)	P _{EL} (g _{EL} /kg _{Cat} h)
4.2SnAl		7.0	353	176
4.8SnAl-D-573		7.0	353	216
7.6SnAl		7.0	363	389
USY CBV 600	[1]	6.0	363	116
Zr-Ti	[5]	2.0	373 ^a	153
Zn-MCM-41	[6]	6.0	363	284
Sn-MCM-41	[7]	6.0	363	197
SnBEA	[3]	7.5	363	206
SnBEA (Ac)	[4]	6.0	363	1050
^a Mínima temperatura utilizada.				

Los resultados publicados por Hammond y col. [4] con el catalizador SnBEA (Ac) son muy superiores al resto, inclusive a los de la SnBEA utilizada por Dijkmans y col. [3], que se sintetizó utilizando un método convencional. La principal diferencia entre ambos métodos de preparación reside en la incorporación del precursor metálico dentro de la estructura de la zeolita Beta desaluminizada. Mientras que la forma más habitual de preparación consiste en la incorporación de Sn a través de una solución de un precursor clorado (SnCl₄.5H₂O), la SnBEA (Ac) se preparó por intercambio iónico en estado sólido (SSIE) utilizando acetato de Sn(II) como precursor. De esta forma, lograron obtener un catalizador de alta carga metálica (10% en peso), que no presenta efectos secundarios significativos, como aglomeración,

grandes cristales o lixiviación del material activo.

IV.4.2. Verificación de la ausencia de lixiviación de especies activas

La lixiviación de especies activas al medio de reacción, conocida como “*leaching*” es un fenómeno indeseado en las reacciones por catálisis heterogénea. La existencia de este fenómeno puede llevar a interpretaciones erróneas ya que en definitiva, la reacción podría estar siendo promovida por las especies disueltas y no por el sólido catalítico.

Para verificar que no hay disolución de especies catalíticamente activas, se realizó una experiencia de comprobación (Figura IV.10).

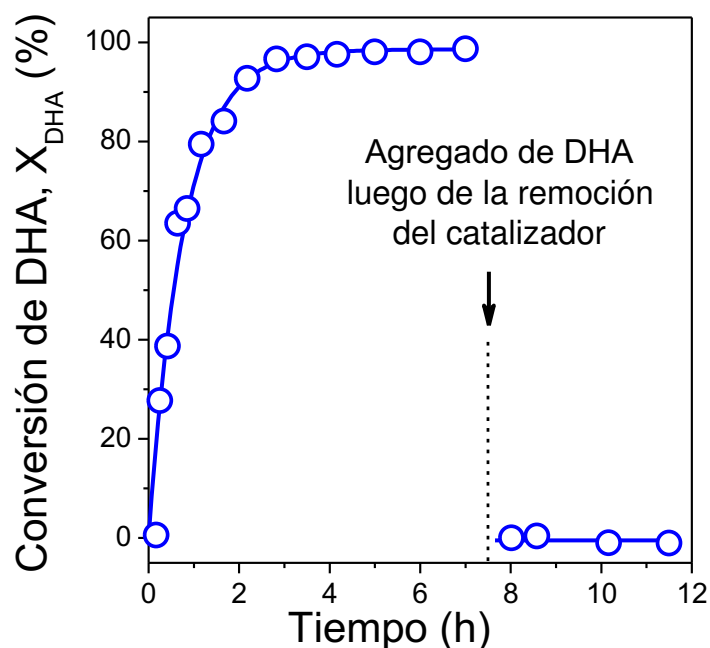


Figura IV.10: Comprobación de ausencia de reacción por catálisis homogénea.

La misma se realizó empleando el catalizador 6.9SnAl preparado por impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Sn (Capítulo III, inciso III.2.1, página III-6). La reacción se llevó a cabo a 353K y utilizando una solución de DHA en etanol de concentración 0.4M. Al cabo de

7h de reacción, cuando se alcanzó la conversión total de DHA, se dio por finalizada la reacción y el catalizador sólido se removió del medio de reacción por filtración. Luego se alimentó al reactor una cantidad de moles de DHA igual a la anterior. La mezcla reaccionante obtenida, ahora sin el catalizador sólido, se calentó bajo agitación nuevamente hasta 353K durante 4 h más, no observándose conversión de DHA. La Figura IV.10 resume estas dos experiencias consecutivas. Estos resultados sugieren que la reacción sólo se desarrolla por catálisis heterogénea y que se puede descartar la contribución de la catálisis homogénea debida a la disolución de especies activas desde el sólido a la mezcla de reacción líquida.

IV.5. Estudio de la existencia de limitaciones difusionales

Se estudió la posible existencia de limitaciones difusionales por transferencia de masa y calor externa e interna. Estos cálculos son importantes ya que, en los capítulos siguientes de esta tesis, se determinarán diversos parámetros cinéticos.

Para investigar la presencia de los fenómenos de transferencia de masas externa e interna, se utilizaron los criterios de Mears y de Weiz-Prater, respectivamente. Para investigar la existencia de limitaciones por transferencia de calor, se calculó el calor de formación de los principales productos (EL y PADA) a partir de DHA y EtOH, y se determinaron las diferencias de temperatura entre, el seno del líquido y el catalizador, e intrapartícula, utilizando las ecuaciones del trabajo de Mears [9].

Los criterios para determinar la influencia de los fenómenos de transferencia de masa y calor, externa e interna se aplicaron a varios ensayos catalíticos; a continuación se muestran los resultados obtenidos para la muestra 6.9SnAl (Figura IV.10), que es representativa de los catalizadores más importantes de esta tesis.

IV.5.1. Limitaciones difusionales externas de materia

La presencia de resistencia a la transferencia de masa externa se avaluó con el cálculo del número de Mears [9], el cual indica que si ω es menor que 0.15 / orden de reacción, no habrá limitaciones apreciables a la transferencia de masa externa:

$$\omega = \frac{r_{\text{DHA}}^0 \rho_p R_p}{k_c C_{\text{DHA}}^0} < \frac{0.15}{n} \quad (\text{Ec. IV.13})$$

donde: r_{DHA}^0 fue obtenida de la Fig. IV.9, (30.4 mol/h.kg).

ρ_p es la densidad de partícula del catalizador (1563 kg/m³).

R_p es el radio medio de la partícula (1.7 10⁻⁴ m).

k_c es el coeficiente de transferencia de masa (m/h).

C_{DHA}^0 es la concentración inicial de DHA (4 10² mol/m³).

n es el orden de reacción (se consideró reacción de primer orden).

La densidad de partícula de catalizador se calculó con la Ecuación IV.14:

$$\rho_p = [(\rho_s)^{-1} + v_p]^{-1} \quad (\text{Ec. IV.14})$$

donde: ρ_s (densidad del sólido) es la densidad verdadera del sólido, sin tener en cuenta la estructura porosa (3180 kg/m³) [10].

v_p es el volumen de poro determinado por adsorción isotérmica de N₂, como se detalló en el Capítulo III (280.2 kg/m³).

El coeficiente de transferencia de masa k_c (m/h) se calculó con la correlación adimensional de la Ecuación IV.15 [11]:

$$k_c = \frac{Sh D_m}{d_p} = 0.67 \text{ m h}^{-1} \quad (\text{Ec. IV.15})$$

donde: **Sh** es el número adimensional de Sherwood.

D_m es el coeficiente de difusión molar de la DHA en la fase líquida calculada con la Ecuación IV.22 (m²/h).

d_p es el diámetro de partícula (3.4 10⁻⁴ m).

El número adimensional de Sherwood se determinó empleando las siguientes ecuaciones:

$$Sh = 2 + 0.55 Re_k^{1/2} Sc^{1/3} = 17.6 \quad (\text{Ec. IV.16})$$

$$Re_k = \frac{\rho_L d_p^{4/3} \bar{\epsilon}^{1/3}}{\mu_L} = 27.7 \quad (\text{Ec. IV.17})$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} = 157 \quad (\text{Ec. IV.18})$$

donde: **Re_k** es el número adimensional de Reynolds según la teoría de Kolgomoroff;

Sc es el número adimensional de Schmidt;

ρ_L es la densidad del etanol a 353K (726 kg/m³) [12];

μ_L es la viscosidad dinámica del etanol a 353K (1.476 kg/m.h) [12];

ε̄ es la disipación de energía promedio en el agitador (Watt/kg), y se calcula de acuerdo a la Ecuación IV.19.

$$\bar{\epsilon} = \frac{N_p N_i^3 d_i^5}{V_L} = 0.288 \cdot 10^{-1} \text{ watts kg}^{-1} \quad (\text{Ec. IV.19})$$

donde: **N_p** es el número de potencia (1.2 -adimensional-) [13];

N_i es la velocidad de agitación (2.4 x 10⁴ 1/h);

d_i es el diámetro del agitador (0.035 m);

V_L es el volumen del líquido dentro del reactor ($6.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$).

El cálculo de la difusión molar de la dihidroxiacetona en el etanol, se realizó utilizando la correlación de Wilke y Chang [14] (Ecuación IV.20):

$$D_m = \frac{3.71 \cdot 10^{-15} T \sqrt{\phi \cdot PM}}{\mu_L V_m^{0.6}} = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1} \quad (\text{Ec. IV.20})$$

donde: T es la temperatura del medio (353K).

ϕ es un factor que depende del solvente (1.5 -adimensional- para el etanol) [14].

PM es el peso molecular del etanol (0.046 kg/mol).

V_m es el volumen molar del soluto en el punto de ebullición, y se calcula por el método de Le Bas ($8.88 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$) [15].

El número de Mears obtenido con la Ecuación IV.13 (ω) es 0.03, que según el criterio adoptado, confirma la ausencia de limitaciones difusionales a la transferencia de masa externa.

IV.5.2. Limitaciones difusionales internas de materia

Para verificar la ausencia de limitaciones por transferencia de masa intrapartícula, se utilizó el criterio de Weisz-Prater [16] para reacciones de primer orden y partículas esféricas (Ecuación IV.21). El criterio predice que el si el módulo de Weisz-Prater (Φ) es menor que uno, no existirán limitaciones a la transferencia de masa intrapartícula.

$$\Phi = \frac{r_{DHA}^0 \rho_p R_p^2}{D_{eff} C_{DHA}^0} < 1 \quad (\text{Ec. IV.21})$$

donde: D_{eff} es la difusividad efectiva, calculada con la Ecuación IV.22 (m^2/h).

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon D_m}{\tau} = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1} \quad (\text{Ec. IV.22})$$

donde: ε es la porosidad del catalizador (0.51 -adimensional-) y fue calculada empleando la Ecuación IV.23.

τ es la tortuosidad del catalizador (1 -adimensional-).

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right) \quad (\text{Ec. IV.23})$$

El valor obtenido para Φ en la Ecuación IV.21 fue 0.54, lo que nos indica que, de acuerdo al criterio utilizado, no existen limitaciones difusionales por transferencia de masa interna.

IV.5.3. Limitaciones difusionales externas de calor

La temperatura en el seno del líquido se mantiene constante durante toda la experiencia, sin embargo, el calor consumido o generado por la reacción puede crear grandes diferencias de temperatura entre el líquido y el sólido, o dentro del mismo catalizador. Esto se debe a una dificultad en la transferencia de calor, que puede provocar limitaciones en las distintas etapas de la reacción y, como consecuencia, el análisis de los resultados cinéticos llevaría a conclusiones erróneas ya que los resultados experimentales no estarían obtenidos en régimen cinético.

Para calcular la importancia de la diferencia de temperatura entre la mezcla reactiva y el catalizador (ΔT_{ext}) se utilizó la ecuación propuesta por Mears [9] (Ecuación IV.24).

$$\Delta T_{\text{ext}} = \frac{|\Delta H_{\text{rxn}}^0| r_{\text{DHA}}^0 \rho_p d_p}{6 \alpha_{\text{LS}}} \quad (\text{Ec. IV.24})$$

donde: α_{LS} es el coeficiente de transferencia entre el catalizador y el seno del líquido, y está dado por la Ecuación IV.25.

$$\alpha_{\text{LS}} = 1.37 k_C \rho_L c_{p,L} \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} = 3458.6 \text{ kcal m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{Ec. IV.25})$$

donde: $c_{p,L}$ es el calor específico del líquido (0.58 kcal/kg K) [17].

Pr es el número adimensional de Prandtl (Ecuación IV.26).

$$Pr = \frac{\mu_L c_{p,L}}{\lambda_L} = 5.89 \quad (\text{Ec. IV.26})$$

donde: λ_L es la conductividad térmica del líquido (0.1454 kcal/h m K) [18].

A efectos de estimar el ΔT_{ext} , se calculó el calor de formación de los principales productos (EL y PADA) a partir de DHA y EtOH.

En la Tabla IV.5 se presentan las entalpías de formación de los reactivos y de los dos productos principales. Los datos fueron tomados del *Web Book* del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) [17] y de la página web Cheméo [19], que recopila la última información sobre propiedades químicas.

Tabla IV.5: Entalpías de formación.

Compuesto	Entalpía (kcal/mol)
DHA	-143.88 ^a
EtOH	-65.97 ^a
EL	-131.18 ^b
PADA	-136.26 ^b
Agua	-68.32 ^a
^a Web book del NIST. ^b Web Cheméo.	

Las entalpías de reacción para la formación de EL y PADA, partiendo de DHA y etanol, se calcularon con las Ecuaciones IV.27 y IV.28 respectivamente:

$$\Delta H_{rxn\ EL}^0 = \Delta H_{f\ EL}^0 + \Delta H_{f\ Agua}^0 - \Delta H_{f\ DHA}^0 + \Delta H_{f\ EtOH}^0 \quad (\text{Ec. IV.27})$$

$$\Delta H_{rxn\ EL}^0 = 10.35 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{rxn\ PADA}^0 = \Delta H_{f\ PADA}^0 + 2x\Delta H_{f\ Agua}^0 - \Delta H_{f\ DHA}^0 + 2x\Delta H_{f\ EtOH}^0 \quad (\text{Ec. IV.28})$$

$$\Delta H_{rxn\ PADA}^0 = 2.92 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Las entalpías de los principales productos se calcularon a 298K, sin embargo, es de esperar que a la temperatura de reacción sean del mismo orden. La entalpía de formación del PADA es muy baja, con lo cual, la reacción endotérmica de formación de este producto seguramente no involucrará un salto importante de temperatura entre el medio líquido y la superficie sólida (ΔT_{ext}). Sin embargo, en el caso del EL no se puede descartar a priori la existencia de efectos térmicos, por lo cual, es necesario calcular el ΔT_{ext} .

La diferencia de temperatura externa (ΔT_{ext}) estimada por este método para la formación de EL, es de $8.1 \cdot 10^{-3}$ K. Por lo tanto, no existen limitaciones de transferencia de calor entre el seno del líquido y la partícula como resultado de la formación de EL.

IV.5.4. Limitaciones difusionales internas de calor

La transferencia de calor intrapartícula es menos frecuente, y no sucede en condiciones donde no existen limitaciones a la transferencia de calor externa. Esto se debe a que la conductividad térmica del sólido es mucho mayor que la del líquido.

Sin embargo, para comprobar que no existen diferencias de temperatura dentro del catalizador, se utilizará la Ecuación IV.29 [9].

$$\Delta T_{\text{int}} = \frac{|\Delta H_{\text{rxn}}^0| r_{\text{DHA}}^0 \rho_p d_p}{60 \lambda_s} \quad (\text{Ec. IV.29})$$

donde: λ_s es la conductividad térmica del sólido (22.37 kcal/h m K) [20].

La diferencia de temperatura interna (ΔT_{int}) obtenida es de $4.26 \cdot 10^{-5}$ K. Con lo cual se demuestra que no existen limitaciones a la transferencia interna de calor.

Se investigó la existencia de limitaciones difusionales de masa utilizando criterios ampliamente aceptados. La presencia de transferencia de masa externa e interna se analizó utilizando los criterios de Mears [9] y de Weisz-Prater [16], respectivamente. Los resultados obtenidos muestran que la difusión másica de los compuestos, entre el seno del líquido y la partícula, y dentro del catalizador, no son etapas limitantes de la reacción.

La presencia de transferencia de calor externa e interna se analizó mediante el cálculo del ΔT_{ext} y del ΔT_{int} utilizando las ecuaciones propuestas por Mears [9]. Las diferencias de temperatura entre el sólido y el seno del líquido e intrapartícula, obtenidas mediante estas ecuaciones resultaron pequeñas, lo cual permite descartar la influencia de ambos fenómenos difusionales.

Por lo tanto, en las condiciones de reacción utilizadas durante esta tesis, no existen limitaciones difusionales externas o internas de masa y de calor. Esto asegura que los resultados obtenidos durante los ensayos catalíticos corresponden a los de la reacción en control cinético, lo cual es necesario para un correcto análisis de los mismos y para el desarrollo posterior de un modelado cinético.

Anexo: Cálculos termodinámicos

Con el objetivo de determinar la posible existencia de limitaciones termodinámicas de las reacciones en estudio, se realizó el cálculo de la energía libre de reacción (ΔG_{rxn}^0) involucrada en la formación de los productos principales.

En la Tabla IV.6 se presentan las energías libres de formación de los reactivos y de los dos productos principales.

Tabla IV.6: Energías libres de formación.

Compuesto	ΔG_f^0 (kcal/mol)
DHA	-102.34 ^b
EtOH	-40.83 ^b
EL	-76.23 ^b
PADA	-79.66 ^b
Agua	-73.30 ^a
^a Web book del NIST. ^b Web Cheméo.	

Las energías libres de la reacción de formación de EL y PADA, partiendo de DHA y etanol, se calcularon con las Ecuaciones IV.30 y IV.31 respectivamente:

$$\Delta G_{rxn\ EL}^0 = \Delta G_{f\ EL}^0 + \Delta G_{f\ Agua}^0 - \Delta G_{f\ DHA}^0 + \Delta G_{f\ EtOH}^0 \quad (\text{Ec. IV.30})$$

$$\Delta G_{rxn\ EL}^0 = -6.36 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{rxn\ PADA}^0 = \Delta G_{f\ PADA}^0 + 2x\Delta G_{f\ Agua}^0 - \Delta G_{f\ DHA}^0 + 2x\Delta G_{f\ EtOH}^0 \quad (\text{Ec. IV.31})$$

$$\Delta G_{rxn\ PADA}^0 = -42.25 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Los valores de ΔG_f^0 se calcularon a 298K, sin embargo, es de esperar que a la temperatura de reacción sean del mismo orden. La energía libre de reacción involucrada en la formación de EL y PADA es menor a 0, lo cual indica que estas reacciones no se encuentran limitadas por el equilibrio.

IV.6. Referencias

- [1] P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, C. Delaet, C. Stroobants, K. Houthoofd, A. Philippaerts, C. De Jonghe, J. S. Paul, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Green Chem.* 12 (2010) 1083-1089.
- [2] R. M. West, M. Spangenberg Holm, S. Saravanamurugan, J. Xiong, Z. Beversdorf, E. Taarning, C. H. Christensen, *J. Catal.* 269 (2010) 122-130.
- [3] J. Dijkmans, M. Dusselier, D. Gabriëls, K. Houthoofd, P.C.M.M. Magusin, S. Huang, Y. Pontikes, M. Trekels, A. Vantomme, L. Giebeler, S. Oswald, B.F. Sels, *ACS Catalysis* 5 (2015) 928-940.
- [4] C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, *Angew, Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 11736-11739.
- [5] A.M. Mylin, S.I. Levytska, M.E. Sharanda, V.V. Brei, *Catal. Comm.* 47 (2014) 36-39.
- [6] X. Collard, P. Louette, S. Fiorilli, C. Aprile, *Phys. Chem. Chem. Phys* 17 (40) (2015) 26756-26765.
- [7] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebeler, S. Oswald, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089–10101.
- [8] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P.A. Jacobs, B.F. Sels and P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 13 (2011) 1175-1181.
- [9] D.E. Mears, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 10 (4) (1971) 438-447.
- [10] M. Dudák, V. Novák, P. Kocí, M. Marek, P. Blanco-García, G. Jones, *Appl. Catal. B: Environmental* 150-151 (2014) 446-458.
- [11] H.S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd Edition, Prentice Hall, Englewood Cliff, NJ, 1999, p 699-702.

- [12] Dortmund data bank: <http://www.ddbst.com/>.
- [13] J. R. Cooper, W. R. Penney, J. R. Fair, S. M. Walas, Chemical Process Equipment: Selection and Design, 2nd Edition, ISBN: 978-0-7506-7510-9, Gulf Professional Publishing (GPP), Oxford, 2005, p 287-292.
- [14] C.R. Wilke, P. Chang, A. I. Ch. E. Journal 1 (1955) 264-270.
- [15] The properties of gases and liquids, B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, 5th Edition, Mc GRAW-HILL, New York, 2001, p 4.33-4.35.
- [16] P.B. Weisz, C.D. Prater, Adv. Catal. 6 (1954) 143-196.
- [17] Web book del NIST: <http://webbook.nist.gov/>.
- [18] Thermal-Fluids Central: <http://www.thermalfluidscentral.org/>.
- [19] Cheméo: www.chemeo.com/.
- [20] Good Fellow: <http://www.goodfellow.com/>.

Capítulo V:

*Catalizadores sólidos con acidez
Lewis y Brønsted*

Capítulo V: Catalizadores sólidos con acidez Lewis y Brønsted

V.1. INTRODUCCIÓN	3
V.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES CON ACIDEZ LEWIS Y BRØNSTED	4
<i>V.2.1. CATALIZADORES EMPLEADOS.....</i>	<i>5</i>
<i>V.2.2. RESULTADOS OBTENIDOS DURANTE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS... 6</i>	<i>6</i>
V.2.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO	7
V.2.2.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS	8
V.2.2.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES	9
V.2.2.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO DE LAS ESPECIES METÁLICAS ACTIVAS	13
V.2.2.5. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS.....	16
V.2.2.6. DETERMINACIÓN DE LA NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS	19
V.3. RESULTADOS CATALÍTICOS OBTENIDOS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS Y DE BRØNSTED	20
<i>V.3.1. EFECTO DE LA NATURALEZA DEL SITIO ÁCIDO.....</i>	<i>21</i>
<i>V.3.2. EFECTO DEL TIPO DE CATION METÁLICO QUE ACTÚA COMO SITIO LEWIS.....</i>	<i>24</i>
<i>V.3.3. EFECTO DEL ENTORNO EN EL QUE SE ENCUENTRA EL ESTAÑO</i>	<i>26</i>
<i>V.3.4. MECANISMOS SUPERFICIALES DE REACCIÓN PROPUESTOS PARA LA OBTENCIÓN DE EL Y PADA A PARTIR DE DHA</i>	<i>30</i>
V.4. CONCLUSIONES	33
V.5. REFERENCIAS	35

V.1. Introducción

En este capítulo se estudia el efecto de distintas variables físicas y químicas sobre la actividad y la selectividad del catalizador en la reacción de deshidratación-esterificación de la dihidroxiacetona (DHA) con etanol. De acuerdo a lo mencionado y analizado en el Capítulo II, y teniendo en cuenta trabajos publicados previamente en la literatura, se propuso un esquema de reacción con los reactivos y productos más importantes (Figura V.1), que será validado experimentalmente más adelante.

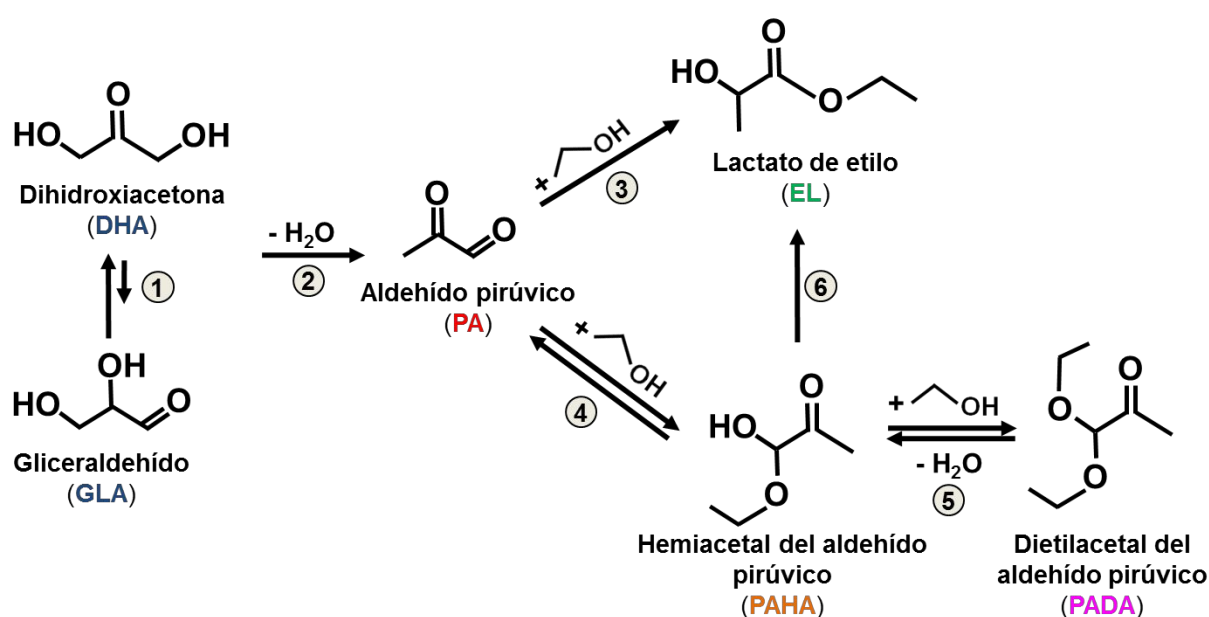


Figura V.1: Esquema de reacción para la conversión de DHA.

La primera etapa del mecanismo de conversión de DHA consiste en la isomerización de la DHA al gliceraldehído (GLA) (etapa 1). Esta reacción es inevitable en fase líquida y se encuentra desplazada hacia la DHA. La etapa siguiente, es la deshidratación de ambas triosas para dar aldehído pirúvico (PA) (etapa 2).

El PA puede sufrir luego un reordenamiento molecular con la incorporación de una molécula de etanol para dar el producto deseado, lactato de etilo (EL, etapa 3), o puede convertirse en el hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA, etapa 4) y luego en el dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA, etapa 5) por reacciones de esterificación,

mediante la adición de una molécula de etanol en cada una de esas etapas.

También se propone una etapa de isomerización de PAHA para formar EL, mediante el intercambio de posiciones de los grupos funcionales alcohol y cetona, producido por la migración intramolecular de un átomo de hidrógeno (etapa 6).

En el presente capítulo se realiza un análisis detallado de los caminos de reacción y la química superficial involucrados en cada etapa de la conversión de DHA, en base a los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo de la tesis.

De esta manera, se evaluó la influencia de la naturaleza ácida, Lewis o Brønsted, de los sitios activos sobre la actividad y selectividad. Para esto fue necesario establecer un mecanismo de reacción y determinar qué tipo de sitios ácidos están involucrados en cada etapa de la reacción.

Además, se evaluó la influencia del tipo de catión metálico que actúa como sitio ácido de Lewis, mediante la utilización de materiales catalíticos conteniendo los cationes Al^{3+} , Sn^{4+} y Zn^{2+} . Una vez discutidos estos resultados, se analizó el efecto de cambiar el soporte, manteniendo el precursor metálico que mejores rendimientos al producto deseado (EL) permitió obtener.

V.2. Caracterización de catalizadores con acidez Lewis y Brønsted

Los catalizadores utilizados durante la tesis se obtuvieron mediante diferentes métodos de preparación, que fueron descritos en el Capítulo III (ítem III.2, página III.6), donde se presentaron detalladamente las condiciones experimentales, los reactivos y materiales empleados, y los cálculos y fundamentos necesarios para la obtención de cada sólido.

V.2.1. Catalizadores empleados

En la Tabla V.1 se resumen los catalizadores sólidos con acidez Brønsted y Lewis empleados en los ensayos catalíticos analizados en el presente capítulo.

Tabla V.1: Catalizadores empleados en la reacción de conversión de DHA.

Catalizador	Método de preparación	Efecto analizado		
		Naturaleza del sitio ácido (Lewis o Brønsted)	Tipo de catión metálico (sitio Lewis)	Tipo de soporte (entorno del catión metálico)
γ -Alúmina	Comercial (pág. III.4)			
SnO ₂	Precipitación (pág. III-12)			
ZnO	Descomposición térmica ^a			
4.2SnAl	Impregnación a humedad incipiente (pág. III-5)	x	x	x
5.1ZnAl	Impregnación a humedad incipiente (pág. III-5)	x	x	
3.0SnSi	Impregnación a humedad incipiente (pág. III-5)			x
SnBEA	Post-Síntesis (pág. III-9)			x
Sn-MCM-41	Síntesis hidrotérmica (pág. III-9)			x
Cs-HPA	Precipitación (pág. III-12)	x		
Amberlyst 35W	Comercial (pág. III.4)	x		

^a Provisto por el grupo de investigación.

Para investigar el desempeño de sólidos con sitios ácidos de Brønsted durante la reacción en estudio, se utilizó una resina protónica comercial (Amberlyst 35W), y la sal Cs-HPA, obtenida por precipitación de una solución de Cs₂CO₃ y de una solución de ácido tungstofosfórico (HPA).

Para determinar el efecto de los sitios ácidos superficiales de naturaleza Lewis, se utilizó alúmina comercial pura y alúmina impregnada a humedad incipiente con

soluciones de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Con el objeto de investigar la influencia del entorno de las especies de estaño durante la reacción de conversión de DHA, se prepararon diferentes sólidos empleando distintas técnicas. Se utilizó impregnación a humedad incipiente para obtener Sn soportado sobre alúmina y sílice. Se sintetizó el material mesoporoso Sn-MCM-41 agregando el precursor de Sn durante la síntesis, mientras que en la preparación de la zeolita Sn-beta, se empleó el método de post síntesis para fijar el Sn dentro de la estructura de la zeolita beta.

Además, se preparó en el laboratorio óxido de estaño (SnO_2) de alta área superficial (para utilizar como referencia) por precipitación de una solución de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con una solución de urea. La γ -alúmina comercial empleada como soporte durante la preparación de catalizadores, fue previamente calcinada a 773K. También se empleó como sólido de referencia ZnO preparado por descomposición de $(\text{ZnCO}_3)_2(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3$ en aire a 623K. Este sólido fue preparado previamente por miembros del grupo de investigación [1].

V.2.2. Resultados obtenidos durante la caracterización de los materiales catalíticos

Las propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas de los catalizadores mencionados previamente, se determinaron mediante diversas técnicas físicas y espectroscópicas. La metodología y los fundamentos teóricos de las mismas se describieron en el Capítulo III (ítem III.3, páginas III.20-51).

Las superficies específicas BET (SA) fueron determinadas por fisisorción de N_2 a 77K. El contenido metálico (Z) fue analizado por la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La densidad de sitios ácidos (n_a) fue determinada

por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 preadsorbido a 373K. La naturaleza de los sitios ácidos superficiales (Lewis o Brønsted) se investigó por espectroscopía infrarroja (FTIR) de piridina. Los resultados obtenidos por estas técnicas de caracterización se resumen en la Tabla V.2.

Tabla V.2: Propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas de los catalizadores

Catalizador	SA (m^2/g)	Z^a (%peso)	Z^b (%peso)	Propiedades ácidas superficiales			
				Número de sitios ácidos ^c , n_a ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Naturaleza del sitio ácido ^d		
					L/(L+B) (%)	Posición de la banda	
						v19b	v8a
γ -Alúmina	230	-	-	24	99.1	1450	1616
SnO_2	130	-	-	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
ZnO	33	-	-	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
4.2SnAl	188	6.0	4.2	121	100.0	1453	1616
5.1ZnAl	183	6.0	5.1	35	99.1	1450	1613
3.0SnSi	<i>nd</i>	7.6	3.0	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>
SnBEA	522	-	4.2	511	89.5	1454	1614
Sn-MCM-41	680	3.7	1.7	78	100.0	1453	1609
Cs-HPA	143	-	-	47	0	<i>nd</i>	<i>nd</i>
Amberlyst 35W	52 ^c	-	-	5200 ^d	<i>nd</i>	<i>nd</i>	<i>nd</i>

^a carga metálica nominal; ^b carga metálica experimental determinada por ICP; ^c por TPD de NH_3 preadsorbido a 373K; ^d por FTIR de piridina preadsorbida a 298K y evacuada a 423K; ^d suministrado por el proveedor. B: Sitios Brønsted, L: Sitios Lewis, *nd*: No determinado.

A continuación se describirán y discutirán los resultados de la caracterización de los sólidos obtenidos por cada técnica.

V.2.2.1. Análisis químico: determinación del contenido metálico

El contenido de metal en forma de catión, se calculó teóricamente (contenido nominal) realizando el balance de masas de los reactivos utilizados en la preparación. Generalmente, existe una variación entre el contenido teórico predicho por los cálculos y el valor final determinado experimentalmente por técnicas analíticas (contenido real). Esta diferencia depende en gran medida del método de preparación

seleccionado y permite estimar la eficiencia del mismo. Un método de preparación que permite obtener un valor final de contenido de catión metálico similar al teórico, resulta confiable y permite variar los contenidos del precursor metálico en forma más precisa para estudiar el efecto de la carga del metal.

Otro de los factores a tener en cuenta, es el tipo de soporte empleado y el precursor metálico seleccionado. Es necesaria una buena afinidad química entre el soporte y el precursor para lograr una fuerte adsorción superficial del catión metálico de manera que el mismo quede retenido en la superficie luego del tratamiento térmico. Los catalizadores obtenidos por el método de impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial, presentan un contenido final del metal que representa entre 70 a 85% del valor nominal. Contrariamente, en el caso particular del catalizador 3.0SnSi, se logró retener entre 39% del valor teórico. Esto sugiere que las especies metálicas tienen menor afinidad por la superficie de la sílice que por la superficie de la alúmina.

Luego del tratamiento térmico que sigue a la síntesis del material mesoporoso Sn-MCM-41, sólo se logra retener el 46% del metal activo. Esta diferencia entre la concentración nominal y la obtenida, sumada a la dificultad en la ejecución de la preparación, lo convierte en un método poco eficiente para sintetizar catalizadores con distinto contenido del catión metálico.

V.2.2.2. Análisis textural. Determinación de la superficie específica de los sólidos

La superficie específica (SA) es un valor intensivo, que no depende de la masa, y representa el área expuesta del sólido. Un mayor valor de SA supone una mayor interacción entre el catalizador y la mezcla de reactivos.

El método de impregnación a humedad incipiente de γ -alúmina comercial permitió obtener catalizadores con una superficie específica entre 180 y 190 m²/g. La disminución de la superficie expuesta por gramo con respecto a la del soporte (230 m²/g) puede deberse a un bloqueo parcial de los poros por la introducción de los precursores de los metales durante la impregnación.

La zeolita SnBEA y el sólido mesoporoso Sn-MCM-41 presentan áreas superficiales mayores a 500 m²/g, que triplican o cuadruplican el valor obtenido para los catalizadores preparados por impregnación de γ -Al₂O₃.

El método de coprecipitación, empleado para preparar la sal césica del ácido tungstofosfórico (Cs-HPA), permite reemplazar los protones del heteropoliácido por cationes de Cs⁺ en la estructura del HPA, incrementando la superficie específica 16 veces ($S_{\text{HPA}} = 9 \text{ m}^2/\text{g}$). Este resultado está de acuerdo con datos publicados en la literatura para este material [2]. La obtención de la sal césica, además de proporcionar una mayor superficie específica, transforma al sólido en insoluble en solventes polares, como los alcoholes de cadena corta. De esta manera, mientras que el ácido tungstofosfórico presenta una alta solubilidad en solventes polares oxigenados [3,4], la sal Cs-HPA obtenida partir de éste resulta completamente insoluble, por lo que puede utilizarse como catalizador sólido en reacciones heterogéneas que se desarrollan en este tipo de soluciones.

V.2.2.3. Análisis de las propiedades estructurales

La técnica de difracción de rayos X permitió conocer la estructura cristalina de los sólidos estudiados. Cada una de las muestras pulverizadas, se colocó de manera compacta en un porta muestras de vidrio. Se realizó un barrido variando el ángulo de emisión-recepción de la radiación entre $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$. La posición (2θ) y la

intensidad dependen de la estructura cristalina del sólido, por lo que se pudo determinar el ordenamiento estructural de cada material analizado.

En la Figura V.2, se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores preparados utilizando la técnica de impregnación a humedad incipiente. En esta figura también se presentan a modo de referencia los difractogramas de los soportes Al_2O_3 y SiO_2 , y de los óxidos ZnO y SnO_2 puros.

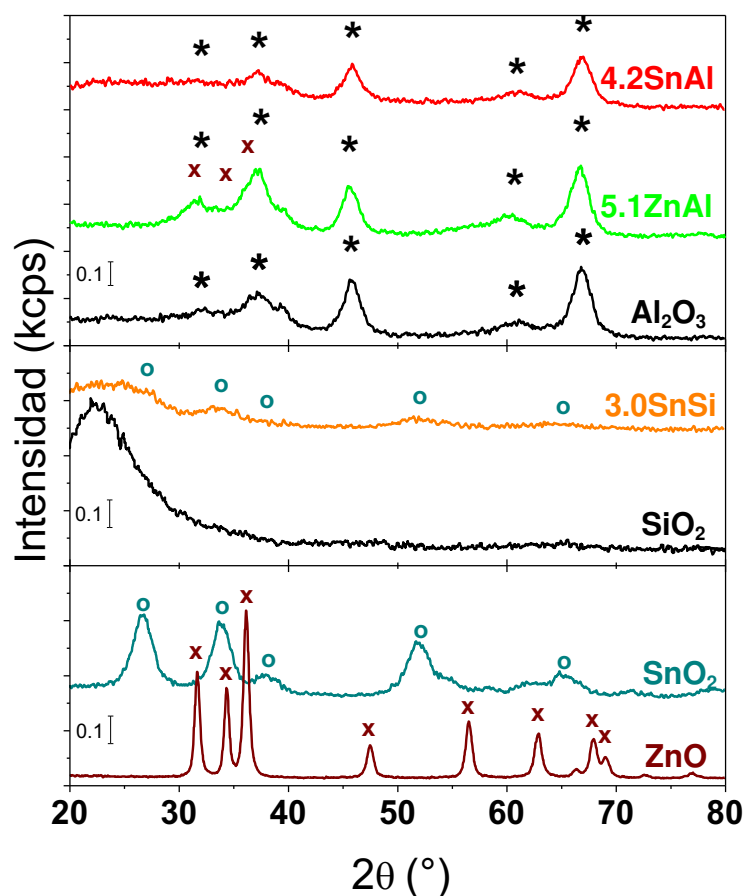


Figura V.2: Difractogramas obtenidos para las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente y para los sólidos de referencia.

Puede observarse que las todas las muestras presentan las bandas anchas pertenecientes a sus respectivos soportes. Los difractogramas obtenidos para la alúmina impregnada con Zn (5.1ZnAl) y la sílice impregnada con Sn (3.0SnSi), presentan pequeños picos correspondientes al óxido del metal incorporado durante la preparación. En el caso del catalizador 4.2SnAl, sólo se observa la señal cuasi

amorfa de la alúmina. Esto significa que las especies de óxido de estaño depositadas en la superficie del soporte se encuentran altamente dispersas, formando pequeños dominios no detectables por esta técnica.

En el caso del catalizador Sn-MCM-41, preparado por síntesis hidrotérmica, fue necesario verificar la estructura obtenida al finalizar la preparación. Este material mesoporoso posee una estructura característica que se determina empleando la técnica de difracción de rayos X de bajo ángulo, realizando el barrido entre $1^\circ < 2\theta < 7^\circ$. En este rango de valores de 2θ , este material posee un difractograma bien definido y muestra las reflexiones (100), (110) y (200) correspondientes al arreglo hexagonal de este tipo de sólidos [5], como puede observarse en la Figura V.3(a). Este resultado confirma que el agregado de Sn durante la síntesis no ha alterado la estructura mesoporosa buscada.

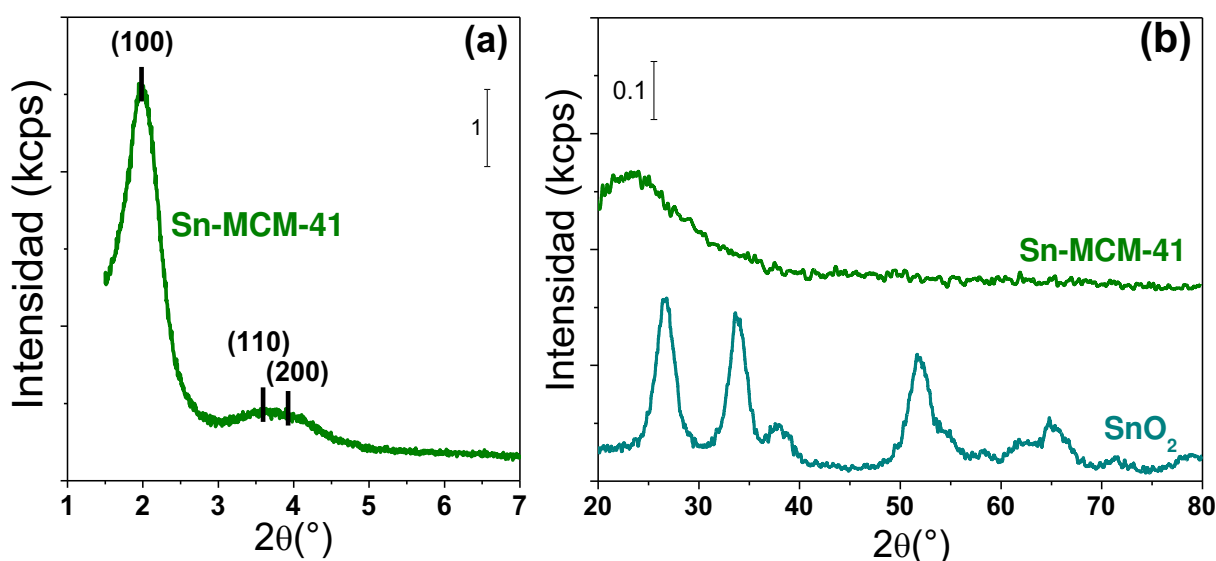


Figura V.3: Difractogramas de rayos X de la muestra Sn-MCM-41. (a) XRD a bajo ángulo. (b) XRD en el rango $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

En la Figura V.3(b), se comparan los difractogramas obtenidos realizando el barrido entre $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ para las muestras Sn-MCM-41 y SnO₂, rango en el que se producen las difracciones correspondientes al óxido de Sn. Como puede

apreciarse, no se observan fases cristalinas de estaño en el material mesoporoso. Esto se debe a que el Sn agregado durante la síntesis forma parte de la estructura del catalizador, y el metal que pudo quedar depositado en la superficie, se encuentra altamente disperso y formando pequeñas aglomeraciones no detectables mediante esta técnica.

También se investigó por XRD la estructura de la zeolita SnBEA, preparada por intercambio de los átomos de aluminio de una zeolita comercial por estaño. El sólido se analizó en las distintas etapas de la preparación para comprobar que la estructura zeolítica, característica de este sólido, no sufriera cambios durante la síntesis. Este método de preparación se realizó en dos etapas, donde primero es necesario desaluminizar el sólido para generar vacantes en la estructura, y luego incorporar el estaño en estos sitios libres. En la Figura V.4, se presentan los difractogramas del sólido para las distintas etapas de la preparación.

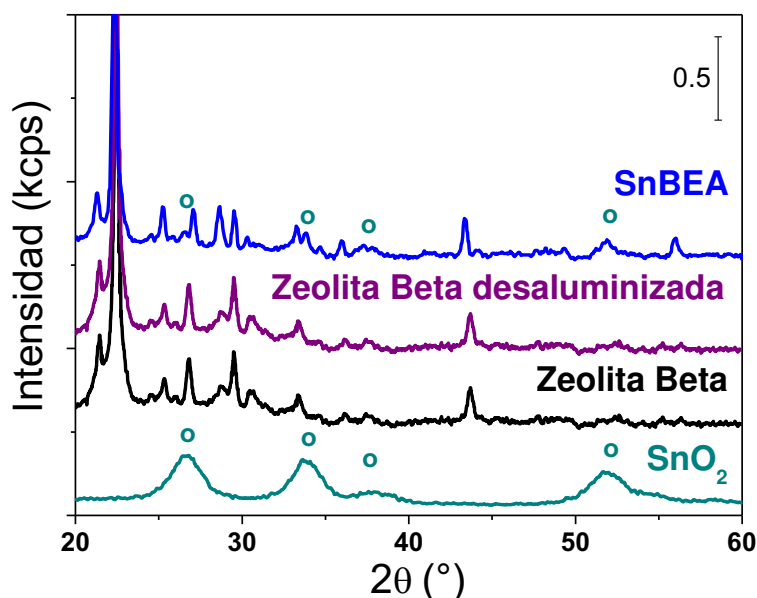


Figura V.4: Difractogramas obtenidos luego de cada una de las etapas que involucra la síntesis de la zeolita SnBEA.

Como puede observarse, los picos de difracción correspondientes a la estructura de la zeolita Beta se repiten para el sólido resultante de la desaluminización y para el catalizador obtenido luego de la incorporación del estaño.

En el caso de la muestra final (SnBEA), se puede apreciar además la aparición de pequeños picos de difracción pertenecientes a especies oxidadas de Sn (SnO_2) presentes en la superficie del material.

V.2.2.4. Determinación del entorno de las especies metálicas activas

Para estudiar la influencia del soporte y de la forma que interactúan los cationes metálicos con el mismo, se utilizó la técnica de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis-DRS). Esta técnica fue previamente descrita en el Capítulo III, inciso III.3.3, página III.31.

Este método de caracterización permite obtener espectros de UV-vis-DRS (%R) en función de la longitud de onda (λ), en el rango del UV-Visible. Los datos obtenidos son procesados para obtener la curva de Kubelka-Munk (K-M) en función de la longitud de onda mediante la Ecuación III.16 (Capítulo III). En la Figura V.5(a) y en la Figura V.6(a) se muestran las gráficas de K-M vs. longitud de onda obtenidas para las distintas muestras conteniendo estaño o zinc respectivamente.

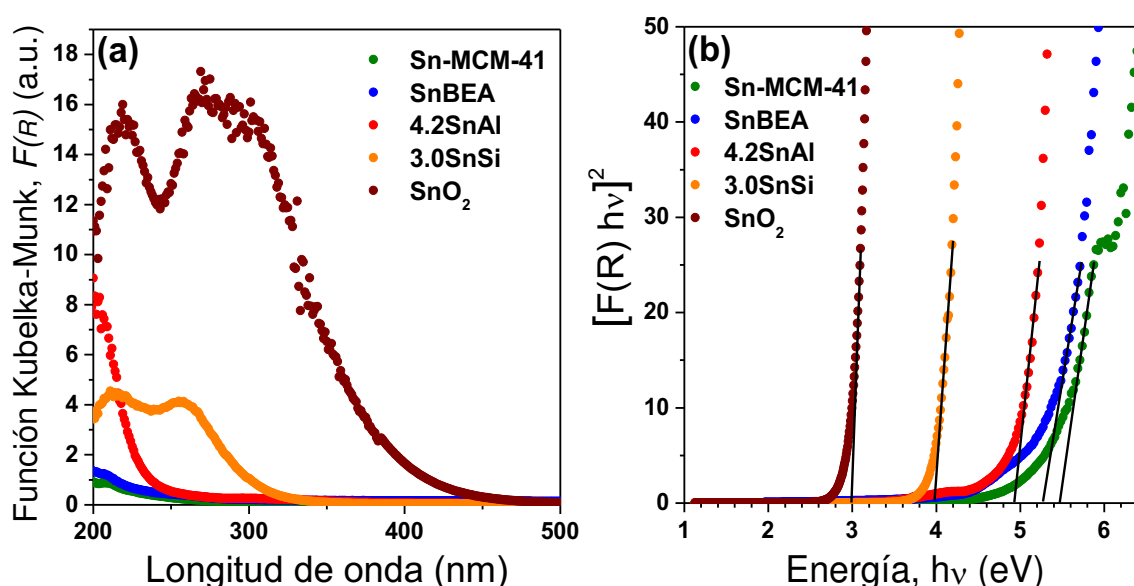


Figura V.5: Espectros de UV-Vis-DRS para los catalizadores basados en estaño. **(a)** Curvas de Kubelka - Munk en función de la longitud de onda. **(b)** Curvas de $[F(R)h\nu]^2$ vs Energía para determinar la Energía de banda prohibida o Band Gap.

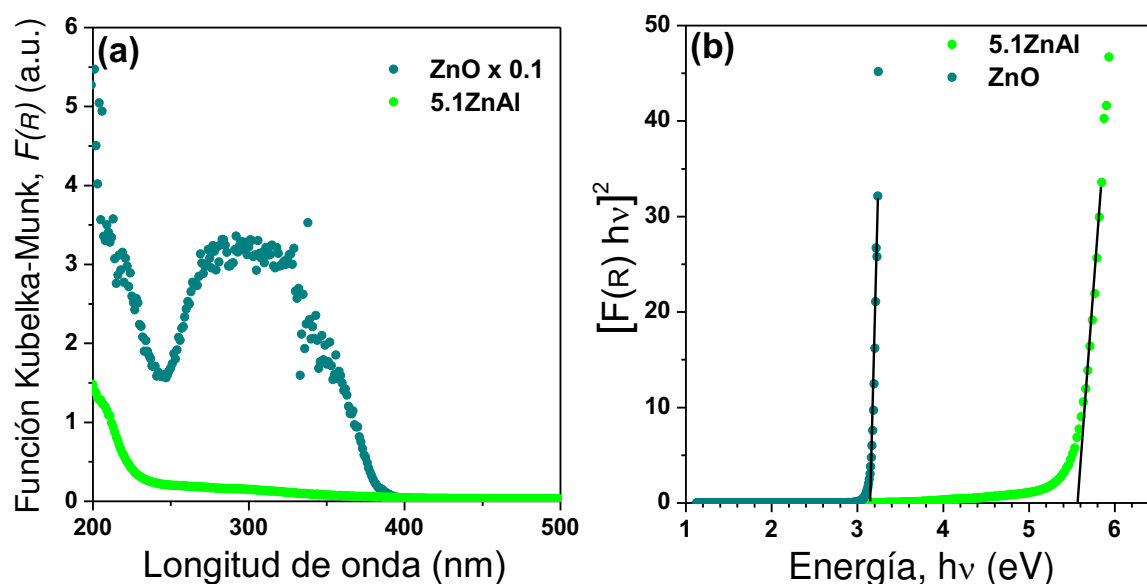


Figura V.6: Espectros de UV-Vis-DRS para los catalizadores basados en zinc. **(a)** Curvas de Kubelka - Munk en función de la longitud de onda. **(b)** Curvas de $[F(R)hv]^2$ vs Energía para determinar la Energía de banda prohibida o Band Gap.

En la Figura V.5(a) se observa que el SnO_2 exhibe una banda simple a $\approx 220\text{nm}$ y una banda doble más ancha entre 275-300 nm, asignada a especies poliméricas hexacoordinadas Sn-O-Sn [6]. Por otro lado, el óxido 4.2SnAl presenta una banda principal a $\approx 205\text{ nm}$ y dos bandas más débiles a ≈ 265 y $\approx 298\text{ nm}$ (no visibles en la escala de la figura), que son características de nanopartículas de SnO_2 . En la muestra 4.2SnAl , la banda a 205nm aparece corrida (blue-shift) respecto de la banda a 275-300 nm del SnO_2 puro, lo cual se atribuye a la presencia de especies Sn^{4+} dispersas sobre la Al_2O_3 que interactúan fuertemente con el soporte.

La muestra 3.0SnSi muestra bandas similares al óxido de estaño puro, debido a la formación de aglomeraciones de SnO_2 sobre la superficie de catalizador.

Los espectros UV-Vis-DRS de SnBEA y Sn-MCM-41 , exhiben principalmente una banda a 205-210 nm atribuida a Sn en coordinación tetraédrica [6,7].

En la Figura V.6(a) se observa que el óxido de zinc posee la típica banda de absorción en la región UV (200-400 nm), correspondiente a la promoción de un electrón de la banda de valencia del ZnO hacia la banda de conducción [8]. De forma

similar al estaño, presenta un corrimiento de 100 nm hacia menores longitudes de onda cuando se encuentra disperso sobre alúmina.

Además, en la Figura V.5(b) y en la Figura V.6(b) se presentan las gráficas de $(K-M \times E)^2$ en función de la energía (E) que, como se explicó en el Capítulo III (página 35), permiten determinar en forma comparativa el tamaño de partícula de las especies de Sn o Zn. De esta manera, se realizaron cálculos de energía de banda prohibida o band gap (E_g), siguiendo el procedimiento de Roy y col. [9]. Empleando las gráficas de las Figuras V.5(b) y V.6(b) se extrapoló hacia el eje de abscisas la parte lineal de cada curva (líneas llenas en las citadas figuras). La intersección de estas rectas con el eje de abscisas corresponde a la energía de banda prohibida, E_g , para cada muestra.

Este método analítico es muy sensible al tamaño de partículas de SnO_2 . La teoría de UV-vis-DRS permite predecir que existe una correlación inversa entre el tamaño de partícula y el valor de E_g , de modo que a medida que los cristales crecen, se observa una disminución en el valor de E_g [10].

Los valores de E_g obtenidos para las muestras investigadas se presentan en la Tabla V.3.

Tabla V.3: Valores de E_g para los catalizadores investigados.

Catalizador	Z ^a (% peso)	E _g ^b (eV)
SnO ₂	-	2.99
3.0SnSi	3.0	3.98
4.2SnAl	4.2	4.93
SnBEA	4.2	5.27
Sn-MCM-41	1.7	5.47
ZnO	-	3.15
5.1ZnAl	5.1	5.57

^a carga metálica experimental determinada por ICP.
^b determinado gráficamente.

La muestra 3.0SnSi es la que posee el valor de E_g más cercano al del SnO_2 puro, lo que significa que las partículas depositadas en su superficie son de mayor tamaño en comparación con las de 4.2SnAl, SnBEA y Sn-MCM-41. Este resultado está de acuerdo con el obtenido por XRD para la muestra soportada sobre SiO_2 , donde se observaron picos incipientes característicos de la difracción del SnO_2 .

Los mayores valores de E_g se obtuvieron para los catalizadores SnBEA y Sn-MCM-41, donde los átomos de estaño están ubicados dentro de la estructura del soporte. En particular, el menor tamaño de partícula de las especies metálicas en el material mesoporoso Sn-MCM-41, puede estar relacionado a la baja carga metálica de este material.

El valor de E_g del ZnO es de 3.15 eV, mientras que en el caso del catalizador 5.1ZnAl, se midió un valor de E_g de 5.57 eV, lo que sugiere que al igual que en caso del catalizador de 4.2SnAl, el tamaño de partícula de las especies de Zn es menor que en el óxido puro de referencia. Por lo tanto, podría concluirse que a un nivel de carga similar de alrededor de 4 - 5% en la muestra de Sn y en la de Zn, los óxidos superficiales se encuentran altamente dispersos sobre la superficie del soporte.

V.2.2.5. Determinación del número de sitios ácidos

La determinación del número de sitios ácidos, se realizó por adsorción de NH_3 a 373K y posterior desorción a temperatura programada (TPD de NH_3). En la Figura V.7(a) se presentan los perfiles de desorción de NH_3 obtenidos para los catalizadores SnBEA, Sn-MCM-41 y Cs-HPA, para los cuales la experiencia de desorción se llevó a cabo aumentando la temperatura de 373K a 973K a 10K/min. Por otro lado, en la Figura V.7(b) se presentan los perfiles de desorción de los catalizadores 4.2SnAl, 5.1ZnAl y Al_2O_3 . En estos casos, la temperatura se aumentó de 373K a 593K a

10K/min, y luego se mantuvo constante.

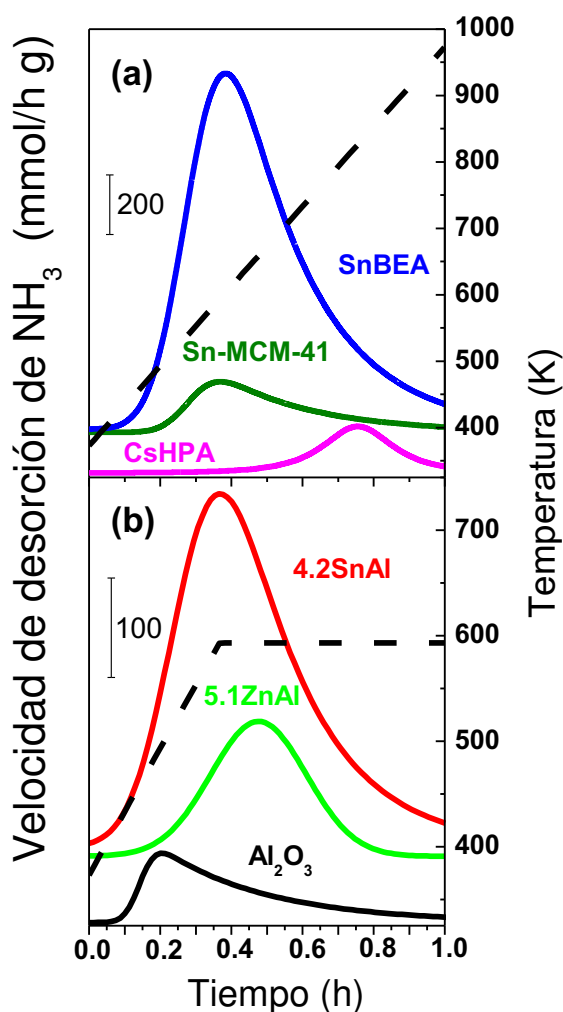


Figura V.7: TPD de NH_3 adsorbido a 373K y desorbido hasta: **(a)** 973K, **(b)** 593K. Líneas punteadas: rampas de temperatura empleadas.

Las rampas de desorción típicas se realizan hasta 973K para asegurar que todas las moléculas sonda sean desprendidas y cuantificadas. Sin embargo, el catalizador de estaño soportado en alúmina desprende volátiles al sobrepasar los 613K que pueden dañar el equipo. Para estas muestras, se decidió utilizar una rampa hasta 593K previa verificación de que a esta temperatura se desorbe todo el NH_3 .

La desorción de NH_3 genera picos anchos en el rango entre 450-750 K, reflejando la presencia de especies ácidas superficiales que interaccionan con el NH_3 con diferente fuerza. En particular, la sal Cs-HPA es la muestra que exhibe sitios de mayor fuerza, desorbiendo el NH_3 a temperaturas mayores a 850K, mientras que los

sitios de menor fuerza son los de la alúmina comercial que desorben el NH_3 a temperaturas menores de 450K.

La integración de los perfiles de las Figuras V.7(a) y V.7(b) permitió determinar el número de sitios ácidos (n_a) para cada sólido, los cuales se presentan en la Tabla V.2. Como puede apreciarse, la incorporación de Sn a la alúmina incrementa notablemente el número de sitios ácidos superficiales desde $24 \mu\text{mol/g}$ sobre Al_2O_3 hasta $121 \mu\text{mol/g}$ sobre el sólido 4.2SnAl. Por otro lado, la incorporación de una carga similar de Zn, sólo aumenta el valor de n_a a $35 \mu\text{mol/g}$.

El catalizador Sn-MCM-41, preparado por síntesis hidrotérmica, presentó un número de sitios ácidos ($78 \mu\text{mol/g}$) menor al de los catalizadores de Sn preparados por impregnación a humedad incipiente, lo cual puede deberse a la menor carga de Sn del primero.

La zeolita SnBEA exhibe un valor de n_a ($511 \mu\text{mol/g}$) que cuadruplica el valor obtenido para 4.2SnAl a igual carga metálica. La diferencia entre ambos sólidos se debe a una mejor distribución de los sitios activos que están expuestos en la superficie del catalizador. Esto también se ve reflejado en los resultados de UV-vis-DRS (Tabla V.3), donde se observa que la energía de band gap para la zeolita SnBEA es mayor a la obtenida con 4.2SnAl, lo que significa que el tamaño de partícula de las especies de Sn es más pequeño.

El catalizador de acidez Brønsted obtenido por coprecipitación (Cs-HPA), presentó un número moderado de sitios ácidos ($47 \mu\text{mol/g}$). Por otro lado, la resina comercial Amberlyst 35W no pudo ser ensayada por esta técnica, debido a su baja estabilidad térmica, pero según los datos suministrados por el proveedor posee un número de sitios protónicos de $5200 \mu\text{mol/g}$. Este alto número de sitios ácidos compensa la baja superficie específica del material. Sin embargo, no ha podido

determinarse cuántos de estos sitios se encuentran expuestos para la reacción.

V.2.2.6. Determinación de la naturaleza de los sitios ácidos

La técnica de FTIR de piridina se empleó para analizar la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales presentes en los catalizadores. Este método de caracterización consiste en medir la frecuencia de absorción en el rango del infrarrojo de los enlaces de las especies generadas por interacción de la piridina con los sitios ácidos del catalizador.

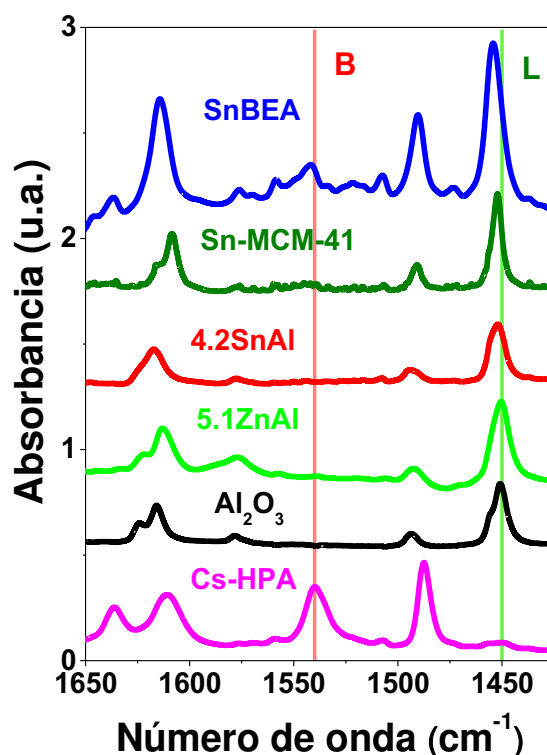


Figura V.8: FTIR de piridina adsorbida a RT y desorbida a 423K.

En la Figura V.8, se presentan los espectros obtenidos para la región de estiramientos ν_{CCN} luego de evacuar la piridina a 423K para todos los sólidos.

El espectro IR de la sal Cs-HPA mostró exclusivamente las bandas típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted (B) fuertes (1636, 1608, 1537 y 1485 cm^{-1}) [11]. Por otro lado, los espectros de las muestras basadas en Sn y Zn preparados por impregnación de Al_2O_3 comercial y la Al_2O_3 pura exhiben solamente

bandas a 1622, 1615 y 1455 cm^{-1} que corresponden a piridina coordinada sobre sitios ácidos de Lewis (L) [12]. Además, la zeolita SnBEA exhibe las bandas correspondientes a la interacción de la piridina con ambos tipos de sitios.

Las contribuciones relativas de sitios ácidos Lewis (L) y Brønsted (B) se obtuvieron por deconvolución e integración de las bandas de adsorción de piridina que aparecen en la Figura V.8 alrededor de 1455 y 1540 cm^{-1} , respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla V.2. Como puede apreciarse, la contribución de sitios L en las muestras γ -alúmina, 4.2SnAl, Sn-MCM-41, SnBEA y 5.1ZnAl oscila entre 90 y 100% mientras que la Cs-HPA no exhibe acidez Lewis. Estos resultados confirman que Cs-HPA es un catalizador con acidez Brønsted, mientras que las muestras basadas en Sn y Zn mostraron tener exclusivamente acidez Lewis. La resina Amberlyst, que no pudo ser caracterizada por esta técnica, exhibe reconocidas propiedades ácidas de Brønsted confirmadas en un trabajo previo [13].

La fuerza de los sitios ácidos de Lewis puede ser analizada determinando la posición de las bandas características cercanas a 1450 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} que corresponden a las interacciones ν_{19b} y ν_{8a} , respectivamente. Un análisis de estas posiciones, que se presentan en la Tabla V.2, permitió determinar que los catalizadores que contienen estaño presentan un corrimiento a mayores números de onda en comparación con la muestra 5.1ZnAl y la alúmina comercial. Este corrimiento sugiere que la fuerza ácida de los sitios Lewis generados por la presencia de Sn resulta mayor que la fuerza de los sitios Lewis presentes en la muestra 5.1ZnAl [14].

V.3. Resultados catalíticos obtenidos sobre catalizadores sólidos ácidos de Lewis y de Brønsted

Los catalizadores presentados en la Tabla V.1 se ensayaron en la reacción de

conversión de DHA empleando las mismas condiciones experimentales con el objeto de investigar el efecto de la naturaleza del sitio ácido, el tipo de catión empleado como sitio Lewis y del entorno en el que se encuentra particularmente el estaño, sobre la actividad y selectividad catalíticas. El objetivo principal de este capítulo, es determinar qué catalizador es el que presenta las mejores características para obtener selectivamente el producto deseado, el lactato de etilo (EL), y luego profundizar su estudio buscando mejorar su desempeño.

V.3.1. Efecto de la naturaleza del sitio ácido

Para determinar la influencia de la naturaleza de los sitios ácidos superficiales, se compararon los resultados obtenidos al ensayar algunos de los catalizadores de la Tabla V.1. En la Figura V.9 se presentan dos ensayos catalíticos típicos llevados a cabo sobre un sólido ácido de Brønsted (Amberlyst 35W) y otro con acidez Lewis (4.2SnAl). Las líneas continuas en las gráficas de evolución de reactivos y productos en el tiempo, representa el ajuste de los datos realizado con Origin. En el Capítulo VII, se estudiará el modelado matemático de las muestras.

Como puede observarse la deshidratación inicial de dihidroxiacetona (DHA) a aldehído pirúvico (PA) (etapa 2, Figura V.1) se encuentra favorecida por la presencia de ambos tipos de catalizadores ácidos (Lewis o Brønsted). Este resultado concuerda con lo publicado por Dapsens y col. [15] y Clippel y col. [16].

El bajo rendimiento a PA que exhibe el catalizador con acidez Brønsted (Figura V.9(a)), se debe a su rápida conversión al hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA). La curva de rendimiento de PAHA sobre el catalizador Brønsted presenta un máximo debido a que, este producto intermediario, se convierte rápidamente a dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA). Por otro lado, la obtención de lactato de etilo (EL) por

conversión directa de PA no ocurre sobre sitios Brønsted [17]. La obtención de PADA a partir de PAHA requiere sitios H^+ que protonen al grupo OH del PAHA, como se discutirá más adelante.

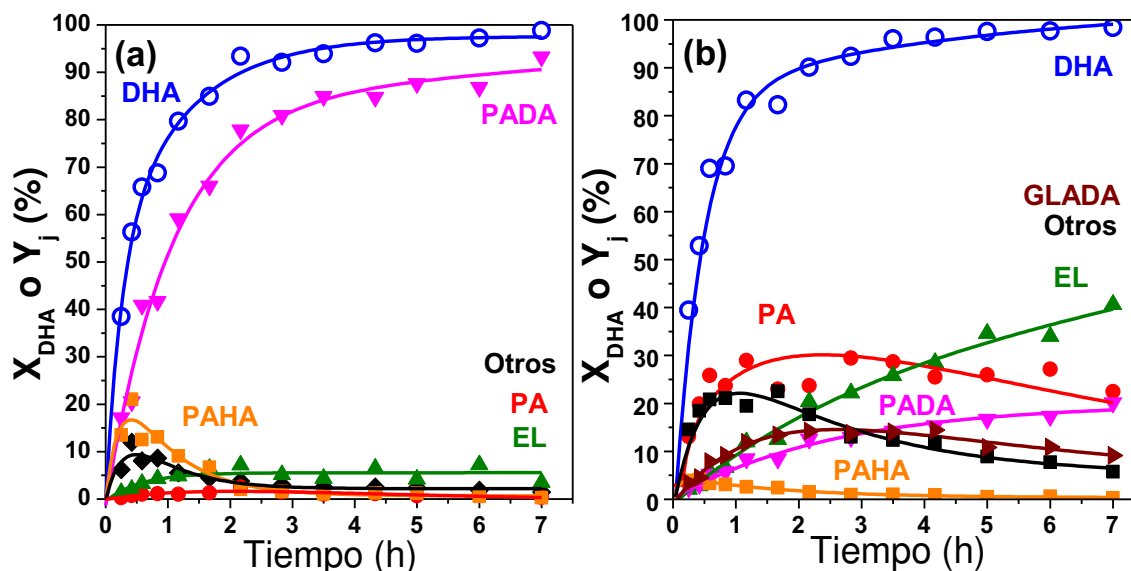


Figura V.9: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos (Y_i) en función del tiempo de reacción: (a) Amberlyst 35W, (b) 4.2SnAl. [$T=353K$, $DHA/etanol$ (molar)=0.023, $W_{cat}/W_{DHA}=43$ % en peso].

La curva de rendimiento a PA obtenida para el catalizador con acidez Lewis presenta un máximo (Figura V.9(b)), debido a que el PA actúa como intermediario, convirtiéndose principalmente a PAHA. Esta etapa procedería sobre grupos OH^- que están presentes en la superficie del catalizador o que fueron formados *in situ* durante la deshidratación de la DHA [18] y que actuarían como sitios ácidos de Brønsted débiles.

En el ensayo catalítico llevado a cabo sobre 4.2SnAl, se identificó al dietilacetal del gliceraldehído (GLADA). Este compuesto se obtiene a través de un camino de reacción similar al que conduce a PADA, pero se genera a partir de gliceraldehído (GLA).

En la Tabla V.4 se presentan los resultados obtenidos sobre todos los catalizadores investigados. Como puede observarse, la mayoría de los sólidos,

resultaron activos durante la conversión de DHA, independientemente de la naturaleza de los sitios ácidos.

Tabla V.4: Conversión de DHA sobre sólidos con propiedades ácidas de Lewis y Brønsted.

Catalizador	r_{DHA}^0 (mmol/hg)	Resultados catalíticos a t =7h					
		X_{DHA}^a (%)	Rendimientos, Y_j (%)				
			PA	PAHA	EL	PADA	GLADA
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.5	11.0	1.3	6.7	3.1	0.0	0.0
4.2SnAl	46.3	98.4	22.5	0.3	40.6	20.1	9.1
5.1ZnAl	0.2	13.3	2.6	0.0	0.0	3.4	0.0
Cs-HPA	26.4	70.9	3.3	4.6	0.3	41.9	0.2
Amberlyst 35W	54.3	98.8	0.3	0.4	3.5	93.1	0.2

Condiciones de reacción: T = 353K, DHA/etanol (molar) = 0.023, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}} = 43$ % en peso. ^a Conversión de DHA.

La velocidad inicial de conversión de DHA (r_{DHA}^0 , mmol/hg) osciló entre 26.4-54.3 mmol/hg para las muestras catalíticas más activas, mientras que γ -alúmina y 5.1ZnAl resultaron notablemente menos activos (2.5 mmol/hg y 0.2 mmol/hg, respectivamente).

Los rendimientos a los productos finales de ambos caminos de reacción paralelos y competitivos (EL y PADA), Figura V.1, obtenidos a las 7h de reacción dependieron de la naturaleza ácida de los sitios catalíticos. La obtención de EL se favoreció sobre el catalizador Lewis 4.2SnAl, que permitió obtener un rendimiento a EL (Y_{EL}) de 40.6%. Por otro lado, sobre los sólidos con acidez Brønsted (Cs-HPA y resina Amberlyst 35W) se obtuvo principalmente PADA con rendimientos de hasta el 93%.

De esta manera, los resultados obtenidos muestran que dependiendo de la naturaleza ácida de los sitios catalíticos (Brønsted o Lewis) se favorece selectivamente alguna de las etapas de reacción serie-paralelo de la Figura V.1. La

obtención selectiva del producto deseado (EL) se favorece sobre sólidos con acidez Lewis.

V.3.2. Efecto del tipo de catión metálico que actúa como sitio Lewis

Se investigó la influencia del tipo de catión metálico empleado para generar acidez Lewis sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del catalizador. Para ello se compararon los catalizadores preparados utilizando especies de Sn y Zn como sitios activos por el método de impregnación a humedad incipiente.

Se investigó al Sn como promotor de acidez Lewis debido a que este metal ha sido empleado en la preparación de zeolitas y materiales mesoporosos que promueven selectivamente la síntesis de lactatos de alquilo a partir de monosacáridos de C3 [5,16,19].

También se seleccionó el Zn para generar acidez Lewis, debido a que varios autores han reportado que la zeolita ZnBEA [20] y otros silicatos de zinc con estructura similar a la zeolita BEA [21,22] exhiben este tipo de acidez. Esta propiedad los convierte en catalizadores activos en reacciones catalizadas por este tipo de sitios ácidos o por la combinación de sitios Brønsted/Lewis, como la isomerización de glucosa a fructosa [22].

El resultado obtenido en la caracterización del catalizador 4.2SnAl (Tabla V.2), muestra un importante incremento en el número de sitios ácidos superficiales en relación al obtenido para el soporte (γ -Al₂O₃). Por otro lado el catalizador 5.1ZnAl exhibe un ligero incremento en el valor de n_a respecto al del soporte Al₂O₃, y un valor notablemente inferior al del sólido 4.2SnAl. Esta diferencia puede ser explicada, si consideramos que las propiedades ácidas de Lewis de los catalizadores está relacionada con la electronegatividad del óxido ($\chi_{\text{óxido}}$) medida en unidades de

Pauling. La electronegatividad de un óxido con la fórmula M_yO_x , se calcula mediante la Ecuación V.1 [23].

$$\chi_{\text{óxido}} = [(\chi_M)^y(\chi_O)^x]^{1/(y+x)} \quad (\text{Ec. V.1})$$

Dentro de nuestro grupo de investigación se ha demostrado previamente para una serie de óxidos simples M_yO_x , que a pesar de que la $\chi_{\text{óxido}}$ es una propiedad másica, permite predecir las propiedades ácidas superficiales. Se determinó que existe una correlación entre ambos, de modo que al aumentar $\chi_{\text{óxido}}$ aumentaba el número de sitios ácidos [24]. La electronegatividad calculada por el método de Sanderson para Al_2O_3 (2.54) es menor a la determinada para SnO_2 (2.85) y similar a la obtenida para ZnO (2.35). De esta manera, la adición superficial a la Al_2O_3 de pequeños dominios de SnO_2 altamente dispersos y de mayor acidez, provoca un notable incremento en las propiedades ácidas superficiales del soporte (Tabla V.2). Por el contrario, la promoción de la Al_2O_3 con un óxido de menor acidez como el ZnO , produce sólo un ligero aumento en el número de sitios ácidos (Tabla V.2).

Los resultados catalíticos obtenidos con las muestras 4.2SnAl y 5.1ZnAl se presentan comparativamente en la Tabla V.4. La muestra 4.2SnAl exhibió alta actividad ($r_{DHA}^0 = 46.3$ mmol/hg) permitiendo obtener principalmente EL, mientras que 5.1ZnAl resultó menos activa para convertir la DHA y produjo menores cantidades de EL (Tabla V.4) a pesar de sus propiedades ácidas de Lewis (Tabla V.2 y Figura V.8). Esta marcada diferencia en el desempeño catalítico de ambas muestras, estaría relacionada con la diferente forma en que las especies metálicas (Sn o Zn) interactúan con el soporte durante la impregnación y la posterior calcinación. Además, el ZnO le confiere a la alúmina un bajo número de sitios ácidos superficiales

de baja fuerza ácida, lo que redundaría en un peor desempeño catalítico que sus homólogos con Sn para convertir la dihidroxiacetona.

Hayashi and Sasaki [25] estudiaron la reacción por catálisis homogénea y publicaron resultados similares al comparar diferentes cloruros metálicos (MCl_n) como catalizadores líquidos. Estos autores encontraron que la mayoría de los cloruros metálicos (como el $ZnCl_2$) resultaron inactivos para convertir DHA. Otras de las sales cloradas ($ZrCl_4$, $CuCl_2$), dirigen la reacción hacia la formación del dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA), mientras que sólo utilizando cloruros de estaño ($SnCl_n$) en solución alcohólica, se logró obtener alta selectividad a lactatos de alquilo, con rendimientos entre 80-90%. Esta diferencia respecto de las otras sales se atribuye a la habilidad del Sn para coordinar fuertemente el PA para formar un intermediario específico, que puede inducir el corrimiento 1,2 de un hidruro desde el carbono terminal al central para formar lactatos de alquilo, como se explicará más adelante en el ítem V.3.4.

V.3.3. Efecto del entorno en el que se encuentra el estaño

Los resultados previamente discutidos, muestran que los sólidos ácidos de Brønsted favorecen principalmente la obtención de PADA, mientras que los sólidos ácidos de Lewis, principalmente los que contienen estaño, permiten obtener mayoritariamente el producto deseado (EL).

Al quedar en evidencia la potencialidad de las especies de Sn como sitios activos para la reacción en estudio, el interés se centró en investigar el efecto de la interacción del mismo con distintos soportes y entornos. Para ello, se comparó el desempeño catalítico de distintos catalizadores basados en Sn, tales como: SnO_2 disperso sobre Al_2O_3 (4.2SnAl) o sobre SiO_2 (3.0SnSi), y Sn en coordinación

tetraédrica en la matriz de una zeolita (SnBEA) o en la estructura de un material síliceo mesoporoso (Sn-MCM-41).

En la Figura V.10 y en la Tabla V.5 se presentan los resultados catalíticos obtenidos sobre los distintos sólidos basados en Sn. Los mismos confirman que la presencia de especies de estaño actuando como sitios ácidos de Lewis en las muestras 4.2SnAl, Sn-MCM-41 y SnBEA, promueven selectivamente la formación de EL con altas conversiones.

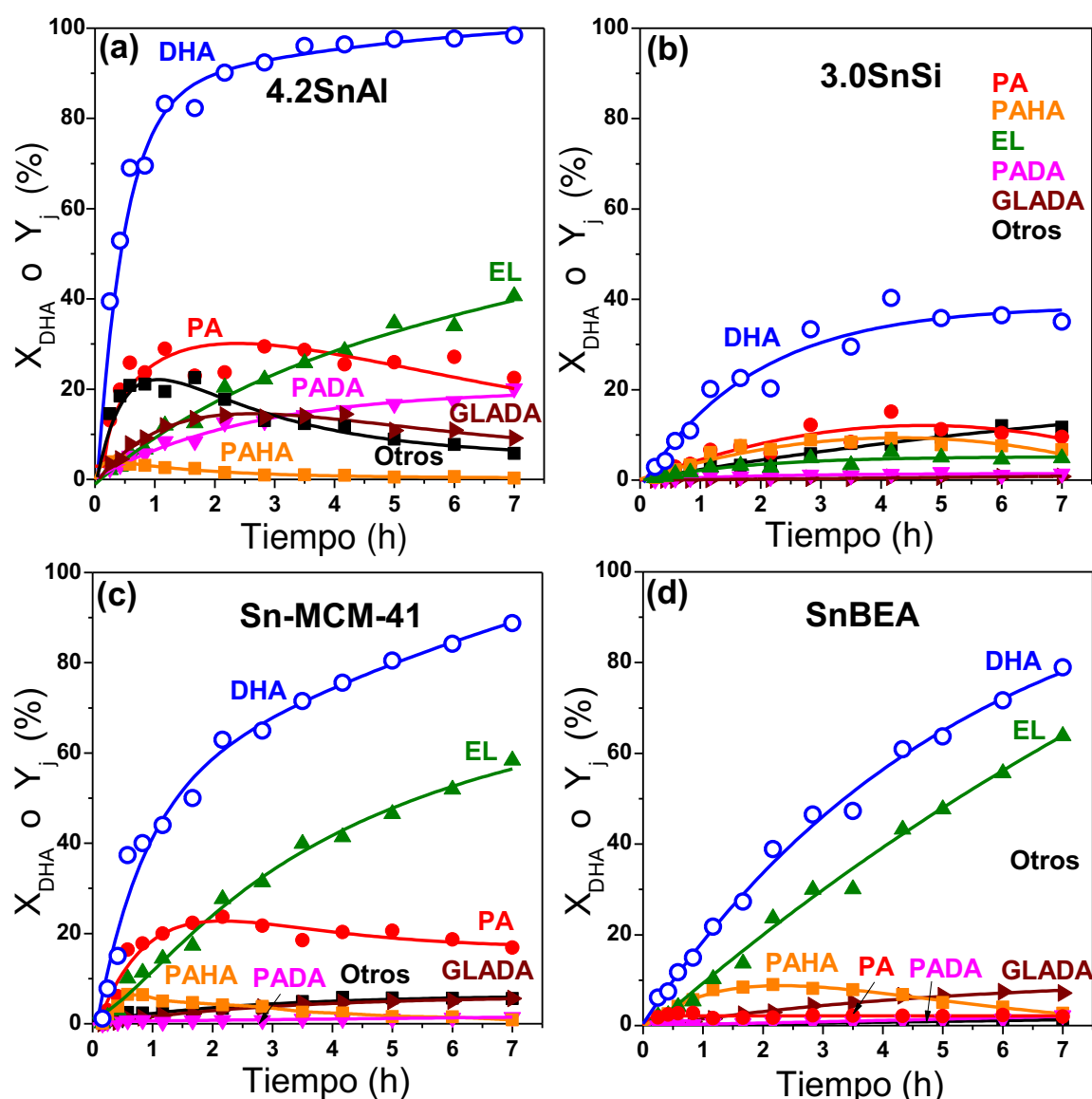


Figura V.10: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos (Y_j) en función del tiempo: (a) 4.2SnAl, (b) 3.0SnSi, (c) Sn-MCM-41, (d) SnBEA. [T=353K, DHA/etanol (molar) = 0.023, W_{cat}/W_{DHA} = 43 % en peso].

Tabla V.5: Conversión de DHA sobre sólidos basados en Sn.

Catalizador	r_{DHA}^0 (mmol/h g)	Resultados catalíticos a t =7h					
		X_{DHA}^a (%)	Rendimientos, Y_j (%)				
			PA	PAHA	EL	PADA	GLADA
4.2SnAl	46.3	98.4	22.5	0.3	40.6	20.1	9.1
3.0SnSi	3.7	35.0	9.6	6.7	4.9	1.4	0.8
Sn-MCM-41	26.7	88.8	16.9	0.9	58.4	1.5	5.6
SnBEA	8.9	79.3	1.9	4.2	62.8	2.2	7.2

Condiciones de reacción: T = 353K, DHA/etanol (molar) = 0.023, W_{cat}/W_{DHA} = 43 % en peso. ^a Conversión de DHA.

En general, los sólidos basados en Sn resultaron efectivos para la obtención de EL, alcanzando rendimientos finales de hasta 63% (Tabla V.5). Los catalizadores más activos resultaron 4.2SnAl y Sn-MCM-41, como lo indican los valores de velocidad inicial de reacción (r_{DHA}^0 , Tabla V.5).

La muestra 3.0SnSi resultó la menos activa, debido a que el método de preparación empleado, no permite obtener una buena dispersión del Sn sobre la sílice. Esto se ve reflejado en los resultados de Eg (Tabla V.3) donde el valor obtenido para este sólido resultó bajo y muy similar al del SnO₂, indicando la existencia de especies de SnO₂ de gran tamaño.

El bajo rendimiento a PA observado sobre la zeolita SnBEA (Figura V.10(d), Tabla V.5) se debe a la rápida conversión del mismo a PAHA (etapa 4, Figura V.1). Sobre los sólidos 4.2SnAl, 3.0SnSi y Sn-MCM-41 (Figuras V.10(a), V.10(b) y V.10(c)), la etapa 4 es más lenta y permite una mayor concentración del aldehído pirúvico en la mezcla reaccionante.

En el caso de los sólidos más activos (4.2SnAl, Sn-MCM-41 y SnBEA) la baja concentración de PAHA observada en la mezcla reaccionante se debe a su rápida conversión a EL (etapa 6, Figura V.1), y, en menor medida, a la formación de PADA

(etapa 5, Figura V.1).

El catalizador de Sn soportado sobre Al_2O_3 (4.2SnAl), resultó el catalizador más activo durante la conversión de DHA ($r_{\text{DHA}}^0 = 46.3$ mmol/hg) exhibiendo un rendimiento final a EL (Y_{EL}) de 40.6%, mientras que sobre las muestras SnBEA y Sn-MCM-41 se obtuvieron rendimientos superiores que oscilaron entre 58-63%. A pesar del menor Y_{EL} obtenido sobre el catalizador 4.2SnAl, este sólido presenta ventajas de escalado ya que se prepara a través de un método más sencillo y menos costoso que los involucrados en la síntesis de SnBEA y Sn-MCM-41.

La zeolita SnBEA presenta una baja velocidad de reacción aun cuando el número sitios ácidos (n_a) es elevado (511 $\mu\text{mol/g}$). Este bajo rendimiento obtenido sobre este sólido en la reacción en estudio podría estar relacionado a un impedimento estérico para el desplazamiento de los productos formados desde el catalizador hacia el seno de la mezcla reaccionante. La molécula de NH_3 , utilizada como molécula sonda en las determinaciones de números de sitios ácidos, es muy pequeña, por lo cual no tiene impedimento de tamaño para desplazarse a través de los poros del catalizador.

En efecto, el tamaño de los poros de la zeolita es de $7.6 \times 6.4 \text{ \AA}$ y $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$, de acuerdo a los datos suministrados por el proveedor de la zeolita HBEA, utilizada como material de partida para la preparación de la zeolita SnBEA. Por otro lado, las dimensiones de los productos principales, calculados mediante un software especializado (chemSketch), son de $7.91 \times 3.73 \text{ \AA}$ para el EL, y de $7.37 \times 8.17 \text{ \AA}$ para el PADA, que son valores muy cercanos o incluso mayores al tamaño de los poros de la zeolita. Así mismo, las grandes dimensiones del PADA podrían estar relacionadas con la alta selectividad de EL que mostró este sólido.

V.3.4. Mecanismos superficiales de reacción propuestos para la obtención de EL y PADA a partir de DHA

En base a los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos y tomando información de la literatura especializada, se propusieron los posibles mecanismos de reacción para la conversión de DHA sobre las muestras en estudio.

En los ensayos llevados a cabo utilizando catalizadores con acidez Brønsted se obtiene mayoritariamente PADA. De esta manera, la síntesis de PADA a partir de PAHA, requiere la presencia de sitios H^+ que activen el grupo OH del PAHA, promoviendo la liberación de H_2O y formando el intermediario carbocatión que reacciona con el grupo OH del etanol previamente activado sobre la superficie. En el esquema de la Figura V.11 se adaptó el mecanismo de esterificación de hemiacetales aceptado tradicionalmente cuando se emplean ácidos minerales en catálisis homogénea [25], y se postuló un mecanismo superficial para la conversión de PA a PADA por esterificación con etanol sobre sólidos con acidez Brønsted.

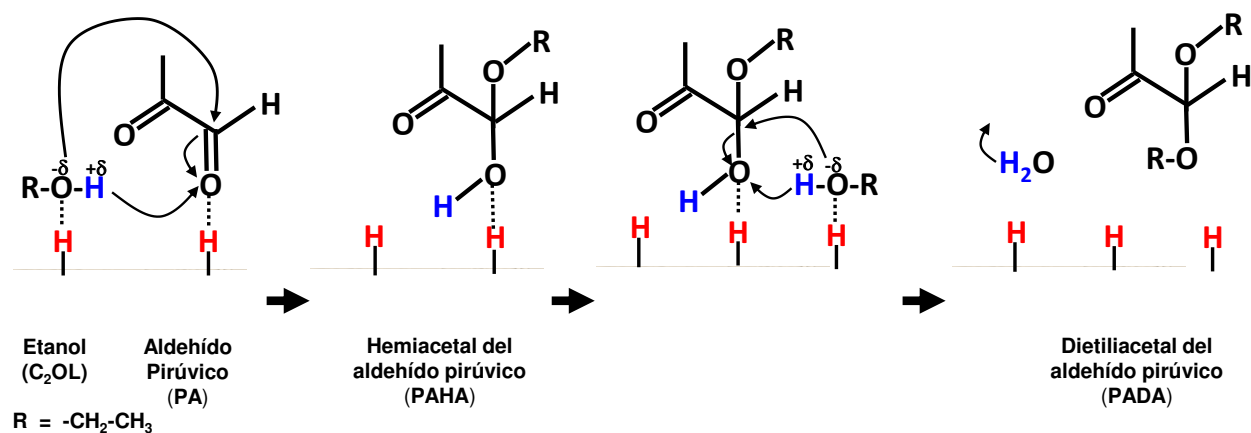


Figura V.11: Mecanismo superficial propuesto para la conversión de PA a PADA sobre sitios de acidez Brønsted.

Como se discutió anteriormente, los óxidos SnAl y ZnAl no contienen sitios Brønsted capaces de protonar la piridina, sin embargo el mecanismo propuesto en la Figura V.12 requiere que estén presentes grupos OH. Entonces, los grupos OH de

estas muestras, deben tener propiedades ácidas de Brønsted débiles, de modo de no protonar la piridina. Estos grupos OH están presentes inicialmente en la superficie del catalizador, debido a las bajas temperaturas de calcinación empleadas durante la preparación del mismo, o se forman *in situ* durante la etapa inicial de deshidratación de la DHA [18]. La presencia de grupos OH actuando como sitios ácidos de Brønsted débiles en estos catalizadores se discutirá en detalle en los capítulos siguientes.

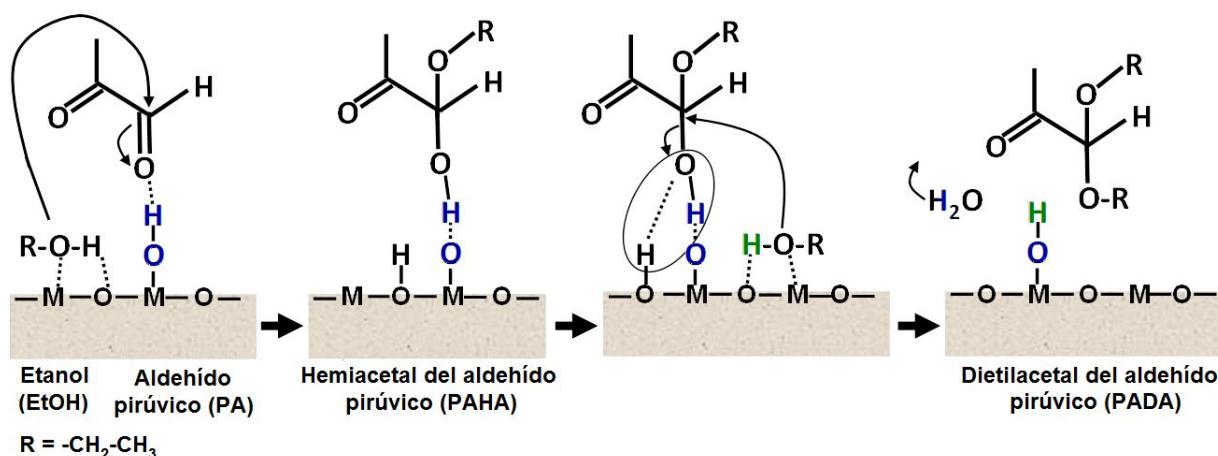


Figura V.12: Mecanismo superficial propuesto para la conversión de PA a PADA sobre sitios de acidez Lewis. [M = Especie metálica con propiedades ácidas de Lewis]

El hidrógeno del grupo OH presente en la superficie del catalizador, interacciona con el PA mientras que una molécula de etanol es activada en un par de sitios M-O adyacente. Posteriormente el etóxido generado ataca al carbonilo de la función aldehído conduciendo a la formación de PAHA. Luego, el hidrógeno superficial remanente del alcohol y otra molécula de alcohol activada sobre la superficie del catalizador, promueven la reacción de sustitución del OH del PAHA por un nuevo grupo etóxido. Como resultado de esta etapa de reacción superficial se obtiene el PADA y se libera una molécula de agua.

El producto de interés (EL) se puede formar por dos caminos distintos (Figura V.1) sobre catalizadores ácidos de Lewis. En la Figura V.13 se proponen dos mecanismos superficiales para la obtención de EL, uno a partir de PA y el otro a partir

de PAHA, sobre el catalizador de Sn soportado sobre Al_2O_3 (4.2SnAl). El mismo se basa en los resultados catalíticos obtenidos y en información extraída de la literatura [25]. Estos mecanismos involucran un intermediario especial cuya formación se favorece sobre especies de Sn y no ocurre sobre otros sitios ácidos de Lewis, tales como los aportados por el Zn y el Al.

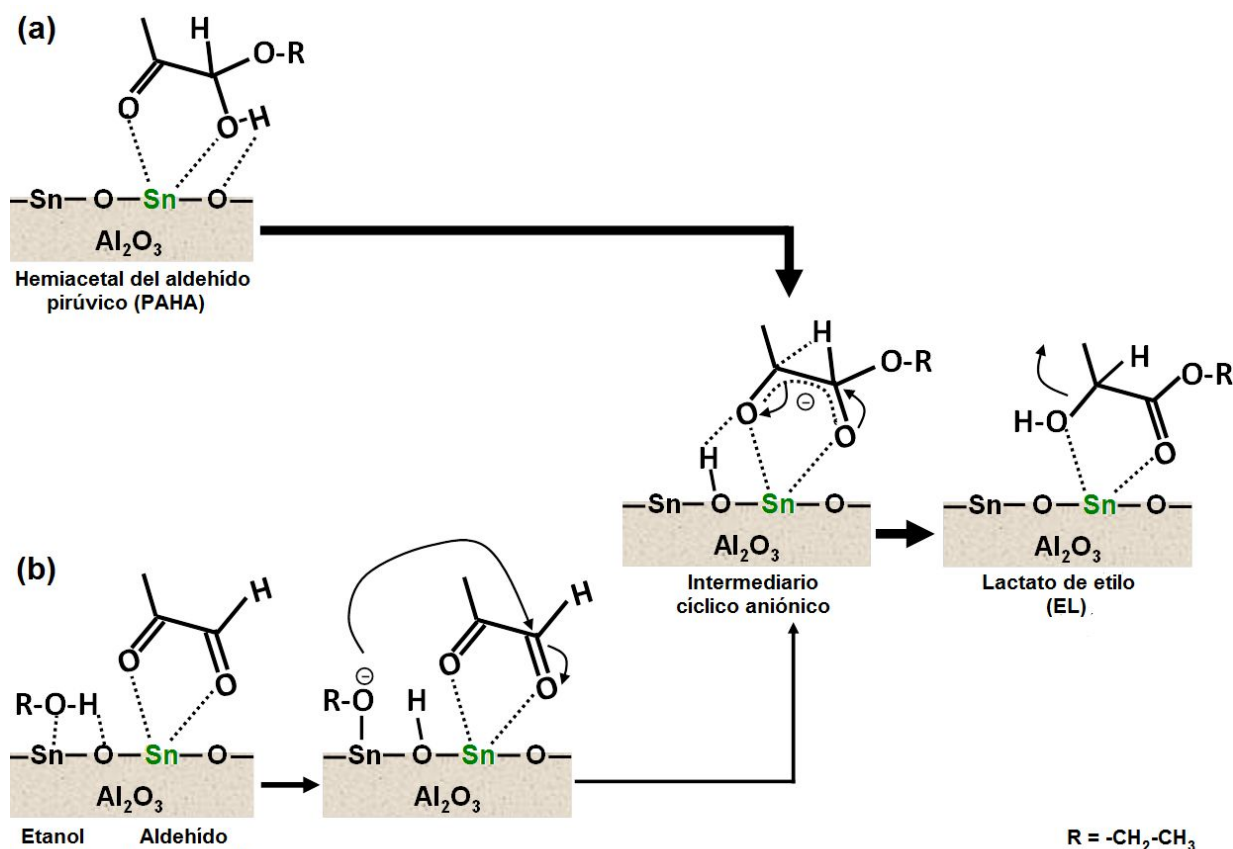


Figura V.13: Mecanismo superficial para la síntesis de EL sobre el catalizador 4.2SnAl. (a) A partir de PAHA a través de un mecanismo MPVO. (b) A partir de la adición nucleofílica de una molécula de EtOH al PA, seguido por una reacción Cannizzaro intramolecular.

La conversión de PAHA, formado a partir de PA sobre los grupos OH^- superficiales de la muestra 4.2SnAl (Figura V.11), en EL involucra una coordinación bidentada del PAHA a especies de Sn formando el intermediario cíclico especial, seguido por un reordenamiento intramolecular con corrimiento 1,2 de hidruro (Figura V.13(a)). Este reordenamiento de átomos constituye el mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO), y se encuentra inducido por la presencia de

sitios ácidos de Lewis [26].

Por otro lado, se propone un mecanismo Cannizzaro intramolecular [17,27] para la conversión directa de PA a EL. En la primera etapa, el aldehído es activado sobre especies de estaño a través del intermediario cíclico obtenido por una coordinación bidentada del Sn con ambos grupos C=O del aldehído (Figura V.13(b)). Por otro lado, el etanol es activado a través de un enlace del grupo O-H sobre el par Sn-O con la formación superficial del intermediario etóxido. El sitio superficial O^{2-} ataca al protón más ácido del alcohol (hidrógeno del alcohol) mientras que el sitio ácido (especies de Sn) interactúa con el oxígeno del grupo alcohol, provocando la ruptura del enlace O-H. El intermediario etóxido se une mediante una adición nucleofílica al grupo C=O de la molécula de PA que está adsorbida en un sitio contiguo, originando un intermediario aniónico. A partir de este intermediario se forma el lactado de etilo, mediante un corrimiento 1,2 de hidruro desde el carbono terminal al carbono central y la interacción de un hidrógeno vecinal adsorbido con uno de los átomos de oxígeno del intermediario. El producto desorbe rápidamente regenerando los sitios activos sobre la superficie del catalizador.

V.4. Conclusiones

Los sólidos ácidos Brønsted y Lewis investigados convierten eficientemente la dihidroxiacetona en fase líquida. Ambos tipos de sitios ácidos promueven la formación del aldehído pirúvico intermediario, el cual rápidamente se convierte a lactato de etilo o al hemiacetal del aldehído pirúvico. No obstante, el producto final obtenido en la reacción de deshidratación-esterificación depende fuertemente de la naturaleza de los sitios ácidos superficiales del sólido.

Los catalizadores con acidez Brønsted conducen a la obtención del dietilacetal

del aldehído pirúvico, siendo el mayor rendimiento alcanzado de 93%.

Por otro lado, la presencia de un sólido con acidez Lewis, orienta la reacción a la formación del lactato de etilo. La efectividad del catalizador seleccionado, depende en gran medida del catión metálico utilizado. La presencia de especies de Sn en el catalizador genera un mayor número de sitios ácidos superficiales. Además, el Sn tiene la habilidad de coordinar fuertemente el PA o el PAHA para formar un intermediario cíclico específico que está directamente involucrado en la formación del EL.

La formación de PADA sobre sólidos con acidez Brønsted sigue un mecanismo tradicional de esterificación sobre sitios H^+ . Por otro lado, sobre catalizadores con acidez Lewis, el PADA se formaría con la intervención de grupos OH^- superficiales que actuarían como sitios Brønsted débiles.

La formación de EL a partir de DHA ocurre por la contribución de dos mecanismos. El primero involucra la conversión directa de PA a EL a través de un mecanismo de Cannizzaro intramolecular. El segundo, contempla la formación de PAHA sobre sitios OH^- superficiales presentes en el catalizador o formados durante la etapa de deshidratación de la DHA, y luego por un mecanismo MPVO se convierte en el producto buscado. Ambos mecanismos involucran la formación de un intermediario cíclico aniónico, favorecido por la presencia de Sn en el catalizador.

La mayoría de los sólidos ácidos de Lewis estudiados, que contienen Sn como sitio activo, convierten eficientemente la dihidroxiacetona en fase líquida a lactato de etilo con rendimientos entre 55-63%. El catalizador $4.2SnAl$ preparado por impregnación, mostró resultados comparables en la reacción de formación de EL a los obtenidos con las muestras SnBEA y Sn-MCM-41, sintetizadas por métodos económica y experimentalmente más costosos.

V.5. Referencias

- [1] C.A. Ferretti, Valorización catalítica de glicerol: Síntesis de monoglicéridos, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral (2010).
- [2] I. Kozhevnikov *Chem Rev* 98 (1998) 171-198
- [3] S. Tatematsu, T. Hibi, T. Okuhara, M. Misono, *Chem. Lett.* (1984) 865-868.
- [4] Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, *Appl. Catal. A: Gral.* 181 (1999) 277-282
- [5] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P.A. Jacobs, B.F. Sels and P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 13 (2011) 1175–1181.
- [6] R. Bermejo-Deval, R. Gounder, M.E. Davis, *ACS Catal.* 2, 2705 (2012).
- [7] K. Chaudhari, T.K. Das, P.R. Rajmohanan, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar, *J. Catal.* 183, 281 (1999).
- [8] Bo Weng, Min-Quan Yang, Nan Zhangab, Yi-Jun Xu, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9380-9389.
- [9] S. Roy, K. Bakhmutsky, E. Mahmoud, R.F. Lobo and R. J. Gorte, *ACS Catal.* 3 (2013), 573-580.
- [10] G. Pang, S. Chen, Y. Kolytyn, A. Zaban, S.Feng, *A. Gedanken, Nano Lett.* 1 (12) (2001) 723 - 726.
- [11] B. Bachiller-Baeza, J.A. Anderson, *J. Catal.* 228 (2004) 225-233.
- [12] S. Toppi, C. Thomas, C. Sayag, D. Brodzki, K. Fajerweg, F. Le Peltier, C.Travers, G. Djéga-Mariadassou, *J. Catal.* 230 (2005), 255-268.
- [13] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Catal. Lett.* 123 (2008), 213-219.
- [14] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori in *New Solid Acids and Bases Their Catalytic Properties*, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, Vol. 51, p. 82 (1989), K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori (Eds.), Elsevier ISBN: 978-0-444-98800-3.

- [15] P.Y. Dapsens, B.T. Kusema, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 388-389 (2014) 141-147.
- [16] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebeler, S. Oswald, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089-10101.
- [17] P. P. Pescarmona, K. P. F. Janssen, C. Delaet, C. Stroobants, K. Houthoofd, A. Philippaerts, C. De Jonghe, J. S. Paul, P. A. Jacobs and B. F. Sels, *Green Chem.* 12 (2010) 1083–1089.
- [18] W.N.P. van der Graaff, G. Li, B. Mezari, E.A. Pidko, and E.J.M. Hensen, *ChemCatChem*, 7 (7) (2015) 1152-1160.
- [19] E. Taarning, S. Saravanamurugan, M. Spangberg Holm, J. Xiong, R.M. West and C. H. Christensen, *Chem. Sus. Chem.* 2 (2009) 625-627.
- [20] J. Penzien, A. Abraham, J.A. van Bokhoven, A. Jentys, T.E. Müller, C. Sievers, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4116-4126.
- [21] T. Takewaki, L.W. Beck, M.E. Davis, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2674-2679.
- [22] M. Orazov, M. Deimund, M.E. Davis, 24th. North American Catalysis Society Meeting Proceeding, 14-19th. June 2015, Pittsburgh (USA), O-W-A-15.
- [23] R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1976.
- [24] V.K. Díez; P.A. Torresi; P.J. Luggren; C.A. Ferretti; J.I. Di Cosimo, *Catalysis Today* 213 (2013) 18 - 24.
- [25] Y. Hayashi and Y. Sasaki, *Chem. Commun.* (2005) 2716-2718.
- [26] A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* 215 (2003) 294–304.
- [27] A.E. Russell, S.P. Miller, J.P. Morken, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 8381-8383.

Capítulo VI:

*Catalizadores ácidos de Lewis
basados en Sn y soportados sobre
 Al_2O_3*

Capítulo VI: Catalizadores ácidos de Lewis basados en Sn y soportados sobre Al_2O_3

VI.1. Introducción	3
<i>VI.1.1. CATALIZADORES DE Sn/Al₂O₃ EMPLEADOS EN LOS DISTINTOS ENSAYOS CATALÍTICOS</i>	4
VI.2. Efecto de las condiciones de preparación de los catalizadores Sn/Al₂O₃ sobre las propiedades catalíticas	5
<i>VI.2.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Sn/Al₂O₃ OBTENIDOS VARIANDO LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN</i>	6
VI.2.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO METÁLICO	7
VI.2.1.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS	8
VI.2.1.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES	8
VI.2.1.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO Y TAMAÑO DE LAS ESPECIES DE ESTAÑO	9
VI.2.1.5. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS SUPERFICIALES	12
VI.2.1.6. DETERMINACIÓN DE LA NATURALEZA DE LOS SITIOS ÁCIDOS	14
<i>VI.2.2. CONVERSIÓN DE DIHIDROXIACETONA SOBRE CATALIZADORES Sn/Al₂O₃ OBTENIDOS VARIANDO LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN</i>	15
VI.3. Efecto del contenido de Sn sobre el desempeño catalítico de los sólidos ZSnAl	18
<i>VI.3.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSnAl VARIANDO EL CONTENIDO METÁLICO</i>	19
VI.3.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO: DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ESTAÑO	19
VI.3.1.2. ANÁLISIS TEXTURAL. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LOS SÓLIDOS	20
VI.3.1.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES	20
VI.3.1.4. DETERMINACIÓN DEL ENTORNO DE LAS ESPECIES METÁLICAS ACTIVAS	21
VI.3.1.5. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES.....	22
<i>VI.3.2. CONVERSIÓN DE DIHIDROXIACETONA SOBRE CATALIZADORES ZSnAl OBTENIDOS VARIANDO EL CONTENIDO METÁLICO</i>	26
VI.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre el desempeño catalítico de muestras Sn/Al₂O₃	32
VI.5. Síntesis de otros lactatos- Efecto del tipo de alcohol empleado	35
VI.6. Conclusiones	41
VI.7. Referencias	43

VI.1. Introducción

En el Capítulo V se concluyó que los catalizadores con acidez Lewis basados en Sn favorecen la reacción de formación de Lactato de Etilo (EL) a partir de los reactivos dihidroxiacetona (DHA) y etanol (EtOH). En dicho capítulo se demostró que los catalizadores basados en Sn y preparados por el método de impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial permiten obtener muy buenos resultados. Se comparó el desempeño de los catalizadores de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con el de los sólidos más estudiados en la literatura para este tipo de reacción, obteniéndose resultados comparables.

En el presente capítulo se profundiza el estudio de los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial empleando diferentes sales precursoras de estaño. Se analizó en primer lugar, el efecto de las condiciones de preparación (empleo de distintas sales precursoras de Sn, variación de la temperatura de calcinación del sólido) sobre el desempeño catalítico durante la conversión de DHA.

Se investigó además, la influencia de la carga de estaño que fue variada entre 1.4 y 7.6 % en peso de Sn, en la generación de sitios ácidos superficiales, y se analizó la participación de las especies de Sn en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción de conversión de DHA.

También se estudió el efecto de la variación de la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y la efectividad de estos sólidos para convertir la DHA empleando diferentes alcoholes lineales y ramificados en el lactato de alquilo correspondiente.

VI.1.1. Catalizadores de $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ empleados en los distintos ensayos catalíticos

En la Tabla VI.1 se listan los catalizadores investigados, los métodos de preparación fueron descritos detalladamente en el Capítulo III, ítem III.2.

Tabla VI.1: Catalizadores empleados en ensayos catalíticos.

Catalizador	Método de preparación	Efecto analizado			
		Método de preparación	Contenido de Sn	Temperatura de reacción	Cambio de alcohol
γ -Alúmina	Comercial (página III-5)				
SnO_2	Precipitación (página III-13)				
7.8SnAl-MM	Mezcla mecánica				
1.4SnAl	Impregnación a humedad incipiente (página III-6)		X		
4.2SnAl		X	X		
6.9SnAl					X
7.6SnAl			X	X	
4.8SnAl-D-573		X			
4.0SnAl-D-773		X			

Los sólidos empleados en este capítulo, se prepararon principalmente por impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial utilizando soluciones acuosas de sales de estaño. Los catalizadores denominados ZSnAl, donde Z es la carga de Sn en % en peso (1.4, 4.2, 6.9, 7.6), se prepararon utilizando una solución de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Los precursores obtenidos se calcinaron a 573K en presencia de aire durante 18h. Por otro lado, los catalizadores denominados 4.8SnAl-D-573 y 4.0SnAl-D-773, se prepararon utilizando SnCl_2 como precursor de Sn, obteniéndose

contenidos finales de estaño de 4.8 y 4.0 % en peso, respectivamente. Los precursores catalíticos obtenidos por impregnación con SnCl_2 se calcinaron durante 18h en flujo de aire a diferentes temperaturas (573K y 773K), las cuales están indicadas en la denominación del catalizador.

El SnO_2 puro, se preparó por precipitación de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con urea a 363K según el procedimiento publicado por Arcabas y col. [1], el cual fue descrito previamente en el Capítulo III (ítem III.2.3, página III-13). Luego de lavarlo y secarlo a 363K, el precipitado se calcinó a 573K en flujo de aire durante 3h. La muestra 7.8SnAl-MM se obtuvo por mezcla mecánica de SnO_2 puro con alúmina comercial. El contenido de Sn de esta muestra es de 7.8 % en peso.

VI.2. Efecto de las condiciones de preparación de los catalizadores Sn/ Al_2O_3 sobre las propiedades catalíticas

Se seleccionaron los catalizadores de estaño soportado sobre Al_2O_3 con propiedades ácidas de Lewis para estudiar la influencia de las condiciones de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas. Además de ser activos y selectivos a la formación de EL, los sólidos SnAl se sintetizan por un método de preparación sencillo. Concretamente, se investigó el efecto de utilizar distintos precursores de Sn en la solución impregnante y la variación de la temperatura de descomposición-estabilización del catalizador.

Inicialmente, se seleccionaron tres precursores de Sn: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 y acetato de Sn (II). La preparación de los catalizadores se realizó prácticamente sin inconvenientes cuando se empleó cualquiera de las sales cloradas. El precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ resultó muy soluble en agua, lo cual permitió preparar las soluciones impregnantes sin dificultad. En el caso de la utilización de SnCl_2 , esta sal presentó

una ligera tendencia a formar precipitado en medio acuoso, pero esta precipitación pudo eliminarse incorporando una pequeña cantidad de HCl a la solución.

Por el contrario, la utilización de acetato de Sn (II) presentó grandes dificultades para la obtención de la solución impregnante debido a la poca solubilidad que posee este precursor de Sn en la mayoría de los solventes empleados. En efecto, se intentó disolver este compuesto en agua, etanol, tetrahidrofurano, etilenglicol y acetona. En ninguno de estos casos, se alcanzó una disolución homogénea. En un intento por mejorar la solubilidad, se introdujo la mezcla en baños termostatizados a 353K con agitación durante 8h. También se introdujeron las mezclas de acetato de Sn (II) con distintos solventes en un baño termostatizado a 333K sometido a ultrasonido. En ninguno de los dos casos se logró obtener disoluciones homogéneas de acetato de Sn (II) y por esta razón se descartó la técnica de impregnación a humedad incipiente utilizando acetato de Sn (II) como precursor de estaño.

En la Tabla VI.2 se resumen los catalizadores empleados en la determinación del efecto del método de preparación y las condiciones de síntesis investigadas.

Tabla VI.2: Variación de las condiciones de reacción.

Catalizador	Precursor de estaño	Temperatura de calcinación (K)
4.2SnAl	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	573
4.8SnAl-D-573	SnCl_2 anhidro	573
4.0SnAl-D-773	SnCl_2 anhidro	773

VI.2.1. Resultados de la caracterización de los catalizadores Sn/ Al_2O_3 obtenidos variando las condiciones de preparación

Para estudiar el efecto de las condiciones de preparación, tales como el precursor metálico empleado y la temperatura de calcinación utilizada, sobre las

propiedades fisicoquímicas del sólido obtenido, los catalizadores de la Tabla VI.2 fueron caracterizados mediante diversas técnicas analíticas.

En la Tabla VI.3, se resumen las propiedades químicas y texturales obtenidas para los materiales estudiados en el presente ítem.

Tabla VI.3: Propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas.

Catalizador	Z (% en peso)	SA (m ² /g)	Eg ^a (eV)	Propiedades ácidas superficiales	
				n _a ^b (μmol/g)	Posición de la banda a aprox. 1450 cm ^{-1 c} (cm ⁻¹)
γ-Al ₂ O ₃	-	230	-	24	1450
SnO ₂	-	130	3.52	130	-
7.8SnAl-MM	7.8	-	-	-	-
4.2SnAl	4.2	188	4.93	121	1453
4.8SnAl-D-573	4.8	196	5.00	135	1453
4.0SnAl-D-773	4.0	167	4.83	79	1450

^apor UV-Vis-DRS, ^bpor TPD NH₃, ^cpor FTIR de piridina.

La metodología y los fundamentos teóricos utilizados para la obtención de los resultados de caracterización, fueron descritos previamente en el Capítulo III, ítem III.3, páginas III.20-51.

VI.2.1.1. Análisis químico: determinación del contenido metálico

El contenido metálico (Z) de las muestras en estudio, se determinó por la técnica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). En la Tabla VI.3, se presentan los resultados obtenidos.

La carga de Sn obtenida en los catalizadores luego de la calcinación en aire, resultó similar para todas las preparaciones, independientemente del precursor de estaño empleado y de la temperatura de descomposición-estabilización utilizada. Una

carga metálica similar, permite realizar una mejor comparación de los resultados obtenidos con estos catalizadores.

VI.2.1.2. Análisis textural. Determinación de la superficie específica de los sólidos

Las superficies específicas BET (SA) se determinaron por fisisorción de N_2 a 77K. Los valores de superficie específica (SA) obtenidos para las muestras preparadas empleando diferentes condiciones se presentan en la Tabla VI.3.

Todas las muestras exhiben una SA menor a la del soporte ($\text{SA}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 230 \text{ m}^2/\text{g}$), lo cual puede deberse a la obstrucción parcial de poros por las especies de estaño incorporadas.

Las muestras 4.2SnAl, preparada empleando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor de Sn, y 4.8SnAl-D-573, obtenida por impregnación de Al_2O_3 con solución acuosa de SnCl_2 , presentan valores similares de superficie específica (188 y 196 m^2/g , respectivamente), lo que sugiere que las propiedades texturales de estos materiales no depende del precursor clorado utilizado durante la preparación.

La muestra 4.0SnAl-D-773 exhibe una menor área superficial (167 m^2/g) respecto de las muestras calcinadas a 573K, lo cual podría atribuirse a que al incrementar la temperatura de calcinación, las especies de SnO_2 se aglomeran aumentando su tamaño, lo que provocaría una mayor obstrucción de los poros.

VI.2.1.3. Análisis de las propiedades estructurales

Las muestras se analizaron por XRD en el rango $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, para determinar las propiedades estructurales de los sólidos. Los difractogramas obtenidos para los tres sólidos preparados y para los óxidos Al_2O_3 y SnO_2 utilizados como

referencia, se presentan en la Figura VI.1.

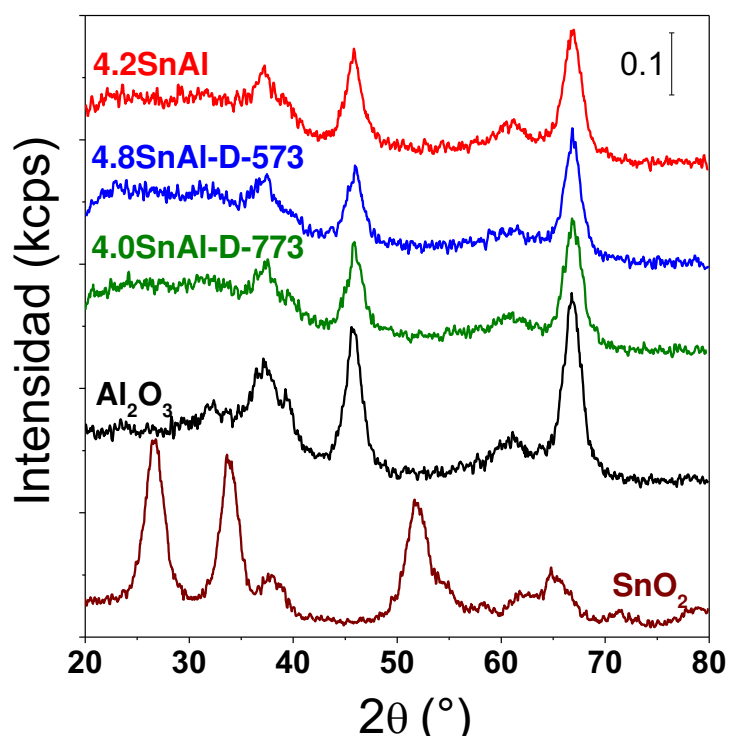


Figura VI.1: Difractogramas de las muestras obtenidas variando el método de preparación.

Los resultados muestran que los tres sólidos preparados por impregnación a humedad incipiente, exhiben el mismo patrón de difracción del soporte Al_2O_3 y no presentan ninguna fase cristalina de Sn. Estos resultados sugieren que las especies de Sn se encontrarían altamente dispersas sobre la superficie formando pequeños dominios de SnO_2 no detectados por XRD.

VI.2.1.4. Determinación del entorno y tamaño de las especies de estaño

Para determinar las características de las especies de estaño que se forman sobre la alúmina luego de la impregnación con las distintas sales cloradas y variando la temperatura de calcinación, se utilizó la técnica de espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa (UV-Vis-DRS). Las señales obtenidas en porcentaje de reflectancia en función de la longitud de onda se procesaron utilizando la ecuación de Kubelka-

Munk: $F(R)=(1-R)^2/2R$ [2], las cuales se presentan en la Figura VI.2(a).

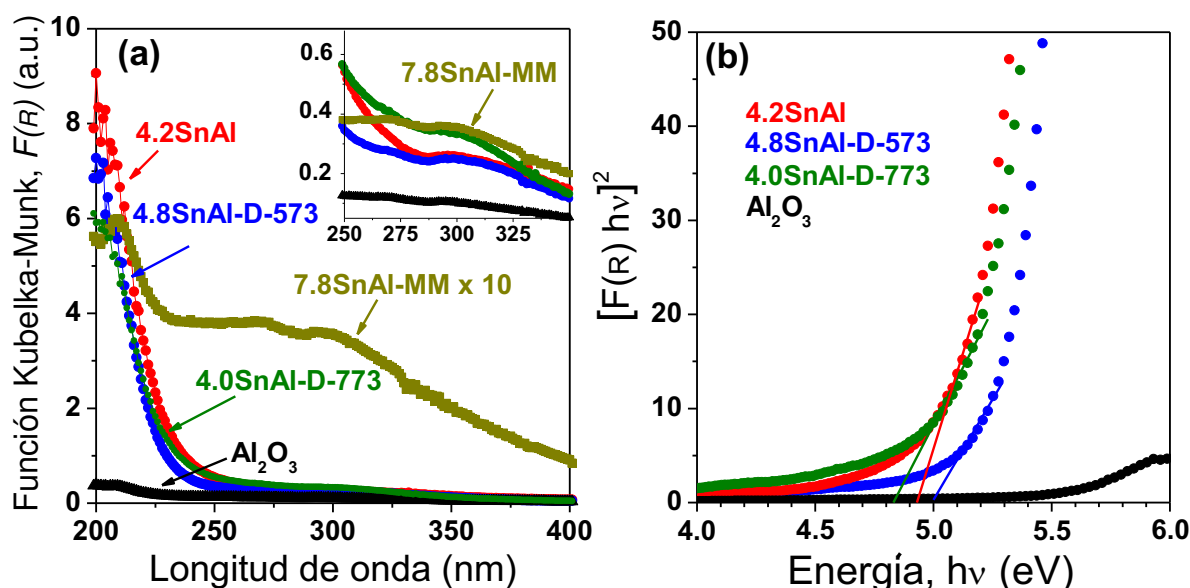


Figura VI.2: Espectros de UV-Vis-DRS para los catalizadores obtenidos variando las condiciones de preparación. **(a)** Curvas de Kubelka - Munk en función de la longitud de onda. **(b)** Curvas de $[F(R) hv]^2$ vs Energía para determinar la Energía de banda prohibida o Band Gap (E_g).

La mezcla mecánica 7.8%SnAl-MM se utilizó como referencia en lugar del SnO_2 puro. De esta manera, se buscó diluir el SnO_2 para obtener señales de intensidad similar a la de los catalizadores sintetizados. Esta mezcla física de óxidos presenta las mismas señales que las reportadas para el SnO_2 puro en la Figura V.5 del capítulo anterior, exhibiendo una banda simple a $\approx 220\text{nm}$ y una banda doble más ancha entre 275-300nm, asignada a especies poliméricas hexacoordinadas Sn-O-Sn [3].

Los óxidos formados superficialmente sobre la alúmina, presentan una banda principal a $\approx 205\text{ nm}$ y dos bandas más débiles a ≈ 265 y $\approx 298\text{ nm}$ (recuadro superior en Figura VI.2(a)), como ya se explicó en el Capítulo V. En las mismas, el Sn estaría rodeado por un número menor de átomos de oxígeno que en la coordinación octaédrica [4].

Los resultados obtenidos son similares para los tres catalizadores preparados en diferentes condiciones, esto significa que no existe influencia del precursor empleado o de la temperatura de calcinación sobre las especies superficiales formadas.

Se investigó además si el cambio en las condiciones de preparación podría afectar el tamaño de partícula de las especies de Sn. Para analizar en forma comparativa el tamaño de las partículas de óxido de estaño formadas sobre la superficie del soporte, se determinaron los valores de energía de banda prohibida o de band gap (E_g) para las muestras preparadas en diferentes condiciones. Para encontrar estos valores de E_g , se utilizó el método propuesto por Roy y col. [5]. De acuerdo a este método, graficando la función $[F(R) hv]^2$ en función de la energía (hv) y extrapolando al eje de abscisas la parte lineal de la curva obtenida, se obtiene el valor de E_g en el punto de intersección con el eje, Figura VI.2(b). Los resultados obtenidos por este método analítico se exhiben en la Tabla VI.3. Este método, que puede utilizarse sólo de manera comparativa, es muy sensible al tamaño de partículas de SnO_2 y como ya se explicó en el capítulo anterior, un aumento del tamaño de partícula origina una disminución en el valor de E_g [6].

El valor de E_g obtenido para el SnO_2 másico (3.52 eV) resultó similar a los previamente reportados (3.65-3.95 eV) para óxidos con tamaños de partícula del orden de los nanómetros [6]. Por otro lado, los valores de E_g (4.83-5.00 eV) obtenidos para las muestras conteniendo estaño (Tabla VI.3) y preparadas por impregnación variando las condiciones del método, son acordes a los determinados por Dvininov y col. [4] para hidrotalcitas de Mg-Al impregnadas con solución de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

El catalizador 4.0SnAl-D-773 es el que exhibe menor energía de banda prohibida. Esto indica que las especies de SnO_2 formadas en la superficie resultan de

mayor tamaño en esta muestra, sugiriendo que el tamaño de los cristales de SnO_2 obtenidos es afectado por la temperatura de calcinación. Un aumento de la temperatura de calcinación-estabilización del sólido conduce a la obtención de especies de Sn más aglomeradas sobre la alúmina.

Analizando los sólidos preparados con distintos precursores clorados y calcinados a 573K, el catalizador 4.2SnAl presenta un valor de E_g muy similar al de la muestra 4.8SnAl-D-573, lo que indica que desde el punto de vista del tamaño de las especies de Sn resultantes, el uso de una u otra sal de Sn es indistinto.

Además, comparando los valores de E_g obtenidos con los de SA (Tabla VI.3), se observa una relación directa entre la energía de banda prohibida y la superficie específica de las muestras. La disminución del valor de E_g , asociado al aumento del tamaño de partícula de las especies de Sn superficiales, va acompañada por una disminución de la superficie específica del catalizador. Esto confirma que al aumentar el tamaño de las partículas de SnO_2 , se produce un mayor bloqueo de los poros.

VI.2.1.5. Determinación del número de sitios ácidos superficiales

Para determinar el número de sitios ácidos superficiales de los sólidos preparados, se realizaron ensayos de TPD de NH_3 . Las condiciones y procedimientos experimentales empleados para esta técnica fueron descritos previamente en el Capítulo III (ítem III.3.4, páginas 35-41). Se compararon los resultados obtenidos variando el precursor clorado y la temperatura de calcinación de los catalizadores.

En la Figura VI.3 se presentan los perfiles de desorción de NH_3 obtenidos para las muestras estudiadas. Los perfiles de las tres muestras $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhiben un pico ancho de desorción centrado en 580-590K que indica la presencia de diferentes especies ácidas que adsorben NH_3 con diferente energía de enlace.

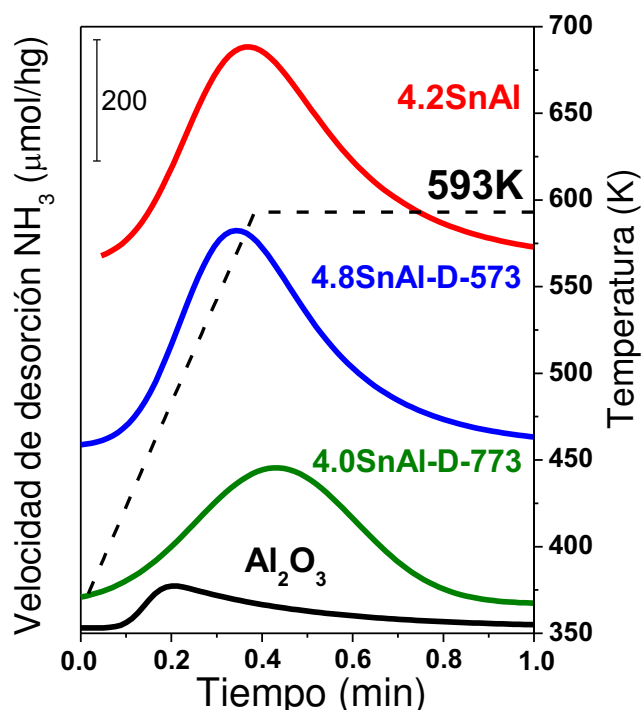


Figura VI.3: TPD de NH_3 adsorbido a 373K y desorbido hasta 973K o 593K.

Los perfiles de desorción de las muestras preparadas empleando soluciones de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y SnCl_2 y calcinadas a 573K, son muy similares en tamaño y forma, mientras que el perfil obtenido para la muestra calcinada a mayor temperatura (773K) conserva la misma forma, pero exhibe un menor tamaño. El aumento de la temperatura de calcinación-estabilización del sólido favorece la aglomeración de las especies de estaño, lo que dificulta el acceso de la molécula de NH_3 a los sitios activos superficiales.

El número de sitios ácidos (n_a) fue calculado integrando el área bajo los perfiles de desorción, y los resultados se presentan en la Tabla VI.3. El número de sitios ácidos de los catalizadores 4.2SnAl y 4.8SnAl-D-573 fue de 121 y 135 $\mu\text{mol/g}$, que expresados en cantidad de sitios por gramo de estaño ($n_a \cdot 100 / \%$ peso de Sn) es de 2881 $\mu\text{mol/g}_{\text{Sn}}$ y 2813 $\mu\text{mol/g}_{\text{Sn}}$, respectivamente. Esto significa que ambos precursores clorados conducen a resultados similares, y es casi indistinto el uso de

cualquiera de ellos en la preparación.

En el caso de la muestra calcinada a 773K (4.0SnAl-D-773), el número de sitios ácidos es de 79 $\mu\text{mol/g}$. Esta disminución de los sitios expuestos se debe, como ya se explicó, a la aglomeración de las especies de estaño producidas por la alta temperatura de calcinación.

VI.2.1.6. Determinación de la naturaleza de los sitios ácidos

Para determinar la naturaleza química de los sitios ácidos superficiales, se utilizó la técnica de FTIR de piridina. El número de onda al cual absorbe un determinado enlace, está relacionado con el tipo de enlace y con las propiedades de sitio activo. La piridina fue adsorbida a temperatura ambiente, y evacuada a temperaturas crecientes. Los detalles experimentales de esta técnica espectroscópica fueron descritos previamente en el Capítulo III (ítem III.3.6, páginas 46-51).

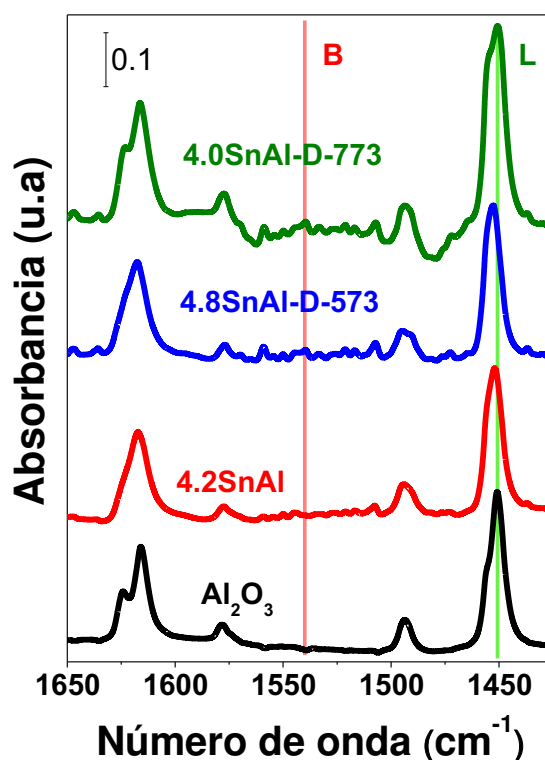


Figura VI.4: FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbida a 423K.

En la Figura VI.4 se presentan los espectros de la región ν_{CCN} , luego de evacuar la piridina a 423 K. En esta zona del espectro se pueden observar las bandas a 1450 cm^{-1} y 1618 cm^{-1} correspondientes a la interacción entre la piridina y los sitios ácidos de Lewis [7], lo cual confirma la naturaleza ácida de estas muestras. Esto indica que todos los catalizadores poseen acidez Lewis superficial, independientemente del precursor de estaño utilizado o de la temperatura de calcinación empleada.

La fuerza ácida de los sitios Lewis generados sobre las muestras 4.0SnAl y 4.8SnAl-D-573 resultó ligeramente mayor que la de los sitios Lewis presentes en el catalizador 4.0SnAl-D-773 y la alúmina. Esto queda evidenciado por el corrimiento que experimenta la banda a 1450 cm^{-1} , relacionada con la interacción de los sitios Lewis con la piridina, para las muestras 4.2SnAl y 4.8SnAl-D-573 hacia mayores frecuencias [8], como se muestra en la Tabla VI.3.

VI.2.2. Conversión de dihidroxiacetona sobre catalizadores Sn/ Al_2O_3 obtenidos variando las condiciones de preparación

Los catalizadores de la Tabla VI.2 fueron ensayados en la reacción de conversión de DHA en lactato de etilo con el objeto de analizar el efecto de la variación del precursor de Sn y de la temperatura de calcinación sobre la actividad y selectividad catalíticas. Las reacciones se llevaron a cabo a 353K y presión autógena (250 kPa) y utilizando una solución 0.4M de DHA en etanol y 1 g de catalizador.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.5, donde se grafica para cada catalizador la evolución de la conversión de DHA y los rendimientos a los distintos productos en función del tiempo de reacción.

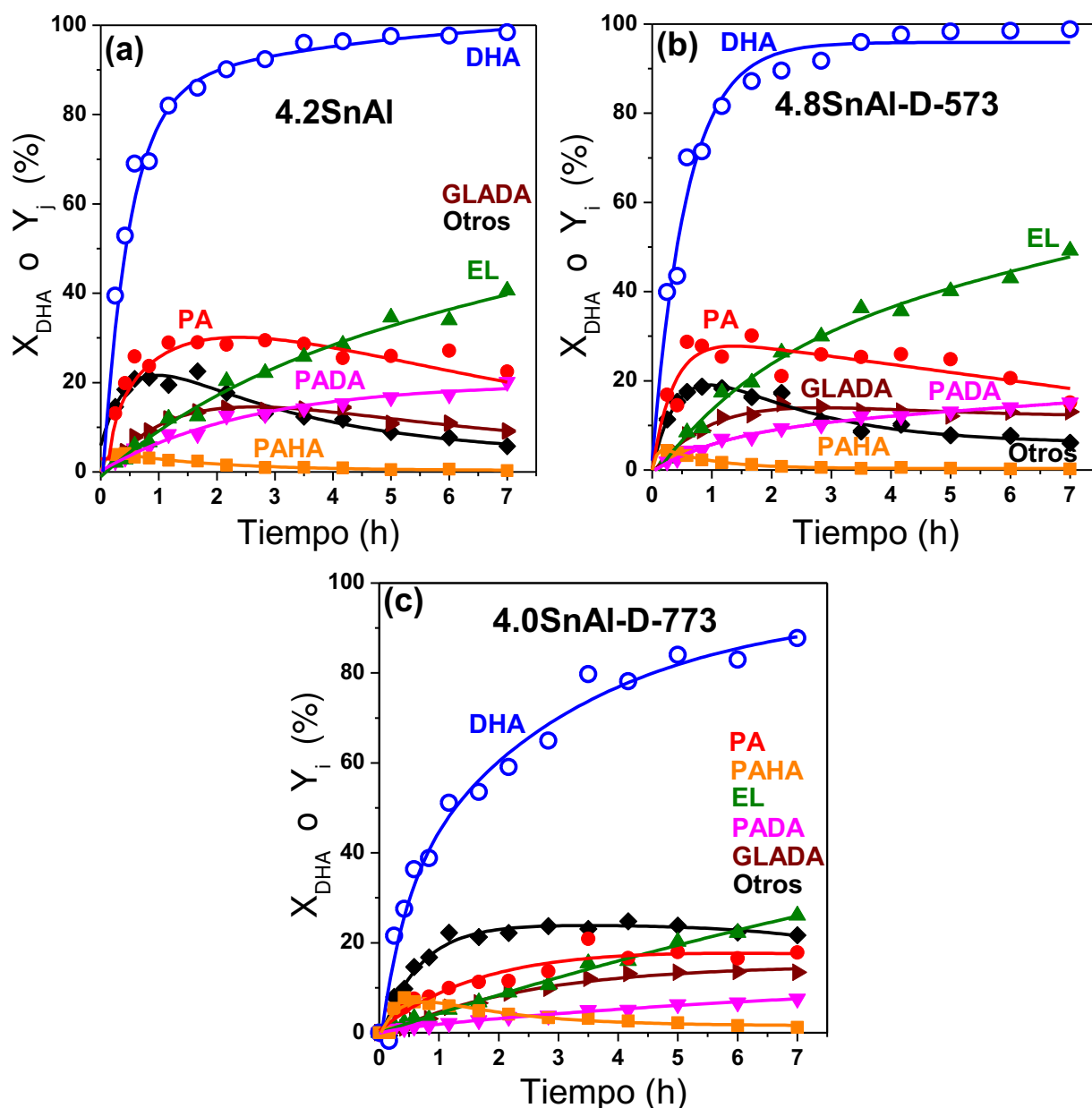


Figura VI.5: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos (Y_i) en función del tiempo de reacción: (a) 4.2SnAl, (b) 4.8SnAl-D-573, (c) 4.0SnAl-D-773. [$T=353\text{K}$, $\text{DHA/etanol (molar)}=0.023$, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}}=43\%$ en peso].

En todas las figuras que presentan datos en función del tiempo, las líneas llenas son fiteos hechos con Origin. El modelado cinético de los datos se realizará en el capítulo siguiente.

Los productos principales identificados en esta reacción, son el lactato de etilo (EL), aldehído pirúvico (PA), hemiacetal del aldehído pirúvico (PAHA) y el dietilacetal

del aldehído pirúvico (PADA). La forma de las curvas de rendimiento claramente muestran que el PA y el PAHA son intermediarios de la reacción, mientras que el EL y el PADA son productos secundarios y terminales, tal como se postuló en el capítulo anterior.

Las curvas de conversión de DHA y rendimientos en función del tiempo, resultaron similares para las muestras preparadas con distintos precursores de Sn calcinadas a 573K (Figuras VI.5(a) y VI.5(b)). Por otro lado, la muestra preparada empleando SnCl_2 y calcinada a 773K (Figura VI.5(c)), presenta una notable disminución de la actividad catalítica.

En la Tabla VI.4 se resumen los resultados obtenidos durante los ensayos catalíticos.

Tabla VI.4: Conversión de DHA sobre sólidos basados en Sn.

Catalizador	r_{DHA}^0 (mmol/hg)	Resultados catalíticos a t = 7h					
		X_{DHA} (%)	Rendimientos, Y_j (%)				
			PA	PAHA	EL	PADA	GLADA
4.2SnAl	46.3	98.4	22.5	0.3	40.6	20.1	9.1
4.8SnAl-D-573	52.1	98.8	15.1	0.2	49.2	15.1	13.0
4.0SnAl-D-773	26.0	87.7	17.8	1.2	26.1	7.6	13.4
Condiciones de reacción: T = 353K, DHA/etanol (molar) = 0.023, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}} = 43$ % en peso.							

La actividad de las muestras calcinadas a 573K (4.8SnAl-D-573 y 4.2SnAl), en términos de velocidad inicial de reacción de DHA (r_{DHA}^0), resultó comparable, obteniéndose valores de r_{DHA}^0 de 52.1 (catalizador preparado con dicloruro de estaño) y 46.3 mmol/hg (muestra obtenida con tetracloruro de estaño), respectivamente. Analizando los rendimientos obtenidos a las 7h de reacción para los principales productos sobre los catalizadores calcinados a 573, se observa un rendimiento a EL

ligeramente mayor al utilizar el 4.8SnAl-D-573.

Expresando la actividad por número de sitios ácidos (TOR^0), se obtienen valores de 6.43 $\text{mmol}/\text{min mmol}_{\text{sitio ácido}}$ para el catalizador preparado con dicloruro de estaño y de 6.38 $\text{mmol}/\text{min mmol}_{\text{sitio ácido}}$ para la muestra obtenida con tetracloruro de estaño. Estos resultados sugieren que la actividad catalítica por número de sitios activos no depende del precursor utilizado.

Además, puede apreciarse un marcado efecto de la temperatura de calcinación al comparar las muestras preparadas con SnCl_2 . El sólido 4.8SnAl-D-573 exhibe un rendimiento final a EL 2.7 veces mayor que el catalizador 4.0SnAl-D-773. La baja actividad y rendimientos obtenidos sobre la muestra 4.0SnAl-D-773 ($r_{\text{DHA}}^0 = 26.0$ mmol/hg) sugieren que la aglomeración de las especies de SnO_2 debido a la mayor temperatura de calcinación, causa una disminución de la cantidad de sitios ácidos presentes (n_a), la superficie comienza a parecerse a la del soporte y el desempeño catalítico también.

VI.3. Efecto del contenido de Sn sobre el desempeño catalítico de los sólidos ZSnAl

Se investigó el efecto de la variación del contenido metálico sobre la reacción en estudio. Para preparar los catalizadores, se seleccionó la técnica de impregnación a humedad incipiente utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor metálico y alúmina comercial como soporte. Los sólidos obtenidos se denominaron ZSnAl, donde Z es el contenido de estaño expresado en % en peso. Se prepararon catalizadores con valores de Z de 1.4, 4.2 y 7.6. Los precursores obtenidos se calcinaron en aire a 573K durante 18h.

VI.3.1. Resultados de la caracterización de los catalizadores ZSnAl variando el contenido metálico

Los sólidos ZSnAl se prepararon variando el contenido de Sn (Z) entre 1.4 y 7.6% en peso y se caracterizaron empleando diferentes técnicas analíticas como en los casos discutidos más arriba. En la Tabla VI.5 se resumen las principales propiedades de estos materiales.

Tabla VI.5: Propiedades fisicoquímicas, texturales y ácidas.

Catalizador	Z (% en peso)	SA (m ² /g)	Eg ^a (eV)	Propiedades ácidas		
				n _a ^b (μmol/g)	n _L ^c (μmol/g)	Posición de la banda a aprox. 1450 cm ^{-1 c} (cm ⁻¹)
γ-Al ₂ O ₃	-	230	nd	24	86	1450
SnO ₂	-	130	3.52	130	-	-
7.8SnAl-MM	7.8	-	-	-	-	-
1.4SnAl	1.4	216	4.98	103	103	1450
4.2SnAl	4.2	188	4.93	121	148	1453
7.6SnAl	7.6	222	4.83	201	193	1453

^a por UV-Vis-DRS, ^b por TPD NH₃, ^c por FTIR de piridina.

VI.3.1.1. Análisis químico: determinación del contenido de estaño

Los resultados obtenidos en la determinación del contenido de Sn se presentan en la Tabla VI.5. Se puede observar que el método de impregnación a humedad incipiente permite variar el contenido de estaño en un amplio rango de concentraciones desde 1.4 a 7.6 % en peso. De esta manera, se logró anclar sobre la superficie de la Al₂O₃ una carga de Sn cercana al 8% en peso, mediante una técnica de preparación sencilla.

VI.3.1.2. Análisis textural. Determinación de la superficie específica de los sólidos

El método de impregnación a humedad incipiente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial con $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ permitió obtener catalizadores con una superficie específica que varió entre 188 y 222 m^2/g (Tabla VI.5). Estos valores de SA resultaron menores al determinado para el soporte (230 m^2/g), lo que puede deberse a un bloqueo parcial de los poros por las especies de estaño incorporadas.

VI.3.1.3. Análisis de las propiedades estructurales

Los resultados de XRD obtenidos para las muestras ZSnAl y los óxidos de referencia SnO_2 y Al_2O_3 , se presentan en la Figura VI.6.

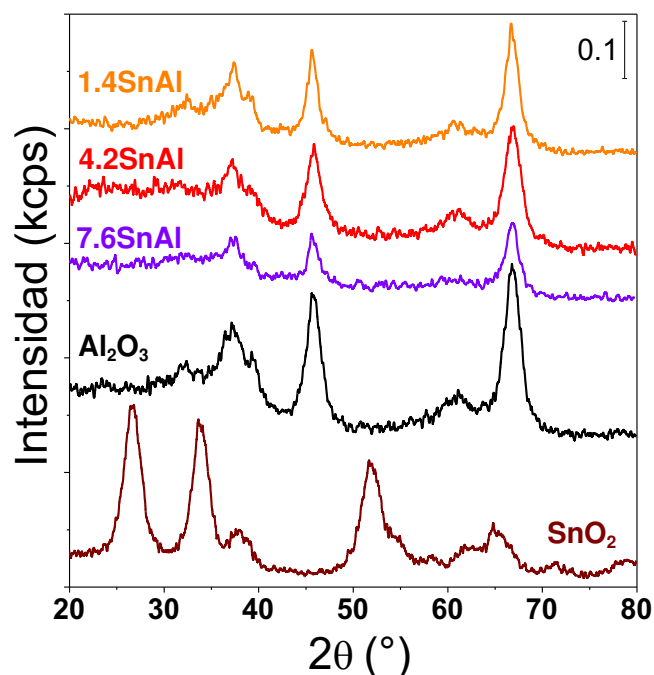


Figura VI.6: Diffractogramas de las muestras ZSnAl y de los óxidos SnO_2 y Al_2O_3 .

Los diffractogramas obtenidos para las muestras ZSnAl no presentan picos de difracción correspondientes a fases cristalinas de Sn a pesar del amplio rango de contenidos de Sn empleado. De esta manera, las especies de Sn se encuentran formando pequeños dominios de SnO_2 no detectados por XRD, aún para contenidos

de Sn cercanos al 8.0% en peso.

VI.3.1.4. Determinación del entorno de las especies metálicas activas

La posible presencia en los catalizadores ZSnAl de especies de Sn con distinta coordinación y grado de interacción con el soporte se investigó por UV-Vis-DRS. En la Figura VI.7(a) se presentan los espectros UV-Vis-DRS obtenidos para los catalizadores ZSnAl y los sólidos de referencia (Al_2O_3 y mezcla mecánica 7.8SnAl-MM) expresados como funciones de Kubelka-Munk [2] vs. longitud de onda. Como se mencionó anteriormente, la muestra 7.8%SnAl-MM exhibe señales similares a las reportadas en literatura para el SnO_2 puro.

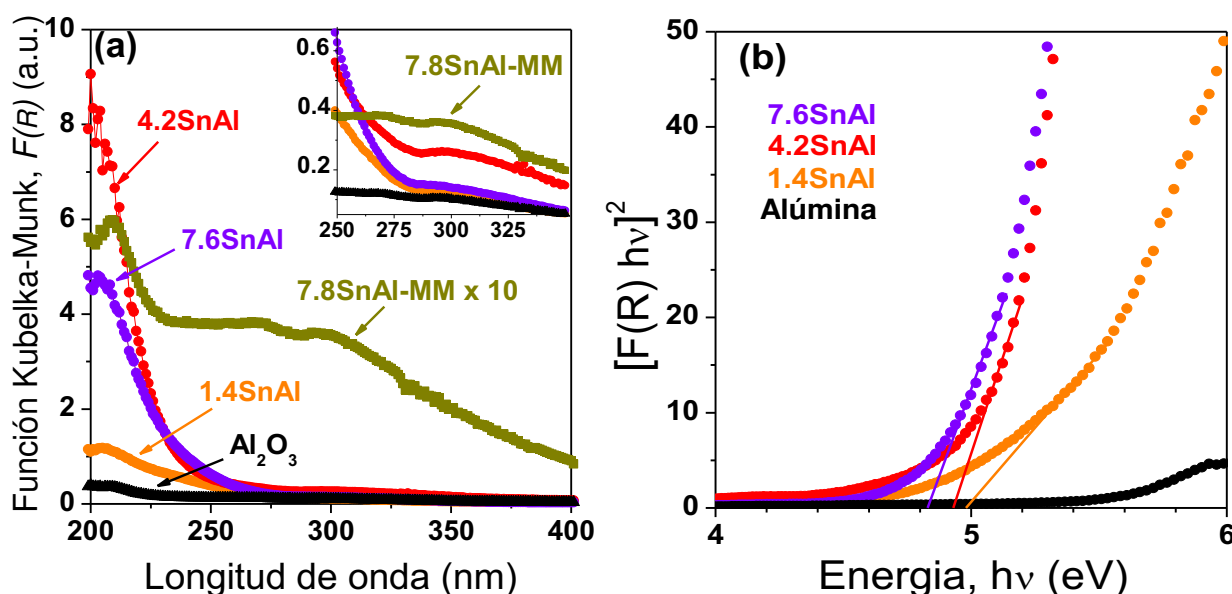


Figura VI.7: Espectros de UV-Vis-DRS para los catalizadores basados en estaño con distinta carga. **(a)** Curvas de Kubelka-Munk ($F(R)$) en función de la longitud de onda. **(b)** Curvas de $[F(R) \times hv]^2$ vs Energía ($h\nu$) para determinar la Energía de banda prohibida (E_g).

En la Figura VI.7(a) se observa que los óxidos ZSnAl presentan curvas de Kubelka-Munk vs. longitud de onda similares. Las bandas y las especies de Sn presentes son las mismas que las discutidas en el Capítulo V, observándose una variación en la intensidad de la señal a medida que Z aumenta.

El recuadro superior de la Figura VI.7(a) muestra una zona ampliada correspondiente a la región donde la muestra de referencia 7.8SnAl-MM presenta las principales señales. Allí se pueden apreciar dos bandas más débiles a ≈ 265 y ≈ 298 nm en los catalizadores ZSnAl. Comparando estas gráficas con la de la mezcla mecánica 7.8SnAl-MM, se puede concluir que corresponden a la formación de cristales de SnO_2 .

Con el objeto de determinar en forma comparativa el tamaño de partícula de las especies de estaño presentes en los catalizadores ZSnAl, se realizaron cálculos de energía de banda prohibida o band gap (E_g), siguiendo el procedimiento ya explicado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI.5.

Los resultados muestran una disminución de la energía de banda prohibida (E_g) a medida que aumenta el contenido de Sn. Esto indica que las especies de SnO_2 formadas en la superficie son más grandes a mayores cargas de Sn. Esto concuerda con la variación de la intensidad de la señal de las muestras ZSnAl a medida que aumenta el contenido de Sn. Un incremento de Z desde 1.4% a 4.2% genera un aumento de señal atribuible a un mayor número de especies de Sn superficiales, mientras que ante un aumento desde 4.2% a 7.6% la intensidad de señal disminuye a consecuencia de la aglomeración de partículas de Sn.

VI.3.1.5. Determinación de las propiedades ácidas superficiales

Las propiedades ácidas superficiales de las muestras ZSnAl se investigaron combinando las técnicas de TPD NH_3 y FTIR de piridina. Los perfiles de desorción de NH_3 (Figura VI.8), resultaron ser similares para todas las muestras ZSnAl, ya que todas exhiben un pico ancho de desorción centrado en 580-590K.

El número de sitios ácidos (n_a) fue calculado integrando el área bajo el perfil de

desorción, y los resultados se presentan en la Tabla VI.5. Los resultados muestran que n_a crece linealmente con el contenido de Sn en las muestras ZSnAl (Figura VI.9, círculos azules).

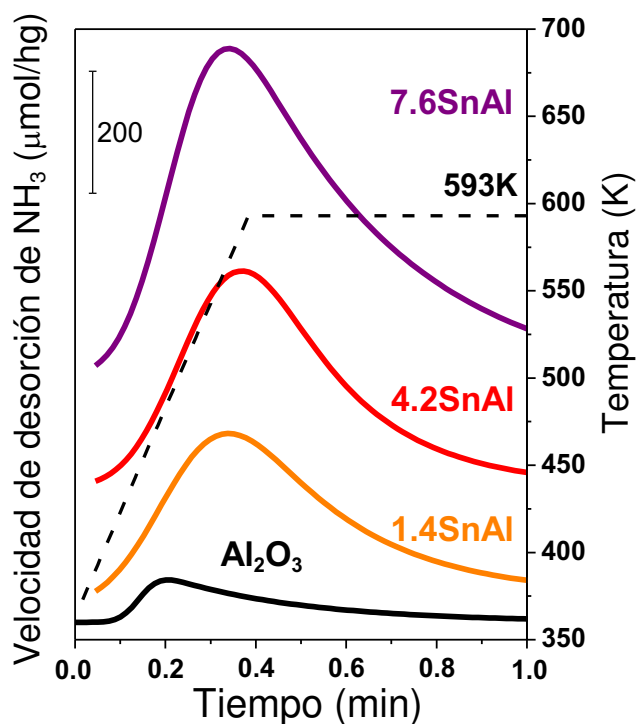


Figura VI.8: TPD de NH_3 adsorbido a 373K y desorbido hasta 593K.

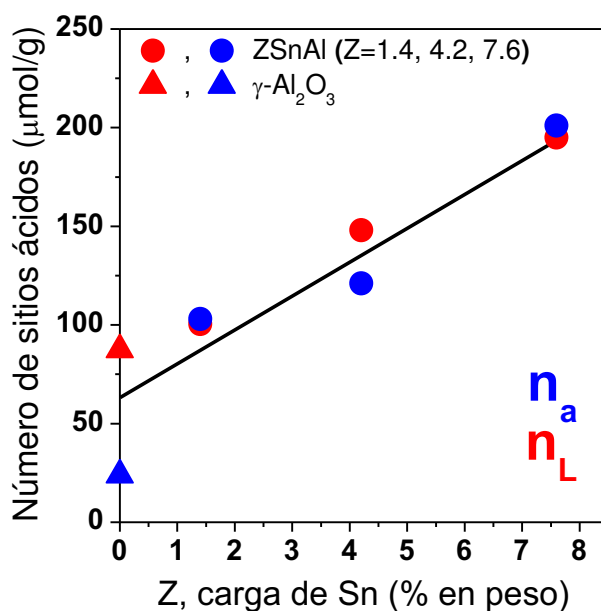


Figura VI.9: Número de sitios ácidos en función de la carga de estaño. Símbolos azules: Calculados por TPD de NH_3 (n_a). Símbolos rojos: Calculados por FTIR de piridina (n_L).

Por otro lado, los valores de n_a de las muestras ZSnAl resultaron entre 4 y 8 veces mayores que el número de sitios ácidos de la Al_2O_3 pura (triángulo azul). Esto sugiere que la acidez de los óxidos ZSnAl es atribuible mayoritariamente a las especies superficiales de Sn.

La naturaleza química de los sitios ácidos superficiales presentes en los catalizadores ZSnAl y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se investigó por FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente, y desorbida a temperaturas crecientes. En las Figuras VI.10(a) y VI.10(b), se presentan los espectros de las regiones ν_{ccn} y ν_{OH} , respectivamente, luego de evacuar a 423 K.

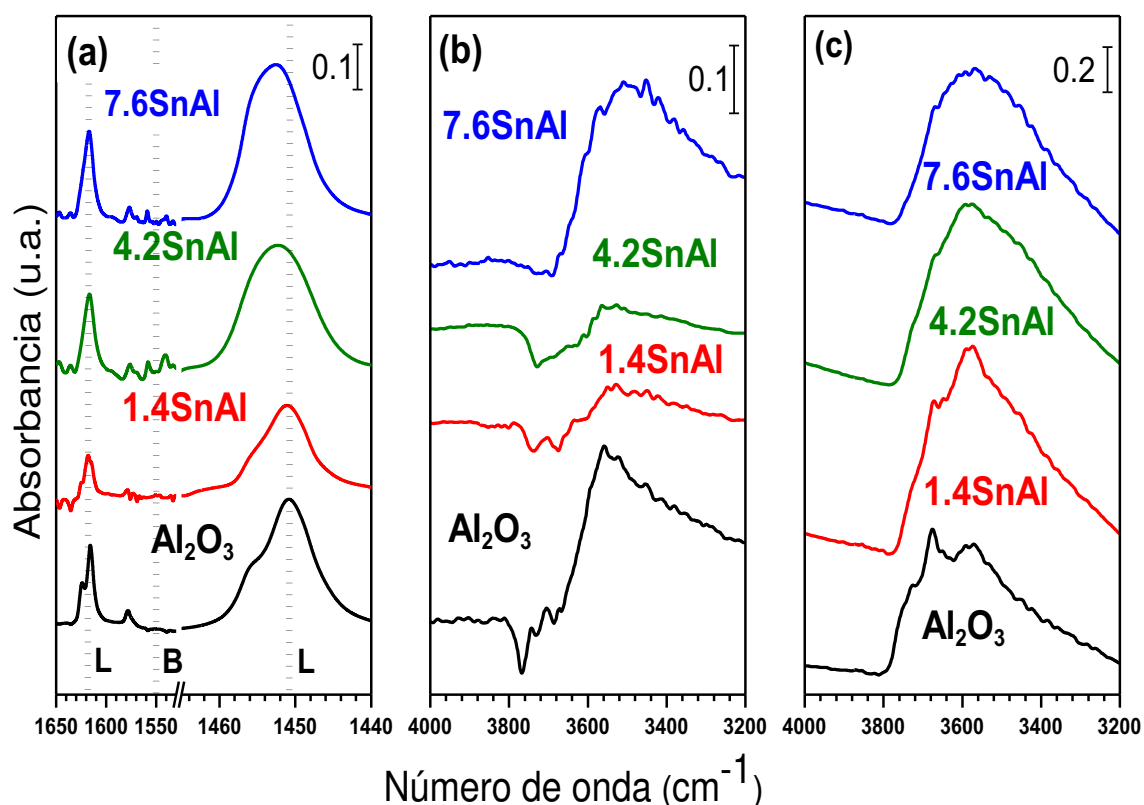


Figura VI.10: FTIR de piridina adsorbida a 298K y evacuada a 423K. (a) región ν_{ccn} . (b) región ν_{OH} . (c) región ν_{OH} antes de la adsorción.

Los espectros correspondiente a la región ν_{ccn} , Figura VI.10(a) confirman la naturaleza ácida de Lewis de estas muestras. En la banda a 1450 cm^{-1} , el hombro observado a mayores frecuencias, puede deberse a la diferente acidez de los

cationes Sn^{4+} y Al^{3+} que contribuyen a esa banda. La fuerza ácida de los sitios Lewis generados sobre las muestras ZSnAl aumenta con el contenido de Sn como lo indica el corrimiento que experimenta la banda a 1450 cm^{-1} hacia mayores frecuencias [8] a medida que Z aumenta; las posiciones de esta banda se muestran en la Tabla VI.5.

En los espectros presentados en la Figura VI.10(a), no se observan las bandas a 1640 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} , lo cual indica la ausencia de sitios ácidos de Brønsted con la fuerza necesaria para protonar la piridina. Sin embargo, en los espectros correspondientes a la zona ν_{OH} , Figura VI.10(b), se pueden observar bandas que indican la presencia de especies OH^- que interactúan débilmente con la piridina. Las muestras presentan un pico negativo en la zona de los 3766 cm^{-1} que disminuye su tamaño y se corre hacia menores números de onda a medida que aumenta el contenido de Sn [7].

El espectro de la región ν_{OH} correspondiente a la matriz del sólido y adquirido antes de la adsorción de la piridina, Figura VI.10(c), confirma la presencia de grupos OH^- aislados con diferentes números de coordinación. Siguiendo la clasificación de Knozinger [9], la banda entre 3730 y 3746 cm^{-1} corresponde a grupos OH del tipo II, donde el oxígeno se encuentra unido a dos átomos de Al^{3+} en coordinación tetraédrica u octaédrica; el pico centrado en 3675 cm^{-1} es atribuible a grupos OH del tipo III, conformado por la unión del átomo de oxígeno con tres átomos de Al^{3+} en coordinación octaédrica. La banda que se encuentra centrada a 3584 cm^{-1} , corresponde a los grupos OH que se encuentran formando puentes de hidrógeno. Todas estas especies OH^- permanecen en la superficie del catalizador luego del tratamiento térmico, debido a la baja temperatura utilizada en la calcinación (573 K). Estas bandas son más evidentes en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y decrecen con el aumento de la carga de Sn. Todas estas especies OH superficiales son lo suficientemente débiles

como para no protonar la piridina, como ya se explicó.

En un intento por cuantificar mediante los resultados de FTIR presentados en la Figura VI.10(a) el número de sitios ácidos de Lewis (n_L), se determinaron los mismos utilizando la ecuación de Lambert-Beer:

$$n_L = \frac{LA}{\epsilon_L \cdot \rho} \quad (\text{Ec. VI.1})$$

donde, LA (cm^{-1}) es el área de la banda de absorción a 1450 cm^{-1} correspondiente a la piridina coordinada con sitios ácidos Lewis, ρ es la densidad de la pastilla de muestra (g/cm^2) y ϵ_L es el coeficiente de extinción molar, que se consideró igual a $0.64 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ [10,11].

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla VI.5 y se graficaron en función de la carga de Sn en la Figura VI.9 (símbolos rojos). Como puede apreciarse, existe acuerdo entre los valores de n_L y los valores de número de sitios ácidos obtenidos por TPD de NH_3 (n_a). Estos resultados sugieren que en los catalizadores ZSnAl los sitios ácidos medidos por TPD de NH_3 son exclusivamente las especies Lewis aportadas por el estaño, como se determinó por FTIR de piridina. En otras palabras, ambas técnicas cuantifican el mismo tipo de sitios.

VI.3.2. Conversión de dihidroxiacetona sobre catalizadores ZSnAl obtenidos variando el contenido metálico

Se investigó el desempeño catalítico de las muestras ZSnAl preparadas por impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con soluciones de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la reacción de conversión de DHA y etanol a lactato de etilo.

La evolución temporal de la conversión de DHA (X_{DHA}) y los rendimientos de los productos mayoritarios (Y_j), se presentan en la Figura VI.11 para las distintas cargas de Sn. Como la alúmina comercial exhibe baja actividad en esta reacción, la conversión de DHA sobre los catalizadores ZSnAl debe ser atribuida a las especies de estaño superficiales.

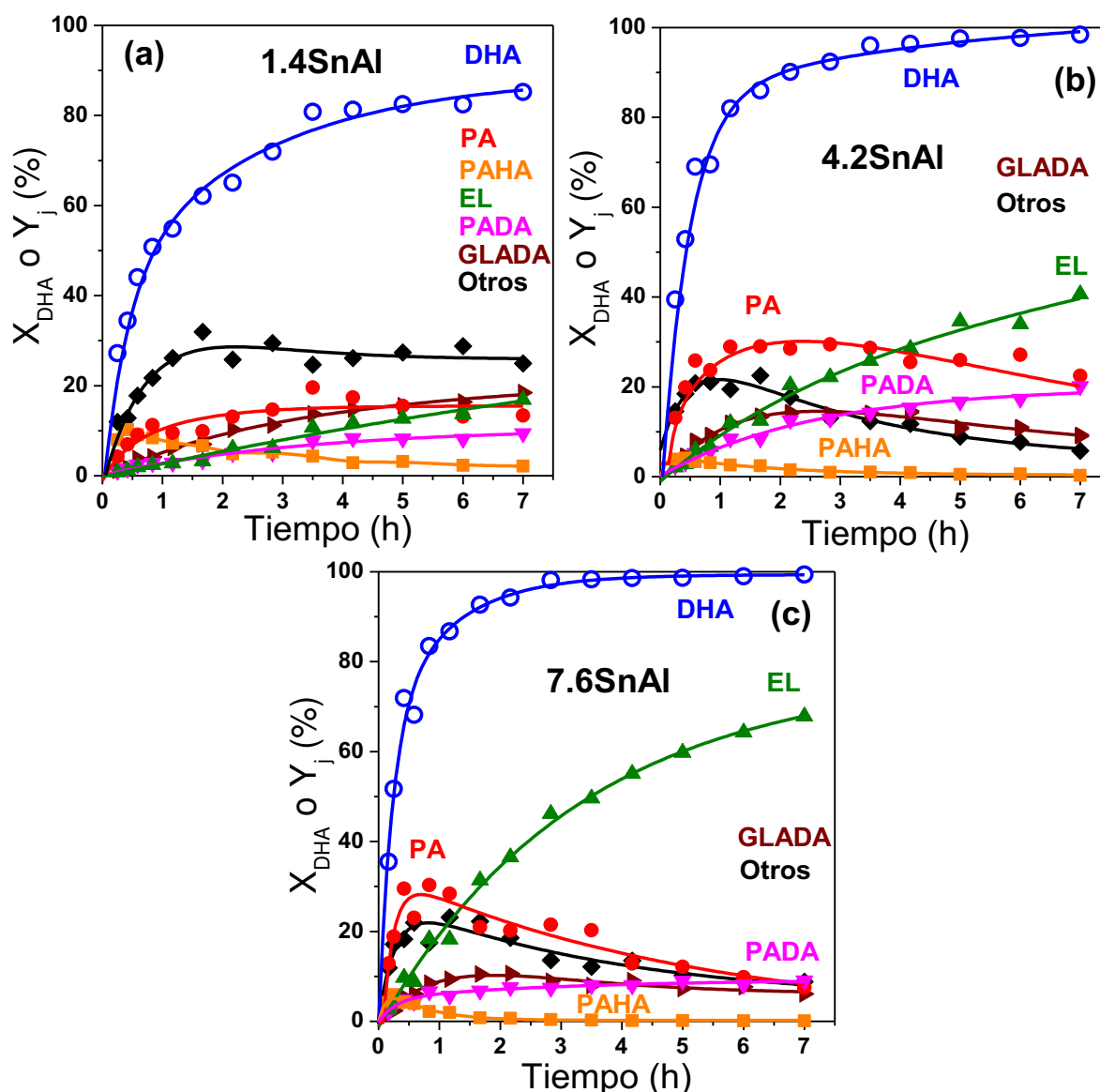


Figura VI.11: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos (Y_j) en función del tiempo de reacción: (a) 1.4SnAl, (b) 4.2SnAl, (c) 7.6SnAl. [$T=353\text{K}$, DHA/etanol (molar)=0.023, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}}=43\%$ en peso].

Para facilitar la lectura, se vuelve a mostrar aquí el esquema de reacción, pero

ahora ampliado, mostrando además de los productos más importantes otros productos de menor relevancia, Figura VI.12. En este nuevo esquema, la etapa 7, es la formación de dietilacetal del gliceraldehído (GLADA) a través de un camino de reacción similar al PADA, excepto que se forma a partir del GLA en lugar del PA, mientras que la etapa 8, lleva a formación de OTROS, es decir, los compuestos que aparecen en menor medida y que no pudieron ser identificados.

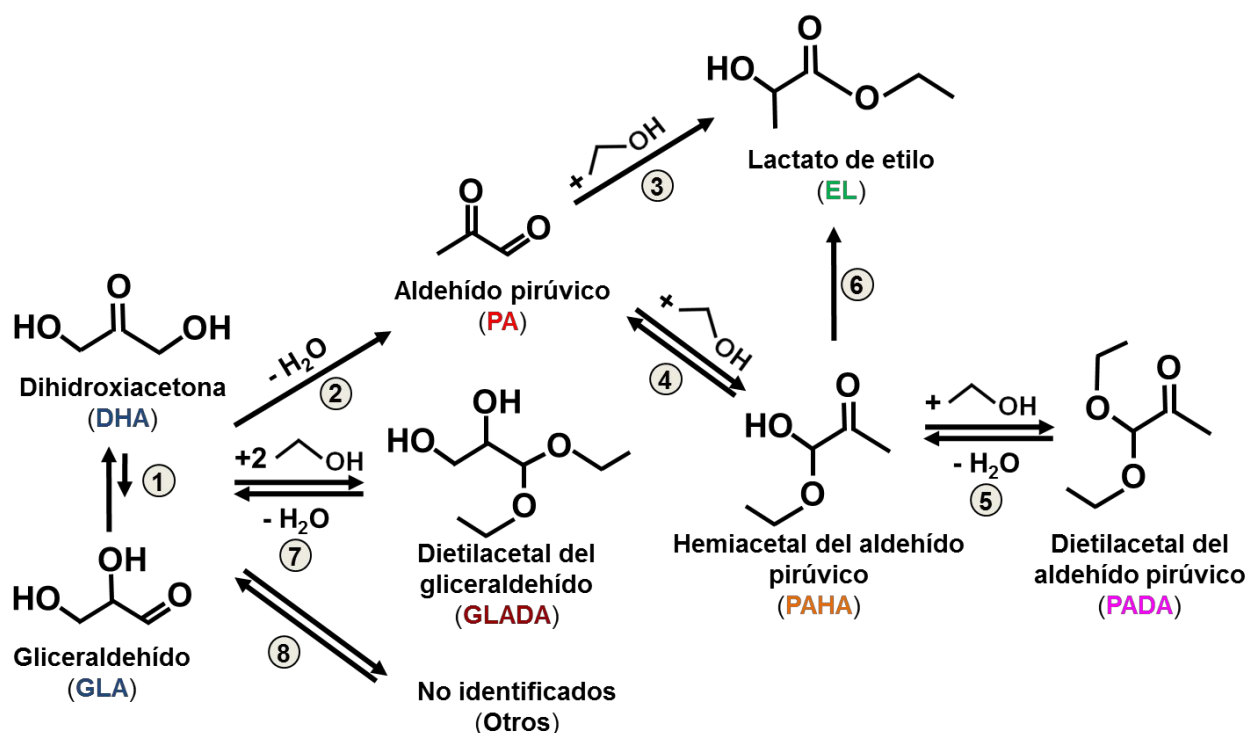


Figura VI.12: Esquema de reacción.

El rol del tipo de sitio ácido, Brønsted o Lewis, en la obtención de EL y otros compuestos oxigenados, ya se ha discutido en el Capítulo V. Como se explicó allí, la formación de PA puede ser promovida tanto por sitios con acidez Brønsted débiles como por sitios de acidez Lewis [12,13]. Sin embargo, las reacciones consecutivas que conducen a EL y PADA, dependen fuertemente de la naturaleza del sitio ácido. Los sitios ácidos de naturaleza Lewis favorecen la formación de EL como producto terminal, mientras que los sitios con acidez Brønsted conducen hacia el PADA.

En la Tabla VI.6, se presentan los resultados catalíticos obtenidos a las 7h de reacción. Se observa que tanto la conversión de la DHA (X_{DHA}) como el rendimiento a EL (Y_{EL}) aumentan con el contenido de estaño. Este incremento puede ser atribuido al mayor número de sitios ácidos (n_a) (Figura VI.9) y a la mayor fuerza ácida de Lewis (Figura VI.10a y Tabla VI.5) que poseen estos sitios a medida que Z aumenta. De esta manera, pareciera que la naturaleza bimolecular de las reacciones involucradas en la síntesis selectiva de EL requeriría no sólo alta concentración de especies de Sn^{4+} disponibles para interactuar con la DHA, sino además que dichas especies formen pequeños arreglos superficiales que permitan la quimisorción vecinal de las especies intermediarias de reacción.

Tabla VI.6: Conversión de DHA sobre sólidos basados en Sn.

Catalizador	r_{DHA}^0 (mmol/h g)	Resultados catalíticos a t =7h					
		X_{DHA} (%)	Rendimientos, Y_j (%)				
			PA	PAHA	EL	PADA	GLADA
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.5	11.0	1.3	6.7	3.0	0.0	0.0
1.4SnAl	33.8	85.2	13.4	2.1	16.8	9.4	18.4
4.2SnAl	46.3	98.4	22.5	0.3	40.6	20.1	9.1
7.6SnAl	68.8	99.4	7.5	0.1	67.8	9.1	6.1

Condiciones de reacción: T = 353K, DHA/etanol (molar) = 0.023, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}} = 43$ % en peso.

Los resultados de la Tabla VI.6 muestran que es posible obtener rendimientos a EL cercanos al 70% al final de la reacción utilizando el catalizador de mayor carga de Sn y condiciones moderadas de reacción.

Por otro lado, la formación de PADA sobre los catalizadores ZSnAl, aunque en baja proporción comparada con EL, solo se explica si estos sólidos contienen algún tipo de sitio con propiedades Brønsted. Si bien la naturaleza Lewis de los mismos ha sido verificada, los resultados de FTIR de la Figura VI.10 (b) y (c) sugieren la

presencia de grupos OH^- superficiales en estas muestras, que podrían desempeñarse como sitios ácidos de Brønsted débiles ya que no protonan la piridina. Estos sitios permitirían que la reacción tome el camino de las etapas 4 y 5 del esquema de reacción propuesto en la Figura VI.12. Otra posible explicación para la presencia de PADA entre los productos de reacción, es la formación de sitios OH durante la reacción, generados a partir del agua proveniente de la deshidratación de la DHA en la etapa 2 (Figura VI.12). Sin embargo, la cantidad de este tipo de sitios debería ser pequeña ya que el agua formada compite desfavorablemente con el etanol por los sitios de adsorción y por lo tanto sería desplazada de la superficie por el alcohol [14].

Como se mencionó previamente, a pesar de que la alúmina es un ácido de Lewis, los cationes Al^{3+} no son lo suficientemente ácidos para transformar significativamente la DHA y por lo tanto, la actividad hacia la formación de EL de las muestras ZSnAl debe ser atribuida al Sn.

Con el objeto de confirmar efectivamente la participación de las especies de Sn en la promoción de las etapas de reacción involucradas en la conversión de DHA con etanol, los resultados obtenidos con las muestras ZSnAl que contienen 1.4, 4.2 y 7.6 % en peso de Sn se investigaron en mayor profundidad. De esta manera, se calcularon las velocidades iniciales de conversión de DHA (r_{DHA}^0 , mmol/hg) que se presentan en la Tabla VI.6.

También, se representaron los valores de r_{DHA}^0 en función del número de sitios ácidos en la Figura VI.13 (símbolos rojos). Como se demostró más arriba (Figura VI.9), los sitios cuantificados por TPD de NH_3 son esencialmente los sitios ácidos de Lewis.

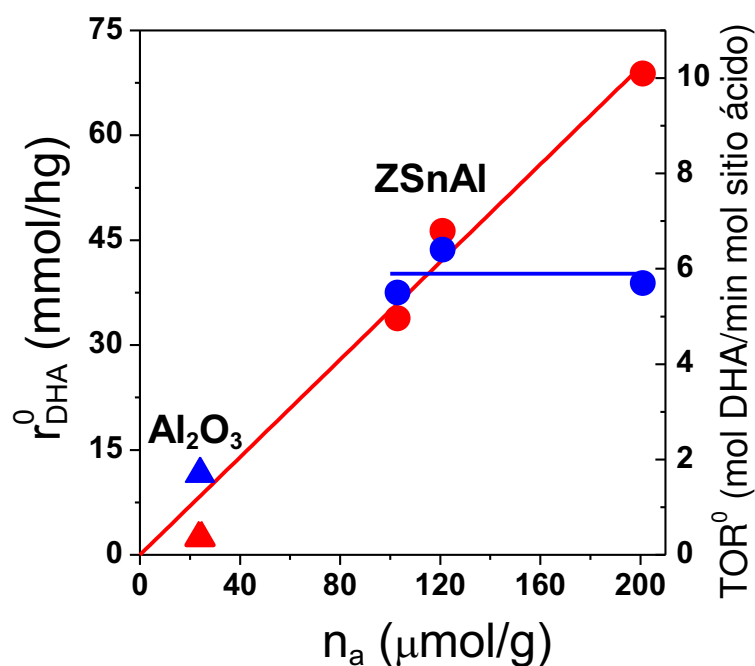


Figura VI.13: Velocidad inicial de conversión de DHA (r_{DHA}^0 , símbolos rojos) y actividad específica (TOR^0 , símbolos azules) en función del número de sitios ácidos determinado por TPD de NH_3 (n_a).

De este modo, la relación lineal obtenida, sugiere que los sitios ácidos de Lewis están involucrados en las etapas cinéticamente relevantes de la reacción de conversión de la DHA.

También se calcularon los valores de actividad específica (TOR^0 , min^{-1}) expresada como moles de DHA convertidos por minuto y por mol de sitio ácido (n_a), cuyos valores también se presentan en la Figura VI.13 (en función del número de sitio ácidos n_a (símbolos azules). Los valores de TOR^0 de las muestras ZSnAl resultaron tres veces más altos que el de la alúmina (1.7 min^{-1}). Esto confirma claramente que la elevada dispersión de las especies de Sn^{4+} y las nuevas propiedades ácidas de Lewis generadas en la superficie de los sólidos ZSnAl, son responsables de la mayor actividad catalítica que exhiben las muestras que contienen Sn.

Además, el hecho de que los valores de TOR^0 para los catalizadores ZSnAl

resulten similares ($\approx 6 \text{ min}^{-1}$) y no dependan de la carga de Sn, confirma que el Sn es la especie participante en la etapa controlante de la velocidad de reacción.

VI.4. Efecto de la temperatura de reacción sobre el desempeño catalítico de muestras Sn/ Al_2O_3

Con el fin de determinar el efecto de la temperatura de reacción, se realizaron ensayos catalíticos empleando el catalizador 7.6SnAl y variando la temperatura entre 343-373K. Se seleccionó este catalizador por ser el que mostró mayor actividad y selectividad al producto deseado durante la conversión de DHA.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura VI.14, donde la conversión de DHA y los rendimientos a los principales productos se presentan en función del tiempo de reacción para las distintas temperaturas investigadas. Estos resultados se obtuvieron empleando una menor carga de catalizador que en las experiencias anteriores descritas en este capítulo, tratando de lograr conversión total de DHA solamente al final de la reacción a mayor temperatura.

Los resultados muestran un marcado efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de DHA y el rendimiento a los principales productos. La curva de conversión de DHA presenta un aumento en la pendiente inicial al incrementar la temperatura de reacción, relacionada con el aumento en la velocidad de reacción del reactivo. Así mismo, el tiempo de reacción necesario para alcanzar el 80% de conversión se reduce de 5 a 1 hora, al aumentar la temperatura de 343K a 373K.

El rendimiento a los productos terminales, EL y PADA, se ve favorecido con el aumento de la temperatura de trabajo, lo cual se refleja en el incremento de la pendiente de dichas curvas.

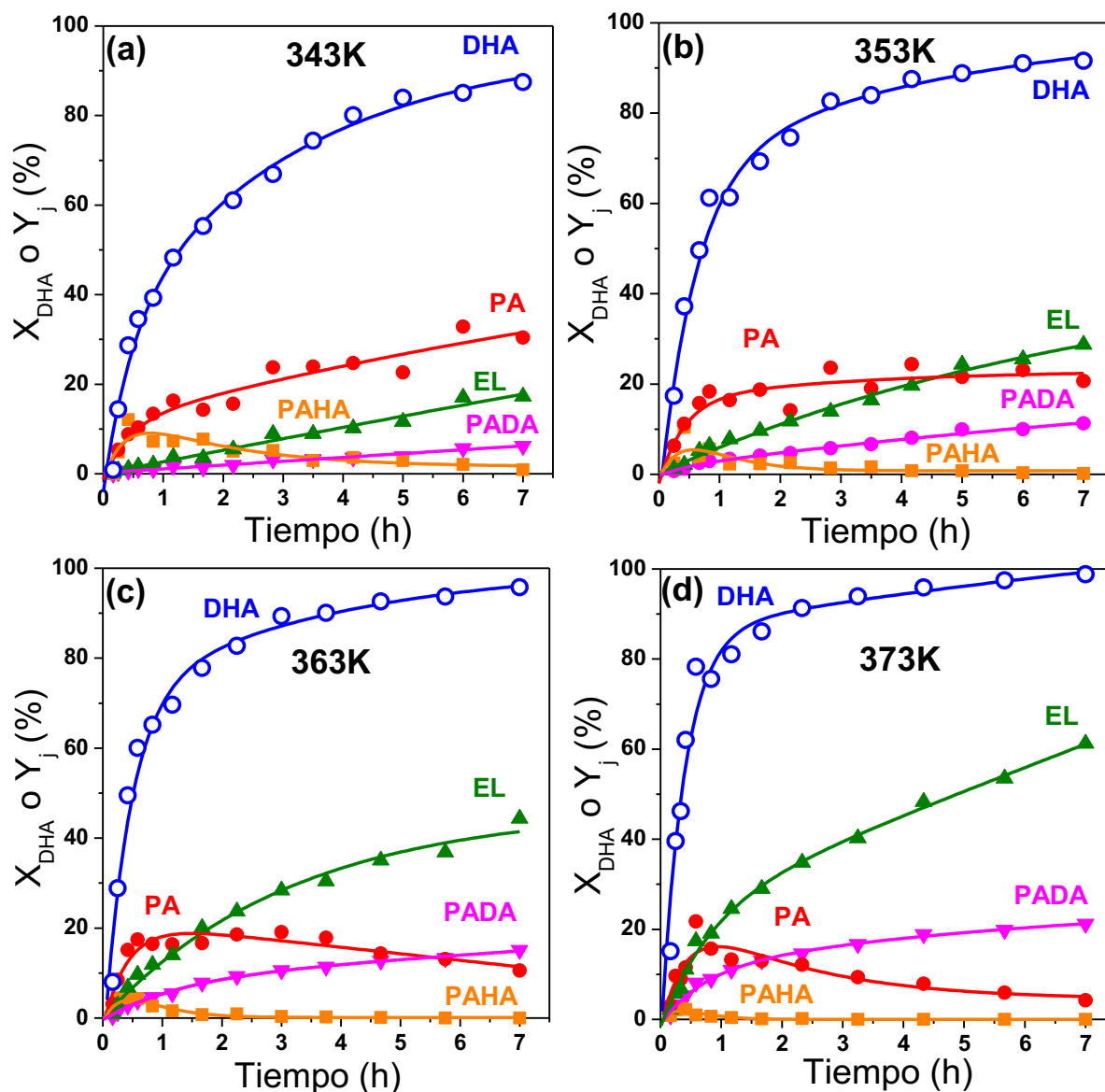


Figura VI.14: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos (Y_j) en función del tiempo de reacción: (a) 343K, (b) 353K, (c) 363K, (d) 373K. [Catalizador: 7.6SnAl, DHA/etanol (molar)=0.023, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}}$ =21 % en peso].

El principal intermediario de reacción, PA, presenta un corrimiento del máximo hacia menores tiempos de reacción, y un menor rendimiento máximo al aumentar la temperatura de los ensayos catalíticos. Este efecto está relacionado con el incremento en las velocidades de formación y consumo de este compuesto. El otro intermediario, PAHA, presenta un comportamiento similar, aunque menos marcado.

La velocidad inicial de conversión de DHA (r_{DHA}^0 , en mmol/hg) se presenta en

la Figura VI.15 en función de la temperatura de reacción. Como era de esperarse, el incremento de la temperatura de reacción conlleva un aumento de los valores de r_{DHA}^0 , lográndose a 373K ($r_{\text{DHA}}^0 = 108.3 \text{ mmol/hg}$) un valor que duplica el obtenido a 343K ($r_{\text{DHA}}^0 = 52.9 \text{ mmol/hg}$). Estos valores sugieren que puede mejorarse el desempeño catalítico de los catalizadores ZSnAl, desde el punto de vista de la actividad, aumentando la temperatura de reacción. El efecto de este parámetro sobre la distribución final de productos se discutirá a continuación.

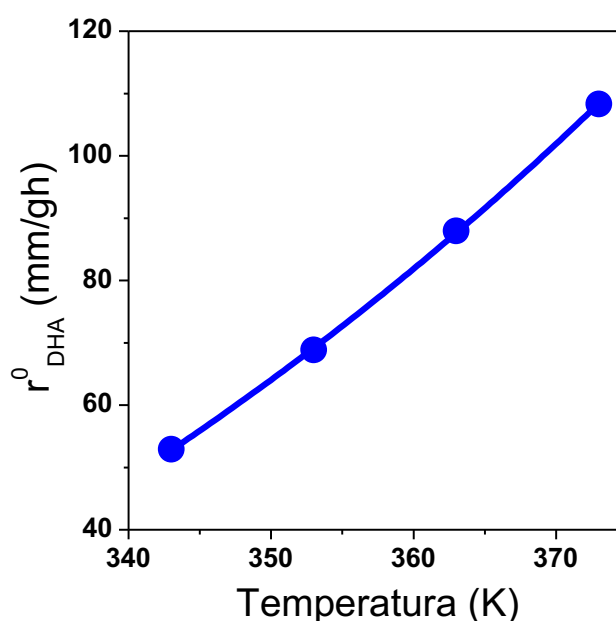


Figura VI.15: Velocidad inicial de reacción de la DHA en función de la temperatura de reacción.

En la Figura VI.16 se presentan los resultados catalíticos finales (X_{DHA} y Y_j) obtenidos a las 7h de reacción para las distintas temperaturas investigadas (343, 353, 363, 373K). La conversión final de la DHA (X_{DHA}) aumenta gradualmente con el incremento de la temperatura. Los valores van desde un 88% para la reacción a 343K hasta un 99% para el ensayo realizado a 373K.

Los resultados de la Figura VI.16 también muestran que los rendimientos a ambos productos finales, EL y PADA, aumenta con la temperatura a expensas del intermedio PA en el intervalo de temperaturas estudiado. El incremento del

rendimiento final a EL en función de la temperatura, presenta una pendiente mayor a la del PADA, lo que indica que el producto deseado se favorece más que el PADA a mayores temperaturas. Por otra parte, la contribución de PAHA, el intermediario a partir del cual se forman PADA y EL, es irrelevante a cualquier temperatura, lo que sugiere que las etapas de formación y conversión de este compuesto dependen muy poco de la temperatura utilizada.

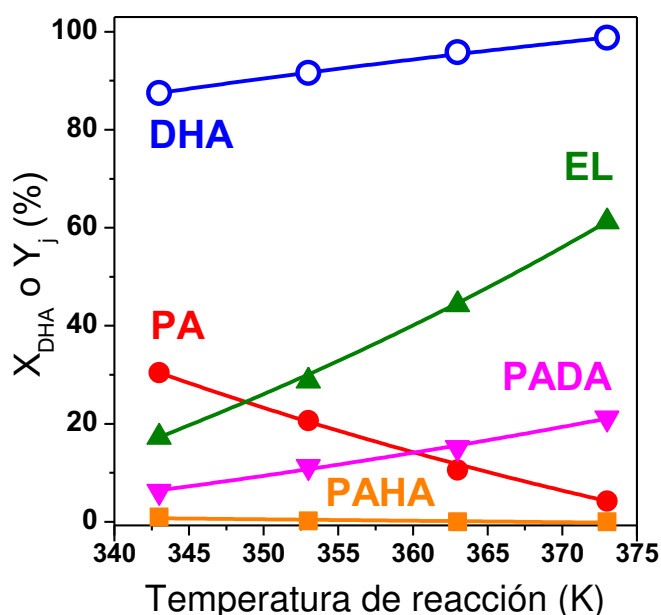


Figura VI.16: Conversión (X_{DHA}) y rendimiento a los productos principales (Y_j) obtenidos a 7h de reacción en función de la temperatura. [Catalizador: 7.6SnAl , $\text{DHA/etanol (molar)}=0.023$, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}}=21$ % en peso].

VI.5. Síntesis de otros lactatos. Efecto del tipo de alcohol empleado

Para investigar el comportamiento de los catalizadores estudiados en la reacción de conversión de DHA en distintos lactatos de alquilo, se realizaron ensayos experimentales variando el alcohol utilizado como reactivo. Para estas experiencias se empleó un catalizador preparado por impregnación a humedad incipiente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El material obtenido se denominó 6.9SnAl ($Z=6.9$ % en peso) y exhibe una superficie específica de $184\text{m}^2/\text{g}$. Mediante la medición de las

propiedades ácidas de este sólido por TPD de NH_3 , se cuantificó un número de sitios ácidos de $165 \mu\text{mol/g}$, mientras que la caracterización por FTIR de piridina demostró que todos los sitios activos son de naturaleza Lewis. Además, las propiedades ácidas de esta nueva muestra siguen la correlación hallada con las anteriores muestras al ser representadas en la Figura VI.9. Las curvas obtenidas de conversión y rendimientos a los productos principales se presentan en la Figura VI.17.

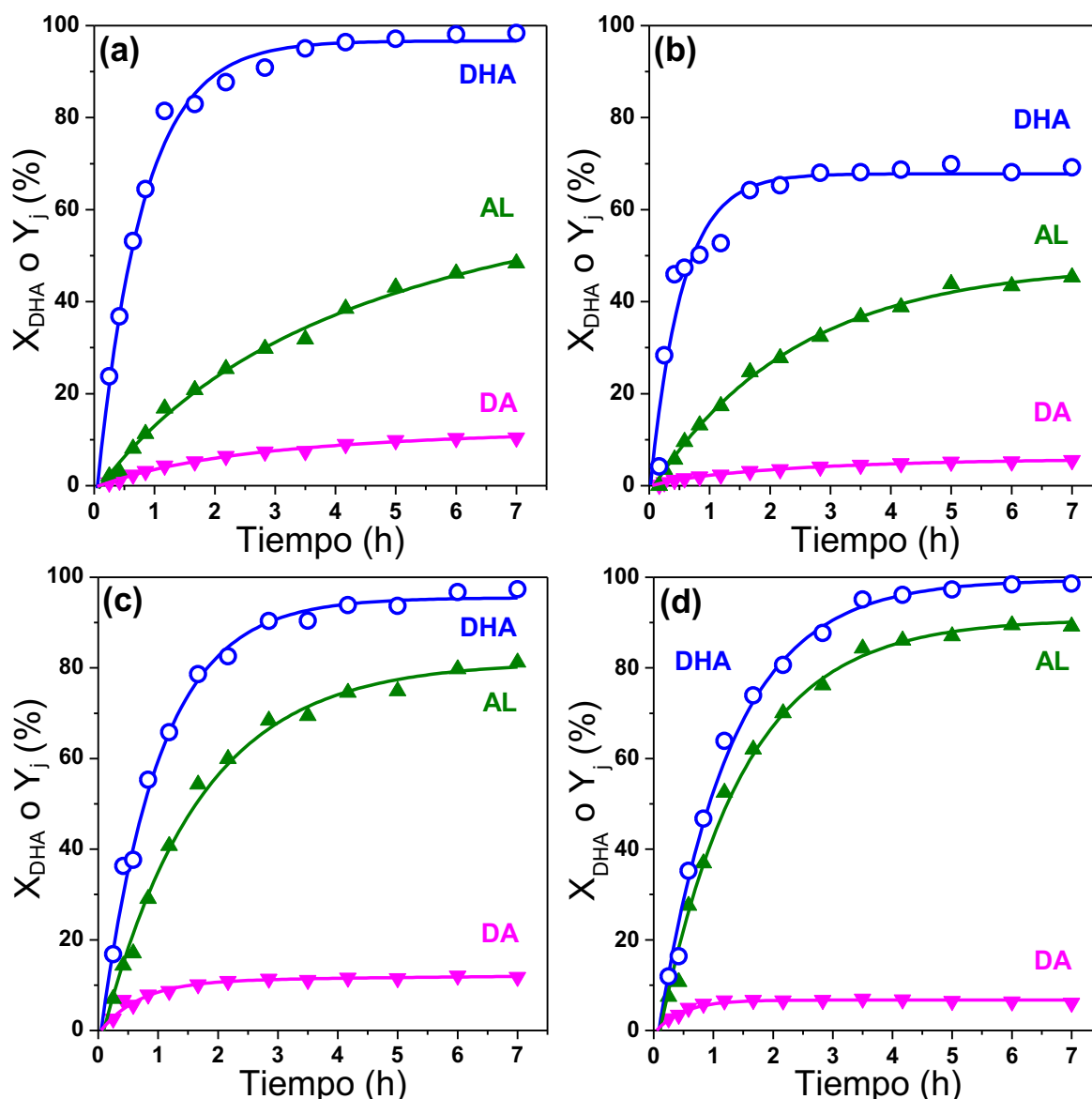


Figura VI.17: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimientos a productos principales (Y_j) en función del tiempo de reacción variando el alcohol de reacción: (a) Etanol, (b) n-Propanol, (c) iso-Propanol, (d) iso-Butanol. AL: Lactatos de alquilo, DA: Dialquilacetal del aldehído pirúvico. [Catalizador: 6.9SnAl , $[\text{DHA}] = 0.4\text{M}$, $W_{\text{cat}}/W_{\text{DHA}} = 43\%$ en peso, $T = 353\text{K}$].

Las experiencias se realizaron, empleando diferentes alcoholes: etanol, n-propanol, iso-propanol e iso-butanol. Se utilizó una solución de DHA de concentración 0.4M en el alcohol seleccionado, una temperatura de reacción de 353K, presión autógena y 1g de catalizador. Se obtuvieron como productos principales de reacción, los lactatos de alquilo (AL) y los dietilacetales del aldehído pirúvico (DA) correspondientes al alcohol utilizado.

En la Figura VI.17 se puede observar una ligera disminución de la pendiente inicial en la formación de la DHA a medida que aumenta el peso molecular y las ramificaciones del alcohol utilizado. Sin embargo, a excepción del resultado particular obtenido con n-propanol, todas las reacciones superaron el 90% de conversión a las 4h de reacción.

Para investigar la influencia del tamaño de los alcoholes sobre la actividad de los catalizadores, se compararon las velocidades iniciales de conversión de DHA en función de los distintos alcoholes seleccionados (Figura VI.18).

La velocidad inicial de reacción varía de 30.6 a 18.0 mmol/hg, disminuyendo a medida que aumenta el peso molecular del reactivo. La disposición de los átomos de carbono en la estructura del alcohol también afecta la conversión inicial de DHA, siendo menor para compuestos no lineales.

Tal como se discutió en el ítem V.3.4 del Capítulo V, la reacción de formación de los productos finales AL y DA ocurre mediante la adsorción de una molécula del intermediario PA y una de alcohol sobre sitios adyacentes. A medida que aumenta el número de átomos de carbono y el volumen de la molécula del alcohol utilizado, aumenta la dificultad para adsorber ambos compuestos en sitios vecinos debido al creciente impedimento estérico. Como consecuencia, existe la velocidad de reacción disminuye.

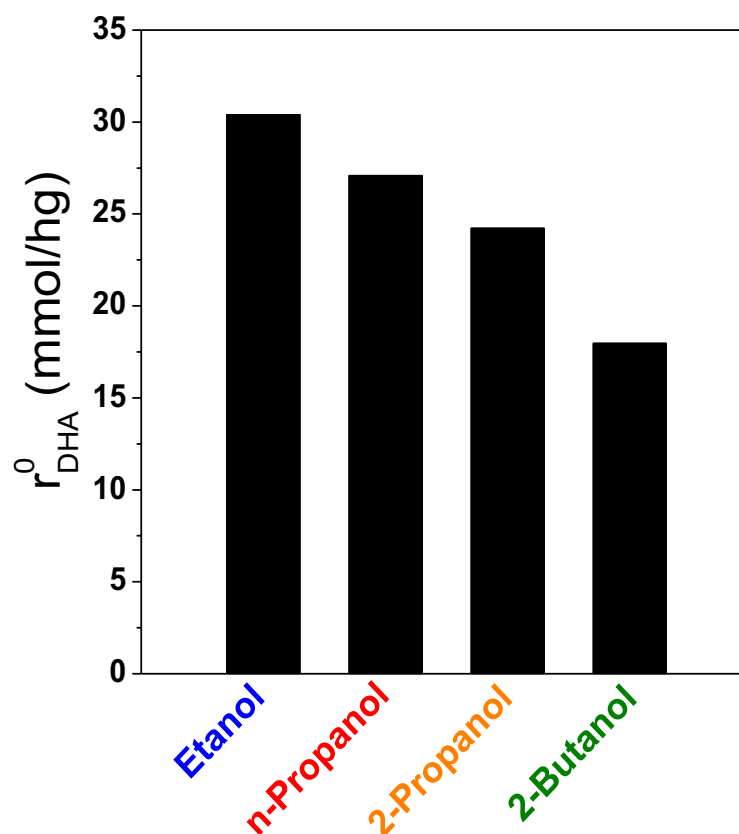


Figura VI.18: Velocidad inicial de reacción utilizando diferentes alcoholes de reacción.

El efecto del alcohol reactivo sobre el rendimiento final a AL es contrario al de la velocidad inicial de conversión de DHA ya que se ve favorecido por el aumento en el tamaño de alcohol. En el caso del DA, no hay un comportamiento definido, resultando en un rendimiento final similar para todos los ensayos. En la Figura VI.19, se presentan los resultados de rendimiento a los AL obtenidos a las 7h de reacción para los distintos alcoholes.

Comparando los rendimientos a los diferentes lactatos de alquilo para los diferentes alcoholes seleccionados (Figura VI.19), se puede observar un incremento del rendimiento final al AL a medida que aumenta la longitud y las ramificaciones de la cadena de carbono del alcohol utilizado, a expensas de un menor rendimiento a DA, como puede apreciarse en la Figura VI.17.

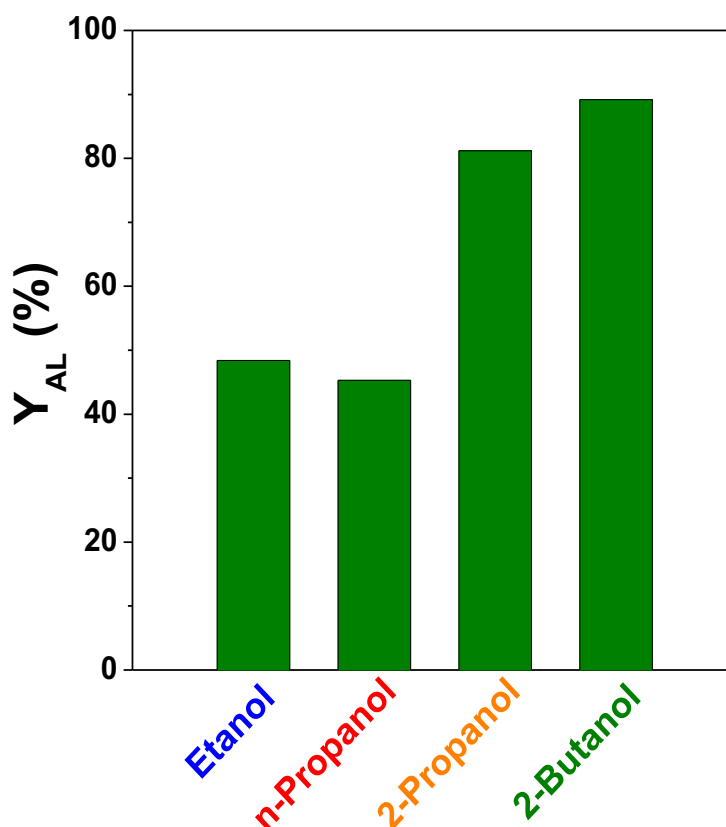


Figura VI.19: Rendimiento a lactatos de alquilo (AL) a las 7h para distintos alcoholes de partida.

Estos resultados se explican teniendo en cuenta que la que la formación de DA requiere la adsorción y adición a la molécula de PAHA de una segunda molécula alcohol, Figura VI.12. A medida que la molécula del alcohol utilizado es más voluminosa, también aumenta el tamaño de la molécula de PAHA correspondiente, resultando cada vez más dificultosa la adsorción de ambas moléculas en sitios activos contiguos sobre la superficie del catalizador.

Los estudios de bibliografía muestran conclusiones no uniformes respecto del efecto de aumentar la cadena carbonada del alcohol o la ramificación del mismo. Por ejemplo en la Tabla VI.7 se presentan los resultados de selectividad a lactato de alquilo (S_{AL}) publicados en la literatura al estudiar la síntesis de lactatos de alquilos empenado distintos alcoholes y DHA como reactivos.

Tabla VI.7: Selectividades a otros lactatos de alquilo.

Autores	Catalizador	Alcohol	Y_{AL}
Pescarmona y col. [15]	USY CVB 600	metanol	82
		etanol	81
		n-propanol	69
		iso-propanol	83
		n-butanol	71
Dapsens y col. [13]	FAU-AT2Ga	metanol	73
		etanol	82
		n-propanol	73
		n-butanol	75
Clippel y col. [12]	Sn-Si-CS-773-16.4	octanol	83
		decanol	67
		dodecanol	53
		tetradecanol	54

En los resultados publicados por Pescarmona y col. [15], se puede observar que el mayor rendimiento final fue alcanzado empleando iso-propanol. De acuerdo a lo discutido en el Capítulo V, ítem V.3.3, la selectividad a metanol y etanol podrían estar favorecidos por el tamaño de los poros de la zeolita, por lo cual existe un efecto adicional que favorece estas reacciones. Sin embargo, el comportamiento observado para n-propanol, iso-propanol y n-butanol, es similar al obtenido sobre nuestro catalizador, donde el aumento de la cadena de carbono y el uso de un alcohol secundario, conducen a un aumento en el rendimiento final. De estas experiencias se puede notar que el aumento de las ramificaciones tiene mayor influencia que el aumento de la cadena de carbono en forma lineal.

De forma similar, los resultados publicados por Dapsens y col. [13] se separan en dos grupos, de acuerdo a la posible existencia de selectividad de tamaño. En ambos grupos, el que no posee limitaciones por el tamaño (metanol, etanol) y el que

puede estar limitado por la forma (n-propanol, n-butanol), cumplen independientemente con la regla de mayor rendimiento a mayor número de átomos de C en la cadena lineal. Sin embargo, no existe una correlación para todos los alcoholes seleccionados en este trabajo.

Clippel y col. [12] utilizan alcoholes más pesados para obtener los lactatos correspondientes. Estos alcoholes involucran cadenas de carbono lineales superiores a 8 átomos. Al aumentar la longitud de la cadena de 8 a 12 átomos, estos autores encontraron que existe una disminución del rendimiento. Sin embargo, al utilizar el tetradecanol (14 átomos de carbono), la selectividad aumenta en relación al dodecanol. Estos alcoholes poseen una cadena carbonada mucho más larga que la de los alcoholes utilizados en esta tesis, y de esta manera el efecto estérico de estas moléculas voluminosas, con un número de átomos de carbono superior a 8, es mucho mayor que el encontrado para los alcoholes estudiados aquí. Además, al aumentar el tamaño del alcohol utilizado y obtener productos de mayores dimensiones, podrían existir efectos difusionales por la dificultad en la transferencia de materia dentro del sólido poroso.

Los resultados obtenidos, empleando el catalizador propuesto en esta tesis, permiten predecir en cierta medida la actividad y selectividad a los productos principales al variar el alcohol utilizado.

VI.6. Conclusiones

Los catalizadores de Sn soportado sobre alúmina, que se prepararon por impregnación a humedad incipiente, contienen centros ácidos de Lewis que promueven de manera eficiente la conversión de triosas y etanol en lactato de etilo en condiciones de reacción suaves. La promoción con Sn genera sitios ácidos de Lewis

más fuertes que los presentes sobre alúmina pura.

La utilización de las sales $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o SnCl_2 como precursoras de estaño en la solución impregnante, no tiene un efecto significativo sobre el desempeño catalítico del sólido. Sin embargo, la temperatura de calcinación de estos materiales, influye notablemente sobre la actividad y selectividad del catalizador. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico de este material de 573K a 773K, se produce una importante caída de la actividad y de la selectividad a lactato de etilo, la cual es atribuida a la aglomeración de las especies superficiales de SnO_2 con la consecuente disminución del número de sitios ácidos de Lewis expuestos.

El método de reparación seleccionado permitió variar el contenido final de Sn desde 1.4 hasta 7.6 % en peso, manteniendo una alta dispersión aún a altas cargas de Sn. Por otro lado, mediante la caracterización por TPD de NH_3 y FTIR de piridina, se determinó que los sitios involucrados en las etapas cinéticamente relevantes de estos catalizadores, corresponden a las especies de estaño superficiales.

El rendimiento a lactato de etilo aumenta a medida que crece el contenido de Sn, llegando a valores cercanos al 68% para catalizadores con 7.6% de estaño. La actividad catalítica por sitio activo de las muestras ZSnAl resultó independiente del contenido metálico y mayor a la obtenida para el soporte, esto confirma que existe una gran dispersión de los sitios activos y que los mismos están conformados por el Sn. La alúmina posee sitios OH^- superficiales que participarían en las etapas donde se requiere la presencia de sitios Brønsted débiles, como por ejemplo en el camino que lleva a la formación de PADA. Estos sitios disminuyen con el agregado de Sn y no contribuyen a la señal de FTIR atribuible a sitios ácidos Brønsted (1550 cm^{-1}) debido a que no son lo suficientemente fuertes para protonar la piridina.

El aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de los

productos finales competitivos (EL y PADA), mientras que el contenido del intermediario PA disminuye. El rendimiento a lactato de etilo obtenido luego de 7h de reacción, se incrementó de 17% a 61% al aumentar la temperatura de 343K a 373K.

Se logró obtener los correspondientes lactatos de alquilo y dialquilacetales partiendo de distintos alcoholes en la mezcla reactiva, manteniendo el resto de las condiciones de reacción iguales a las empleadas con etanol. La velocidad de reacción disminuye con el aumento del peso molecular del alcohol y con la utilización de alcoholes secundarios. Sin embargo, la selectividad a lactatos aumenta a medida que se utilizan alcoholes más pesados o no lineales.

VI.7. Referencias

- [1] O. Acarbas, E. Suvaci, A. Dogan. *Ceram. Intern.* 33 (2007) 537-542.
- [2] P.R. Griffiths y D.J. Dahm en *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3er. Edición, D.A. Burns y E.W. Ciurczak (Eds.), CRC Press Taylor and Francis Group (2007), Vol. 35: 28.
- [3] R. Bermejo-Deval, R. Gounder, M. E. Davis. *ACS Catal.* 2 (2012), 2705-2713.
- [4] E. Dvininov, M. Ignat, P. Barvinschi, M.A. Smithers, E. Popovici. *J. Hazard. Mat.* 177 (2010) 150-158.
- [5] S. Roy, K. Bakhmutsky, E. Mahmoud, R.F. Lobo and R. J. Gorte. *ACS Catal.* 3 (2013), 573-580.
- [6] G. Pang, S. Chen, Y. Koltypin, A. Zaban, S. Feng, and A. Gedanken. *Nano Lett.* 1 (12) (2001) 723-726.
- [7] M. I. Zaki, M.A. Hasan, F.A. Al-Sagheer, L. Pasupulety. *Colloids Surf. A: Phys. Eng. Asp.* 190 (2001) 261-274.
- [8] E.P. Parry. *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.

- [9] H. Knozinger, P. Ratnasamy. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31-70.
- [10] E. Selli, L. Forni, *Microp. Mesop. Mat* 31 (1999) 129-140.
- [11] M. Tamura, K. Shimizu, A. Satsuma, *Appl. Catal. A: General* 433-434 (2012) 135-145.
- [12] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebeler, S. Oswald, G.V. Baron, J. F. M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089-10101.
- [13] P.Y. Dapsens, B.T. Kusema, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 388-389 (2014) 141-147.
- [14] G. Busca. *Catal. Today* 226 (2014) 2-13.
- [15] P.P. Pescarmona, K.P.F. Janssen, C. Delaet, C. Stroobants, K. Houthoofd, A. Philippaerts, C. De Jonghe, J.S. Paul, P.A. Jacobs and B.F. Sels. *Green Chem.* 12 (2010) 1083-1089.

Capítulo VII:

Modelado cinético de la reacción de síntesis de lactato de etilo a partir de dihidroxiacetona

Capítulo VII: Modelado cinético de la reacción de síntesis de lactato de etilo a partir de dihidroxiacetona

VII.1. INTRODUCCIÓN	3
<i>VII.1.1. CATALIZADORES UTILIZADOS.....</i>	<i>5</i>
VII.2 CONSIDERACIONES GENERALES DEL MODELO CINÉTICO.....	6
VII.3 HERRAMIENTAS DE CÁLCULO EMPLEADAS EN EL MODELADO	10
VII.4 RESULTADOS OBTENIDOS DEL MODELADO CINÉTICO	13
<i>VII.4.1. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS SOBRE CATALIZADORES SÓLIDOS DE DIFERENTE NATURALEZA ÁCIDA.....</i>	<i>14</i>
<i>VII.4.2. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS A DISTINTA TEMPERATURA DE REACCIÓN SOBRE EL CATALIZADOR 7.6SnAl</i>	<i>16</i>
<i>VII.4.3. MODELADO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS SOBRE LOS CATALIZADORES ZSnAl CON DISTINTO CONTENIDO DE ESTAÑO.</i>	<i>19</i>
<i>VII.4.4. ANÁLISIS DEL AJUSTE GLOBAL DEL MODELO</i>	<i>23</i>
VII.5 CONCLUSIONES	24
VII.6 REFERENCIAS	25

VII.1. Introducción

En el presente capítulo se expondrá el análisis cinético de la reacción en estudio con todas las etapas elementales involucradas, mediante el modelado matemático de las mismas. Para realizar este análisis, se utilizaron los resultados catalíticos obtenidos en el laboratorio, se propusieron diferentes modelos cinéticos y se compararon los parámetros obtenidos. Se determinó el modelo con mejor ajuste, y se estudió la variación de los parámetros cinéticos obtenidos en función de la naturaleza de los sitios ácidos (Brønsted o Lewis), de la temperatura de reacción y del contenido metálico de los catalizadores.

Se postuló un modelo cinético considerando todos los caminos de reacción presentes en la Figura VII.1. Se modelaron ocho corridas catalíticas, con un total de ≈ 880 puntos experimentales. El objetivo de este capítulo es determinar las constantes cinéticas (k_i) involucradas en la reacción, y su dependencia con la temperatura de reacción y con las propiedades ácidas de los catalizadores.

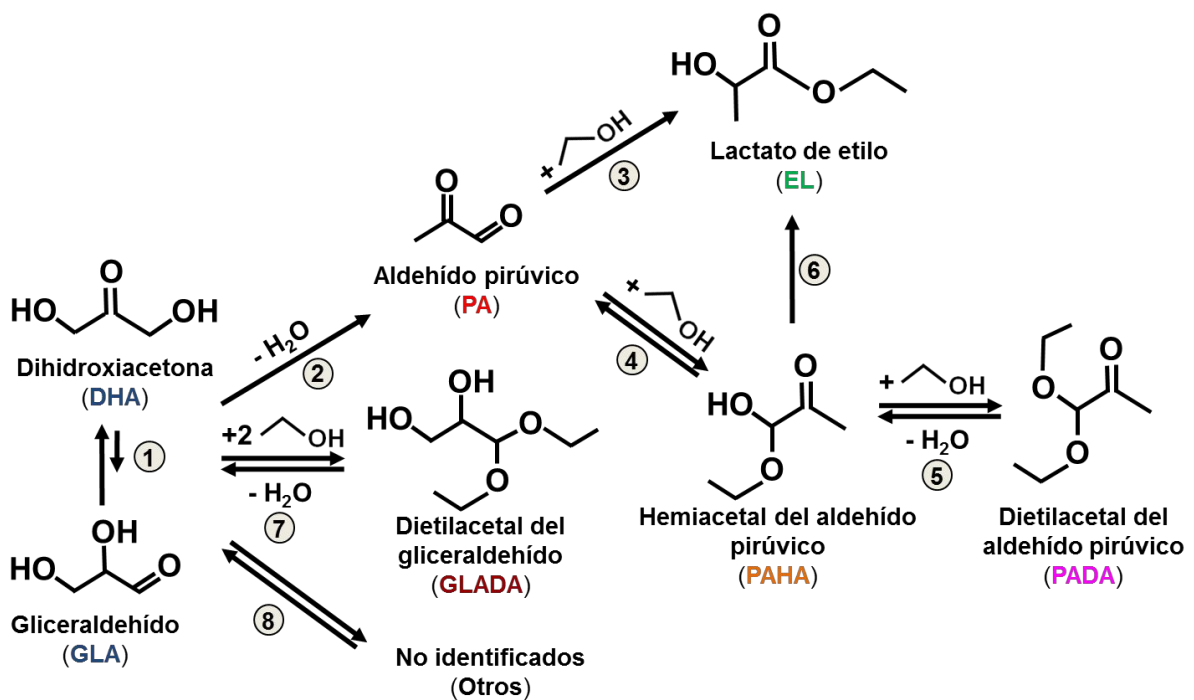


Figura VII.1: Esquema de reacción.

En el Capítulo V, se discutió la participación de sitios ácidos Brønsted y Lewis en la formación de lactato de etilo y otros compuestos oxigenados, y se postuló un mecanismo para la formación de EL y PADA sobre los catalizadores ZSnAl. Está ampliamente aceptado que la formación del PA es promovida por sitios ácidos de Brønsted débiles, sin embargo, algunos autores proponen un mecanismo de reacción con la participación de sitios ácidos de Lewis [1,2]. A partir del PA, la formación de los productos terminales, EL y PADA, involucra sitios de diferente naturaleza ácida; mientras que el primero requiere la presencia de sitios Lewis, el segundo se forma sobre sitios Brønsted.

En este capítulo se discuten también los dos posibles caminos de reacción paralelos promovidos por sitios ácidos de Lewis para la formación de EL (etapa 3 o etapa 6, Figura VII.1). En la Figura VII.2 se representa en forma simplificada el mecanismo de reacción superficial involucrado en las dos etapas.

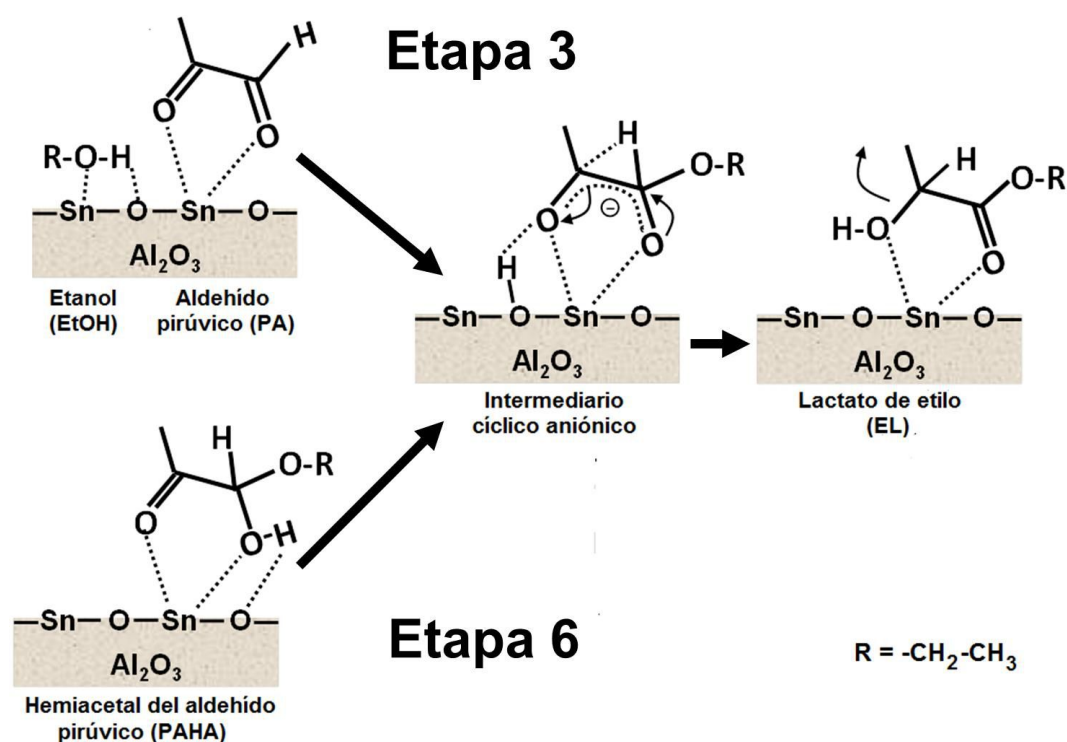


Figura VII.2: Esquema simplificado de formación de EL promovido por Sn a partir de PA (etapa 3) o de PAHA (etapa 6).

La etapa 3 es una secuencia de reacción, donde primero el PA y el etanol se activan sobre la superficie; de la interacción del grupo OH del etanol con la superficie surge la formación de anión etóxido ($R-O^-$) y un protón. Esta etapa es seguida por la adición nucleofílica del intermediario etóxido a la molécula de PA adsorbida, formando un intermediario cíclico aniónico. Luego se produce un arreglo intramolecular con corrimiento 1,2 de un hidruro, formando EL que es liberado al medio de reacción.

Por otro lado, la etapa 6, es la isomerización del PAHA, que involucra la adsorción en coordinación bidentada del PAHA sobre un átomo de Sn y la rotura de un enlace O-H. Luego se forma un intermediario cíclico similar al obtenido a partir de PA también seguido por el reordenamiento intramolecular con corrimiento del hidruro.

El objetivo, es determinar mediante el estudio cinético, cuál de los dos caminos es el más favorecido, desde el punto de vista cinético, en la reacción de formación de EL sobre catalizadores de estaño soportados sobre alúmina. Otro objetivo es determinar los parámetros cinéticos para las etapas de formación de los diferentes productos cuando se emplean catalizadores con propiedades ácidas de Brønsted.

VII.1.1. Catalizadores utilizados

Se realizó el modelado cinético de las experiencias realizadas con dos sólidos ácidos con típica acidez Brønsted (Amberlyst 35W) y Lewis (4.2SnAl). Se analizó el ajuste del mismo al variar el contenido metálico utilizando los catalizadores ZSnAl y la temperatura de reacción (7.6SnAl).

Los resultados de caracterización de estos sólidos, se discutieron los Capítulos V y VI, y se resumen en la Tabla VII.1.

Tabla VII.1: Propiedades de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Z (%)	SA m²/g	n_a^a μmol/g
Amberlyst 35W	-	52	5200 ^b
1.4SnAl	1.4	216	103
4.2SnAl	4.2	188	121
6.9SnAl	6.9	184	165
7.6SnAl	7.6	222	201
^a número de sitios ácidos medidos por TPD de NH ₃ ; ^b dato suministrado por el fabricante			

VII.2. Consideraciones generales del modelo cinético

El estudio cinético de los datos experimentales se realizó utilizando un modelo pseudohomogéneo. Se consideraron como los únicos productos de la conversión de las triosas (DHA y GLA): PA, EL, PAHA, PADA y dietilacetal del gliceraldehído (GLADA); los productos menos importantes que están presentes en bajas concentraciones, se agruparon como Otros.

Se consideraron reacciones de primer orden con respecto a la DHA y a los productos. Por otro lado, se propuso orden de reacción cero para el etanol, ya que se encuentra en exceso y su concentración puede considerarse constante durante las 7h de reacción.

Primeramente, se modelaron todas las etapas del esquema de Figura VII.1 como reacciones reversibles, lo que significó trabajar con un gran número de parámetros cinéticos (Figura VII.3).

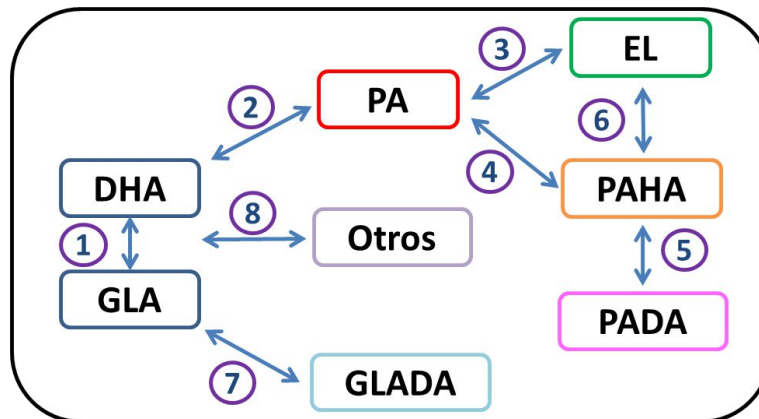


Figura VII.3: Modelo cinético considerando todas las etapas de reacción reversibles.

Como resultado de esta primera evaluación, se obtuvieron valores muy pequeños de las constantes cinéticas de la reacción inversa en las etapas 2, 3, 5 y 6. Por lo tanto, los siguientes modelos se realizaron asumiendo que dichas etapas eran irreversibles (constante cinética nula para las reacciones inversas), mientras que se mantuvo la reversibilidad en las etapas de formación de PAHA, GLADA y Otros (etapas 4, 7 y 8, respectivamente), Figura VII.4.

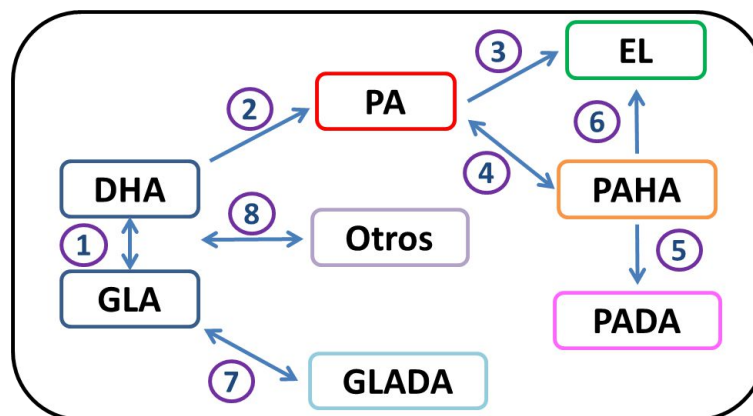


Figura VII.4: Modelo cinético considerando las etapas 2, 3, 5 y 6 irreversibles.

El siguiente paso del proceso de modelado, fue tratar de dilucidar cuál de los dos caminos de formación a EL (Figura VII.2), síntesis directa de PA (etapa 3) o a través del intermediario PAHA (etapa 6), está favorecida cinéticamente en las condiciones de reacción empleadas en esta Tesis. Para ello, se postularon dos modelos en los cuales una de las dos constantes, k_3 o k_6 , se consideró igual a cero

(Figura VII.5), y se compararon los parámetros estadísticos obtenidos en ambos casos.

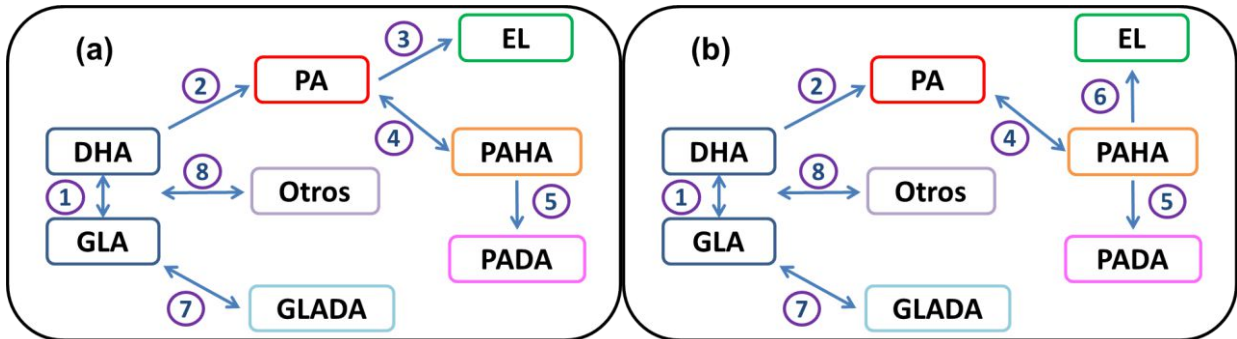


Figura VII.5: Modelos de reacción, (a) considerando sólo la síntesis directa de PA a EL ($k_3=0$), (b) considerando sólo la formación de EL a través del intermediario PAHA ($k_3=0$).

Los resultados obtenidos del modelado de los datos experimentales con estas dos restricciones diferentes, mostraron que el mejor ajuste se obtiene considerando $k_3=0$ (Figura VII.5(b)). Los valores de SSE y MSC son similares para ambos modelos (≈ 3), sin embargo el intervalo de confianza (CI) obtenido considerando $k_6=0$ en los cálculos abarca valores negativos para algunos de los parámetros k_i . Por otro lado, los valores de CI considerando $k_3=0$ en los cálculos, son estadísticamente consistentes. Por lo tanto, los resultados que se discutirán a continuación, se obtuvieron asumiendo $k_3=0$.

Con las suposiciones discutidas anteriormente, los balances de masa para los distintos componentes de la mezcla reaccionante, expresados en concentraciones relativas de modo que las velocidades de reacción (r_i) se encuentren en unidades de mmol/hg, están dados por las Ecuaciones VII.1 a VII.7.

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{DHA}^*}{dt} = -r_2 - r_7 - r_8 \quad (\text{Ec. VII.1})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PA}^*}{dt} = r_2 - r_4 \quad (\text{Ec. VII.2})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{EL}^*}{dt} = r_6 \quad (\text{Ec. VII.3})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PAHA}^*}{dt} = r_4 - r_5 - r_6 \quad (\text{Ec. VII.4})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{PADA}^*}{dt} = r_5 \quad (\text{Ec. VII.5})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{GLADA}^*}{dt} = r_7 \quad (\text{Ec. VII.6})$$

$$\frac{n_{DHA}^0}{W} \frac{dC_{Otros}^*}{dt} = r_8 \quad (\text{Ec. VII.7})$$

donde: $C_{j,n}^*$ es la concentración relativa del compuesto j ($C_{j,n}/C_{DHA}^0$) a tiempo n .

$C_{j,n}$ es la concentración del compuesto j (mmol/cm^3) a tiempo n .

C_{DHA}^0 es la concentración inicial de DHA en el reactor ($\text{mmol}_{DHA}/\text{cm}^3$).

$r_{i(n)}$ es la velocidad de reacción de la etapa i a tiempo n (mmol/hg).

n_{DHA}^0 es el número de moles iniciales de DHA en el reactor (mmol).

W es la masa de catalizador utilizada (g).

r_2, r_4, r_5, r_6, r_7 y r_8 representan las velocidades de reacción de las etapas 2, 4, 5, 6, 7 y 8 respectivamente, de acuerdo a la Figura VII.5(b). Las expresiones cinéticas para el modelo propuesto, expresadas de modo que las velocidades de reacción (r_i) se encuentren en unidades de mmol/hg y las constantes cinéticas k_i de cada etapa de reacción en cm^3/hg , están dadas por las Ecuaciones VII.8 a VII.13.

$$r_2 = k_2 C_{DHA} \quad (\text{Ec. VII.8})$$

$$r_4 = k_4^* C_{PA} - k_{-4} C_{PAHA} \quad (\text{Ec. VII.9})$$

$$r_5 = k_5^* C_{PAHA} \quad (\text{Ec. VII.10})$$

$$r_6 = k_6 C_{PAHA} \quad (\text{Ec. VII.11})$$

$$r_7 = k_7^* C_{DHA} - k_{-7} C_{GLADA} \quad (\text{Ec. VII.12})$$

$$r_8 = k_8 C_{DHA} - k_{-8} C_{OTROS} \quad (\text{Ec. VII.13})$$

donde k_i y k_{-i} representan las constantes cinéticas para la reacción directa e inversa, respectivamente. k_4^* , k_5^* y k_7^* son parámetros que involucran la constante cinética y la concentración de etanol.

$$k_4^* = C_{EtOH}^0 k_4 \quad (\text{Ec. VII.14})$$

$$k_5^* = C_{EtOH}^0 k_5 \quad (\text{Ec. VII.15})$$

$$k_7^* = C_{EtOH}^0 k_7 \quad (\text{Ec. VII.16})$$

VII.3. Herramientas de cálculo empleadas en el modelado

Se realizó el estudio cinético de la reacción utilizando un modelo pseudohomogéneo y de primer orden para todas las reacciones. Se desarrollaron las ecuaciones diferenciales de acuerdo al modelo propuesto, obteniendo la expresión de las velocidades de conversión de reactivo y de formación de los distintos productos como función de las constantes cinéticas y de las concentraciones relativas de los compuestos involucrados en cada etapa.

Las ecuaciones diferenciales se resolvieron numéricamente mediante el método de Euler [3]. Este método permite aproximar la derivada de una función en intervalos de tiempo pequeños con la siguiente suposición:

$$\text{Si } \Delta t \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{dC_j^*}{dt} \rightarrow \frac{\Delta C_j^*}{\Delta t} \quad (\text{Ec. VII.17})$$

De esta manera, se desarrollaron las ecuaciones utilizadas para el cálculo cinético:

$$C_{j,(n+1)}^* - C_{j,n}^* = \Sigma r_{i(n)} * \Delta t \quad (\text{Ec. VII.18})$$

$$\Sigma r_{i(n)} = k_i * C_{j,n}^* \quad (\text{Ec. VII.19})$$

$$\Delta t = t_{n+1} - t_n \quad (\text{Ec. VII.20})$$

donde: Δt es el intervalo de tiempo (h).

Tomando las constantes cinéticas como parámetros modificables, conociendo las concentraciones a tiempo $t=0$ y considerando intervalos de tiempo de un minuto ($\Delta t = 0.01667$ h), se resolvió el sistema de ecuaciones que se plantea más adelante (Ítem VII.2, Ecuaciones VII.1 a VII.13) utilizando la función Solver del software Microsoft Excel. Esta herramienta complementaria del programa Excel emplea el algoritmo Gradiente Reducido Generalizado (GRG) para optimizar problemas no lineales. El algoritmo GRG aproxima las derivadas numéricamente moviendo ligeramente cada valor de celda ajustable (valores de k_i), observando la velocidad de cambio de cada celda de restricción (valor de SSE, Ecuación VII.21) y optimizando ese valor, es decir, haciéndolo mínimo. Este proceso se conoce como estimación de la diferencia finita de la derivada [4].

De esta manera, los parámetros cinéticos se estimaron considerando como objetivo del Solver minimizar la suma del cuadrado de los errores entre los datos experimentales y los datos obtenidos del modelo cinético (SSE) [5]:

$$SSE = \sum_m (C_{j\text{ calc}}^* - C_{j\text{ obs}}^*)^2 \quad (\text{Ec. VII.21})$$

donde: $C_{j\text{ obs}}^*$ es la concentración relativa experimental del compuesto j.

$C_{j\text{ calc}}^*$ es la concentración relativa del compuesto j obtenida del modelo.

m es el número de observaciones experimentales.

El intervalo de confianza (CI) es un indicador de la precisión de una medición. En este rango existe un 95% de posibilidad de encontrar el valor calculado si se repite la experiencia [6].

El coeficiente de determinación (R^2) mide la calidad de ajuste del modelo y se calcula mediante la Ecuación VII.22:

$$R^2 = \frac{\sum_m (C_{j\text{ calc}}^* - \bar{C}_{j\text{ obs}}^*)^2}{\sum_m (C_{j\text{ obs}}^* - \bar{C}_{j\text{ obs}}^*)^2} \quad (\text{Ec. VII.22})$$

donde: $\bar{C}_{j\text{ obs}}^*$ es la concentración relativa promedio del compuesto j.

La discriminación entre los modelos planteados, se realizó con el criterio de selección de modelos (MSC) [7], que sirve para comparar la bondad del ajuste en modelos de distinta complejidad. Este parámetro se calcula utilizando la Ecuación VII.23.

$$MSC = \ln \left[\frac{\sum (C_{j\text{ obs}}^* - \bar{C}_{j\text{ obs}}^*)^2}{\sum (C_{j\text{ obs}}^* - C_{j\text{ calc}}^*)^2} \right] - \frac{2p}{m} \quad (\text{Ec. VII.23})$$

donde: $\bar{C}_{j\text{ obs}}^*$ es el valor medio de los datos experimentales.

p es el número de parámetros utilizados.

El parámetro MSC se utiliza para comparar modelos y resultados de distintas magnitudes, está afectado por el número de datos y parámetros utilizados, penalizando los modelos más complejos. Cuanto mayor es el valor de MSC obtenido, mejor es el ajuste del modelo, resultando el modelo con el mayor valor de MSC el más apropiado para la interpretación de los datos experimentales.

La significancia global del modelo se evaluó mediante la prueba de Fisher o test F, según la Ecuación VII.24 [8].

$$F_{\text{calc}} = \frac{\frac{\sum_m (C_{j \text{ calc}}^*)^2}{p}}{\frac{\sum_m (C_{j \text{ calc}}^* - C_{j \text{ obs}}^*)^2}{m - p}} > F_{\text{tab}}(p, m - p, 95\%) \quad (\text{Ec. VII.24})$$

donde: F_{tab} se obtiene de tablas [9].

VII.4. Resultados obtenidos del modelado cinético

El modelo cinético propuesto se contrastó con los datos experimentales obtenidos sobre catalizadores sólidos con sitios de diferente naturaleza ácida (Brønsted y Lewis); también con los datos obtenidos a distinta temperatura de reacción sobre el catalizador 7.6SnAl y finalmente, con los resultados surgidos de variar el contenido metálico en los catalizadores ZSnAl. Las Ecuaciones VII.1 a VII.13, fueron integradas numéricamente utilizando el método de Euler y se calcularon los nueve parámetros cinéticos (k_i). Los valores de las constantes k_i obtenidos empleando el método de Euler y las concentraciones relativas adimensionales C_j^* , fueron afectados (multiplicados) por un factor (M) constante para cada ensayo catalítico de manera que quedaran expresadas en unidades de cm^3/hg . Este factor, que involucró en cada caso el número de moles de DHA alimentados al reactor, n_{DHA}^0 (mmol), la masa de catalizador empleada, W (g) y la concentración inicial de DHA, C_{DHA}^0 (mmol/ cm^3), fue calculado empleando la Ecuación VII.25:

$$M = \frac{n_{\text{DHA}}^0}{W} \frac{1}{C_{\text{DHA}}^0} \quad (\text{Ec. VII.25})$$

VII.4.1. Modelado de los resultados experimentales obtenidos sobre catalizadores sólidos de diferente naturaleza ácida

Inicialmente, se modelaron los resultados obtenidos experimentalmente sobre sólidos de diferente naturaleza ácida, los que fueron discutidos en el Capítulo V. Para llevar a cabo los cálculos matemáticos se seleccionaron los catalizadores Amberlyst 35W y el catalizador 4.2SnAl, que representan típicos sólidos ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. El ajuste logrado por el modelo, cuyas consideraciones generales fueron planteadas en el ítem VII.2, se presenta en la Figura VII.6, donde se comparan la conversión y los rendimientos experimentales observados sobre los dos sólidos investigados, con los calculados mediante el modelo propuesto.

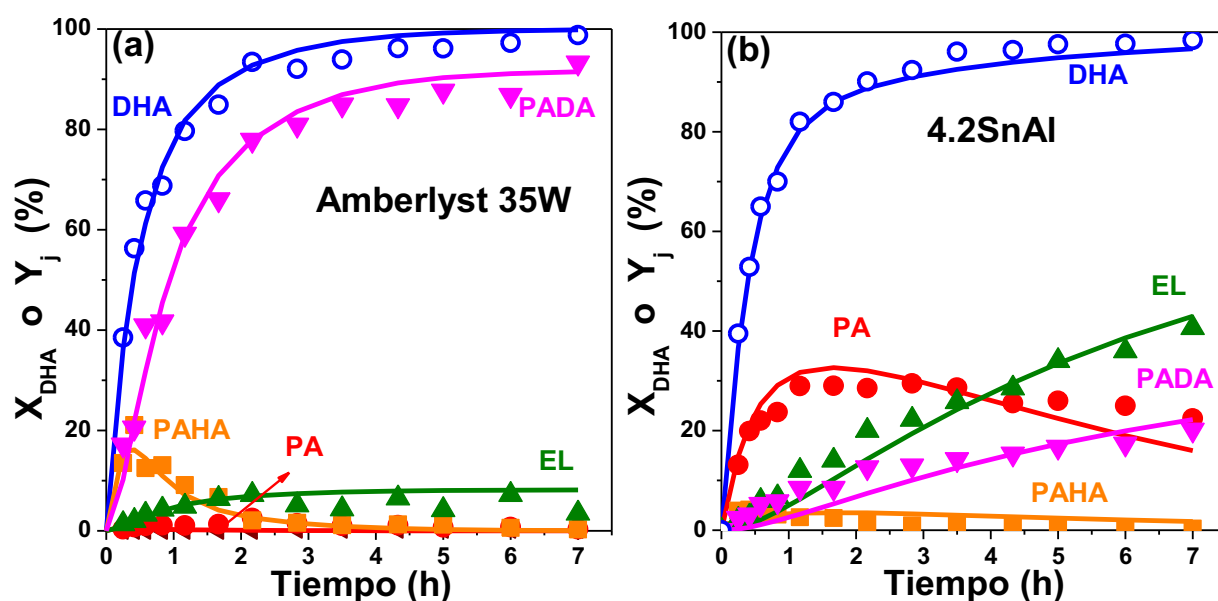


Figura VII.6: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimiento a productos principales (Y_j) en función del tiempo, utilizando catalizadores con sitios de distinta naturaleza ácida: **(a)** Brønsted: Amberlyst 35W; **(b)** Lewis: 4.2SnAl. Símbolos: resultados experimentales; Líneas: predicciones del modelo [etanol/DHA=43 (molar); 1g de catalizador; $T_r = 353K$].

Como puede apreciarse, los valores obtenidos del modelo planteado (líneas en la Figura VII.6) ajustan adecuadamente a los datos experimentales. Los valores de las constantes cinéticas y de los parámetros estadísticos calculados se resumen en la

Tabla VII.2.

Tabla VII.2: Constantes cinéticas y parámetros estadísticos para el modelado de resultados obtenidos sobre catalizadores con sitios de diferente naturaleza ácida.

k_i (cm ³ /hg)	Amberlyst 35W		4.2SnAl	
	Valor	CI	Valor	CI
k_2	87.5	5.3	55.5	4.1
k_4^*	7220.0	5590.0	972.0	577.0
k_5^*	275.0	45.9	75.8	39.7
k_6	24.5	6.3	147.0	74.7
k_7^*	0.0	0.0	19.2	4.1
k_8	31.9	10.8	49.7	8.3
k_{-4}	0.0	0.0	8770.0	4950.0
k_{-7}	0.0	0.0	14.9	6.8
k_{-8}	90.3	42.8	52.3	13.1
R^2	0.9933		0.9844	
MSC	5.1144		3.0083	
SSE	0.0557		0.0630	

Los valores obtenidos para las constantes k_2 resultaron similares para ambos catalizadores (Tabla VII.2), sugiriendo que la etapa inicial de deshidratación de la DHA está favorecida en igual medida tanto sobre los sitios ácidos de Lewis presentes en el catalizador 4.2SnAl como sobre los sitios ácidos de Brønsted de la resina Amberlyst 35W.

Por otro lado, la velocidad de conversión del intermediario PA a PAHA (etapa 4, Figura VII.1) es mayor sobre los sólidos Brønsted que sobre catalizadores Lewis. En efecto, el valor de la constante k_4^* obtenido para la resina Amberlyst resultó siete

veces superior al valor obtenido para el sólido 4.2SnAl.

Además, el PAHA formado se convierte rápidamente a PADA tanto sobre los sitios ácidos de Brønsted débiles presentes en la superficie de la muestra 4.2SnAl como sobre los sitios H⁺ fuertes de la resina Amberlyst. No obstante, esta etapa está más favorecida cinéticamente sobre sitios ácidos Brønsted fuertes, debido a que la constante k_5^* resultó tres veces mayor sobre la resina Amberlyst 35W que sobre el catalizador 4.2SnAl (Tabla VII.2 y Figura VII.1).

A modo de resumen, los resultados de la Tabla VII.2 están representados gráficamente en la Figura VII.7, donde se presentan los caminos de reacción más favorecidos cinéticamente durante la conversión de DHA sobre ejemplos de catalizadores con propiedades ácidas de Lewis y Brønsted.

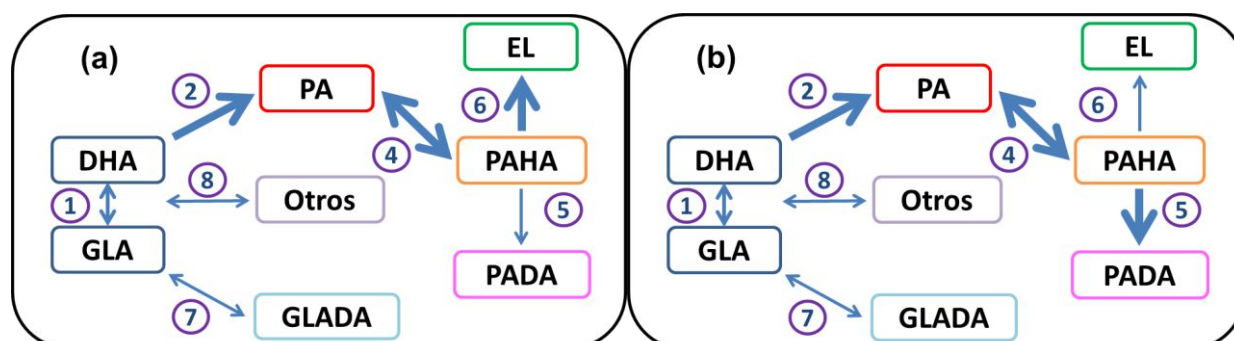


Figura VII.7: Caminos de reacción para la conversión de DHA obtenida del modelado cinético de la reacción sobre (a) 4.2SnAl, (b) resina Amberlyst.

El grosor de las líneas en la Figura VII.7 indica la importancia relativa de cada etapa de reacción considerando el valor de los parámetros cinéticos (k_i) obtenidos del modelado.

VII.4.2. Modelado de los resultados experimentales obtenidos a distinta temperatura de reacción sobre el catalizador 7.6SnAl

El sistema de ecuaciones planteado (Ecuaciones VII.1 a VII.13) fue utilizado

para modelar las experiencias desarrolladas a distinta temperatura utilizando el mismo catalizador. Los resultados obtenidos, se presentan en la Figura VII.8.

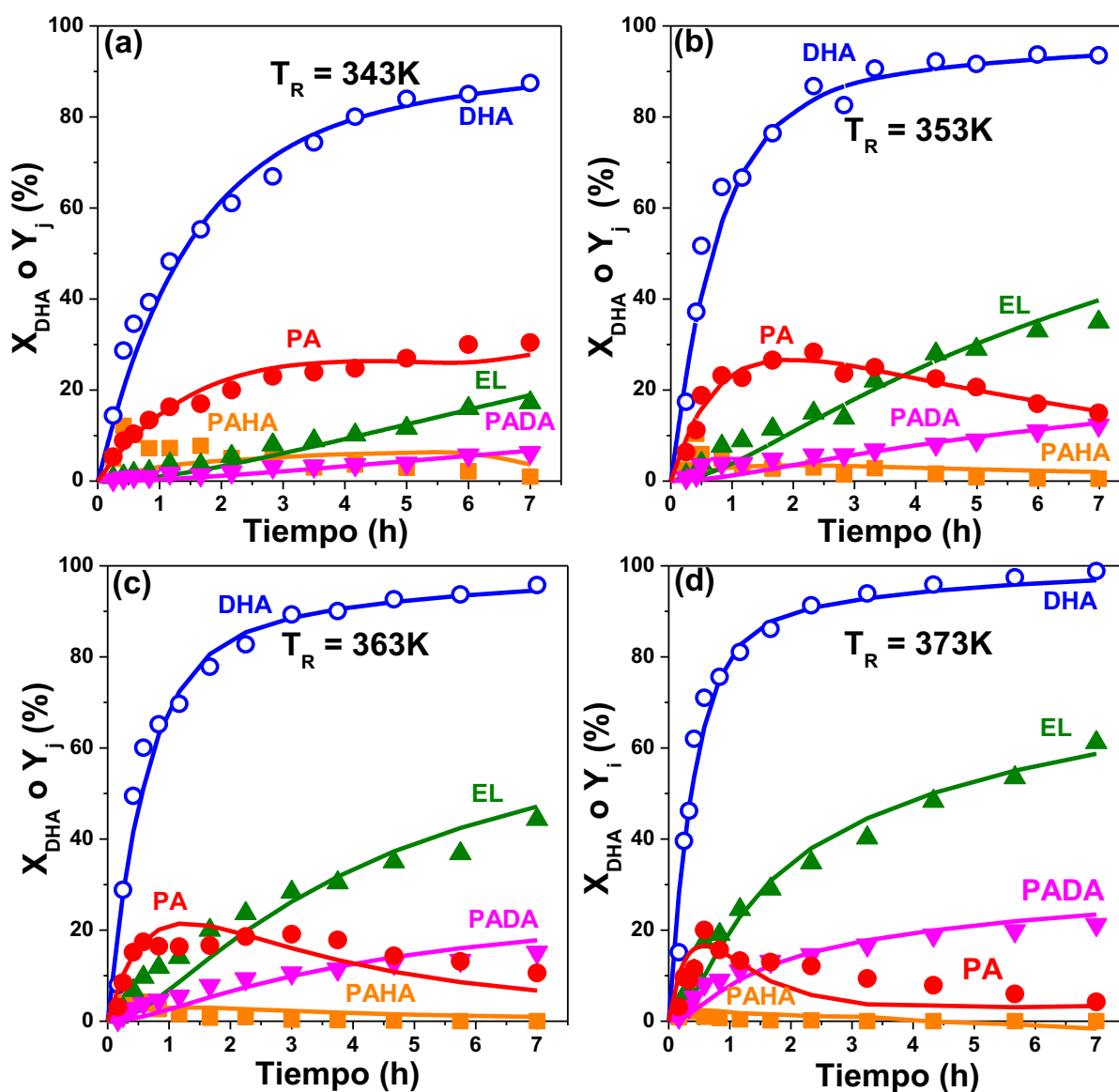


Figura VII.8: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimiento a productos principales (Y_j) en función del tiempo, utilizando el catalizador 7.6SnAl a diferentes temperaturas de reacción: (a) 343K; (b) 353K; (c) 363K; (d) 373K. Símbolos: datos experimentales; Líneas: modelo [etanol/DHA=43 (molar); 0.5g de catalizador].

Se puede observar que las curvas de conversión y rendimiento logradas a partir de la resolución de las ecuaciones diferenciales, ajustan bien con los valores obtenidos en el laboratorio.

Las constantes cinéticas calculadas para cada experiencia y el valor de los

parámetros estadísticos derivados del tratamiento matemático, se resumen en la Tabla VII.3.

Tabla VII.3: Constantes cinéticas y parámetros estadísticos resultantes del modelado de los resultados catalíticos obtenidos a distinta temperatura sobre la muestra 7.6SnAl.

	343K		353K		363K		373K	
k_i (cm ³ /hg)	Valor	CI	Valor	CI	Valor	CI	Valor	CI
k_2	32.1	2.4	66.1	5.1	75.8	6.8	120.0	10.7
k^*_4	3490.0	973.0	2250.0	1530.0	2470.0	2000.0	2640.0	2290.0
k^*_5	26.3	15.3	56.9	34.3	172.0	140.0	499.0	494.0
k_6	74.1	27.5	294.0	160.0	457.0	360.0	1250.0	1230.0
k^*_7	8.9	3.7	21.8	5.8	40.0	8.0	62.6	11.5
k_8	32.2	4.9	56.6	8.5	60.6	13.3	74.4	16.8
$k_{.4}$	16500.0	945.0	17100.0	15400.0	16900.0	11600.0	15900.0	706.0
$k_{.7}$	16.6	14.9	24.3	12.7	23.6	12.1	42.1	16.2
$k_{.8}$	31.5	9.5	45.0	11.4	81.0	28.5	99.7	39.2
R^2	0.9868		0.9650		0.9806		0.9819	
MSC	2.9724		2.3921		2.8127		2.9262	
SSE	0.0693		0.2902		0.0924		0.0899	

Con los valores de k_i predichos por el modelo se calculó la energía de activación (E_a) utilizando la ecuación de Arrhenius (Ecuación VII.26).

$$k_i(T) = A_i e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \quad (\text{Ec. VII.26})$$

donde: A es el factor pre-exponencial, indica la frecuencia de colisiones entre las moléculas, y no depende de la temperatura.

R es la constante de los gases ideales.

Afectando ambos miembros por el logaritmo neperiano se obtiene:

$$\ln(k_i(T)) = \ln(A_i) - \frac{E_{a,i}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Ec. VII.27})$$

Por lo tanto, de la pendiente de la gráfica de $\ln(k_i(T))$ vs. $\left(\frac{1000}{T}\right)$ puede obtenerse el valor de E_a . Los resultados se resumen en la Tabla VII.4.

Tabla VII.4: Energías de activación (E_a) calculadas con los resultados del modelado a distinta temperatura.

Etapas de reacción	E_a (kcal/mol)
2	10.5
4	0.0
-4	0.0
5	24.2
6	22.9
7	16.6
-7	7.4
8	6.6
-8	10.3

Se puede observar que la etapa 6 que conduce a EL y la formación de PADA (etapa 5), son las etapas cinéticamente relevantes y presentan valores similares de E_a . Por otro lado, la formación reversible del intermediario PAHA (etapa 4) no depende de la temperatura de reacción.

VII.4.3. Modelado de los resultados experimentales obtenidos sobre los catalizadores ZSnAl con distinto contenido de estaño.

Las Ecuaciones VII.1 a VII.13 se integraron numéricamente para modelar las experiencias realizadas a 353K utilizando los catalizadores ZSnAl con distinto contenido de estaño, Figura VII.9.

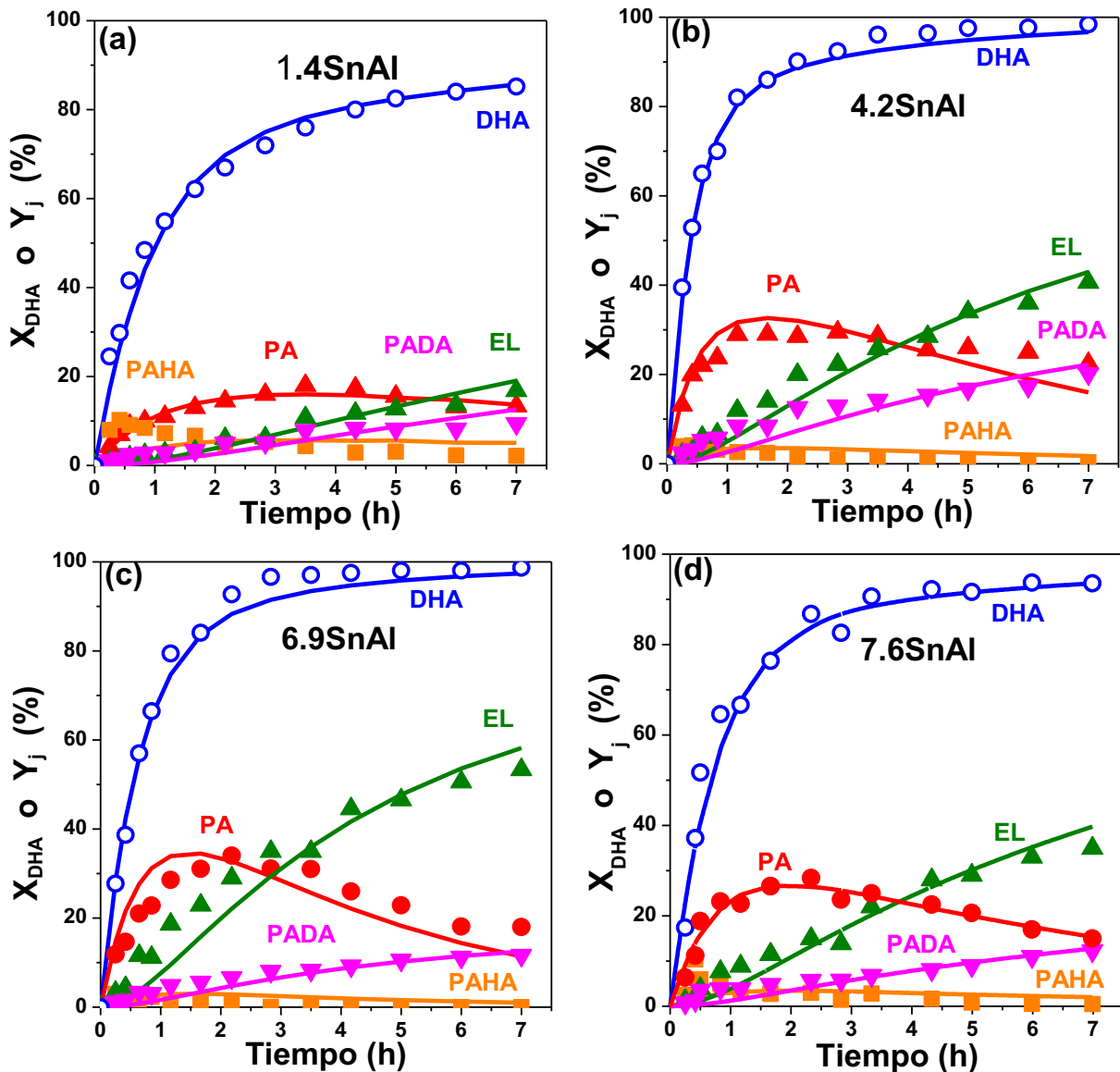


Figura VII.9: Conversión de DHA (X_{DHA}) y rendimiento a productos principales (Y_j) en función del tiempo, utilizando catalizadores con distinto contenido metálico: (a) 1.4SnAl; (b) 4.2SnAl; (c) 6.9SnAl; (d) 7.6SnAl. Símbolos: datos experimentales; Líneas: modelo [etanol/DHA=43 (molar); 1g de catalizador; $T_r=353K$].

Como puede apreciarse, el modelo elegido (líneas) ajusta muy bien los resultados experimentales obtenidos en función del tiempo (puntos) en los ensayos catalíticos realizados empleando los catalizadores ZSnAl.

Las nueve constantes cinéticas (k_i) de las distintas etapas de reacción obtenidas para cada uno de los catalizadores ZSnAl y los parámetros estadísticos se presentan en la Tabla VII.5.

Tabla VII.5: Constantes cinéticas y parámetros estadísticos resultantes del modelado de los resultados catalíticos obtenidos con catalizadores ZSnAl de distinto contenido de Sn a 353K.

k_i (cm^3/hg)	1.4SnAl		4.2SnAl		6.9SnAl		7.6SnAl	
	Valor	CI	Valor	CI	Valor	CI	Valor	CI
k_2	15.5	1.4	55.5	4.1	43.2	3.2	66.1	5.1
k^*_4	2660.0	687.0	972.0	577.0	1160.0	568.0	2250.0	1530.0
k^*_5	23.7	9.8	75.8	39.7	45.4	27.1	56.9	34.3
k_6	35.9	13.0	147.0	74.7	200.0	109.0	294.0	160.0
k^*_7	7.6	2.2	19.2	4.1	17.9	3.1	21.8	5.8
k_8	27.7	3.8	49.7	8.3	16.4	4.3	56.6	8.5
k_{-4}	7310.0	687.0	8770.0	4950.0	8650.0	441.0	17100.0	15400.0
k_{-7}	7.2	6.9	14.9	6.8	6.7	4.3	24.3	12.7
k_{-8}	26.3	5.8	52.3	13.1	25.6	11.6	45.0	11.4
R^2	0.9843		0.9844		0.9841		0.9650	
MSC	2.8460		3.0083		3.1037		2.3921	
SSE	0.0734		0.0630		0.0742		0.2902	

En la Figura VII.10 se presentan los valores de los parámetros cinéticos más relevantes, en función del número de sitios ácidos (n_a) de los catalizadores ZSnAl.

Como se discutió en el Capítulo VI, el valor de n_a refleja esencialmente el número de sitios ácidos de Lewis (Figura VI.10(a)). Además, como se mostró en la Figura VI.9, n_a aumenta linealmente con el contenido de Sn. De esta manera, el hecho de que la constante cinética del camino principal de formación de EL (k_6) aumente monotónicamente con el contenido de sitios ácidos de Lewis (Figura

VII.10(a)), confirma la participación de las especies de Sn en la isomerización de PAHA, tal como se postula en el esquema de la Figura VII.2.

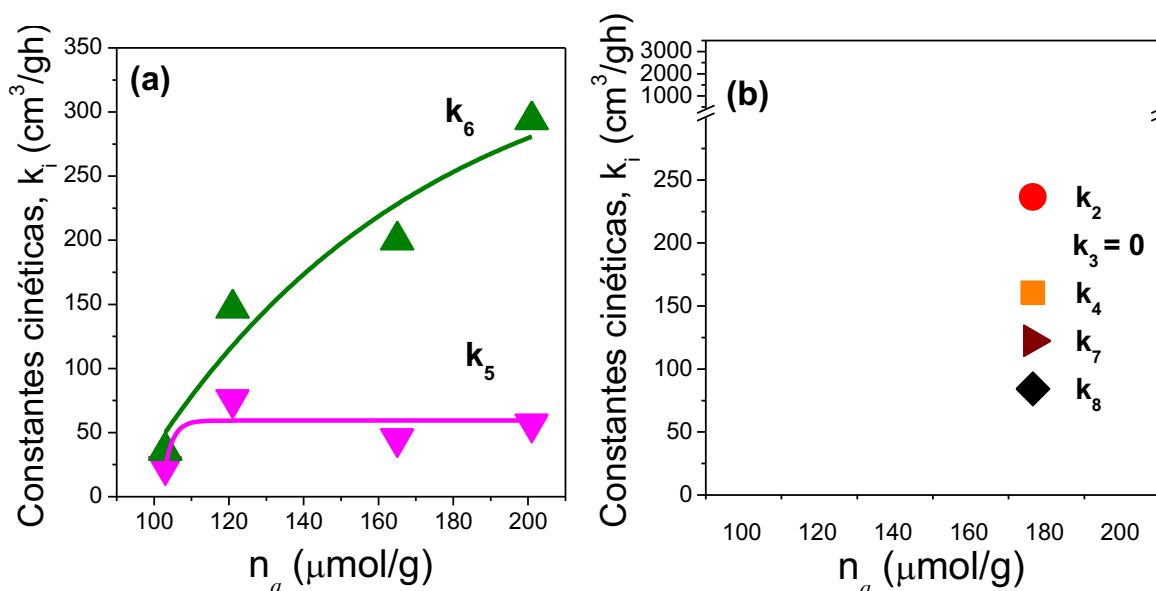


Figura VII.10: Constantes cinéticas en función del número de sitios ácidos (n_a) para los catalizadores ZSnAl: (a) etapas 5 y 6, (b) etapas 2, 3, 4, 7 y 8 [353K; etanol/DHA=43 (molar)].

Por otro lado, la constante cinética involucrada en la formación de PADA (k_5) se mantiene prácticamente constante a medida que aumenta n_a (Figura VII.10(a)), sugiriendo que otro tipo sitio ácido, de naturaleza distinta a la Lewis, promueve la etapa 5 (Figura VII.1). En los Capítulos V y VI se demostró que sobre sólidos con acidez Brønsted se favorece la obtención de PADA con altos rendimientos y se atribuyó la formación minoritaria de PADA sobre los catalizadores ZSnAl con propiedades ácidas de Lewis a la presencia de grupos OH^- que podrían comportarse como sitios ácidos de Brønsted débiles, ya que no son capaces de protonar a la piridina [10].

En la Figura VII.10(b), se presentan los valores de las constantes cinéticas para las otras etapas de reacción directas en función del número de sitios ácidos. El valor más grande de k_i se obtuvo para la etapa de formación de PAHA (k_4^*), mientras que las otras constantes cinéticas resultaron comparables con k_5^* .

VII.4.4. Análisis del ajuste global del modelo

Se determinó si el modelo propuesto y las suposiciones realizadas al plantearlo representaban con buena aproximación el desempeño de los materiales catalíticos investigados durante la conversión de DHA. El modelado de esta reacción involucró el estudio de sólidos con diferente naturaleza ácida, del efecto de cambios en la temperatura de reacción y de la variación del contenido de Sn en los catalizadores ZSnAl. A efectos de evaluar la bondad del modelo, se representaron las concentraciones relativas de los componentes de reacción, obtenidas experimentalmente ($C_{j\text{ obs}}^* = (C_j/C_{\text{DHA}}^0)_{\text{obs}}$) en función de las calculadas mediante el modelo ($C_{j\text{ calc}}^* = (C_j/C_{\text{DHA}}^0)_{\text{calc}}$) (gráfica de paridad de la Figura VII.11).

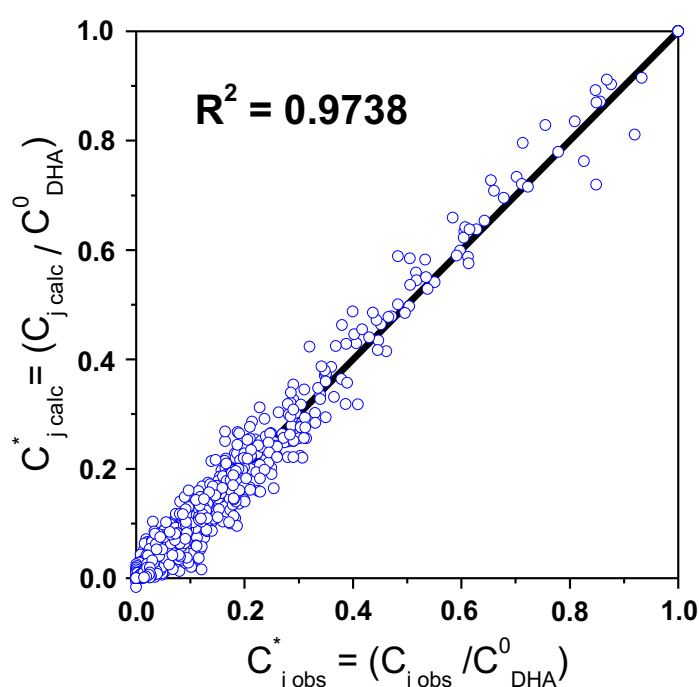


Figura VII.11: Gráfica de paridad entre los valores observados y los calculados a partir del modelado.

Claramente, el resultado de la Figura VII.11 muestra que aun cuando el modelado se llevó a cabo utilizando 880 observaciones experimentales, empleando cinco catalizadores distintos y cuatro condiciones de reacción diferentes, el modelo

pseudohomogéneo elegido representa adecuadamente los datos experimentales.

La suma del cuadrado de los errores (SSE), calculada de acuerdo a la Ecuación VII.21, tomó en todas las regresiones valores entre 0.06 y 0.09, mientras que el coeficiente de determinación (R^2) promedio fue de aproximadamente 0.98.

El criterio de selección de modelos (MSC), alcanzó un valor promedio teniendo en cuenta todas las corridas de ≈ 3 . Este valor indica que existe una buena relación entre el número de parámetros adoptados, el número de valores experimentales tomados y el ajuste calculado.

Por otro lado, el valor de F_{calc} obtenido de la prueba de Fisher o test F (Ecuación VII.24) fue de $F_{calc}=754$, mientras que el F_{tab} es de ≈ 1.3 . Esto indica que el modelo propuesto es adecuado para predecir el desempeño de los catalizadores investigados en esta Tesis en la reacción de conversión de DHA.

VII.5. Conclusiones

La reacción de formación de EL procede a través de un complejo esquema de reacciones, con la formación de intermediarios y otros productos terminales. La cinética de la reacción puede ser descrita adecuadamente considerando un mecanismo pseudohomogéneo y ecuaciones de velocidad de reacción de primer orden.

El análisis de los resultados obtenidos durante el modelado del desempeño catalítico de sólidos con distinta naturaleza ácida (Lewis y Brønsted) mostró que el parámetro cinético asociado con la formación de EL (k_6) resultó mayor para el catalizador con acidez Lewis (4.2SnAl). Por otro lado, la constante cinética relacionada con la formación de PADA (k_5^*) resultó notablemente superior para la

resina comercial, que posee sitios ácidos de Brønsted fuertes.

El análisis del modelo cinético variando la temperatura de reacción, permitió obtener la energía de activación de las distintas etapas sobre un ejemplo de catalizador con propiedades ácidas de Lewis. La etapa de isomerización de PAHA a EL (etapa 6) y la etapa de formación de PADA (etapa 5), son las etapas cinéticamente relevantes de la reacción sobre los óxidos ZSnAl.

Por otro lado, se modeló el efecto cinético de variar la composición de los óxidos ZSnAl. Comparando los resultados obtenidos del modelado variando el contenido de Sn con el número de sitios ácidos (n_a), se observó que el parámetro cinético asociado a la formación de EL a través del intermediario PAHA (etapa 6) depende del valor de n_a . De este modo, la constante cinética de formación de EL crece con el número de sitios ácidos de Lewis aportados por el Sn, lo cual confirma que las especies de superficiales de este metal son las responsables de promover dicha etapa de reacción en estos materiales. Por otro lado, la constante cinética de formación de PADA (etapa 5) no depende significativamente del número de sitios ácidos de Lewis que posee el catalizador.

El gráfico de paridad comparando las concentraciones relativas observadas y las calculadas a partir del modelo permitió concluir que el modelo adoptado es representativo de los resultados experimentales obtenidos durante la conversión de dihidroxiacetona. Además, todos los parámetros estadísticos calculados, indican una buena correlación de los datos experimentales con los obtenidos utilizando el modelo propuesto.

VII.6. Referencias

- [1] P.Y. Dapsens, B.T. Kusema, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, J. Molec. Catal. A: Chem. 388-389 (2014) 141-147.
- [2] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderren, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebeler, S. Oswald, G.V. Baron, J. F. M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 10089-10101.
- [3] K.E. Atkinson, An Introduction to Numerical Analysis, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York City, NY, 1989, p 341-356.
- [4] Microsoft support web: <https://support.microsoft.com/en-us/help/82890/solver-uses-generalized-reduced-gradient-algorithm>.
- [5] R.E. Walpole, R.H. Myers, S.L. Myers, K.E. Ye, Probability & Statistics for Engineers & Scientists, 8th. Edition, 2007.
- [6] J. Neyman, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 236 (1937) 333-380.
- [7] S. Armenise, E. García-Bordeje, J. L. Valverde, E. Romeo and A. Monzón, Phys. Chem. Chem. Phys., 15 (2013) 12104-12117.
- [8] E. Van de Steene, J. De Clercq, J.W. Thybaut, J. Molec. Catal. A: Chemical 359 (2012) 57- 68.
- [9] R.E. Walpole, R.H. Myers, S.L. Myers, K.E. Ye, Probability & Statistics for Engineers & Scientists, 8th. Edition, 2007.
- [10] E. Pighin, V.K. Díez and J.I. Di Cosimo, Appl. Catal. A General, Appl. Catal. A: General 517 (2016) 151-160.

Capítulo VIII:

Estudio de la desactivación de los catalizadores basados en Sn y posibilidades de reuso

Capítulo VIII: Estudio de la desactivación de los catalizadores basados en Sn y posibilidades de reúso

VIII.1. INTRODUCCIÓN	3
<i>VIII.1.1. CATALIZADORES UTILIZADOS PARA INVESTIGAR LA DESACTIVACIÓN Y EL REÚSO.....</i>	<i>4</i>
VIII.2. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN IN SITU DE LOS CATALIZADORES ZSnAl	5
VIII.3. ANÁLISIS DE LAS POSIBLES CAUSAS DE LA DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSnAl	6
<i>VIII.3.1. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS CARBONOSOS. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES.....</i>	<i>7</i>
VIII.3.1.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN	8
VIII.3.1.2. EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO	10
VIII.3.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN.....	12
VIII.4. ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE REUTILIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES ZSnAl	14
<i>VIII.4.1. TRATAMIENTO DE OXIDACIÓN REALIZADO EN LOS CATALIZADORES USADOS PARA ELIMINAR LOS RESIDUOS CARBONOSOS.....</i>	<i>16</i>
<i>VIII.4.2. ENSAYO DE REUTILIZACIÓN DE UN CATALIZADOR ZSnAl.....</i>	<i>17</i>
VIII.5. CONCLUSIONES	20
VIII.6. REFERENCIAS	22

VIII.1. Introducción

La implementación industrial de los procesos por catálisis heterogénea requiere que los catalizadores sólidos, además de alcanzar una elevada actividad y selectividad hacia el/los producto/s deseado/s, demuestren ser estables en las condiciones de reacción empleadas. La utilización de catalizadores sólidos en procesos discontinuos, requiere también, que los mismos puedan ser utilizados durante varios ciclos de operación, sin que experimenten una elevada desactivación.

Normalmente, los fenómenos de desactivación del catalizador son difíciles de detectar y cuantificar cuando se trabaja en reactores discontinuos. El principal inconveniente radica en efectuar mediciones que representen el estado real del catalizador al final de la experiencia, debido a que los reactivos no consumidos y los productos de la reacción, generalmente se adsorben sobre la superficie del catalizador durante el proceso de enfriamiento y descarga del reactor desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente.

Este capítulo tiene como finalidad analizar la existencia o no de fenómenos de desactivación en los catalizadores ZSnAl propuestos en esta tesis. Las principales causas de pérdida de actividad podrían estar relacionadas fundamentalmente con dos factores: i) la deposición de residuos carbonosos (coque) sobre los sitios activos, bloqueando los mismos para la interacción con los reactivos; ii) la lixiviación de las especies activas de estaño hacia la mezcla de reacción debido a la creciente acidez de la solución de reacción de las muestras, este fenómeno es conocido como *leaching* [1,2,3].

Para determinar la existencia o no de procesos de desactivación durante la reacción, se realizó una experiencia de desactivación *in situ*. Este método permite comparar la conversión final alcanzada por el sólido entre dos ensayos catalíticos

consecutivos, como se describirá más adelante.

Además se analizó la influencia de las condiciones de preparación, del contenido de estaño de los catalizadores y de la temperatura de reacción sobre la desactivación de los materiales catalíticos originada por la formación de depósitos de coque.

Por último, se realizaron los ensayos de reutilización del catalizador, comparándose los resultados de dos ensayos catalíticos resultantes de utilizar un mismo catalizador fresco y usado. Previo al segundo test catalítico se llevó a cabo un tratamiento térmico en atmósfera oxidante para reactivar la muestra.

VIII.1.1. Catalizadores utilizados para investigar la desactivación y el reuso

Durante este capítulo, se utilizaron los catalizadores ZSnAl descritos con anterioridad en los Capítulos V y VI. En la Tabla VIII.1, se presentan los catalizadores utilizados para las experiencias de desactivación y reutilización.

Tabla VIII.1: Catalizadores empleados en ensayos de desactivación y reutilización.

Catalizador	Método de preparación	Efecto analizado			
		Desactivación in situ	Depósito de carbón	Reuso	
γ -Al ₂ O ₃	Comercial (pág. III.4)		X		
1.4SnAl	Impregnación a humedad incipiente (pág. III-5)		X		
4.2SnAl			X		
6.9SnAl		X	X	X	
7.6SnAl			X		
4.8SnAl-D-573				X	
4.0SnAl-D-773				X	

Los catalizadores fueron recuperados luego de los ensayos catalíticos y se analizaron para determinar las causas la disminución de la actividad y la posibilidad de reúso de los materiales preparados.

VIII.2. Estudio de la desactivación in situ de los catalizadores ZSnAl

Para analizar la posible pérdida de actividad de los sólidos ZSnAl durante los ensayos catalíticos involucrados en la conversión de DHA, se realizó un ensayo especial para poner en evidencia la desactivación *in situ* de los catalizadores ZSnAl. El mismo consistió en realizar dos ensayos catalíticos consecutivos. Inicialmente se realizó una corrida típica sobre el catalizador 6.9SnAl a 353K y presión autógena (Ensayo 1). Cuando se alcanzó la conversión total de DHA (5h de reacción) y sin remover el catalizador del reactor, es decir, sin someter el sólido a ningún tipo de manipulación, se agregó al reactor una carga fresca de DHA diluida en etanol, de manera de alcanzar el mismo número de moles de DHA que había inicialmente (a $t=0$) y la misma concentración inicial de DHA (0.4M). Luego, la reacción fue continuada durante 5h más tomando muestras periódicamente.

En la Figura VIII.1, se muestra la evolución de la conversión de DHA con el tiempo de reacción durante las dos experiencias consecutivas. La línea roja en la Figura VIII.1, señala el instante en que se agregó la nueva carga de DHA.

Comparando las curvas de conversión antes y después de la inyección de DHA (Figura VIII.1) se observa que la conversión final de DHA, alcanzada luego de 10h de reacción (final de Ensayo 2) resultó ligeramente menor al valor obtenido a las 5h, antes de agregar la nueva carga de reactivo (final de Ensayo 1). De esta manera, la conversión de la segunda etapa disminuyó un 5% con respecto a la conversión obtenida en la primera etapa.

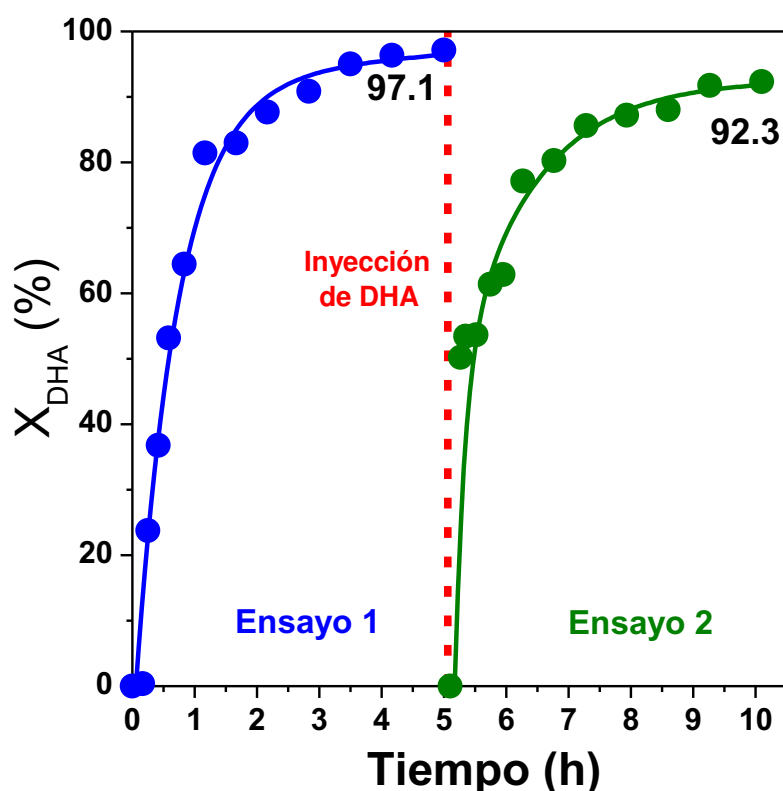


Figura VIII.1: Conversión de DHA (X_{DHA}) en función del tiempo. [Catalizador: 6.9SnAl, $C_{DHA}^0 = 0.4M$, $W_{cat}/W_{DHA} = 43$ % en peso, $T = 353K$].

La disminución en la actividad y la conversión luego de realizar el Ensayo 2, respecto de los resultados obtenidos en el Ensayo 1, confirman la existencia de un ligero un proceso de desactivación del catalizador durante la reacción de conversión de DHA.

VIII.3. Análisis de las posibles causas de la desactivación de los catalizadores ZSnAl

Una de las causas más comunes de desactivación, es la pérdida de sitios activos debido a la lixiviación (*leaching*) del metal incorporado. En el Capítulo IV, ítem IV.4.2 de esta tesis se demostró que no existen especies de estaño activas disueltas

en la mezcla reaccionante. Para ello se realizó una experiencia de comprobación, donde luego de una reacción de 7h llevada a cabo con el catalizador 6.9SnAl, se extrajo el sólido del reactor, se agregó una nueva carga de reactivo y se llevó nuevamente a las mismas condiciones de reacción. La evolución de la conversión de la DHA antes y después de la remoción del sólido (Figura IV.10) sugiere que no existen reacciones en fase homogénea. A su vez, en el ítem VIII.2 del presente capítulo, se demostró que la conversión no varía significativamente luego de dos ensayos consecutivos, lo cual indica que los sitios ácidos del sólido se mantienen activos y unidos al soporte.

Otra posible causa de desactivación podría estar relacionada con la formación de residuos carbonosos que quedarían retenidos sobre la superficie del catalizador obstruyendo los sitios activos. Es por ello que se abordó el estudio de la desactivación por deposición de coque sobre las muestras ZSnAl. De esta manera, se analizó el efecto de distintas variables que podrían propiciar la formación de especies carbonosas sobre el catalizador, como el precursor de estaño y la temperatura de calcinación utilizadas durante la preparación del catalizador, el contenido de Sn en los sólidos ZSnAl y la temperatura de reacción empleada durante la conversión de DHA.

VIII.3.1. Formación de depósitos carbonosos. Influencia de las variables experimentales

La desactivación de los catalizadores por formación de residuos carbonosos (coque) está relacionada con el bloqueo e inhibición que producen estos residuos sobre los sitios activos superficiales. Para poder cuantificar en qué grado se forman estos residuos carbonosos y de esta manera, poder relacionarlos con la desactivación de los materiales catalíticos usados, se determinó la cantidad de carbón residual

luego de los distintos ensayos catalíticos investigados. Para ello se utilizó la técnica de Oxidación a Temperatura Programada (TPO). Esta técnica fue descrita detalladamente en el Capítulo III, ítem III.3.5.

VIII.3.1.1. Efecto de las condiciones de preparación

En el Capítulo VI, ítem VI.2, se estudió el efecto de la variación en las condiciones de preparación de los catalizadores ZSnAl sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos.

En el presente capítulo se analizará la influencia del cambio del precursor metálico y de la temperatura de calcinación durante la preparación de los catalizadores, sobre la desactivación de los sólidos debida a la formación de residuos carbonosos.

En la Figura VIII.2 se presentan los perfiles de desorción de CO_2 debido al quemado de residuos de carbón durante las experiencias de TPO, luego de normalizar la señal por miligramo de catalizador utilizado.

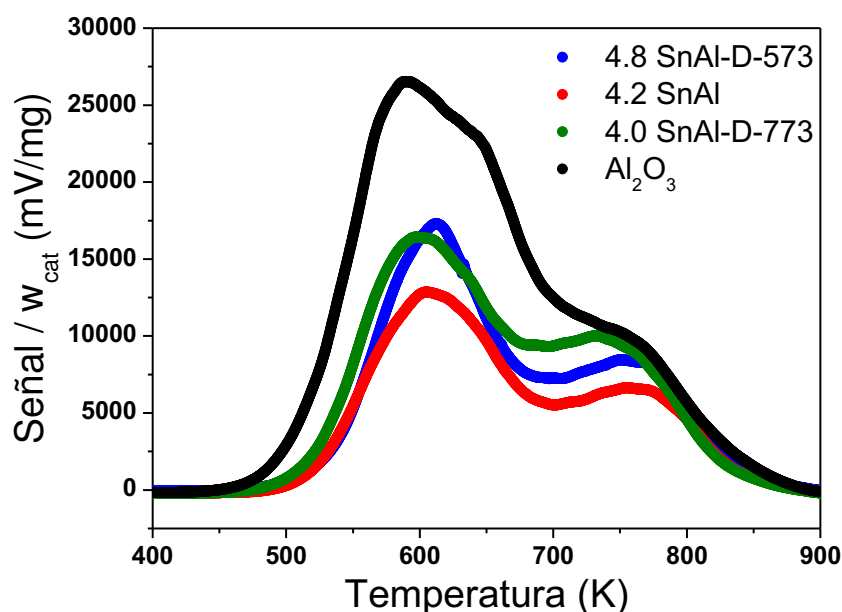


Figura VIII.2: Perfiles de TPO de las muestras preparadas variando las condiciones de síntesis.

En la Figura VIII.2 se puede observar la existencia de dos picos de quemado bien diferenciados; uno de menor temperatura de oxidación, que presenta un máximo entre los 550-650K, y otro de mayor temperatura de oxidación, cuyo máximo se encuentra alrededor de los 750K. Esto sugiere la existencia de al menos dos tipos diferentes de compuestos carbonosos interactuando con la superficie del catalizador [4].

El contenido de carbón presente en las muestras utilizadas en reacción, obtenido por integración de los perfiles de TPO y calculado según la Ecuación III.22 (Capítulo III, ítem III.3.5.1), se presenta en la Tabla VIII.2.

Tabla VIII.2: Contenido de carbón obtenido sobre los catalizadores ZSnAl preparados empleando distintas condiciones

Catalizador	Precursor de estaño	Temperatura de calcinación (K)	Contenido de carbón (% en peso)
γ -Al ₂ O ₃	-	773	5.71
4.2SnAl	SnCl ₄ .5H ₂ O	573	2.70
4.8SnAl-D-573	SnCl ₂ anhidro	573	3.27
4.0SnAl-D-773	SnCl ₂ anhidro	773	3.69

Como puede apreciarse, el soporte seleccionado para preparar nuestros catalizadores (γ -Al₂O₃) presenta el mayor contenido de carbón. En efecto, el porcentaje de carbón obtenido sobre la Al₂O₃ resultó dos veces superior al obtenido en los catalizadores impregnados con estaño. Esto significa que en los catalizadores ZSnAl el Sn adicionado por impregnación se ubica sobre los sitios activos de la alúmina involucrados en la formación de los depósitos carbonosos. Por otro lado, a igual temperatura de calcinación no existe un efecto significativo del tipo de precursor de Sn empleado sobre la cantidad de carbón formado.

El catalizador 4.0SnAl-D-773, presenta un porcentaje de carbón ligeramente

mayor al de las muestras calcinadas a 573K. Esto podría deberse a la aglomeración de las especies de Sn como consecuencia de utilizar mayores temperaturas de calcinación durante la preparación del sólido. Entonces, el sólido resultante presenta la superficie del soporte más expuesta que en las otras muestras, y como se mencionó anteriormente, los sitios aportados por la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los mayores generadores de residuos carbonosos en los catalizadores.

VIII.3.1.2. Efecto del contenido de estaño

Los catalizadores ZSnAl con distinto contenido de Sn fueron estudiados en el Capítulo VI, ítem VI.3. Los perfiles de desorción obtenidos mediante la técnica de TPO para estas muestras luego de ser empleadas en la reacción de conversión de DHA se presentan en la Figura VIII.3.

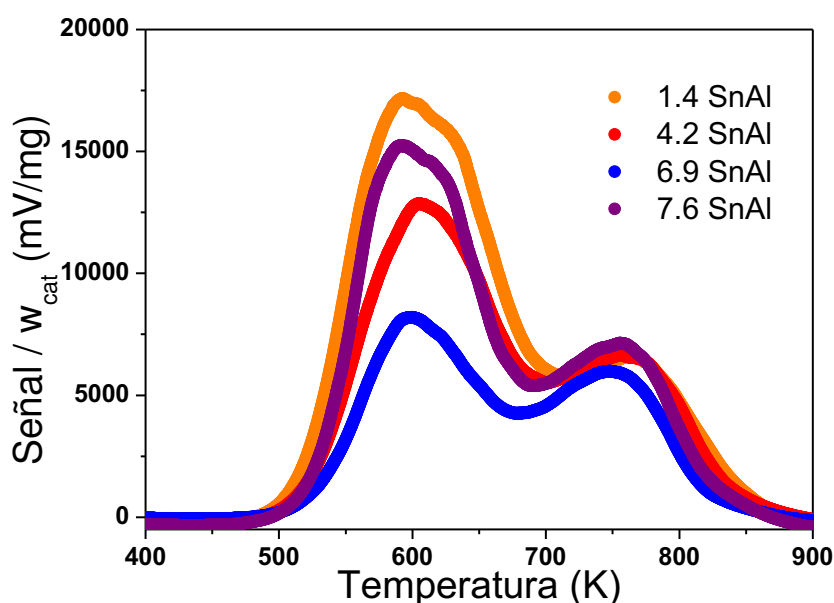


Figura VIII.3: Perfiles de TPO de las muestras preparadas variando el contenido de estaño.

Los perfiles de TPO de las muestras obtenidas variando el contenido metálico conservan la misma forma al aumentar el Sn depositado en la superficie. Se puede

observar la presencia de dos picos correspondientes a especies de carbonosas que se oxidan a distintas temperaturas y por tanto son retenidas en la superficie de los catalizadores con distinta fuerza. Los contenidos de carbón obtenidos por integración de estos perfiles de oxidación se presentan en la Tabla VIII.3. La información correspondiente al soporte alúmina fue agregada como referencia.

Tabla VIII.3: Contenido de carbón obtenido sobre los catalizadores ZSnAl con distinto contenido de estaño

Catalizador	Contenido de Sn (% en peso)	Contenido de carbón (% en peso)
γ -Al ₂ O ₃	0	5.71
1.4SnAl	1.4	3.52
4.2SnAl	4.2	2.70
6.9SnAl	6.9	1.83
7.6SnAl	7.6	3.05

El contenido final de carbón del soporte es superior al de las muestras preparadas por impregnación a humedad incipiente de alúmina con soluciones de SnCl₄.5H₂O, aun cuando en contenido final de metal depositado sobre el catalizador es sólo de 1.4% en peso.

Los resultados de la Tabla VIII.3 muestran que en términos generales, existe una disminución del contenido de carbón determinado en los catalizadores utilizados en reacción a medida que aumenta el contenido de estaño. Este efecto se debe al mayor cubrimiento del soporte por especies de Sn, a medida que se aumenta la carga de este metal en el sólido; como se discutió anteriormente, el soporte es el principal involucrado en la formación de coque.

En la Figura VIII.4 se presentan los valores de contenido de carbón (% en peso

de carbón) en función del contenido metálico (% en peso de Sn).

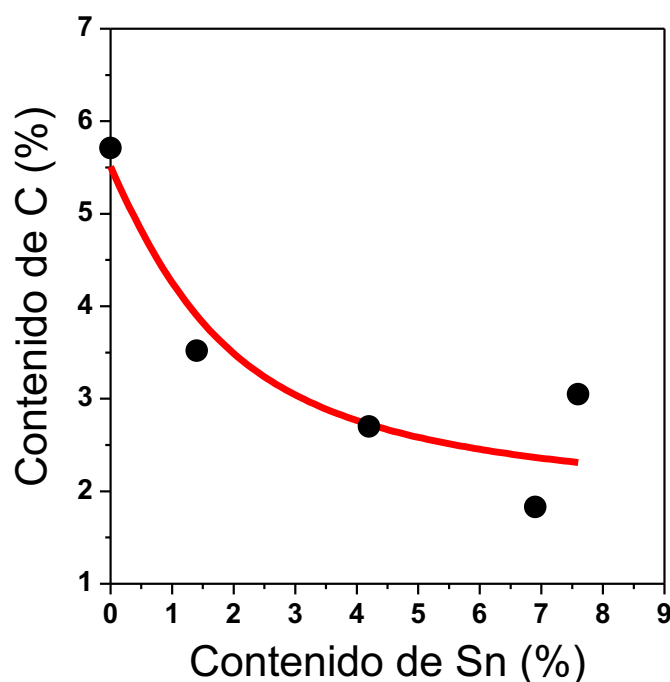


Figura VIII.4: Contenido de carbón (% en peso de carbón) en función del contenido de estaño (% en peso de Sn).

VIII.3.1.3. Efecto de la temperatura de reacción

Se analizó el contenido final de carbón sobre los catalizadores usados luego de los ensayos a distinta temperatura de reacción realizados con la muestra 7.6SnAl (Capítulo VI, ítem VI.4). Con este estudio se puede conocer el efecto de esta variable sobre la deposición de coque. Los perfiles de TPO para estos catalizadores se encuentran en la Figura VIII.5.

Se puede observar una clara tendencia de los perfiles de TPO para las muestras obtenidas luego de realizar el ensayo catalítico a distintas temperaturas (Figura VIII.4). El perfil obtenido para todas las muestras fue muy similar, con dos tipos de residuos carbonosos que se queman a distinta temperatura. Esto indica que un aumento en la temperatura de reacción no favorece la formación de un tipo de

depósito carbonoso en particular.

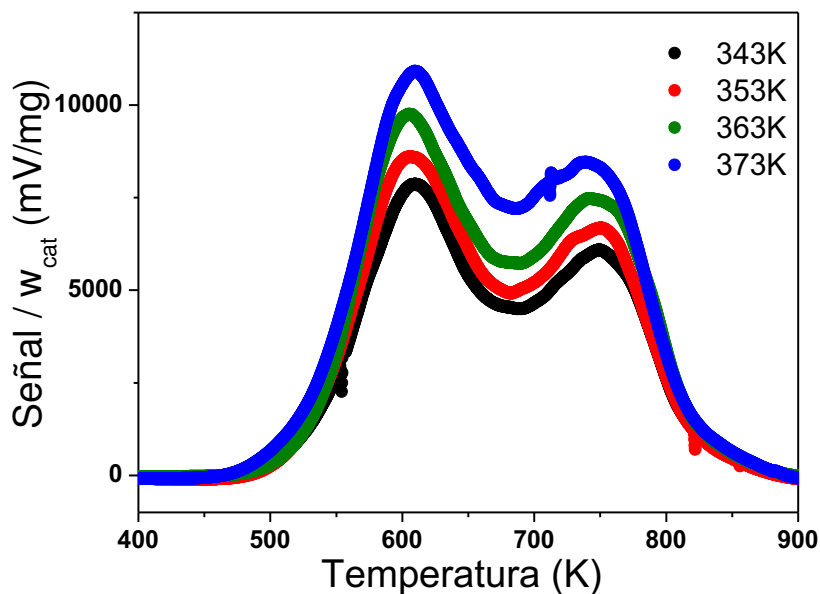


Figura VIII.5: Perfiles de TPO luego de los ensayos a distinta temperatura de reacción con la muestra 7.6SnAl.

Los valores de contenido de carbón en los catalizadores usados a diferentes temperaturas de reacción calculados a partir de la integración de los perfiles de oxidación de la Figura VIII.5, se resumen en la Tabla VIII.4.

Tabla VIII.4: Contenido de carbón

Temperatura de reacción (K)	Contenido de carbón (% en peso)
343	1.78
353	1.95
363	2.18
373	2.49

En la Figura VIII.6 se grafican los valores de contenido de carbón (% en peso de carbón) en función de la temperatura de reacción. Como puede verse, existe una correlación lineal entre el contenido de carbón y la temperatura de reacción empleada durante los ensayos catalíticos, de manera que a mayores temperaturas de reacción

se incrementa la cantidad de residuo carbonoso total sobre el catalizador.

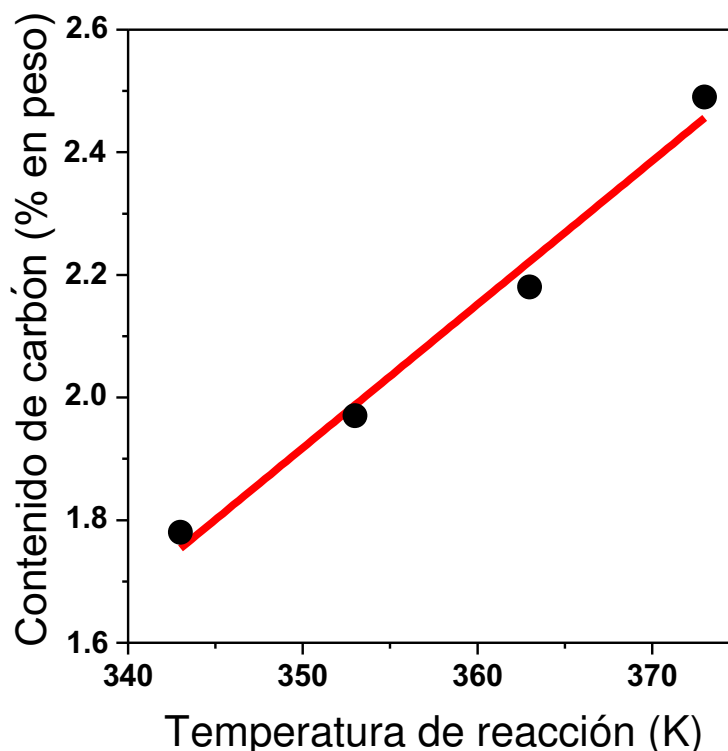


Figura VIII.6: Variación del contenido de carbón en función de la temperatura de reacción.

El aumento de la temperatura de reacción incrementa la actividad de las reacciones de formación de compuestos indeseados formadores de coque, dando como resultado una mayor cantidad de residuos carbonosos en la muestra al final de la reacción.

VIII.4. Estudio de las posibilidades de reutilización de los catalizadores ZSnAl

Anteriormente se ha demostrado que los catalizadores ZSnAl presentan un proceso de desactivación durante la reacción de conversión de DHA, principalmente por la formación de residuos carbonosos superficiales.

Uno de los factores más importantes a determinar, enfocados en la posible

implementación industrial del proceso vía catálisis heterogénea, es analizar la posibilidad de reutilización de los catalizadores sólidos ZSnAl preparados. Para esto, resulta clave analizar y ensayar métodos que posibiliten la recuperación de los sitios activos superficiales mediante la eliminación del coque formado durante la reacción.

Se probaron diferentes posibilidades para recuperar los sitios activos:

- i) Lavado con solventes: Se intentó remover el coque formado por dilución en diferentes compuestos: etanol, mezcla de hexanos y acetona. El catalizador, sumergido en los distintos solventes fue colocado en un baño termostatzado a 333K sometido a ultrasonido. La muestra obtenida luego del lavado aún conservaba el color marrón claro debido al carbón depositado, lo cual sugiere que no se pudo remover la totalidad de los compuestos indeseados por medio de esta técnica.
- ii) Tratamientos térmicos en distintas atmósferas: Se probó quitar el carbón depositado por temperatura utilizando dos atmósferas diferentes. La muestra seleccionada se expuso a un flujo (60 mL/min) de gas inerte (N_2) o de gas oxidante (aire) durante 3h y a 573K. Luego de la experiencia con N_2 , la muestra aún conservaba el color marrón claro atribuible a los residuos carbonosos. Por otro lado, el catalizador sometido a la corriente de aire ($21\%O_2/N_2$) recuperó la coloración blanca que poseía previo a ser utilizado en reacción, atribuible a una disminución del carbón depositado.

La oxidación de en presencia de aire y a 573K fue el único método de los empleados que permitió remover visiblemente los residuos carbonosos formados durante la reacción. Los resultados de esta experiencia se describirán en detalle en el próximo ítem.

VIII.4.1. Tratamiento de oxidación realizado en los catalizadores usados para eliminar los residuos carbonosos

Para remover los depósitos carbonosos formados durante la reacción, se evaluaron diferentes opciones resultando la más efectiva el tratamiento del sólido en condiciones fuertemente oxidantes.

Para los estudios de regeneración del catalizador por oxidación se empleó la muestra 6.9SnAl, ensayada a 353 K. Luego del ensayo, se realizó un TPO al sólido usado y se le midió el contenido carbonoso; posteriormente se procedió a la regeneración del sólido. De esta manera, la regeneración de los sitios activos del catalizador 6.9SnAl se realizó mediante una calcinación en aire a 573K durante 3h. En la Figura VIII.7 se presentan los perfiles de TPO obtenidos antes y después de la regeneración de esta muestra empleando el procedimiento descrito. Además, el contenido de carbón (% en peso) obtenido de esos perfiles de oxidación, se presenta en la Tabla VIII.5.

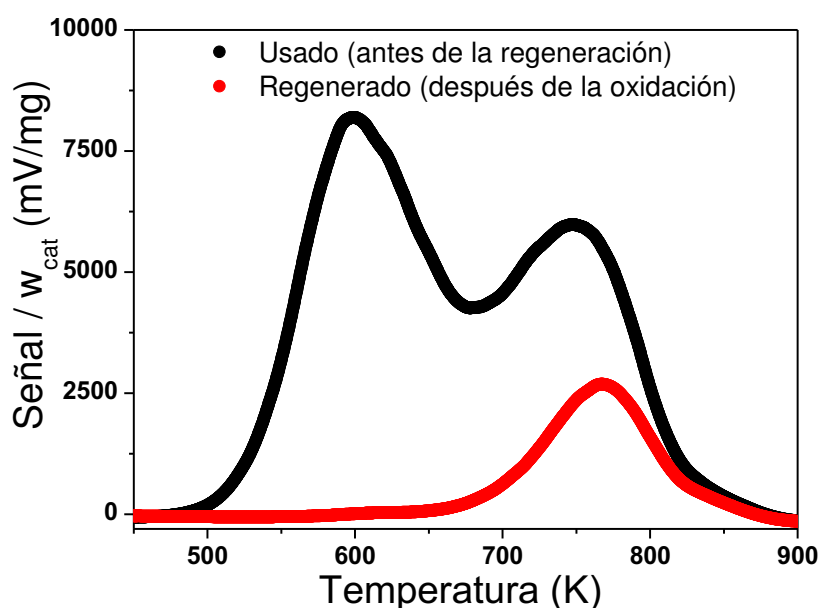


Figura VIII.7: Perfiles de TPO para la muestra 6.9SnAl luego del ensayo catalítico a 353K y después de la regeneración por oxidación del catalizador.

Tabla VIII.5: Contenido de carbón

Catalizador 6.9SnAl	Contenido de carbón (% en peso)
Usado	1.83
Regenerado	0.33

Como puede observarse, el tratamiento térmico utilizado permite remover el 82% del carbón total formado (Tabla VIII.5). El residuo carbonoso remanente en el catalizador luego del tratamiento en atmósfera oxidante a 573K (18% del contenido inicial de carbón), es un carbón fuertemente retenido en la superficie del catalizador y que por lo tanto se oxida a altas temperaturas ($\approx 700\text{K}$). Para lograr eliminar completamente el residuo carbonoso sería necesario realizar el tratamiento térmico a temperaturas superiores a los 573K. Sin embargo, esas condiciones experimentales pueden traer consecuencias perjudiciales, como la volatilización de las especies de Sn, la aglomeración de las mismas y el bloqueo de los poros del catalizador. Además, como se discutió en el Capítulo VI, el aumento de la temperatura de calcinación, disminuye la actividad del sólido durante la conversión de DHA.

VIII.4.2. Ensayo de reutilización de un catalizador ZSnAl

Para investigar la reutilización de los catalizadores ZSnAl, se compararon los resultados obtenidos al realizar dos ensayos catalíticos empleando en las mismas condiciones experimentales de reacción ($T = 353\text{K}$, presión autógena, DHA/etanol (molar) = 0.023, $W_{\text{cat}} = 1.0\text{ g}$) y utilizando en uno una muestra fresca del sólido 6.9SnAl y, en el otro ensayo, el mismo catalizador pero usado y regenerado como se explicó anteriormente, que contiene 0.33% de carbón.

En las Figuras VIII.8 y VIII.9 se muestra la evolución de la conversión de DHA y de los rendimientos a los productos principales con el tiempo de reacción.

Concretamente, se comparan los resultados catalíticos obtenidos utilizando el sólido 6.9SnAl fresco y el catalizador 6.9SnAl usado en reacción y regenerado mediante la calcinación en aire a 573K.

Ambas muestras presentan una curva de conversión de DHA similar, llegando en ambos casos a una conversión muy cercana al 100% a las 7h de reacción.

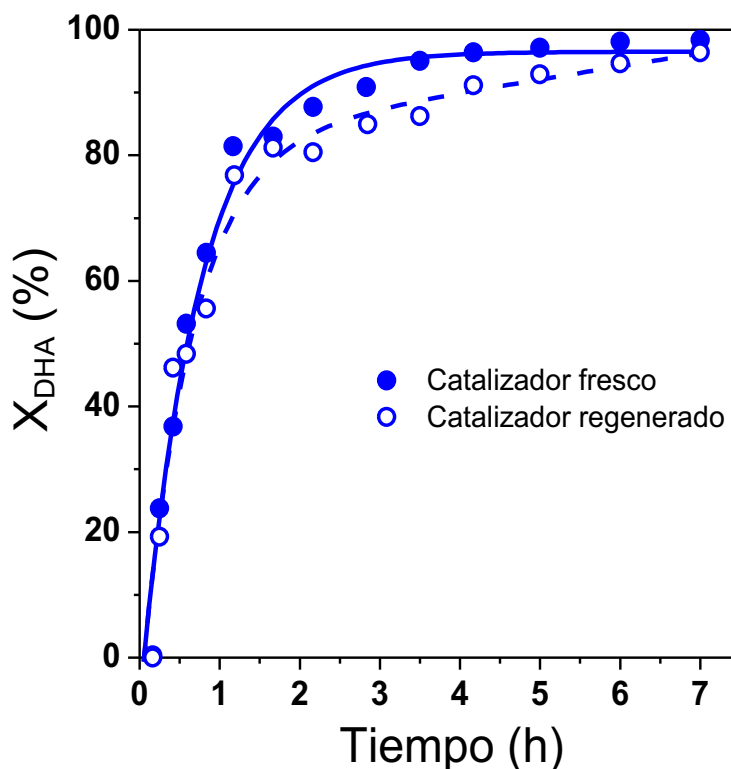


Figura VIII.8: Conversión de DHA (X_{DHA}) vs. tiempo de reacción. Catalizador fresco (símbolos llenos y líneas continuas) y catalizador regenerado (símbolos vacíos y líneas discontinuas). [Catalizador: 6.9SnAl, $T=353K$, DHA/etanol (molar)=0.023, $W_{cat}/W_{DHA}=43$ % en peso].

Los valores de velocidad inicial de conversión de DHA (r_{DHA}^0) calculados a partir de las pendientes iniciales de las curvas de X_{DHA} vs. tiempo de la Figura VIII.8, fueron de 30.6 mmol/hg para el catalizador fresco y de 30.8 mmol/hg para el sólido reutilizado luego de la regeneración. La invariancia de estos valores permite concluir que el 0.33% de carbón remanente en el catalizador regenerado no afecta la actividad

del segundo ensayo y que por lo tanto, se puede reutilizar el catalizador en la reacción de conversión de DHA, previa regeneración en aire a 573K.

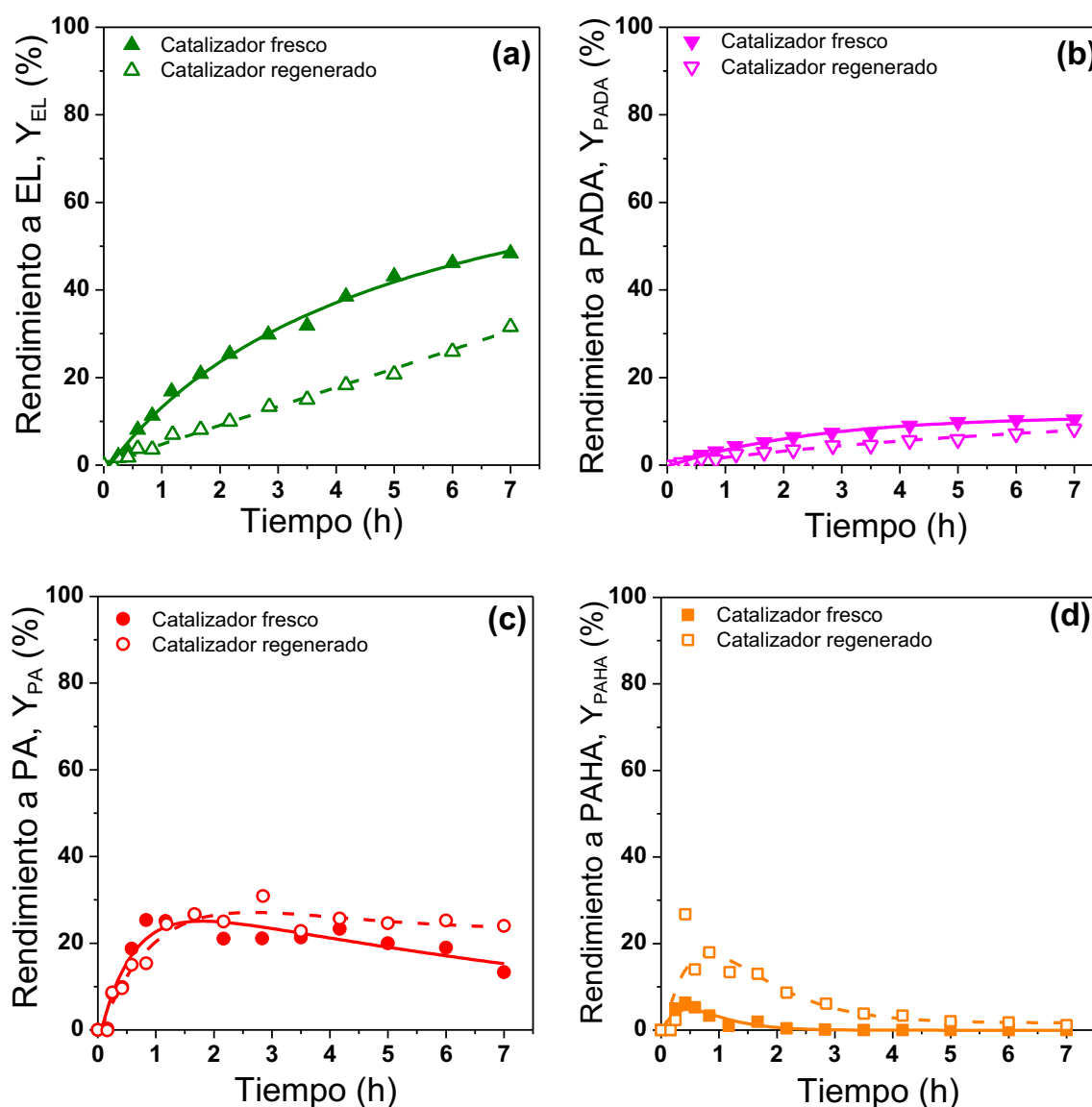


Figura VIII.9: Rendimientos a productos principales (Y_j) en función del tiempo: (a) EL, (b) PADA, (c) PA y (d) PAHA. Catalizador fresco (símbolos llenos y líneas continuas) y catalizador regenerado (símbolos vacíos y líneas discontinuas). [Catalizador: 6.9SnAl, $T=353K$, $DHA/etanol$ (molar)=0.023, $W_{cat}/W_{DHA}=43\%$ en peso].

Las curvas de evolución del rendimiento a los productos terminales (EL y PADA) con el tiempo de reacción, muestran una notable disminución del rendimiento final a lactato de etilo (EL) durante el ensayo realizado sobre la muestra regenerada desde aproximadamente 50% hasta 32% (Figura VIII.9(a)). Por otro lado, el

rendimiento final a dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA) permanece casi invariable sobre la muestra regenerada (Figura VIII.9(b)). Este resultado, sugiere que el 0.33% de carbón formado sobre el catalizador (Figura VIII.7) y que no pudo ser eliminado mediante el tratamiento térmico a 573 K en aire, bloquea principalmente los sitios Lewis aportados por el Sn los cuales están directamente involucrados en la formación de EL. Al mismo tiempo, los sitios con acidez Brønsted débil, involucrados en la formación de PADA parecieran haberse regenerado en buena medida, ya que no se observó un cambio significativo en el rendimiento final a PADA.

Los resultados obtenidos para los compuestos terminales son consecuencia de los resultados de los productos intermedarios PA y PAHA (Figura VIII.9(c) y VIII.9(d)). La similar pendiente inicial de las curvas de rendimiento a estos productos para ambos ensayos sugiere una velocidad de formación de los intermedarios similar con ambos catalizadores, lo cual indica que los sitios y los compuestos involucrados en su formación no se vieron alterados luego de la regeneración del catalizador. Por otro lado, las curvas más altas y anchas que se aprecian en el ensayo con el catalizador regenerado, están relacionadas con una menor velocidad de conversión de estos productos en las etapas consecutivas debido al menor número de sitios Lewis presentes, causando un menor rendimiento final a EL.

VIII.5. Conclusiones

El ensayo de desactivación *in situ*, demostró que la pérdida de actividad de estos catalizadores es muy baja. Partiendo de una misma concentración de reactivo y a igual tiempo de reacción, la conversión del catalizador usado fue sólo 5% menor a la obtenida con la muestra fresca, mientras que los valores de velocidad inicial de conversión a DHA resultaron similares.

El contenido de carbón en los catalizadores ZSnAl investigados en esta tesis luego de 7h de reacción, estuvo entre 1.78 y 3.69%. Las condiciones de preparación del catalizador, variando precursor de estaño y la temperatura de calcinación, el contenido de estaño, y la temperatura de reacción influyen en distinto grado sobre la cantidad final de carbón depositado.

La γ -Al₂O₃ utilizada como soporte, mostró contener sitios que propician la formación superficial de especies carbonosas en mayor medida que los catalizadores ZSnAl. Por este motivo, al utilizar mayores temperaturas de calcinación, las especies superficiales de Sn se aglomeran dejando más expuesta la superficie del soporte, lo que genera una mayor deposición de especies carbonosas.

A medida que se aumenta el contenido de Sn en las muestras ZSnAl, el cubrimiento del soporte es mayor, lo que disminuye la formación de especies carbonosas sobre el mismo.

Existe una relación lineal entre la temperatura de reacción y la cantidad de carbón depositado al finalizar el ensayo catalítico, lo que permite concluir que la velocidad de formación de los compuestos aumenta con el incremento de la temperatura.

El sólido recuperado de los ensayos catalíticos fue reactivado mediante el tratamiento térmico en aire a 573K. Este procedimiento permitió eliminar un 82% del carbón depositado. La actividad del catalizador en la conversión de DHA se recupera completamente, lográndose la misma conversión final de DHA. Sin embargo, se observa una disminución en el rendimiento final a EL, con lo cual se puede concluir que el remanente de carbón no eliminado durante la regeneración se encuentra bloqueando los sitios Lewis indispensables para la formación del producto deseado.

VIII.6. Referencias

- [1] P.Y. Dapsens, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Sus. Chem.* 6 (2013) 831-839.
- [2] F. de Clippel, M. Dusselier, R. Van Rompaey, P. Vanelderen, J. Dijkmans, E. Makshina, L. Giebeler, S. Oswald, G.V. Baron, J. F. M. Denayer, P. P. Pescarmona, P.A. Jacobs, and B.F. Sels. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10089-10101.
- [3] L. Li, C. Stroobants, K. Lin, P.A. Jacobs, B.F. Sels and P.P. Pescarmona, *Green Chem.* 13 (2011) 1175–1181.
- [4] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, *Latin American Applied Research* 33 (2003) 79-86.

Capítulo IX:

Conclusiones finales y tareas futuras

Capítulo IX: Conclusiones finales y tareas futuras

IX.1. CONCLUSIONES FINALES3

IX.2. TAREAS FUTURAS9

IX.1. Conclusiones finales

Durante el desarrollo de esta Tesis se alcanzaron los objetivos planteados al iniciar la investigación relacionada con la valorización de azúcares de C3 mediante su transformación en compuestos oxigenados valiosos y el empleo de catálisis ácida heterogénea. A continuación, se resumen las conclusiones más importantes que se obtuvieron:

1. Se determinó el efecto de la naturaleza del sitio ácido (Brønsted o Lewis) involucrado en la reacción de conversión de dihidroxiacetona a compuestos oxigenados de mayor valor agregado.

El producto final obtenido en la reacción de conversión de dihidroxiacetona y etanol, depende fuertemente de la naturaleza de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido. Los catalizadores con acidez Brønsted conducen a la obtención del dietilacetal del aldehído pirúvico (PADA), mientras que la presencia de un sólido con acidez Lewis orienta la reacción a la formación del lactato de etilo (EL).

2. Se logró establecer la importancia del catión metálico utilizado como sitio ácido de Lewis en la reacción de formación selectiva de lactato de etilo.

Los catalizadores que contienen cationes estaño como sitio de Lewis mostraron ser más activos y selectivos que otros cationes durante la síntesis del producto deseado: lactato de etilo. Esto se debe, a que a diferencia de otros cationes metálicos que aportan sitios ácidos de Lewis a la reacción, el Sn^{4+} tiene la habilidad de coordinar en forma bidentada el aldehído pirúvico o el hemiacetal del aldehído

pirúvico para formar un intermediario cíclico específico que está directamente involucrado con la formación del lactato de etilo.

3. Se comparó la influencia del entorno del sitio activo empleando distintos métodos de síntesis que permitieron anclar al Sn sobre diferentes soportes.

Los catalizadores preparados por la técnica de impregnación a humedad incipiente de alúmina comercial con sales cloradas de estaño, mostraron similares resultados de actividad y selectividad que otros materiales más estudiados en la literatura, obtenidos por síntesis más complejas y demandantes de tiempo, como la zeolita Sn-BEA y los materiales mesoporosos como el Sn-MCM-41.

4. Se estableció el efecto del cambio en las condiciones de preparación de los catalizadores basados en estaño y soportado sobre alúmina.

Se emplearon dos precursores de estaño ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o SnCl_2) en la preparación de los catalizadores $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La variación del precursor empleado durante la impregnación de la alúmina no tiene grandes efectos sobre el desempeño catalítico del sólido.

Contrariamente, la temperatura de calcinación de estos materiales, influye notablemente sobre la actividad y selectividad del catalizador. El tratamiento térmico de las muestras $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a mayores temperaturas (773K) produce la aglomeración de las especies superficiales de SnO_2 causando una disminución del número de sitios ácidos y dejando más expuesta la superficie del soporte. Esto trae como consecuencia una caída de la actividad y de la selectividad a lactato de etilo.

5. Se determinó la influencia del contenido metálico de los catalizadores Sn/Al₂O₃ preparados por impregnación a humedad incipiente.

Se prepararon catalizadores conteniendo entre \approx 1-8 % en peso de Sn por la técnica de impregnación a humedad incipiente; en todos ellos el estaño se encuentra altamente disperso sobre el soporte.

Se determinó que los sitios de los catalizadores Sn/Al₂O₃ involucrados en las etapas cinéticamente relevantes durante la conversión de dihidroxiacetona corresponden a las especies de estaño superficiales que aportan acidez superficial tipo Lewis.

También se demostró que la alúmina posee sitios OH⁻ que participan en las etapas donde se requiere la presencia de sitios Brønsted débiles. Estos sitios disminuyen con el agregado de Sn y no son lo suficientemente fuertes para protonar la piridina.

El rendimiento a lactato de etilo aumenta a medida que crece el contenido de Sn, llegando a valores cercanos al 68% para el catalizador con 7.6% de estaño. La actividad catalítica por sitio ácido de las muestras Sn/Al₂O₃ resultó independiente del contenido metálico y mayor a la obtenida para el soporte. Esto confirma que existe una gran dispersión de los sitios activos involucrados en la formación de lactato de etilo y que los mismos están constituidos por especies de estaño.

6. Se estudió el efecto de la variación de la temperatura sobre la reacción en estudio.

El aumento de la temperatura de reacción favorece la formación de los productos finales, el rendimiento final a lactato de etilo resultó tres veces superior al variar la temperatura de 343 a 373K.

7. Se comprobó la versatilidad del catalizador al utilizar diferentes alcoholes como reactivo para la obtención de los lactatos correspondientes.

Los catalizadores desarrollados en esta tesis demostraron ser activos en las reacciones de deshidratación-esterificación de la dihidroxiacetona con distintos alcoholes para formar los lactatos de alquilo y dialquilacetales correspondientes en las mismas condiciones de reacción. La velocidad de reacción disminuye con el aumento del volumen de la molécula del alcohol empleado debido al efecto estérico, sin embargo, la selectividad a lactatos aumenta a medida que utilizamos alcoholes más pesados o no lineales.

8. Se propusieron mecanismos de reacción superficiales para la obtención de los principales productos oxigenados sobre sitios con acidez Brønsted y Lewis.

En base a los resultados catalíticos obtenidos durante esta tesis se propuso un esquema de reacción completo para la conversión la dihidroxiacetona en diferentes compuestos oxigenados valiosos. Además, mediante el postulado de mecanismos de reacción superficiales se interpretaron los procesos involucrados en las diferentes etapas de reacción.

La formación de dietilacetal del aldehído pirúvico sobre sólidos con acidez Brønsted sigue un mecanismo tradicional de esterificación sobre sitios H^+ . Por otro lado, sobre catalizadores con acidez Lewis, el dietilacetal del aldehído pirúvico se formaría con la intervención de grupos OH^- superficiales que actuarían como sitios ácidos de Brønsted débiles.

La formación de lactato de etilo a partir de dihidroxiacetona se produce por la

contribución de dos mecanismos. El primero involucra la conversión directa de aldehído pirúvico a lactato de etilo a través de un mecanismo de Cannizzaro intramolecular. El segundo, contempla la formación del hemiacetal del aldehído pirúvico sobre sitios OH^- superficiales presentes en el soporte, y luego por un mecanismo Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) se convierte en el lactato de etilo.

9. Se desarrolló un modelo cinético que permite interpretar adecuadamente los datos experimentales obtenidos durante la tesis.

La cinética de la reacción puede ser bien descrita considerando un mecanismo pseudohomogéneo y ecuaciones cinéticas de primer orden. El valor obtenido del parámetro cinético asociado a la formación de lactato de etilo por el principal camino de reacción, crece con el número de sitios ácidos de Lewis, lo cual confirma que las especies de Sn superficiales promueven la formación de este producto. Por otro lado, el parámetro cinético de la etapa que lleva a la formación del otro producto terminal, el dietilacetal del aldehído pirúvico, resultó prácticamente independiente del contenido de Sn y del número de sitios ácidos de Lewis, confirmando que en la formación de este producto participan otros sitios, como se explicó en el punto anterior.

El valor de las energías de activación de las distintas etapas propuestas, obtenidas mediante el análisis de las experiencias catalíticas a distintas temperaturas, permitió establecer que las etapas de formación del lactato de etilo y del dietilacetal de aldehído pirúvico, son las etapas cinéticamente relevantes de la reacción.

10. Se determinó el grado de desactivación que experimentan los catalizadores Sn/Al₂O₃ durante la conversión de dihidroxiacetona.

Se realizó una experiencia de desactivación *in situ* sobre un catalizador Sn/Al₂O₃. La misma consistió de dos ensayos catalíticos consecutivos sin remover el catalizador del reactor y agregando una carga fresca de dihidroxiacetona entre los dos ensayos. Se encontró que la velocidad inicial de formación de dihidroxiacetona se mantuvo casi constante al agregar una nueva dosis del reactivo luego de 5h de reacción, y la conversión final a las 10h sólo disminuyó un 5% respecto a la alcanzada antes de realizar la nueva carga. Esto indica que existe una baja desactivación de la muestra en la reacción de deshidratación de la DHA durante los ensayos realizados. Se determinó además que el fenómeno de desactivación no es causado por posibles especies de estaño lixiviadas al medio de reacción.

11. Se estudió la influencia de las condiciones de reacción, la carga de Sn y la temperatura de reacción sobre la deposición de residuos carbonosos en el catalizador al final de la reacción.

Se estableció que una de las principales causas de la desactivación de los catalizadores Sn/Al₂O₃ es la formación de especies carbonosas superficiales que bloquean e inhiben los sitios activos.

Se comprobó que la γ -alúmina utilizada como soporte de las muestras, es la principal responsable de la deposición de residuos carbonosos durante la reacción.

El aumento de la temperatura de calcinación durante la preparación de los sólidos produce la aglomeración de las especies de estaño, dejando una mayor superficie expuesta del soporte, y por ende el contenido de residuos carbonosos luego del ensayo catalítico aumenta.

A medida que aumenta el contenido de estaño de los catalizadores ensayados, el cubrimiento con especies de Sn de los sitios activos del soporte mayor, resultando en una disminución del contenido final de residuo carbonoso.

12. Se determinó la posibilidad de regeneración y reutilización de los catalizadores Sn/Al₂O₃.

Se intentaron varios procesos de regeneración del sólido, tales como lavado con solventes orgánicos y tratamientos térmicos en diversas atmósferas y temperaturas. El único proceso efectivo fue la oxidación en aire a 573K para la eliminación de los residuos carbonosos.

Se comparó la actividad y selectividad de un catalizador fresco y uno usado, previa regeneración por oxidación en aire a 573K.

Los resultados obtenidos mostraron que la conversión a dihidroxiacetona tuvo un perfil similar para ambas muestras, llegando a valores muy cercanos al 100% luego de 7h de reacción.

La regeneración por calcinación en aire a 573K no remueve todo el carbón depositado en la muestra, el carbón residual afecta principalmente a los sitios involucrados en la formación de lactato de etilo, y como consecuencia, el rendimiento final a este compuesto disminuye cuando se utiliza el catalizador regenerado.

IX.2. Tareas futuras

El trabajo en el tema de tesis abre nuevas líneas de investigación posibles. En una segunda etapa de investigación se podrían llevar a cabo los siguientes estudios:

- a) Realizar ensayos catalíticos utilizando alcoholes de cadena más larga, por

ejemplo alcoholes grasos, que los empleados en esta tesis con el objetivo de obtener los lactatos de alquilo correspondientes y determinar si los catalizadores $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promueven esta nueva síntesis. Esto permitiría expandir el espectro de aplicabilidad de estos catalizadores.

- b) Sintetizar y ensayar los catalizadores $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ previa hidrofobización superficial de los mismos. Esto permitiría ampliar el tipo de reacciones a estudiar a partir de triosas e incluir por ejemplo, la síntesis de ácido láctico en medio acuoso a partir de dihidroxiacetona. Actualmente, se ha comenzado a estudiar el proceso de hidrofobización, lo cual dará origen a una nueva tesis.
- c) Sintetizar, caracterizar y ensayar catalíticamente sólidos con propiedades básicas de alta área superficial, hidrofobizados o no. Este tipo de catalizadores no han sido estudiados en profundidad para estas reacciones. Los sitios activos involucrados y los mecanismos de reacción sobre estos materiales son diferentes a los postulados en esta tesis.