

Capítulo 4

ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DE CROTONALDEHÍDO

I INTRODUCCIÓN

I.1. Estado actual del tema

Recién estrenado el siglo XX, Oswald define catalizador como *“una sustancia que altera la velocidad de una reacción química sin aparecer en los productos finales”*; también anuncia que *“el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos”*. A lo largo del siglo XX se produce un crecimiento exponencial de procesos catalíticos principalmente en el área de química orgánica, que adquieren especial relevancia por su utilización en la fabricación de polímeros y el sector de producción de combustibles [1].

Sin duda, los procesos catalíticos más importantes industrialmente son aquéllos donde reactantes, en fase gaseosa, se ponen en contacto con un catalizador sólido al objeto de transformarlos, de forma rápida y eficaz en otros productos. En este tipo de sistemas, conocidos genéricamente como catálisis heterogénea, se sigue investigando intensamente en la búsqueda de nuevos catalizadores que optimicen la calidad o coste de los productos de la reacción o mejoren sustancialmente el proceso utilizado [1].

Desde el último cuarto del siglo anterior y en lo que llevamos de éste siglo XXI, el 90% de todos los procesos de la producción industrial química interviene un proceso catalítico, donde la catálisis heterogénea juega un importante papel [2,3]. Como es conocido, los catalizadores a nivel industrial se utilizan para aumentar la velocidad de reacción y/o para modificar la selectividad del proceso hacia un producto determinado. Lo más ambicioso sería mejorar tanto la conversión como la selectividad de determinados productos.

Las medidas de estos valores, para una determinada reacción química, requieren de un cuidadoso diseño del sistema de reacción y de la toma de datos con sus adecuados controladores.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido elegido como catalizador. Para que la catálisis tenga lugar es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema de reactivos y productos que no modifique la naturaleza química del catalizador. La interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante (fase fluida) se produce en la superficie (mediante el fenómeno de adsorción) del primero y no involucra el interior del sólido.

En cualquier proceso catalítico heterogéneo, se pueden considerar varias etapas consecutivas, desde que el reactivo llega a la superficie del catalizador hasta que se obtiene el producto final. Estas etapas son:

- 1) difusión del reactivo (o reactivos) a través de los poros del catalizador,
- 2) adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador,
- 3) reacción química propiamente dicha con formación del producto adsorbido,
- 4) desorción del producto,
- 5) difusión del producto a través de los poros del catalizador.

En la mayor parte de los procesos industriales [2], se considera que se debe evitar que las etapas de difusión y adsorción/desorción sean las controlantes del proceso. Sobre esta base, no resulta sorprendente que la mayor parte de los estudios catalíticos hayan (y continúen) centrándose toda su

atención en controlar la selectividad del proceso catalítico mediante el diseño de los centros activos y de la etapa 3, como se ha indicado anteriormente. En el caso de las zeolitas, de las arcillas con pilares o de los materiales nanoporosos MCM-41, existe la posibilidad de ejercer dicho control si se tienen en cuenta algunas propiedades de estos materiales como catalizadores en sí mismos o como soportes de catalizador:

- dimensiones moleculares de los poros,
- elevada capacidad de adsorción y posibilidad de modular la polaridad de la superficie,
- posibilidad de modificar las propiedades electrónicas o ácido/básicas de los centros activos,
- preactivación de las moléculas de reactivo en los poros, por efecto de los fuertes campos eléctricos y del confinamiento molecular.

Gran parte de las reacciones catalíticas en la industria hacen uso de catalizadores heterogéneos, de los que son representativos los metales soportados, en las que la actividad, selectividad y durabilidad son características que favorecen el uso de los mismos en un amplio rango de reacciones químicas bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Los catalizadores con alta dispersión, conteniendo pequeños cristales de metal, tienen una alta actividad por gramo de catalizador y, por tanto, se puede conseguir un mayor rendimiento.

En los últimos años, se ha aumentado el interés, en diversos campos de la investigación, en el uso de nanomateriales con partículas (nanopartículas) de 1 a 20 nm de tamaño. Éste es también el tamaño de las partículas del metal-soportado que, en la última década, se está incrementando su uso en catálisis heterogénea. En general, tales nanopartículas de metales-soportados como Pd, Ni, Ru o el Pt se utilizan para las hidrogenaciones, como los metales del grupo VIII de tabla periódica [4].

I.2. Hidrogenación

El Premio Nóbel en química fue otorgado en 1912 a Paul Sabatier por “su método de usar metales finamente divididos, por lo cual el progreso de la química orgánica ha sido enormemente avanzado”[5]. Desde entonces el conocimiento en las hidrogenaciones ha crecido continuamente. Pronto fue reconocido que el papel más importante del catalizador de metal es generar hidrógeno atómico adsorbido, que en contraste con la relativamente molécula inerte de hidrógeno, puede fácilmente ser añadido a varios enlaces insaturados: C=C, C=O, C=N, etc.

La hidrogenación de varios compuestos orgánicos insaturados con catalizadores heterogéneos ha sido estudiada extensamente a lo largo de los años. Esto encuentra su razón de ser, en que la hidrogenación es ampliamente utilizada por las industrias de química pesada y en petroquímicas, así como en la industria alimenticia y en la producción de productos farmacéuticos y química fina. La producción de química fina o químicos farmacéuticos, y químicos intermedios supone la activación catalítica de ciertos enlaces químicos para obtener el producto deseado [6].

Existe un interés creciente en los últimos años por la hidrogenación de compuestos insaturados, como ponen de manifiesto las referencias existentes que estudian la hidrogenación del C=C y/o C=O para una serie de moléculas más o menos complicadas. La mayor parte del trabajo existente consiste en la hidrogenación de cinalmaldehído [7-10] y citral [11-15] en fase líquida. Los aldehídos α,β -insaturados como acroleína [16-20] y crotonaldehído en fases líquida [21,22] y fase gas [23-33], con una presión de vapor suficientemente alta para permitir la hidrogenación, son más difíciles de hidrogenar selectivamente que los correspondientes alcoholes insaturados.

En todos casos los reactivos son aldehídos, en los cuales interesa hidrogenar el C=O selectivamente para obtener el alcohol insaturado. La estructura de algunos de estos alcoholes se recoge en la Figura I.1 [4].

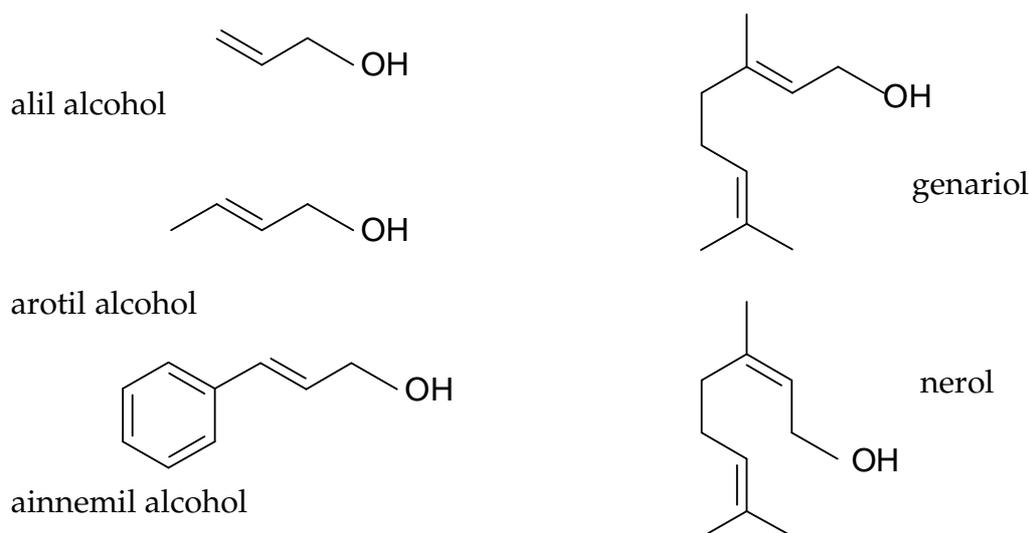
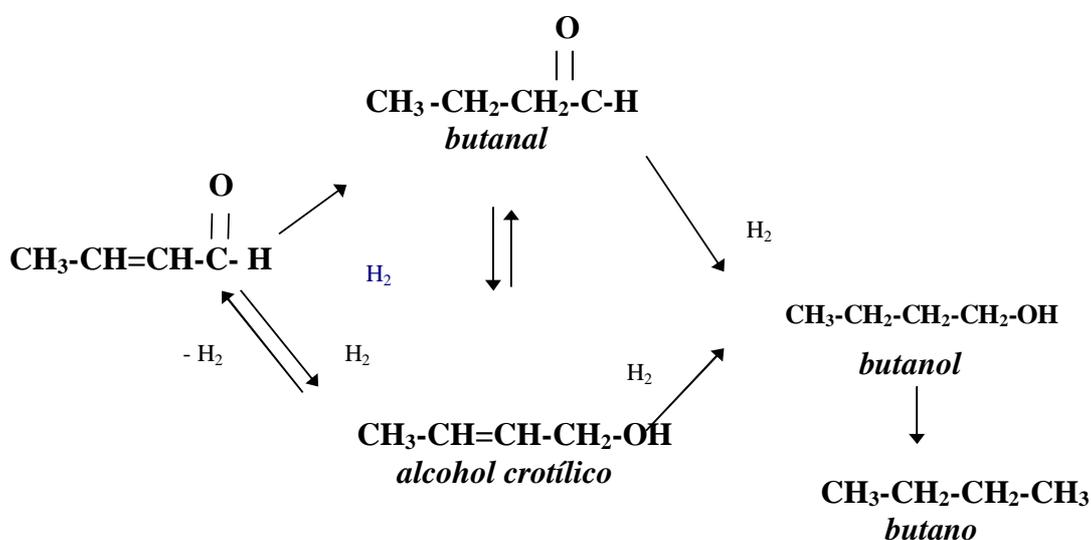


Figura I.1. Importantes alcoholes insaturados (alílicos) para la industria que se pueden obtener por la hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados: acroleína (propenal), crotonaldehído (2-butenal), cinamalaldehído (3-fenil-2-propenal) y citral (3,7-dimetil-2-octenal) [4].

En este mismo sentido, otro ejemplo del que actualmente se ocupa y preocupa la industria es la reacción de hidrogenación de crotonaldehído o 2-butenal ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$). Por tanto, se ha llevado a cabo el estudio de la reacción de *hidrogenación del crotonaldehído* por su doble interés; por una parte en la industria de la Química Fina o Farmacéutica, y por otra tiene importancia académica, al ser el reactivo empleado, un aldehído α - β insaturado resulta un interesante modelo de reacción para moléculas que contengan los dobles enlaces conjugados C=O y C=C , debido a que la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo C=O , constituye uno de los retos de la química aún no satisfactoriamente resueltos; de hecho los intentos de relacionar la reactividad de estas moléculas conjugadas con la de compuestos carbonílicos y etilénicos monoinsaturados parecen haber fallado.

La hidrogenación del enlace C=C es termodinámicamente más favorable que la del C=O , así la variación de energía libre en el primer caso es de $\cong -17$ Kcal/mol a 300 K y de $\cong -12$ Kcal/mol a 500 K siendo por lo tanto la reacción irreversible. En el segundo caso, la variación de energía libre es de $\cong -6$ Kcal/mol y de $\cong -3$ Kcal/mol a 300 K y 500 K respectivamente, existiendo por lo tanto un equilibrio, sobre todo a temperaturas elevadas.

Una vez formado el alcohol crofílico, la reacción puede continuar formándose 1-butanol o puede producirse hidroisomerización a butanal. Ambas reacciones son termodinámicamente favorables ya que las variaciones de energía libre son el primer caso de $\cong 19$ Kcal/mol a 300 K y de $\cong 12$ Kcal/mol a 500 K, y de $\cong 11$ Kcal/mol a 300 K y de $\cong 7$ Kcal/mol a 500 K en el segundo. Estos valores indican que tanto la hidrogenación del grupo C=C como la hidroisomerización son irreversibles [8].



Esquema I.1. Posibles rutas de hidrogenación de crotonaldehído [34-36].

De lo indicado anteriormente varios autores [34-36] convergen en asumir que la reacción de hidrogenación de crotonaldehído puede ocurrir a través de dos rutas paralelas: la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo, que produce alcohol crofílico o 2-butenol, y la hidrogenación del doble enlace formándose butanal o 1-butanol. Lo expuesto anteriormente queda reflejado en el esquema I.1. de reacción.

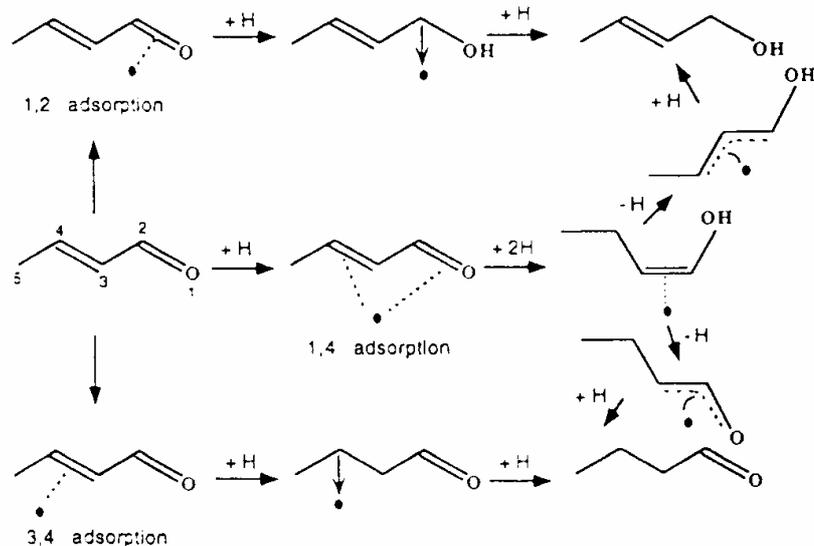
Teniendo en cuenta este esquema, se deduce que serán las velocidades de las reacciones de hidrogenación del crotonaldehído a alcohol crofílico, de hidroisomerización del alcohol crofílico a butanal y de hidrogenación del alcohol crofílico a 1-butanol, las que van a determinar la selectividad de la reacción hacia alcohol crofílico.

Previamente a la hidrogenación tanto el grupo C=C y C=O deben ser activados. Dicha activación se produce por formación de enlaces lineales o puentes con los centros metálicos activos, bien metal-C o metal-O. En cualquier caso el proceso implica una ruptura parcial de los enlaces, seguido de la formación de un nuevo enlace con el centro activo. Para dar cuenta de ello se recogen de la bibliografía los mecanismos propuestos de adsorción en el siguiente apartado.

I.3. Mecanismos de adsorción

Las adsorciones 1,2; 1,4 y 3,4 como se representan en el esquema I.2. son las tres posibles vías por las cuales pueden interactuar el catalizador con las moléculas del reactante aldehído insaturado [34,37,38].

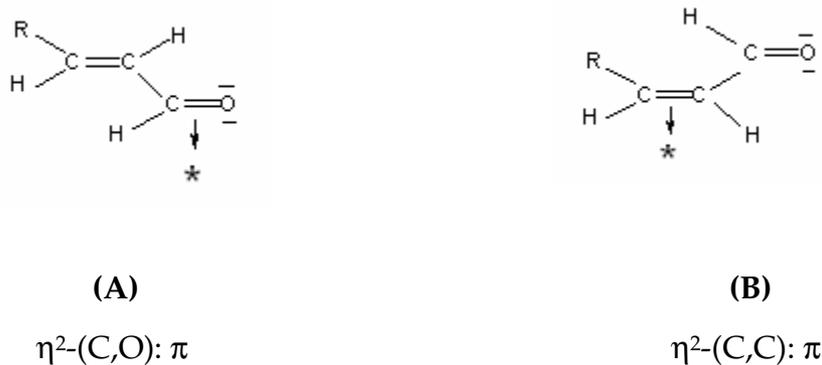
En la adsorción 1,2 sobre la superficie, el crotonaldehído se ancla al catalizador por el extremo del carbonilo, sin embargo el enlace olefínico se enlaza al catalizador por adsorción 3,4. Parece ser, en virtud de los resultados obtenidos por Blackmond et al [39] que la adsorción 1,2 sobre la superficie del catalizador es la más favorable para que se forme el alcohol insaturado (alcohol crotilico), que la 3,4 o la 1,4. Parece ser que la adsorción a través del grupo C=O (adsorción 1,2) es más débil, por tanto, cualquier actuación que tienda a fortalecerla, aumentará la selectividad hacia el alcohol crotilico. Esto se puede conseguir aumentando la densidad de carga positiva del centro de adsorción. La estructura del catalizador que queda diseñada con la selección apropiada del precursor, determina la configuración del centro activo sobre la superficie del catalizador conduciendo a una selectividad específica.

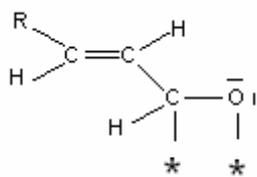


Esquema I.2. Mecanismo de reacción de hidrogenación del crotonaldehído [34,37,38].

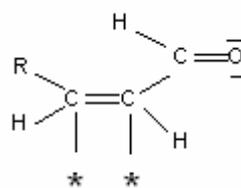
De los estudios realizados [36] basados en técnicas espectroscópicas y teóricas, se han podido revelar los modos de quimisorción en aldehídos, cetonas y olefinas. Algunos de estos se muestran a continuación:

1) Mecanismo de adsorción por retro-donación. Es el más importante en la mayoría de los casos, y con aldehídos casi el exclusivo.



2) Formación del enlace di- σ .

(C)

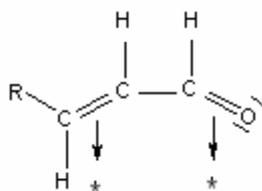
 $\eta^2\text{-(C,O): di-}\sigma$ 

(D)

 $\eta^2\text{-(C,C): di-}\sigma$

Gallezot et al. [40], proponen que mientras que sobre Pd predomina el modo (B), sobre Pt sucede lo contrario, y es el modo (D) el que tiene lugar.

3) Adsorción disociativa de especies.



(E)

 $\eta^2\text{-(C,C):} + \eta^2\text{-(C,O): di-}\pi$

Los óxidos de los metales de transición (p.e. sus cationes) pueden formar los complejos (A) y (B), lo cual limitaría la selectividad hacia el alcohol insaturado. Por otro lado, los cationes de elementos que no sean metales de transición, podrían posiblemente activar preferentemente el modo (A) sobre el (B).

I.4. Consideraciones generales de hidrogenación de C=C y C=O

En el intento de encontrar la mayor selectividad hacia el alcohol insaturado, y teniendo además en cuenta las consideraciones termodinámicas expuestas en el apartado I.2. del presente capítulo, se plantearon los siguientes problemas:

- (a) Desde el punto de vista termodinámico es siempre más probable obtener el alcohol saturado (butanol) o el aldehído saturado (butanal) que el alcohol insaturado (alcohol crotilico). El hecho de utilizar catalizadores monometálicos de diferentes metales soportados, no va a cambiar desde el punto de vista termodinámico la selectividad hacia los productos deseados que son los alcoholes insaturados.
- (b) Se sabe que la reactividad del doble enlace olefínico C=C en la reacción de hidrogenación con catalizadores monometálicos, es mayor que la del enlace aldehídico o grupo cetónico C=O. La energía de enlace C=C es de 147 Kcal/mol mientras que la del C=O es de 171 Kcal/mol, es un reto por tanto conseguir la hidrogenación selectiva del doble enlace C=O [8].

Provocar un cambio en esta situación no es nada fácil, pero se puede conseguir alterando las propiedades de determinados catalizadores. Como ya se ha mencionado en (a), la variación del componente metálico, conduce a pequeños avances en el objetivo de hidrogenar solamente el C=O. Excepto en el caso del Pd, que se muestra inactivo hacia el grupo C=O, otros metales muestran similares actividades hacia los enlaces C=C y C=O. Por esto, es de esperar que la selección de un metal u otro influya más sobre la actividad que sobre la selectividad.

Peter Claus ha realizado un riguroso estudio [4,34] de catalizadores metal-soportado que hidrogenan preferentemente el grupo C=O de aldehídos

insaturados para obtener alcoholes insaturados, considerando los que controlan la selectividad intramolecular como:

- presencia de un segundo metal,
- método de preparación de catalizador,
- naturaleza y tamaño de partícula de los metales,
- naturaleza de soporte: soportes parcialmente reducibles que presentan interacción fuerte metal-soporte,
- envenenamiento selectivo (por ejemplo con tiofeno),
- temperaturas de reducción de la fase metálica,
- efectos estéricos por sustituyentes en el doble enlace conjugado,
- efectos de la presión, etc.

I.4.1. Selectividad controlada por adición de un segundo metal

La adición de un segundo metal a un sistema de hidrogenación puede influenciar fuertemente las propiedades catalíticas. El incremento de la selectividad hacia alcohol alílico puede ser debido, en principio:

- (i) al descenso de la probabilidad de hidrogenación $C=C$ debido al descenso de producción de butanal,
- (ii) al incremento de la probabilidad de hidrogenación $C=O$ debido al incremento de producción de alcohol alílico (alcohol crotilico).

De acuerdo con Gallezot [40] y Ponec [5] las posibles reacciones para tal comportamiento son:

- (1) Incremento de hidrogenación $C=O$ por la creación de nuevos centros activos en la superficie activa entre el metal y segundo metal.
- (2) Incremento de hidrogenación $C=O$ por la modificación de la estructura electrónica de la superficie metálica activa por el segundo metal.
- (3) Supresión de hidrogenación $C=C$ por la modificación de la estructura electrónica de la superficie metálica activa por el segundo metal.

- (4) Supresión de hidrogenación C=C simplemente por el envenenamiento selectivo de determinados sitios que hidrogenan preferentemente el doble enlace C=C, que a menudo no es tenida en cuenta, pero no puede ser ignorada.

Los primeros tres puntos son normalmente discutidos en términos de diferentes efectos de las aleaciones inducidas por el segundo metal. Ocasionalmente el primer punto puede ser atribuido a un efecto geométrico.

I.4.2. Selectividad controlada por adición de promotores y por factores estructurales del metal activo

Una importante manera de influir sobre la selectividad es introducir promotores que puedan activar el grupo C=O sin causar la adsorción del grupo C=C.

Ponec et al [36] confirman que los promotores basados en óxidos de metales de transición, al adsorber según los modos (B) y (D), los enlaces olefínicos, *inhiben* o incluso previenen de los modos de adsorción que activan el oxígeno final del aldehído (apartado I.3 (modos (A),(C) y (E)).

Sin embargo es posible provocar el incremento en la selectividad del C=O sin cambiar la del C=C. Esto se puede lograr mediante la utilización de promotores. Los promotores se pueden dividir en tres grupos [36]:

- (a) compuestos iónicos alcalinos metálicos,
- (b) compuestos de metales de transición y transición interna,
- (c) compuestos de elementos que no sean de transición (Sn, Ge, Ga).

El efecto promotor es creciente, en orden de (a)<(b)<(c). En estos catalizadores con promotores se considera que el metal menos noble se encuentra en un estado de valencia distinto de cero bajo las condiciones de reacción, aumentándose de esta forma la densidad de carga positiva en sus proximidades. Sin embargo, los estudios realizados, parecen indicar que no es

el único efecto que controla la selectividad y que además de la modificación de un metal por otro, habría que tener en cuenta los efectos debidos al soporte.

Marinelli y Ponec [21] discuten también el efecto promotor de los centros Pt-Sn^{δ+} favorecedores de la selectividad hacia el alcohol insaturado. En la figura I.2 se representan la selectividad alcanzada hacia el alcohol insaturado cuando se utilizaron diferentes promotores sobre un catalizador de platino. Como se puede ver, los resultados revelan que el promotor que confiere más selectividad hacia el alcohol insaturado es el estaño, seguido del hierro, galio y titanio, etc.

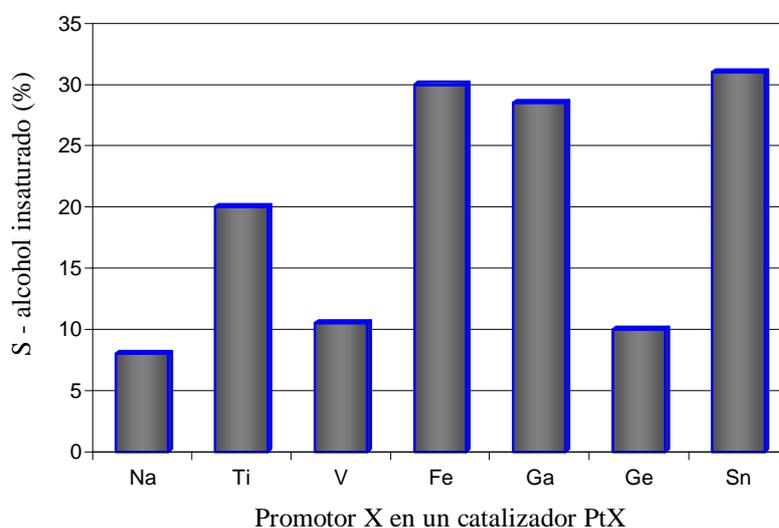


Figura I.2. Selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de crotonaldehído sobre un catalizador de platino con promotor.

Birchen et al. [41] descubren a través de sus estudios la influencia de los factores estructurales del metal activo. Este trabajo destaca claramente la importancia que tiene sobre la selectividad la orientación cristalográfica de la superficie del platino: así describe que en la hidrogenación de aldehído insaturado Prenal sobre el Pt (111) conduce principalmente al alcohol insaturado, mientras que sobre Pt (110) el principal producto es el aldehído insaturado.



Figura I.3. Planos cristalográficos de la superficie metálica.

Una aportación interesante es la determinación teórica de los modos de adsorción preferenciales sobre varios planos de platino (figura I.3). Delbecq y Sautet [42], han demostrado que dependiendo de la orientación de la cara, la geometría de la adsorción es completamente diferente: sobre Pt (111), plana, favoreciendo el modo di- σ -CO (**C**) (apartado I.3), mientras que en una superficie escalonada, las geometrías π CC (\perp) (**B**) y di- σ -CO (**C**) están en competencia.

También se registra un aumento de la selectividad hacia el alcohol en presencia de estaño (Sn) sobre Pt(111), debido a efectos electrónicos. El Sn adsorbido está en un estado poco oxidado $\text{Sn}^{\delta+}$ debido a una transferencia electrónica hacia los átomos de platino (la diferencia entre las electronegatividades del Sn y del Pt, 1.8 y 2.2, respectivamente según la escala de Pauling, confirma esta interpretación). Estas especies no del todo oxidadas tienen acidez de Lewis, la cual activa los enlaces C=O polarizados del aldehído insaturado.

Por otro lado, los átomos de Sn sobre el plano Pt (111) disminuyen el área de átomo del Pt libre, haciendo incluso más difícil la acomodación del C=C.

Este estudio de la influencia de la adición de un metal sobre una superficie escalonada nos ha permitido diferenciar los efectos estéricos o estructurales, los cuales prevalecen a bajas coberturas del segundo metal no noble, de los efectos electrónicos, que son determinantes a altas coberturas.

I.4.3. Consideraciones sobre la influencia de soportes reducibles y de la estructura del soporte

En la línea de investigación seguida por Consoni et al. [43], sobre la interacción metal-soporte, se ha buscado la posibilidad de que un soporte de óxido reducible (TiO_2 , CeO_2) resultará adecuado en la hidrogenación selectiva del crotonaldehído. Se especula que tras una reducción a alta temperatura se generan los sitios interfaciales Pt-titania (óxido de titanio) que son los responsables del aumento de la selectividad a alcohol crofílico en la hidrogenación de crotonaldehído.

También Vannice [44] en su estudio sobre la alteración de la actividad y la selectividad en la obtención de productos de la industria de química fina, expone modelos para explicar el comportamiento catalítico asociado a los aldehídos y cetonas utilizando MSI (Interacción entre Metal-Soporte), en la mayoría de los cuales se defiende la creación de centros nuevos en la interfase metal-soporte consistentes en una vacante de O, o un catión Ti^{3+} adyacente al menos a un átomo descubierto de Pt. El centro activo puede interactuar con el O extremo del grupo carbonilo y activarlo hacia los átomos de H proporcionados por los átomos de la superficie metálica. Sin embargo, también revela que falta por comprender de una manera más profunda el comportamiento de adsorción asociado con estos centros activos.

Blackmond et al. [39] estudiaron la hidrogenación de α,β -aldehídos con diferentes reactivos, y catalizadores metálicos soportados, encontrando que la selectividad para el alcohol insaturado era dependiente de la estructura del soporte del catalizador.

La microestructura del soporte debe ser de unas determinadas dimensiones moleculares ya que por la naturaleza de la preparación catalítica utilizada, las moléculas precursoras tienen una predeterminada estructura. Esto significa que la estructura residual después de la activación tendrá una microestructura de dimensiones moleculares que puede resultar modificada

por sinterización que variará según el precursor empleado y las condiciones de trabajo.

También la estructura del soporte del catalizador puede inducir cierta quimioselectividad. En éste sentido, los microporos de las zeolitas así como de las arcillas con pilares o los nanoporos de los materiales MCM-41, podrían influenciar la geometría de los centros activos.

I.5. Consideraciones industriales y características generales del crotonaldehído

El crotonaldehído, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, es un líquido incoloro transparente, a veces, blanquecino. Sus vapores fuertemente lacrimógenos y corrosivos hacen que sea un agente peligroso. Puede existir como el isómero cis o trans. El crotonaldehído comercial contiene más del 95% de trans.

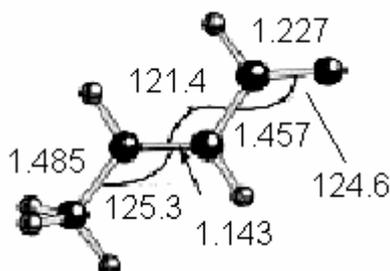
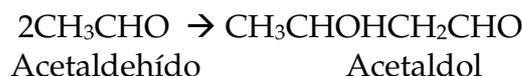


Figura I.4. Valores de enlaces del molécula de crotonaldehído [38].

La síntesis de crotonaldehído a partir del acetaldehído con la reacción de la condensación del aldol se ha conocido desde 1872 [A.Wurtz, C.R. Acad. Sci., 74 (1872) 1361]:



Clásicamente, el crotonaldehído se ha producido a temperatura baja (10 a 25°C) en presencia de un catalizador alcalino. Este proceso es básicamente un procedimiento por "batch" de modo que el aumento de la demanda de crotonaldehído para la producción de butanol estimuló el desarrollo de los procesos a temperatura mayores (20 a 50°C) que se podrían poner en funcionamiento usando el agua refrigerada y que no requirieron sistemas de refrigeración costosos.

A principios de los años 30, durante los años de desarrollo de la industria petroquímica [45], la ruta del crotonaldehído a n-butanol reemplazó el proceso de fermentación a acetona y a butanol. Sin embargo, la ruta base del crotonaldehído fue substituida gradualmente cerca de 1950 por el proceso *oxo*, que emplea la reacción del propileno con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de catalizadores de metales de transición (carbonilos de Co por ejemplo) para producir una mezcla de butiraldehído y de isobutiraldehído que se convierte posteriormente en los alcoholes correspondientes.

Se podría resumir que actualmente el proceso *oxo* es la aplicación comercial de la reacción de hidroformilación para la fabricación de aldehídos y alcoholes a partir de olefinas. En el proceso *oxo*, la olefina reacciona con el monóxido de carbono e hidrógeno a elevada temperatura y presión, en la presencia de un catalizador para producir predominantemente dos aldehídos isómeros. Una gran variedad de metales de transición catalizan la reacción de hidroformilación, pero sólo los complejos de carbonilo de cobalto y de rodio se utilizan en la plantas de procesos *oxo*. La reacción es altamente exotérmica. En una operación comercial, el producto aldehído es usualmente un intermedio que es convertido por hidrogenación o por aldolización e hidrogenación a alcoholes. Así sucede en el caso del butanal o butiraldehído, que por medio de la aldol-hidrogenación se convierte en 2-etilhexanol [46].

Desde principios de los años 70 el pequeño mercado para el crotonaldehído, ha disminuido substancialmente y la única demanda que tenía es para la producción en Japón de ácido sórbico, por reacción de acetona con crotonaldehído. La demanda más grande de crotonaldehído en los años 80, era

para la producción de butanol y de butiraldehído de diversas compañías en los Estados Unidos y en Europa, y actualmente para la producción de alcohol crotilico. Otras demandas eran menores en comparación a éstas, y debido a ello y a la gran capacidad de las instalaciones, la producción beneficiosa con tarifas bajas para proveer a un mercado mercantil pequeño no podría ser alcanzada.

En la actualidad se produce y se manufactura normalmente en los Estados Unidos, y el precio en el comercio actual, noviembre 2004, de Europa y España alcanza el valor de 82,58€ por litro.

I.5.1. El uso de crotonaldehído

Se sugieren las siguientes aplicaciones: polímeros o polimerización. El crotonaldehído reacciona con las lanas para dar un producto que sea menos soluble en álcali; es un disolvente para el policloruro de vinilo o PVC; aumenta la fuerza del caucho ordinario cuando está agregado en forma de resinas, calentando las cetonas y el crotonaldehído a las altas temperaturas; actúa como "shortstop" en la polimerización del cloruro de vinilo; aumenta la producción del polímero formado en las reacciones del aceite olefínico; reacciona con las resinas hidroxiladas, solubles en disolución vinílica para hacerlas insolubles, y forma resinas que actúan como inhibidores de conservas en vinagre, condensando con los tiocianatos de la amina. Si se añade acetato de vinilo a la polimerización, el crotonaldehído disminuye el grado medio de la polimerización. El copolímero del estireno es un termoplástico y el m-cresol-copolímero se puede utilizar para tratar las fibras de nylon.

En el área médica, el copolímero 1-vinil-2-pirrolidinone-crotonaldehído es utilizado en cirugía cardiovascular como un anticoagulante. El crotonaldehído tiene cierta actividad antimicrobiana contra las esporas, las levaduras, los hongos y las bacterias presentes en los líquidos acuosos usados en el procesado del petróleo. El crotonaldehído también forma plastificantes con resinas del terpeno y resinas adhesivas con resorcinol.

El uso del crotonaldehído como agente endurecedor de la gelatina como estabilizador para el tetraetilplomo. El crotonaldehído también se utiliza en la preparación de los agentes tensoactivos, para la fabricación de papel, a partir de papel usado, y los compuestos insecticidas. El crotonaldehído inhibe la corrosión ácida del acero usado en los procesos de electro-chapado, e insecticidas y fertilizantes se pueden preparar a partir del mismo. En el proceso de las fotografías de color, la adición del crotonaldehído al baño de blanqueo, elimina la dureza y la aclaración, y aumenta la resistencia del tinte al calor y a la luz [47].

I.5.2. El uso de productos de la transformación de crotonaldehído

El producto de la hidrogenación del grupo carbonilo y del doble enlace simultáneamente es el butanal o butiraldehído. Las reacciones que se llevan a cabo con el *n*-butiraldehído y el isobutiraldehído son las características de los aldehídos: oxidación, reducción y condensación. La mayor parte de la producción se convierte en 1-butanol y en 2-etilhexanol. El resto de la producción de *n*-butiraldehído tiene como aplicación [48]:

- intermedio para la obtención por hidrogenación del alcohol butílico o butanol,
- reactivo junto con alcohol de polivinilo para obtener polivinil-butiral, el cual se utiliza como polímero para la preparación de vidrio de seguridad, así como para la fabricación de revestimientos o como componente para el moldeado por inyección,
- materia prima para obtener ácido butírico,
- materia prima para obtener anhídrido butírico.

El *isobutiraldehído* es material de partida para la síntesis de [48]:

- ácido pantoténico,

- vitamina B₅, la cual se emplea como alimento de animales o factor antidermatitis,
- los aminoácidos DL-valina y la DL-leucina,
- los derivados del isobutiraldehído pueden emplearse como buenos repelentes de insectos o insecticidas,
- perfumes, saborizantes, plastificantes, resinas, aditivos de gasolinas, etc.

El reactivo de la hidrogenación del C=O del reactivo crotonaldehído es el *alcohol crotilico*, algunas de sus aplicaciones son [49]:

- intermedio químico,
- fuente de monómeros,
- síntesis de herbicidas o fungicidas.

Otro de los productos obtenidos en este proceso es el butanol. Industrialmente, la principal fuente de 1-butanol es el n-butiraldehído. Los principales usos comerciales del *butanol* son [50]:

- Como materia prima del n-butilarilato y del metacrilato, usados principalmente en la emulsión de polímeros para pinturas de látex, en aplicaciones textiles y en modificadores de resistencia al impacto para policloruro de vinilo rígido.
- De la reacción con óxido de etileno, se obtienen derivados de alcohol n-butílico, con utilidad como disolventes. El más importante de estos derivados, el 2-butoxietanol, es usado principalmente en pinturas vinílicas y acrílicas así como en lacas y barnices.
- También se emplea en limpiadores acuosos para solubilizar surfactantes orgánicos.
- Usado directamente como disolvente en pinturas y otros revestimientos superficiales. Actúa sinérgicamente con butilacetato como un sistema disolvente en lacas de nitrocelulosa.
- Como disolvente en la formulación de productos farmacéuticos, ceras y resinas.

- Como disolvente en las industrias saborizantes y perfumería, farmacia y pesticidas.
- Como materia prima del acetato de butilo, utilizado como disolvente en pinturas y recubrimientos de secado rápido, en el tratamiento del cuero, perfumes y en recubrimientos para madera.
- Materia prima de ésteres plastificantes, resinas de derivados de melamina, butil melamina y mono-, di- y tributilaminas.
- Para producir metil tercbutil éter (MTBE), un aditivo de la gasolina.

De todo lo señalado en la bibliografía se pone de manifiesto la diversidad de factores que pueden intervenir en la reacción catalítica de hidrogenación de crotonaldehído, por lo que constituye todo un reto el estudio de esta reacción catalítica para poder aportar nuevos resultados que colaboren en la investigación de actual interés. Por otro lado, gran parte de la bibliografía encontrada ha utilizado catalizadores de Pt, como único metal o con la incorporación de promotores que por efectos electrónicos o de otro tipo encaminen la selectividad de la reacción hacia un determinado producto. Dado que la electronegatividad del Rodio es la misma que la del Pt, sería deseable proseguir la investigación con el Rodio.

Por tanto, se ha llevado a cabo en el presente Proyecto el estudio de la hidrogenación catalítica del crotonaldehído, en condiciones suaves de presión (la atmosférica) y de temperatura (en el rango de 180-280°C), analizando por cromatografía de gases los productos de la reacción, según se mencionó en el capítulo 1.

II MATERIALES Y MÉTODOS

II.1. Materiales

Se utilizarán una amplia gama de catalizadores de Rh soportado, con el objeto de estudiar comparativamente los comportamientos según los diferentes soportes empleados. Como el material de partida de todos estos soportes son silicatos, o sílice-silicato, se empleará a efectos comparativos, un soporte tradicional como sílice comercial.

BENT	Wy	MCM-41
Rh / BENa Rh 1.7 Sn / BENa	Rh / Wy Rh 1.7 Sn / Wy	Rh / Sílice Rh 1 Sn / Sílice Rh 1.35 Sn / Sílice Rh 1.7 Sn / Sílice Rh 2.2 Sn / Sílice
Rh / BENPIL Rh 1.7 Sn / BENPIL	Rh / Wy Al Rh 1.7 Sn / Wy Al	Rh / MCM-41(1) Rh 1 Sn / MCM-41(1) Rh 1.7 Sn / MCM-41(1)
Rh / ZEPAD Rh 1.7 Sn / ZEPAD Rh / ZEXAD Rh 1.7 Sn / ZEXAD	Rh / Wy La/Al (1/25) Rh 0.5 Sn / Wy La/Al(1/25) Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/25) Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5) 0.5 Sn / Wy La/Al (1/25)	Rh / MCM-41(2) Rh 1 Sn / MCM-41(2) Rh 1.7 Sn / MCM-41(2)
Rh / ZEPAM Rh 1.7 Sn / ZEPAM Rh / ZEXAM Rh 1.7 Sn / ZEXAM	Rh / Wy Ce/Al (1/25) Rh 0.5 Sn / Wy Ce/Al (1/25) Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/25) Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/5) Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/25)*	

*Sn añadido después de Rh

Tabla II.1. Tres series de los catalizadores preparados.

Los precursores de catalizadores descritos en el capítulo 3 se reducirán *in situ* a presión atmosférica y diferentes temperaturas, como a 300 y 500°C, para ser seguidamente ensayados en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído a temperaturas moderadas/suaves, elegida para el estudio del comportamiento catalítico de las 3 series de catalizadores preparados, que se

recogen en la tabla II.1. Como ya se ha explicado en el capítulo 3, se omitirá el porcentaje de Rh (1%), por ser idéntico en todos los catalizadores y se indicaran los diferentes porcentajes de Sn.

Se estudiará el comportamiento catalítico de cada serie de catalizadores en la reacción mencionada, discutiendo la influencia de las características del soporte, el efecto de la presencia de Sn como promotor, la temperatura de reducción del metal (en su caso) y la carga metálica incorporada.

II.2. Método: Cromatografía de Gases (CG)

Los ensayos para determinar la actividad catalítica de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído en fase gas, se realizaron en un equipo a presión atmosférica. El tipo de reactor utilizado es de lecho fijo.

➤ Sistema de reacción

Consiste en un *Microrreactor de vidrio Pirex* o de cuarzo, en forma de U, con placa porosa Pirex, numero 3. El reactor se coloca dentro de un *horno de alta precisión*. En la conducción calorifugada que va desde el borboteador hasta el reactor entran en contacto los reactivos, y al llegar al reactor en una de las ramas del reactor se produce el precalentamiento de los reactivos a la temperatura de reacción, pasando por el catalizador que se dispone a modo de lecho fijo sobre la placa porosa. Los productos de la reacción atraviesan la placa porosa, recorriendo la otra rama del reactor y en continuo llegan al cromatógrafo de gases para el análisis.

➤ Control de la reacción

Tanto el control de los gases de entrada como el de la temperatura de reacción se realiza con un sistema que básicamente consta de un regulador de

flujo másico, Brooks Instruments modelo 5878 para H_2 , y dos controladores de temperatura FID, para el horno del reactor y para el baño en donde se sumerge el borboteador donde se mantiene el crotonaldehído a la temperatura deseada en función de la presión de vapor que se estime adecuada para la mezcla de reacción. Además, el sistema consta de una válvula de *by pass* de los gases a través del reactor y de un manorreductor digital para verificar la presión de carga durante la reacción. En la figura II.1 se muestra un esquema del equipo. Tanto las líneas de paso de reactivos como las de productos son de acero inoxidable y se mantienen calefactadas durante los experimentos.

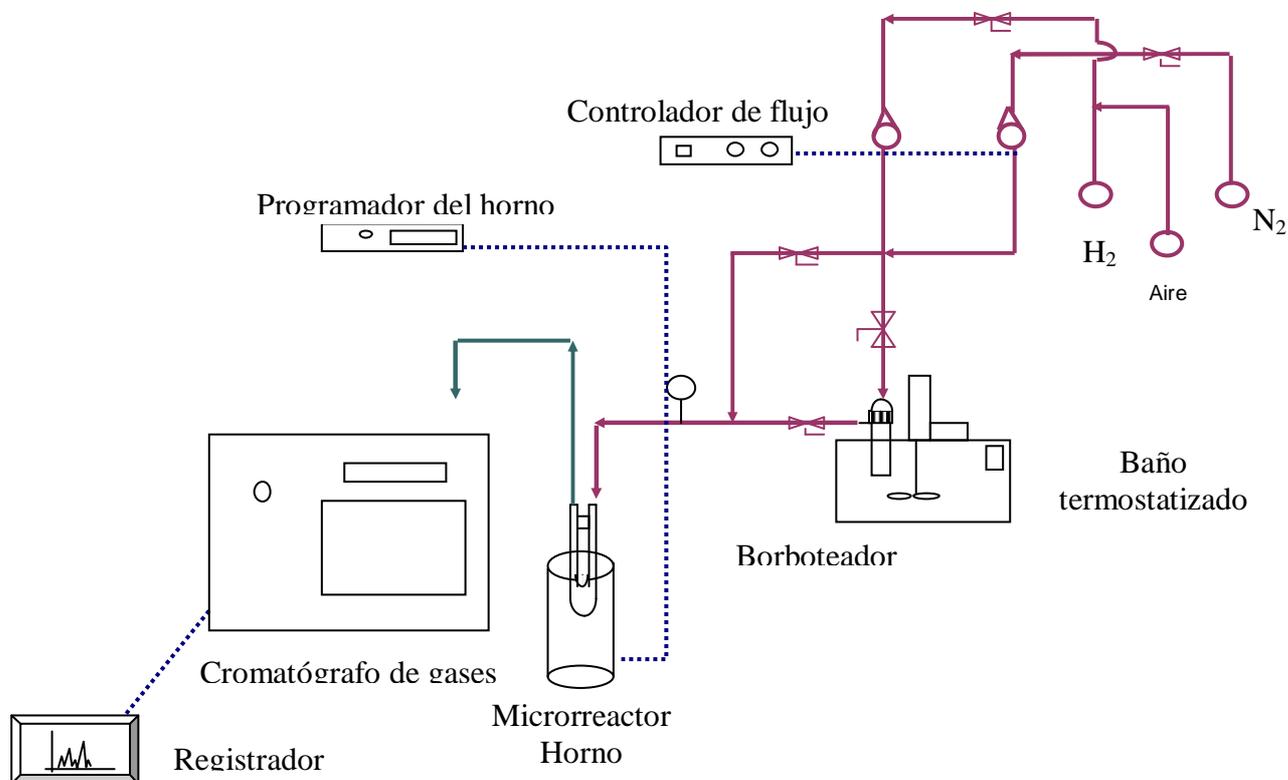


Figura II.1. Esquema del sistema de reacción a presión atmosférica en CG.

Para realizar el ensayo de la actividad de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído para cada catalizador, se procedió a la modificación del sistema de llaves en la línea de gases, de modo que se hizo burbujear hidrógeno a través de un saturador de vidrio con el crotonaldehído a temperatura controlada por el baño de agua termostatzado. El hidrógeno

saturado de crotonaldehído se hizo pasar por el microrreactor actuando como gas de arrastre y reactivo simultáneamente. La regulación del flujo se realizó con un controlador Brooks Instruments modelo 5878.

El análisis de los productos de la reacción se efectuó mediante un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER AutoSystem. El cromatógrafo está provisto de detector de ionización de llama (FID) alimentado con aire e hidrógeno. La separación de los productos resultantes se realizó en una columna empaquetada 1119 2 M T. 15 P. DEGS W HP 80 100. La temperatura de operación fue de 50°C, actuando el N₂ como gas de arrastre.

Se utilizó una carga de catalizador de ≥ 10 mg en cada experimento. Previo a la reacción, las muestras se redujeron *in situ* en una corriente de H₂ de 50 ml/min, durante tiempos y temperaturas variables, según la variable de interés en el estudio. Una vez reducido a la temperatura programada se dejó enfriar hasta la temperatura elegida para el inicio de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído. La reacción se realizó en la relación H₂/crotonaldehído = 26, y en un rango de temperatura entre 180 y 280°C y con un flujo total de reactivos en condiciones normales de 50 ml/min.

El calibrado del sistema de análisis fue realizado con mezclas patrones de calidad analítica.

Como el método analítico de los productos de cromatografía (como se acaba de señalar anteriormente) se realiza mediante cromatografía de gases, a continuación se recogen algunas consideraciones sobre esta técnica.

➤ **Detector y cromatograma**

La sensibilidad del detector generalmente, no es la misma para diferentes componentes, lo cual motiva la necesidad de calibrar el cromatógrafo para que las respuestas de éstos sean comparables entre sí.

A continuación se van a considerar las relaciones existentes entre el área del pico y los diferentes parámetros del detector y de las condiciones de operación [51].

En el caso de los detectores sensibles a la concentración, de conductividad térmica es:

$$E_i = K \cdot C \quad (4-1)$$

Siendo E la señal registrada; C la concentración, y K el factor de respuesta, para un componente i. El área de pico, S_i , vendrá dada por:

$$S_i = \int E \cdot dt \quad (4-2)$$

Combinando las ecuaciones (4-1) y (4-2) resulta:

$$S_i = K \cdot \int C_i \cdot dt \quad (4-3)$$

Por otro lado,

$$C_i \cdot dt = \frac{1}{q} \cdot dM_i \quad (4-4)$$

Donde: q es el caudal volumétrico de la fase móvil a través del detector, y M_i la masa de componente i. Con las ecuaciones (4-3) y (4-4) una vez integrado a caudal constante, resulta:

$$S_i = \frac{K}{q} \cdot M_i \quad (4-5)$$

Despejando la cantidad de componente:

$$M_i = \frac{1}{K} \cdot q \cdot S_i \quad (4-6)$$

Se demuestra la relación existente entre el área de pico y la cantidad de componente detectada. Las unidades utilizadas más frecuentemente de las magnitudes citadas son: E (mV), M (mg), S (mV min), q (ml/min), t (min) y K (mV ml/mg).

➤ Calibrado

Para poder interpretar correctamente de forma cuantitativa los cromatogramas analíticos es necesario obtener correcciones a las alturas y

áreas de pico, de forma que las de todos los componentes de una mezcla sea cuantitativamente comparables. Los experimentos y operaciones posteriores de cálculo destinados a establecer las relaciones existentes entre alturas o áreas de pico y composiciones reciben conjuntamente el nombre de calibrado del cromatógrafo [51].

El calibrado se traducirá en una relación entre el parámetro de pico que se elija y la composición de la muestra o, supuesta una relación teórica entre ambos, en unos coeficientes empíricos de corrección. En el primer caso, si la relación es gráfica, se tiene una curva de calibrado; en el segundo se obtienen unos factores de calibrado.

Aunque el calibrado del cromatógrafo se encuentra muy ligado a la interpretación cuantitativa del cromatograma, incluso en ciertos casos ambos se hayan mezclados. Varios son los métodos que se pueden seguir para realizar el calibrado y, como ocurre muchas veces, la mayor exactitud en esta operación y en la posterior interpretación de los cromatogramas se paga con una mayor laboriosidad en las mismas.

El método de calibrado absoluto es el más sencillo, pero menos exacto y más delicado en su realización y utilización posterior. Se lleva a cabo introduciendo en el cromatógrafo mezclas de calibrado, en proporciones conocidas, de los compuestos que contiene el problema que posteriormente se vaya a analizar. Los componentes se reconocen cualitativamente por sus tiempos de retención, y se anotan las alturas de pico a que dan lugar distintas proporciones de los mismos.

Obtenidos los datos, se realizarán curvas de calibrado representando alturas de pico frente a concentraciones porcentuales en moles, peso o volumen. Se sugiere efectuar más de un calibrado si las muestras contienen varios componentes a diferentes porcentajes conocidos.

Las condiciones que han de cumplir los ensayos de calibrado para que puedan utilizarse con éxito en la interpretación posterior de los cromatogramas analíticos que se obtengan, son:

- Comprobación frecuente del calibrado (se suele hacer una vez por semana),
- Igual volumen de muestra en el calibrado y en los ensayos analíticos,
- Las mezclas de calibrado deben contener todos los componentes que cabe esperar en las mezclas problema,
- Generalmente, basta con que se muestren los mayoritarios,
- Tanto en los ensayos de calibrado como en los analíticos se deberán controlar con el mayor cuidado la igualdad y constancia de la condiciones operativas (temperatura, caudales, etc.).

➤ **Interpretación cuantitativa del cromatograma**

Si la señal del detector fuera siempre igualmente proporcional a la cantidad o concentración de todos y cada uno de los componentes, o dependiese de parámetros moleculares sencillos, la interpretación cuantitativa del cromatograma sería sencilla.

En la realidad, ocurre que aun en los casos de respuesta proporcional, la proporcionalidad es diferente para distintos componentes, por lo que es preciso efectuar correcciones a la manifestación gráfica de la señal (altura o área de pico) para poder conocer correctamente las cantidades realmente presentes en una muestra problema.

Se puede decir que la interpretación cuantitativa de un cromatograma obtenido consiste en transformarlo en otro que indique realmente las cantidades o proporciones de los componentes en la muestra.

Como parámetro de pico pueden utilizarse la altura de pico o el área del mismo, según los casos el uso de la altura de pico resulta una ventaja por la comodidad de la medida, pero solamente proporciona una exactitud aceptable en el caso de mezclas sencillas de pocos componentes que den lugar a picos agudos, estrechos y claramente separados.

Además, la altura de pico es muy sensible a variaciones en las condiciones de operación, por lo que el uso de este parámetro exige un control

cuidadosísimo de dichas condiciones. Las medidas de altura de pico son interesantes para los análisis de rutina, en los que se puede sacrificar algo de la exactitud en favor de la rapidez y de la sencillez de las determinaciones.

El uso, como parámetro gráfico, del área de pico es más acertado cuando se requiere mayor exactitud en las determinaciones cuantitativas; el área se sabe que es función de la cantidad del componente o de la concentración del mismo.

En el caso ideal de que la proporcionalidad entre señal y cantidad o concentración fuese la misma para todos los componentes de la muestra, el porcentaje en peso de un componente vendría dado por la ecuación (4-7), pero esto raramente ocurre:

$$\%i = \frac{S_i}{\sum_{j=1}^{j=n} S_j} \cdot 100 \quad (4-7)$$

Para interpretar cuantitativamente el cromatograma se requiere un calibrado del cromatógrafo que permita conocer la relación real que, para cada componente, existe entre el área de pico y la cantidad de componente presente en una muestra, de forma que todos los picos, adecuadamente corregidos, sean comparables. El calibrado proporciona una curva de calibrado, en la que se pueden hacer lecturas directas, o bien unos factores de calibrado, f_i , que se pueden definir con la razón existente entre el área de pico que resultaría si la proporcionalidad fuese la misma para todos los componentes y el área del pico que realmente se obtiene en el cromatograma:

$$f_i = \frac{S_i^*}{S_i} \quad (4-8)$$

siendo S_i^* el área corregida.

En la realidad, la ecuación (4-8) será correcta si se establece con áreas corregidas:

$$\%i = \frac{S_i^*}{\sum_{j=1}^{j=n} S_j^*} \cdot 100 \quad (4-9)$$

Introduciendo en la ecuación (4-9) los factores de calibrado, se obtiene:

$$\%i = \frac{f_i \cdot S_i}{\sum_{j=1}^{j=n} f_j \cdot S_j} \cdot 100 \quad (4-10)$$

que se utilizará para la interpretación cuantitativa de los cromatogramas.

➤ Cálculos de cantidades relacionadas con la actividad catalítica

Del análisis de los productos realizados por cromatografía de gases, se obtienen señales en forma de picos para cada producto separado por las columnas a un determinado tiempo de retención (cromatograma). El área bajo la curva, para cada pico, es proporcional a la cantidad del producto detectado.

Existen tablas con el factor de proporcionalidad, entre el área de un pico en un cromatograma y la cantidad de producto, para el detector utilizados en este trabajo (FID). Para el caso de hidrocarburos líquidos, lineales, medidos con un FID, varios autores encuentran que el factor es aproximadamente 1.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se obtuvieron los factores de proporcionalidad (factor de respuesta) y los tiempos de retención para los productos de la reacción, utilizando muestras patrones.

Los resultados obtenidos en los análisis se transforman para los cálculos a relaciones molares, utilizando las siguientes relaciones. Para un producto dado i se tiene:

$$\text{moles}_i = \text{área} \times f_i \quad (4-11)$$

donde f_i es el factor de respuesta.

El cociente entre los moles de producto y los moles de reactivo dan el valor del rendimiento molar a cada producto. Rendimiento del producto i (%) es X_i :

$$X_i = \frac{\text{moles}_i}{\text{moles}_{\text{reactivo}}} \quad (4-12)$$

La suma de todos los rendimientos molares da la conversión obtenida en la reacción. Conversión total es X_T :

$$X_T = \sum_i^j X_i \quad (4-13)$$

El cociente entre el rendimiento a cada producto y la conversión total se define como selectividad molar a ese producto. Selectividad de i es S_i :

$$S_i = \frac{X_i}{X_T} \quad (4-14)$$

II.3. Actividad catalítica

Fueron estudiadas la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores preparados y caracterizados en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído en fase gaseosa a temperaturas moderadas/bajas, modificando ciertos parámetros para analizar su efecto sobre el comportamiento de los mismos.

Se discutirá en este apartado la influencia de: la adición del Sn como promotor, la naturaleza del soporte, la temperatura de reacción, la carga metálica soportada y la temperatura de reducción del Rh.

Dependiendo de la variable de estudio, se pretendieron fijar diferentes condiciones de trabajo, pero dado que para determinar las energías de activación es preciso asegurar que no influyan los efectos de la reacción inversa sobre la actividad, se buscaron por lo general valores de conversión bajos, inferiores al 20%, que permitan obviar tales efectos, aunque la alta actividad que se pronostica para estos catalizadores prevé grandes dificultades para lograr bajos rangos de conversión.

Los productos obtenidos en las reacciones fueron: butanal, alcohol crofílico, butano y butanol. Se analizaron por medio de los cromatogramas resultantes de la separación por cromatografía de gases. Para utilizar las áreas en la realización de los cálculos, se aplican como factores de corrección, 1.68 para el butano y para el resto se considera el factor de calibrado igual a 1 [52-54].

El método de trabajo consistió en someter a cada partida de catalizador, de ~ 10 mg, a reacciones catalíticas en el rango de temperaturas desde 180 hasta 280°C, manteniendo la reacción a cada una de las temperaturas ensayadas por espacio de 60 minutos. La relación H₂/crotonaldehído es 26 y la temperatura de reducción a 300 y 500°C.

II.3.1. Actividad por centro activo: TOF (factor de *turn-over*)

Para que el efecto de la carga metálica incorporada al soporte no enmascare los valores de conversión se ha procedido a estudiar la actividad por centro activo de los catalizadores, calculando los valores TOF (factor de *turn-over*, expresado en nuestro caso como moles de un determinado producto, generalmente el mayoritario, obtenidos por mol de Rh por minuto) para la formación de alcohol crofílico, de acuerdo con los valores de dispersión calculados mediante la valoración O₂/H₂. Estos valores se calculan según la fórmula (4-15):

$$TOF = \frac{(C \cdot S_{ac}) \cdot n_c}{m \cdot D \cdot \sigma} \quad (4-15)$$

Siendo: C → Conversión (%) de crotonaldehído

S_{ac} → Selectividad hacia el alcohol crofílico (%)

n_c → n° de moles de crotonaldehído a 20°C (5.6717 · 10⁻⁵)

m → masa de precursor (0.0100g)

D → Dispersión (%)

σ → Carga metálica (%Rh/P_{at})

$P_{at} \rightarrow$ Peso atómico del Rh = 103 g/mol.

II.3.2. Energía de activación aparente (E_a)

A partir de los datos obtenidos en los ensayos en los que se buscaron conversiones inferiores o alrededor de un 20 %, con objeto de asegurarnos que no hubiera influencia por efecto de las reacciones inversas, se han calculado las energías de activación aparente de la reacción para cada uno de los catalizadores, aplicando la ecuación de Arrhenius (4-16):

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4-16)$$

Donde: $k \rightarrow$ C-te de velocidad
 $A \rightarrow$ Factor de frecuencia
 $E_a \rightarrow$ Energía de activación
 $R \rightarrow$ C-te de los gases 8.314 J/mol·K
 $T \rightarrow$ Temperatura en K.

La velocidad de la reacción, v , se expresa según la ecuación (4-17):

$$v = k \cdot [\text{crotonaldehído}]^\alpha [\text{H}_2]^\beta \quad (4-17)$$

Donde las concentraciones por ser constantes a una T^a dada pasan a englobar una nueva constante A^* en la ecuación (4-18), que resulta de sustituir la ecuación (4-16) en la (4-17):

$$v = A^* \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (4-18)$$

De la cual tomando logaritmos neperianos, resulta:

$$\ln v = \ln A^* - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4-19)$$

La velocidad de la reacción es proporcional a k y el valor de $\ln k$ equivale a $\ln v$. Por lo cual si representamos el $\ln v$ frente a $1/T$, obtendremos una recta de pendiente negativa que tendrá el valor de $(-E_a/R)$, pudiéndose deducir, por tanto, a partir de ella el valor que se busca que es el de la “energía de activación aparente” de la reacción.

Se calcula la velocidad de reacción mediante la expresión (4-20):

$$v = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de crotonaldehído} \cdot C \cdot S_{AC}}{100} \quad (4-20)$$

De las cantidades obtenidas se calculan los datos de $\ln v$ que se representan frente a $1/T$.

La energía de activación aparente obtenida en nuestro caso tiene validez como comparación entre los distintos catalizadores, ya que aunque la estructura del catalizador no se vea afectada en los cambios de temperatura [53] puede existir dependencias de la unión de los reactivos a la superficie, además de ser sensible al comportamiento de desactivación del catalizador.

II.3.3. Desactivación de los catalizadores

La actividad y selectividad en catálisis heterogénea cambia a lo largo del proceso, disminuyendo por causas químicas y/o físicas. Generalmente las causas de la desactivación del catalizador son [8]:

- adsorción de impurezas presentes en la corriente de alimentación del sistema,
- bloqueo de la superficie y poros por la deposición sobre ellos de productos carbonosos formados como productos secundarios de las reacciones,
- sinterización por crecimiento y aglomerado de las partículas metálicas,
- transformaciones del catalizador a lo largo de la reacción.

Es importante el efecto de la desactivación de aquéllos catalizadores sobre los que concurren varias reacciones, ya que la pasivación de una de las rutas puede favorecer la selectividad de las restantes, desempeñando un papel importante sobre catalizadores bi o multifuncionales, y aquellos con aleaciones de metales. El conocimiento de cómo se desarrolla el fenómeno de desactivación tiene relevancia a la hora de determinar las condiciones de trabajo, y de éste modo, potenciar la selectividad del catalizador a utilizar en una reacción dada.

Para el estudio de la disminución de la actividad con el tiempo o desactivación de los distintos catalizadores se mantuvo la temperatura de la reacción a 220 °C de forma constante a lo largo de 400 minutos, registrándose las variaciones de conversión a lo largo de ese tiempo.

III RESULTADOS

III.1. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre soporte derivados de BENT

III.1.1. Influencia de la adición de estaño como promotor

Para estudiar la posible conveniencia de trabajar con catalizadores de Rh soportado, o de Rh promovido con Sn soportado, se van a comparar los resultados obtenidos en la reacción catalizada (a 200°C), con catalizadores (de Rh y de Rh promovido con Sn) soportados sobre sílice comercial como soporte de referencia.

En la tabla adjunta, tabla III.1, se recogen los resultados encontrados de conversión total y selectividad hacia el alcohol crofílico a 200°C, para los catalizadores soportados sobre el Sílice. Se hace constar que la segunda cifra decimal de los % indicados en las tablas de este apartado es aproximada. Temperatura de reducción para todos los catalizadores es 500°C o la indicada, en su caso.

Catalizador	Conversión (%)	S _{AC} (%)
Rh / Sílice	51.91	0.01
Rh 1 Sn / Sílice	24.02	1.46
Rh 1.7 Sn / Sílice	4.99	59.12
Rh 2.2 Sn / Sílice	0.40	0.04

Tabla III.1. Conversión (%) y selectividad (%) hacia el alcohol crofílico a la temperatura de reacción de 200°C.

Del análisis de la tabla III.1 se pone de manifiesto la alta actividad del catalizador Rh/ Sílice con ~ 52% de conversión. Si consideramos la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, alcohol crofílico (procedente de la hidrogenación selectiva del grupo C=O, cuando permanece inalterado el C=C),

es muy escasa. Se observa, así mismo, que al incrementar el % de Sn, aumenta la selectividad hacia alcohol crotilico (%) hasta alcanzar un máximo a 1.7% de Sn ($S_{AC} \sim 59\%$) y desciende bruscamente ($S_{AC} 0.04\%$) al incorporar 2.2% de Sn. Paralelamente existe un descenso importante de conversión desde ~ 52 a 0.4%. Es decir, si se va buscando en la reacción de hidrogenación del crotonaldehído, la obtención de este producto, $CH_3-CH=CH-CH_2-OH$, no es adecuado preparar catalizadores únicamente de Rh soportado.

Los datos obtenidos, tabla III.1, dan cuenta de la alta selectividad y rendimiento hacia el alcohol crotilico encontrados para la reacción catalítica cuando se utiliza Sn como promotor y sílice comercial como soporte de referencia para este estudio. Todos los resultados anteriores ponen de manifiesto que, para el caso de la sílice comercial como soporte de catalizador, la adición de Sn más adecuada (para la obtención de mayores rendimientos en cuanto a la selectividad) es la del 1.7% (relación atómica Sn/Rh ~ 1.5).

El descenso de la conversión total, cuando se tiene la presencia de Sn (y mayor descenso conforme se va incrementando el % de Sn) se podría interpretar, en principio, por la disminución que sufre la cantidad de Rh superficial al estar presente el Sn, lo que puede ser debido al cubrimiento de la superficie metálica de Rh por especies $Sn^{\delta+}$. Esto implica descenso de dispersión y se observa que en los catalizadores soportados sobre sílice ocurre lo contrario (hasta 1.7% de Sn aumenta la dispersión, tabla III.8, capítulo 3). Otros autores [54] con catalizadores Sn-Pt/soportado lo habían interpretado por un efecto de dilución superficial del Rh con la presencia de Sn.

Se ha dejado patente que la selectividad hacia alcohol crotilico es notablemente superior al incorporar el Sn. Esto podría explicarse por la presencia del Estaño en forma oxidada incorporado como promotor, la selectividad hacia el alcohol crotilico está condicionada por los efectos electrónicos que suceden cuando en torno al centro activo, en este caso el metal noble Rodio, existe una densidad de carga positiva sobre el Rodio que interacciona con el grupo $C=O$ [50], como se puede visualizar en la figura III.1 [40].

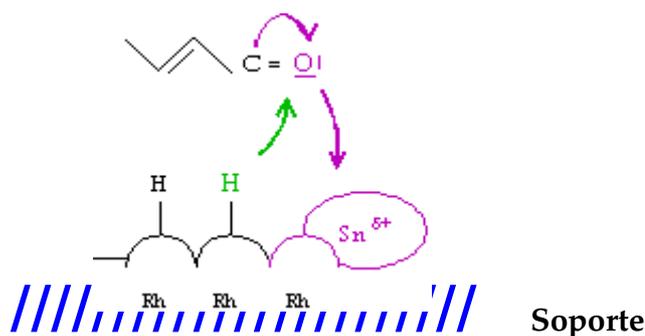


Figura III.1. Esquema de la activación del enlace C=O por especies de Sn electropositivas cerca de la superficie de Rodio.

Una vez realizados los estudios previos de la adición de Sn sobre el soporte de referencia sílice comercial se aplican a los catalizadores con soporte BENT la adición de Sn como promotor.

Catalizador	200°C		220°C	
	C _{CA} (%)	S _{AC} (%)	C _{CA} (%)	S _{AC} (%)
Rh / BENa	11.57	0.28	17.13	0.04
Rh 1.7 Sn/BENa	20.98	10.36	22.65	8.34
Rh/BENPIL	64.75	-	70.55	-
Rh 1.7 Sn/BENPIL	0.82	0.01	5.10	11.94
Rh / ZEPAD	99.53	0.01	99.52	0.01
Rh 1.7 Sn/ZEPAD	5.46	3.83	13.38	27.90
Rh / ZEXAD	92.93	-	96.32	-
Rh 1.7 Sn/ZEXAD	4.94	11.40	6.26	10.63
Rh / ZEPAM	100	-	100	-
Rh 1.7 Sn/ZEPAM	18.97	4.17	27.71	6.45
Rh / ZEXAM	100	-	100	-
Rh1.7 Sn/ZEXAM	6.38	31.35	7.67	23.09

CA = crotonaldehído; AC = alcohol crofílico;

Tabla III.2. Conversión (%) y selectividad (%) hacia el alcohol crofílico a las temperaturas de reacción de 200 y 220°C.

Para los catalizadores con Rh, tabla III.2, los resultados de conversión a la temperatura de 200°C son muy altos en todos los catalizadores con soporte zeolítico, sobrepasando el 90% de conversión para los catalizadores soportados sobre ZEPAD y ZEXAD y llegando incluso al 100% en catalizadores con soporte ZEPAM y ZEXAM. Paralelamente, se constata su nula o despreciable selectividad hacia el alcohol crotilico (0.01%).

Por su parte, los catalizadores con soporte BENA y BENPIL presentan una menor conversión, del ~ 65% para el soportado sobre BENPIL y de un ~12% para el soportado sobre BENA, siendo éste el que ofrece una mayor (aunque pequeña) selectividad hacia el alcohol crotilico. En cuanto a los resultados obtenidos a 220°C mantienen la tendencia general, la conversión aumenta (cuando aún puede hacerlo) y la selectividad hacia alcohol crotilico disminuye en el caso del Rh/BENA, puesto que era el único con una selectividad reseñable.

Por otro lado, los catalizadores con Sn como promotor, a 200°C presentan una disminución drástica de la conversión, a excepción del catalizador soportado sobre BENA. En cuanto a la selectividad hacia el alcohol crotilico resulta bastante elevada, especialmente con aquéllos catalizadores con soporte zeolítico preparado a reflujo (ZEXAM ~ 31%, ZEXAD ~ 11%) y con el catalizador soportado sobre BENA (~ 10%).

Para la temperatura de 220°C, se puede observar cómo la conversión aumenta en todos los casos, a diferencia de la selectividad que ofrece diferentes pautas de comportamiento. En el primer grupo, catalizadores soportados sobre BENA y BENPIL, muestra un importante aumento con el catalizador Rh 1.7 Sn/BENPIL y una suave disminución con el Rh 1.7 Sn/BENA. Para los catalizadores con soporte zeolítico, se aprecia un aumento en aquellos con soporte zeolítico preparado en autoclave y una disminución en los que tienen soporte tratado a reflujo.

En definitiva, si se va buscando en la reacción de hidrogenación del crotonaldehído la obtención de este producto ($CH_3-CH=CH-CH_2-OH$), no es adecuado preparar catalizadores únicamente de Rh soportado como se ha

indicado para catalizadores con soporte de sílice. Una vez más se ha dejado patente que la selectividad hacia alcohol croílico es notablemente superior al incorporar Sn. Esto podría explicarse, por la presencia del estaño en forma oxidada incorporado como promotor, como se ha argumentado en este mismo capítulo, apartado I.4.1. La selectividad hacia el alcohol croílico está condicionada por los efectos electrónicos, apartado I.4.2, que suceden cuando existe una densidad de carga positiva sobre el Rh, que interacciona con el grupo C=O, figura III.1.

III.1.2. Influencia de la naturaleza del soporte

En este apartado se comparan los resultados obtenidos de conversiones y selectividades con los catalizadores de Rh soportados (sólo o promovido con Sn), para los cuales ya se ha demostrado en el capítulo 3, apartado III.1.1, que la carga metálica incorporada y su dispersión dependen de la naturaleza del soporte utilizado. Paralelamente, se analizará la influencia de la naturaleza del soporte cuando además está presente el Sn como promotor.

El estudio de los catalizadores de Rh soportado pondrá de manifiesto el distinto comportamiento de los mismos, dependiendo prioritariamente de las características físico-químicas del soporte sobre el que se realiza el anclaje del metal, de la disponibilidad de éste a la hora de actuar como centro activo sobre el que tiene lugar la reacción y de los modos de interacción del sustrato (crotonaldehído) con el catalizador sometido a ensayo, que a su vez está relacionado, no sólo con la presencia de la fase metálica, sino también, con el modo de interaccionar soporte-sustrato.

El comportamiento de los catalizadores se analizó en el rango de temperaturas comprendido entre 180 y 280°C, a intervalos de 20°C, manteniéndose la temperatura de reacción constante durante 60 minutos.

a) En relación con los catalizadores soportados sobre materiales naturales y apilarados

Se comparan en este apartado los catalizadores soportados sobre BENa y BENPIL, tanto con un 1% de Rh como con un 1.7% de Sn como promotor. Todos ellos poseen una acidez mayor que la que muestran los catalizadores soportados sobre productos zeolíticos, siendo la del soporte BENPIL y la de sus catalizadores correspondientes algo más alta que la del resto. La carga de Rh incorporada es similar en todos los catalizadores excepto en el Rh 1.7 Sn/BENa que sólo alcanza un 0.68 frente a valores próximos al 0.90 que presentan los otros tres.

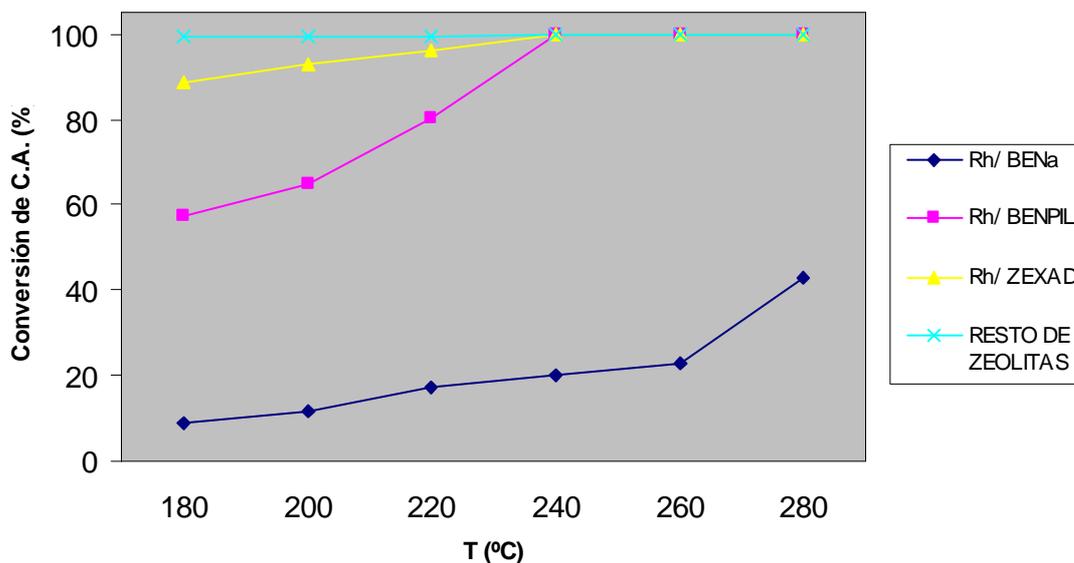


Figura III.2. Conversión (%) obtenidas para los catalizadores con Rh.

Los valores de la conversión total, figura III.2, y selectividad obtenida con los catalizadores mencionados anteriormente se recogen en la tabla III.3.

Para facilitar su comprensión, se destaca que se recogen todos los resultados de la productos de la reacción catalítica (butano, butanal y butanol) como porcentaje convertido (conversión, C%) y los de alcohol crofílico se refieren a la selectividad (S%), es decir, a su porcentaje respecto del total de reactivo convertido. La conversión del alcohol crofílico se obtendría multiplicando su selectividad por la conversión unitaria del crotonaldehído, con lo cual su valor sería siempre menor.

T (°C)		Rh/ BENa	Rh1.7Sn/ BENa	Rh/BENPIL	Rh1.7Sn/BENPIL
180	C% Crotonald.	8.74	20.08	57.32	0.52
	C% Butanal	6.82	14.35	47.91	0.43
	C% Butanol	0.08	1.53	-	-
	C% Butano	0.33	0.85	9.41	0.09
	S% A. Crofílico	17.29	11.52	-	0.24
200	C% Crotonald.	11.57	20.98	64.74	0.82
	C% Butanal	10.83	14.68	60.27	0.69
	C% Butanol	-	3.02	-	-
	C% Butano	0.71	1.10	4.48	0.12
	S% A. Crofílico	0.28	10.36	-	0.01
220	C% Crotonald.	17.13	22.65	80.5	5.10
	C% Butanal	15.08	15.00	-	3.93
	C% Butanol	0.94	2.49	-	-
	C% Butano	1.10	1.58	-	0.56
	S% A. Crofílico	0.04	8.34	-	11.94
240	C% Crotonald.	3.36	22.17	-	3.29
	C% Butanal	3.21	15.58	-	2.65
	C% Butanol	-	4.42	-	-
	C% Butano	0.15	2.16	-	0.23
	S% A. Crofílico	-	0.01	-	12.11
260	C% Crotonald.	22.87	29.81	-	6.51
	C% Butanal	20.58	20.15	-	5.50
	C% Butanol	-	5.76	-	-
	C% Butano	2.28	3.90	-	0.52
	S% A. Crofílico	-	0.01	-	7.53
280	C% Crotonald.	42.83	36.08	-	10.23
	C% Butanal	36.38	23.78	-	8.91
	C% Butanol	-	6.96	-	0.01
	C% Butano	6.44	5.33	-	1.02
	S% A. Crofílico	-	0.01	-	2.85
	D (%)	40	25	65	54
	Rh (%)	0.90	0.68	0.97	0.88

Tabla III.3. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores con soporte natural y apilado sin y con promotor de Sn.

Del análisis de los resultados cabe señalar que todos los catalizadores, cualquiera que sea la carga metálica incorporada, son muy activos a excepción del Rh 1.7 Sn/BENPIL que alcanza una conversión máxima de 10 a 12% a 280°C. En general, la conversión crece al aumentar la temperatura de reacción (dentro del rango de temperaturas ensayadas). En todo el rango de

temperaturas es mucho más activo el catalizador de más alta dispersión, mayor superficie específica y acidez (Rh/BENPIL).

Por otra parte, a T^{as} bajas, resultan más selectivos hacia alcohol crotilico los catalizadores con soporte de BENA (que poseen menor dispersión), pero desde temperatura de 220°C, o superior, sólo el catalizador Rh 1.7 Sn/BENPIL mantiene una selectividad hacia este producto, con el máximo a 240°C de ~ 12%.

Asimismo, se constata que para todas las temperaturas de trabajo de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído, el producto mayoritario es el butanal, seguido del butano, en el caso de Rh/BENA, Rh/BENPIL y Rh 1.7 Sn/BENPIL, y de butanol (como seguido producto) para el Rh 1.7 Sn/BENA [55], aumentando sus conversiones con la T^{a} de reacción en todos los casos. Destacamos las selectividades máximas del ~ 17% obtenida en la reacción catalítica con Rh/BENA a 180°C, del ~ 11% en Rh 1.7 Sn/BENA a 180°C y del ~ 12% en Rh 1.7 Sn /BENPIL a 240°C hacia el alcohol crotilico.

Por tanto, se comprueba cómo la presencia de alcohol crotilico es inapreciable cuando sólo tenemos Rh en el catalizador (a excepción del Rh/BENA a 180°C), mostrando gran selectividad hacia el butanal. Esto se puede atribuir al control cinético que éste ejerce sobre la reacción, como se recoge en el presente capítulo, apartado I.2 (esquema I.1), termodinámicamente está favorecida la hidrogenación completa hasta el butano.

La diferencia encontrada entre la conversión y selectividad registradas para estos catalizadores podría ser explicada además por la presencia de Sn, por la dispersión metálica o diferente carga metálica expuesta, mucho menor en el catalizador de Rh 1.7 Sn /BENA (25% de dispersión) y por las diferencias de las propiedades del soporte (como la intercalación del pilar en el caso de BENPIL).

b) En relación con los catalizadores soportados sobre materiales zeolíticos

En este apartado se completa el estudio de la actividad catalítica considerando los catalizadores zeolíticos en dos grupos: por un lado aquellos en los que la síntesis del soporte se realizó con agua destilada (Rh/ZEXAD, Rh 1.7 Sn/ZEXAD, Rh/ZEPAD y Rh 1.7 Sn/ZEPAD) y por otro los que proceden de soportes sintetizados con agua de mar (Rh/ZEXAM, Rh 1.7 Sn/ZEXAM, Rh/ZEPAM y Rh 1.7 Sn/ZEPAM).

Respecto a la primera serie, podemos decir que todos los catalizadores tienen una dispersión (a 500°C) bastante comparable (entre 10 y 29%) y además, presentan una carga metálica real muy diferente, con la excepción del catalizador Rh/ZEXAD cuya carga es 0.95. Esto nos indica que en la discusión de los resultados se tendría que tener, este dato, en cuenta a la hora de valorarlos.

Los resultados de conversión total y selectividad obtenida con los catalizadores anteriormente mencionados con soporte ZE_AD, se recogen en la tabla III.4 y figura III.3.

En la mencionada tabla se observa que para los catalizadores con un 1% de Rh las conversiones son muy altas, llegando al 100% en ambos casos, con una selectividad hacia el alcohol crotilico prácticamente despreciable. En el caso de Rh/ZEXAD se obtiene mayoritariamente butanal, invirtiéndose el proceso paulatinamente hacia el butanol a partir de 220°C, mientras que para el caso del Rh/ZEPAD, el producto mayoritario es butanol para todo el rango de temperaturas, a diferencia del resto de catalizadores con carga metálica exclusivamente de Rh.

Por su parte, los catalizadores promovidos con estaño presentan unas bajas conversiones (entre ~ 3 y 6% para el Rh 1.7 Sn/ZEXAD y entre ~ 5 y 19% para el Rh 1.7 Sn/ZEPAD), y sin embargo, manifiestan unas altas conversiones hacia alcohol crotilico, que es nuestro reto. En el primer caso, Rh 1.7 Sn/ZEXAD, esta selectividad sólo se da en el tramo de bajas temperaturas,

mientras que en el segundo caso, Rh 1.7 Sn/ZEPAD, la selectividad pasa por un máximo a 220°C para volver a decaer posteriormente, tabla III.4, figura III.3.

T (°C)		Rh/ ZEXAD	Rh1.7Sn/ZEXAD	Rh/ZEPAD	Rh1.7Sn/ZEPAD
180	C%Crotonald.	88.44	3.47	99.34	4.83
	C% Butanal	67.62	3.11	43.12	4.32
	C% Butanol	16.16	-	51.86	-
	C% Butano	4.66	0.21	4.36	0.11
	S% A.Crotilico	-	4.24	0.01	1.63
200	C%Crotonald.	92.93	4.94	99.53	5.46
	C% Butanal	62.75	3.99	36.30	4.88
	C% Butanol	24.00	-	58.30	-
	C% Butano	6.18	0.38	4.91	0.19
	S% A.Crotilico	-	11.40	0.01	3.83
220	C%Crotonald.	96.33	6.26	99.52	13.38
	C% Butanal	52.10	5.05	34.19	5.04
	C% Butanol	36.06	-	59.08	-
	C% Butano	8.16	0.55	6.25	5.82
	S% A.Crotilico	0.01	10.63	0.01	27.90
240	C%Crotonald.	99.92	2.78	100	8.86
	C% Butanal	43.81	2.43	15.77	6.59
	C% Butanol	45.33	-	74.86	-
	C% Butano	10.78	0.35	9.37	0.25
	S% A.Crotilico	-	-	-	22.81
260	C%Crotonald.	100	3.69	-	14.41
	C% Butanal	28.67	3.21	-	11.80
	C% Butanol	53.65	-	-	1.38
	C% Butano	17.68	0.48	-	0.66
	S% A.Crotilico	-	-	-	3.92
280	C%Crotonald.	-	4.99	-	18.94
	C% Butanal	-	3.79	-	16.00
	C% Butanol	-	0.61	-	1.65
	C% Butano	-	0.58	-	1.02
	S% A.Crotilico	-	-	-	1.42
D (%)		22	10	17	29
Rh (%)		0.95	0.10	0.56	0.33

Tabla III.4. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores con soportes zeolíticos preparado en agua destilada sin y con promotor de Sn.

En definitiva, se encuentra un máximo de selectividad hacia el alcohol crofílico a 220°C en los dos catalizadores promovidos con Sn, con un ~11 y un ~ 28% respectivamente, lo cual constituye un buen resultado, a efectos de la obtención de alcohol crofílico.

Por lo que hace referencia a la segunda serie, con catalizadores cuyos soportes zeolíticos están sintetizados con agua de mar ZE_AM, tabla III.5, ya se han visto en el capítulo 3 cómo su acidez era la más baja de todas. Además, su dispersión varía entre el 9 y el 47% y la cantidad de Rh incorporado es variable, siendo similar entre los catalizadores sin promotor (0.97 y 0.92) y entre los que sí lo tienen (0.61 y 0.74).

Se observa, al igual que en la anterior serie de catalizadores, que los catalizadores Rh/ZEXAM y Rh/ZEPAM tienen unas conversiones muy altas, con una nula selectividad hacia el alcohol crofílico. En ambos el producto mayoritario es el butanal.

En el caso de los catalizadores promovidos con estaño, Rh 1.7 Sn /ZEXAM y Rh 1.7 Sn/ZEPAM, se observan unas conversiones relativamente bajas (entre el ~ 6 y el 14% para el Rh 1.7 Sn/ZEXAM y entre el 18 y el 38% para el Rh 1.7 Sn/ZEPAM), apareciendo al igual que ocurría en el caso de los catalizadores con soporte preparado en agua destilada, una alta selectividad hacia alcohol crofílico encontrándose el catalizador mas favorable, Rh 1.7 Sn /ZEXAM, con selectividad hacia alcohol crofílico entre el 11 y el 35%, tabla III.5 y figura III.3. En este caso, la selectividad va disminuyendo con la temperatura en todo el rango analizado, mientras que en el catalizador Rh 1.7 Sn ZEPAM la selectividad sigue la pauta de comportamiento vista con el catalizador homólogo Rh 1.7 Sn/ZEPAD, pasando por un máximo a 220-240°C para ir disminuyendo posteriormente. Como viene siendo habitual, el producto mayoritario sigue siendo el butanal, si bien el porcentaje es menor en Rh 1.7Sn/ZEXAM (entre ~ 4 y 10%) que en Rh 1.7 Sn/ZEPAM (entre ~ 15 y 26%), tabla III.5 y figura III.3.

Los resultados de ambas tablas III.4 y III.5, indican más ventajoso (mayor selectividad hacia alcohol crofílico), trabajar con soportes ZEPAD y ZEXAM para los catalizadores promovidos con Sn.

T(°C)		Rh/ ZEXAM	Rh1.7Sn/ ZEXAM	Rh/ZEPAM	Rh1.7Sn/ZEPAM
180	C% Crotonald.	98.11	5.53	99.52	18.11
	C% Butanal	72.86	3.57	83.99	14.60
	C% Butanol	12.38	-	9.86	1.45
	C% Butano	12.86	0.05	5.68	1.39
	S% A.Crofílico	-	34.58	-	2.82
200	C% Crotonald.	100	6.38	-	18.97
	C% Butanal	66.19	4.26	-	14.80
	C% Butanol	26.53	0.04	-	1.18
	C% Butano	7.28	0.08	-	2.15
	S% A.Crofílico	-	31.35	-	4.17
220	C% Crotonald.	100	7.67	-	27.71
	C% Butanal	47.80	4.76	-	20.38
	C% Butanol	42.59	1.02	-	1.45
	C% Butano	9.61	0.12	-	4.09
	S% A.Crofílico	-	23.09	-	6.45
240	C% Crotonald.	-	7.39	-	34.68
	C% Butanal	-	4.63	-	24.12
	C% Butanol	-	1.43	-	2.07
	C% Butano	-	0.10	-	5.26
	S% A.Crofílico	-	16.70	-	9.28
260	C% Crotonald.	-	10.61	-	36.16
	C% Butanal	-	6.81	-	24.79
	C% Butanol	-	2.04	-	1.97
	C% Butano	-	0.17	-	6.81
	S% A.Crofílico	-	14.97	-	6.86
280	C% Crotonald.	-	14.18	-	37.61
	C% Butanal	-	9.45	-	25.87
	C% Butanol	-	2.79	-	2.28
	C% Butano	-	0.33	-	8.35
	S% A.Crofílico	-	11.37	-	2.96
	D (%)	25	9	27	47
	Rh (%)	0.92	0.74	0.97	0.61

Tabla III.5. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores con soporte zeolítico preparado en agua de mar sin y con promotor de Sn.

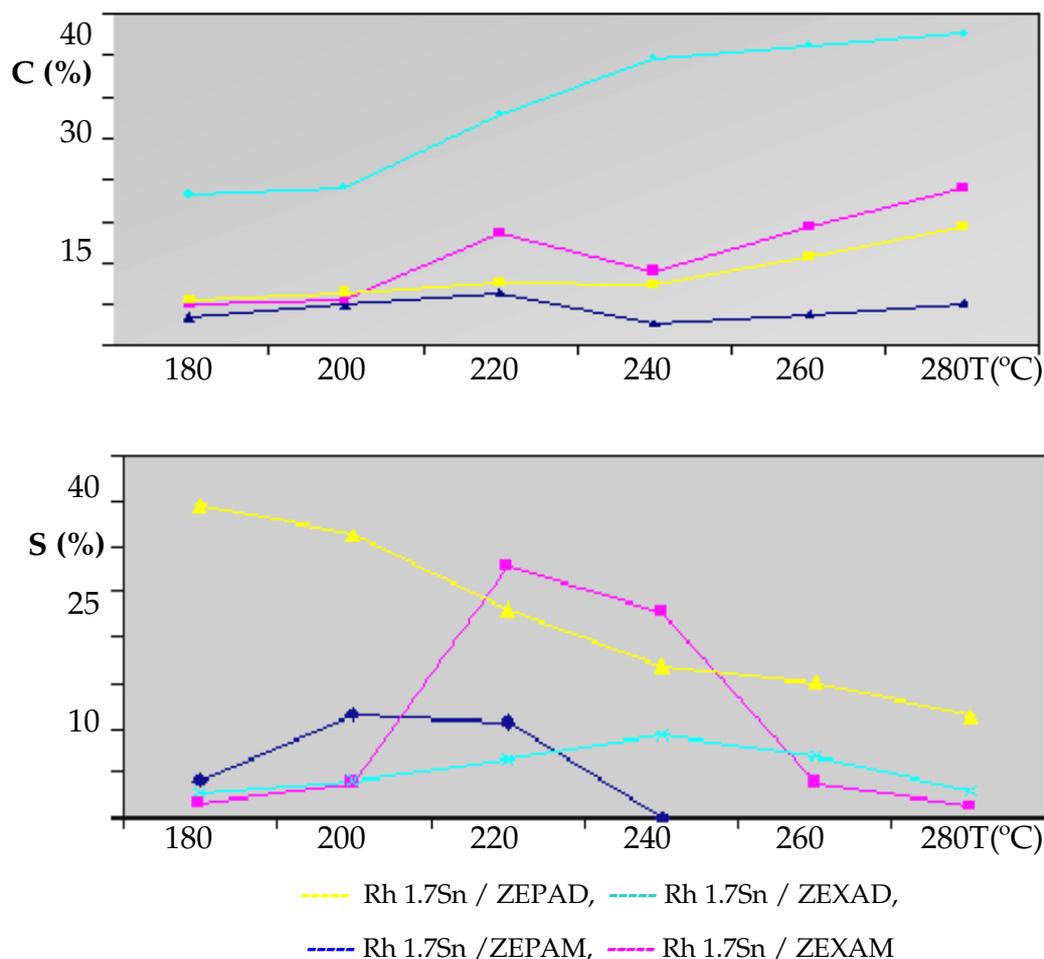


Figura III.3. Conversión – C (%) y selectividad – S (%) para los catalizadores de Rh promovido con Sn, soportados sobre soportes zeolíticos.

III.1.3. Actividad por centro activo: TOF

Para el caso de los catalizadores zeolíticos con carga metálica de Sn, calculamos los valores TOF (factor de *turn-over*, expresado como moles de un determinado producto obtenidos por mol de Rh y por minuto) en este caso analizando la selectividad del alcohol crofílico, de acuerdo con los valores de dispersión calculados mediante la valoración O_2/H_2 .

Estos valores se calculan según la fórmula (4-15) ya expuesta en el apartado II.3.1. En la tabla III.6 y la figura III.4 se recogen los valores TOF calculados.

A la vista de los datos obtenidos, se ve un claro paralelismo entre la selectividad hacia el alcohol crofílico y los valores TOF obtenidos.

Catalizador	180°C	200°C	220°C	240°C	260°C	280°C	D(%)
Rh 1.7 Sn/ ZEXAD	1.29	4.94	5.84	-	-	-	10
Rh 1.7 Sn/ ZEPAD	0.22	0.59	10.62	5.75	1.61	0.76	29
Rh 1.7 Sn/ ZEXAM	16.78	17.55	15.54	10.83	13.93	14.14	9
Rh 1.7 Sn/ ZEPAM	0.91	1.42	3.20	5.76	4.44	1.99	47

Tabla III.6. Valores TOF de los catalizadores zeolíticos de Rh y Sn como promotor, expresados como moles de alcohol crofílico obtenidos, mol⁻¹ de Rh min⁻¹.

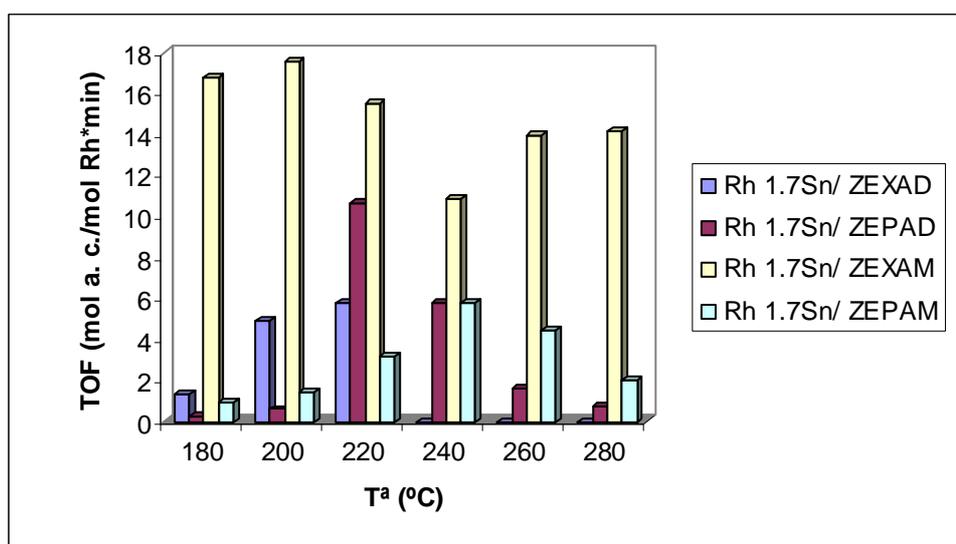


Figura III.4. Actividad por mol de Rh expuesto obtenida con los catalizadores (TOF) para la selectividad hacia el alcohol crofílico.

En todo caso, parece evidente que la reacción en cuanto a la obtención de alcohol crofílico, es sensible a la estructura metálica al menos en un rango de tamaño de partícula determinado [56,57]. Para aproximadamente una misma carga metálica (Rh 1.7 Sn/ZEXAM y Rh 1.7 Sn/XEPAM) con dispersiones diferentes se obtienen comportamientos catalíticos diferentes, lo que indica que la reacción hacia la obtención de alcohol crofílico, está favorecida cuando el tamaño de partícula del metal es mayor (<D%). Por otra parte, no existe una

relación directa de proporcionalidad, lo cual puede ser debido a la influencia simultánea de otros factores. El catalizador de menor dispersión (Rh 1.7 Sn/ZEXAM, D% 9, tamaño 12.6 nm) es el que presenta mayor selectividad hacia el alcohol crofílico.

En resumen

Se observa que para todos los catalizadores con soporte derivado de BENT de Rh sólo y/o con Sn como promotor, cualquiera que sea el soporte, en general, la conversión crece al aumentar la temperatura de reacción.

Respecto a la selectividad, se puede comprobar que los catalizadores con Sn como promotor (Rh 1.7 Sn/ZEPAD y Rh 1.7 Sn/ZEXAM) muestran una alta selectividad hacia el alcohol crofílico en las condiciones de trabajo y rango de temperaturas estudiadas.

Según se puede observar en las tablas III.3, III.4 y III.5, los catalizadores con un 1% de Rh presentan una alta selectividad hacia butanal y prácticamente nula hacia el alcohol crofílico, mientras que aquellos que están promovidos con Sn poseen una selectividad variable hacia el alcohol crofílico, con valores comprendidos entre 1 a 35%. A medida que se aumenta la temperatura se encuentra básicamente dos tipos de comportamiento paralelos: o bien disminuye la selectividad hacia el alcohol crofílico en todo el rango de temperaturas (como en Rh 1.7 Sn/ZEXAM aunque en este caso los valores del TOF indican un máximo a 200°C), o bien se encuentra un máximo de selectividad sobre los 220-240°C con un descenso posterior en la misma, como ocurre en los otros cuatro catalizadores con Sn. En relación de la conversión hacia butanol, la conversión es muy variable y en algunas temperaturas es nula, pero en el caso del Rh/ZEPAD la conversión hacia el butanol es bastante más alta que en el resto.

Estos resultados podrían estar relacionados con las propiedades químico-físicas del soporte (acidez, superficie específica,...) y/o dispersión metálica del Rh, sobre todo, con la presencia del segundo metal (Sn) en la

estructura, pues la especie oxidada de Sn crea centros de carga positiva que prolongan el C=O y relajan el enlace carbono-oxígeno, facilitando su posterior hidrogenación como se ha discutido en el apartado III.1.1.

III.1.4. Energía de activación aparente (E_a)

Se ha estudiado el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión para los catalizadores preparados sobre los diferentes soportes. Los resultados obtenidos aparecen en la figura III.5 y en la tabla III.7.

Como se ha podido constatar en los ensayos de actividad descritos en los apartados precedentes, la actividad catalítica aumenta con la temperatura de reacción.

A partir de estos datos se ha calculado la energía de activación aparente de los catalizadores. Se ha efectuado el cálculo para el producto mayoritario, debido a que se ha trabajado con una conversión menor del 20%. Hay que tener en cuenta, además, que se trata de valores aproximados ya que para efectuar el cálculo se dispone únicamente de tres puntos.

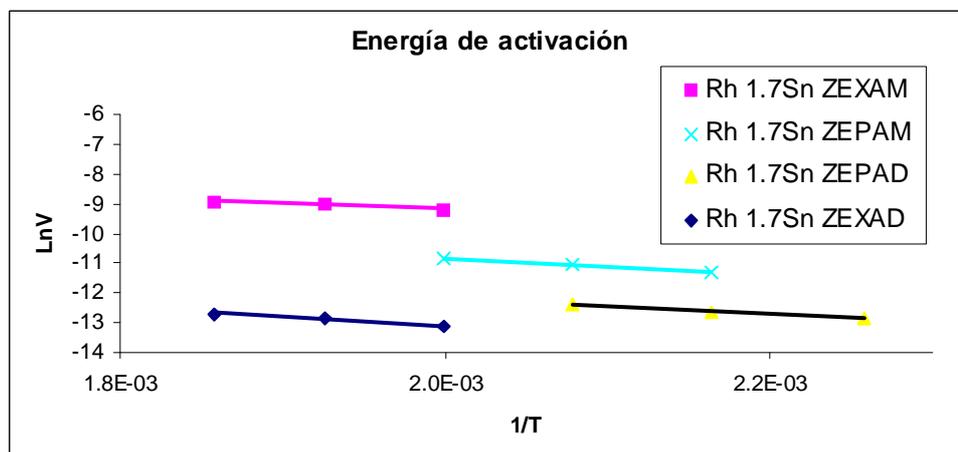


Figura III.5. Representación de $\ln v$ frente a $1/T$ para los catalizadores con soporte zeolítico, de Rh promovido con Sn.

La energía de activación aparente obtenida en este caso tiene validez como comparación entre los distintos catalizadores, ya que, aunque la estructura del catalizador no se vea afectada en los cambios de temperatura [58]

puede existir dependencias de la unión de los reactivos a la superficie, además de ser sensible al comportamiento de desactivación del catalizador.

Podemos señalar que a pesar de que se han utilizado pocos puntos para el cálculo, los coeficientes de correlación obtenidos han sido próximos a la unidad en todos los casos.

En la figura III.5 se representan los datos $\ln v$ frente $1/T$ de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído llevada a cabo con los catalizadores del tipo Rh 1.7 Sn/soportes zeolíticos para, a partir de la ecuación característica de Arrhenius (4-19), obtener el valor de la energía de activación de los diferentes catalizadores.

Catalizador	Ea (KJ/mol)
Rh 1.7 Sn/ZEPAM	24.33
Rh 1.7 Sn/ZEXAM	41.22
Rh 1.7 Sn/ZEPAD	45.38
Rh 1.7 Sn/ZEXAD	22.49

Tabla III.7. Energías de activación de los catalizadores para una temperatura de reducción de 500°C.

Cuando las reacciones de hidrogenación en fase gaseosa a temperaturas inferiores a los 1000°C presentan energías de activación entre 4 y 17 KJ/mol se considera que se produce un control difusional de la misma, y cuando alcanzan valores por encima de 21 KJ/mol predomina el control químico [8]. Por lo tanto, los valores calculados de las energías de activación aparentes de nuestros ensayos permiten deducir que no se produce control difusional en la reacción, en las condiciones de trabajo empleadas.

Por otro lado, los valores obtenidos son del mismo orden o inferiores que las encontradas por Coloma et al. [32-33], Claus [20] y Zanella [56] en la hidrogenación de crotonaldehído cuando se utilizó Pt/Carbón activo o Au/TiO₂ o Pt/TiO₂ respectivamente.

III.1.5. Desactivación de los catalizadores

Para el estudio de la disminución de la actividad con el tiempo o desactivación de los distintos catalizadores se mantuvo la temperatura de la reacción de forma constante a lo largo de 400 minutos, registrándose las variaciones de conversión a lo largo de ese tiempo. Los resultados de estos ensayos se recogen en la tabla III.8 y en la figura III.6. En la mencionada tabla se recoge la conversión (como media de los valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio) y la actividad residual (valor que representa el tanto por ciento de la conversión final del ensayo respecto a la máxima).

Catalizador	Conversión media	Actividad residual (%)
Rh 1.7 Sn /ZEPAD	61.08	81.15
Rh 1.7 Sn /ZEXAM	8.56	80.50

Tabla III.8. Conversión media y actividad residual para los catalizadores ensayados a temperatura constante.

Para el estudio de la desactivación se ha elegido dos catalizadores que han obtenido mejores resultados de conversión y selectividad hacia el alcohol crofílico en el rango de temperaturas analizadas: Rh 1.7 Sn/ZEPAD y Rh 1.7 Sn /ZEXAM.

Del análisis de las gráficas, figura III.6, se constata que la actividad de ambos catalizadores permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo ensayado, obteniéndose una actividad residual próxima al 80%. Por su parte, la selectividad hacia el alcohol crofílico permanece también casi invariable con el tiempo.

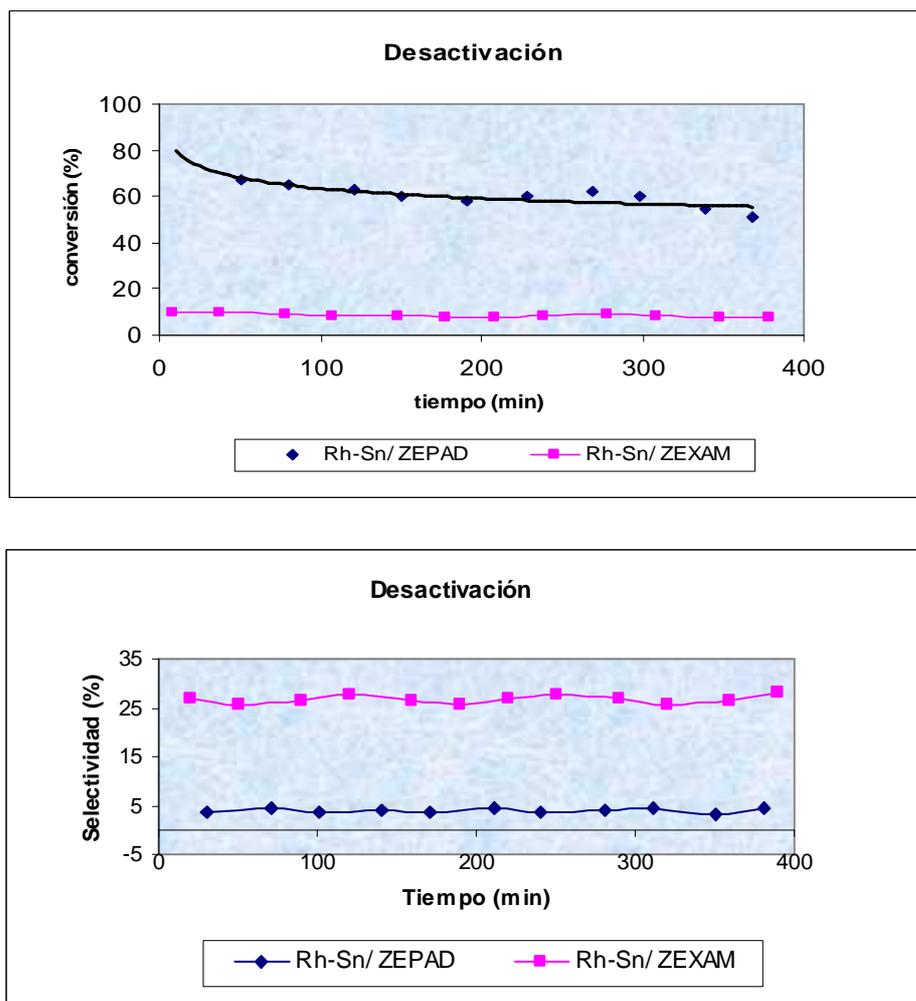


Figura III.6. Evolución de la conversión (%) y selectividad (%) hacía alcohol crotilico con el tiempo en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído a temperatura constante.

III.2. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre bentonita procedente de Wyoming - Wy

III.2.1. Influencia de la temperatura de reducción del metal

Se pretende deducir la influencia que pueda tener sobre la actividad catalítica la temperatura de reducción previa del precursor de Rh, y su tratamiento previo. En la tabla III.9, se recogen los resultados de la reacción catalizada por ~ 10 mg de Rh 1.7 Sn/Wy Al, a diferentes temperaturas de reacción con flujo de H₂ de 50 ml/min, para una temperatura en el borboteador de 20°C (con relación H₂/crotonaldehído 26), a temperaturas de reducción de la fase metálica de 300 y 500°C.

Para cualquier temperatura de reducción y tratamiento se observa que la actividad y selectividad transcurren paralelas para todas temperaturas de reducción de Rh y son ligeramente mayores en el caso de la reducción a 300°C a temperaturas bajas (hasta 240°C), a partir de esta temperatura es mayor cuando la temperatura de reducción se realiza a 500°C, apreciándose ligeros cambios en la selectividad de los productos obtenidos. Concretamente, la selectividad hacia el alcohol crofílico es mayor (~ 38%) cuando el catalizador es reducido directamente en H₂ a 500°C y la temperatura de reacción es de 220-240°C. Sin embargo la selectividad hacia el alcohol crofílico es menor cuando el catalizador es reducido a la temperatura de 300°C.

En resumen, cuando la temperatura de reducción de catalizador es de 300°C, la selectividad hacia el butanal y alcohol crofílico se ve favorecida a temperaturas bajas de reacción, y cuando la temperatura de reducción es de 500°C, se precisan temperaturas de reacción a 220°C para que la selectividad hacia el alcohol crofílico sea máxima.

T(°C)		300°C	500°C	500°C (aire450°C)
180	C% Crotonald.	2.19	1.28	0.41
	C% Butanal	2.19	1.09	0.34
	C% Butanol	-	-	-
	C% Butano	0.37	0.19	0.07
	S% A.Crotílico	3.20	0.00	0.28
200	C% Crotonald.	7.06	1.56	0.87
	C% Butanal	4.92	1.27	0.74
	C% Butanol	0.05	-	-
	C% Butano	0.83	0.14	0.10
	S% A.Crotílico	16.04	9.07	2.83
220	C% Crotonald.	11.17	5.74	3.05
	C% Butanal	7.62	3.32	2.08
	C% Butanol	0.72	-	-
	C% Butano	1.20	0.26	0.16
	S% A.Crotílico	14.56	37.6	32.86
240	C% Crotonald.	17.53	13.00	5.68
	C% Butanal	13.49	7.80	4.75
	C% Butanol	1.47	1.10	-
	C% Butano	2.19	0.50	0.32
	S% A.Crotílico	2.14	27.7	2.23
260	C% Crotonald.	20.31	20.37	2.70
	C% Butanal	15.73	14.08	7.46
	C% Butanol	79.69	2.22	1.09
	C% Butano	2.78	0.98	0.62
	S% A.Crotílico	1.58	15.2	2.70
280	C% Crotonald.	-	25.33	10.18
	C% Butanal	-	19.24	9.26
	C% Butanol	-	3.02	0.01
	C% Butano	-	1.44	0.85
	S% A.Crotílico	-	6.42	0.59
D (%)		54	72	
Rh (%)		0.94		

Tabla III.9. Conversión (%) y selectividad (%) de la reacción para el catalizador de Rh 1.7 Sn/Wy Al a distintas temperaturas de reducción (300 y 500 °C).

Es posible que la temperatura baja de reacción sea cinéticamente menos favorable para la conversión a butanal y otros productos, y se vea por ello, indirectamente más favorecida la conversión hacia el alcohol crotílico. Por otra parte, cuando la temperatura de reducción del Rh es 300°C, podría estar no completamente reducido el metal y existiera un entorno al Rh de densidad de carga positiva que, como se discutió anteriormente en este capítulo (apartado

III.1.1), favorece la hidrogenación selectiva del C=O. No obstante datos de DSC indicaron que se reduce el Rh a temperaturas de $\leq 200^{\circ}\text{C}$.

En relación con el tratamiento de actividad o calcinación a 450°C durante una hora previa a la reducción a la 500°C , los resultados revelan en todos los rangos de temperaturas ensayadas menor conversión y menor selectividad hacia alcohol crotilico que cuando la reducción se realiza directamente.

III.2.2. Influencia de la adición de estaño como promotor

En el capítulo 3, apartado III.2.1, se puso de manifiesto la influencia de la adición de Sn, en la variación importante, tanto de la carga metálica como de la dispersión metálica del Rh. De la misma manera que se ha estudiado en el apartado III.1.1 del presente capítulo, para los catalizadores con soporte de sílice, se estudia la posible influencia de la actividad/selectividad de la reacción catalítica para los catalizadores con soportes derivados de Wy.

En este sentido para estudiar la posible conveniencia de trabajar con catalizadores de Rh, o de Rh promovido con Sn soportado, se comparan los resultados obtenidos en la reacción catalizada a 220 y 240°C , con catalizadores soportados sobre arcillas modificadas, mediante la intercalación de pilares de Al, La/Al (1/25), La/Al (1/5) y Ce/Al (1/25), Ce/Al (1/5), sin y con promotor de Sn en los porcentajes de 0.5 y 1.7 (tabla III.10).

Para todos los catalizadores de Rh soportado en los diferentes soportes y a temperaturas diferentes de trabajo, al adicionar Sn, desciende drásticamente la conversión. Esta conversión disminuye, en general, suavemente al incrementar la adición de Sn para ambas temperaturas de trabajo experimentado [59].

La selectividad va aumentando al adicionar el Sn como promotor pero este aumento es patente en todos los catalizadores a excepción del catalizador soportado en arcilla natural Wy, cuya selectividad bastante baja, se podría explicar por enterramiento del Rh entre las láminas, además de la diferente

dispersión que presenta respecto del resto de los catalizadores promovidos con Sn.

Catalizador	220°C		240°C	
	C (%)	S (%)	C (%)	S (%)
Rh / Wy	70.00	-	70.95	0.08
Rh 1.7 Sn / Wy	1.23	0.11	1.73	0.09
Rh / Wy Al	27.72	6.45	31.32	10.80
Rh 1.7 Sn / Wy Al	5.74	37.60	13.00	27.70
Rh / Wy La/Al (1/25)	15.86	0.01	19.12	0.01
Rh 0.5 Sn / Wy La/Al(1/25)	3.58	0.87	3.95	4.81
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/25)	3.89	10.30	10.13	20.17
Rh 1.7 Sn / Wy La/Al (1/5)	2.57	15.70	5.47	25.24
Rh / Wy Ce/Al (1/25)	93.04	0.01	-	-
Rh 0.5 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	33.23	6.69	42.41	7.11
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/25)	4.55	0.35	5.46	11.70
Rh 1.7 Sn / Wy Ce/Al (1/5)	3.07	1.15	6.70	13.70

Tabla III.10. Conversión (%) y selectividad (%) hacia el alcohol crofílico a las temperaturas de reacción de 220 y 240°C.

Este descenso de conversión, al adicionar Sn, fue discutido para el caso de catalizadores con soportes derivados de BENT, apartado III.1.1. Con catalizadores de Rh soportado (sin promotor), el único que ha resultado selectivo hacia alcohol crofílico es el de soporte WyAl con selectividad ~ 6.5% para conversión ~ 28% a 220°C y ~ 11% de selectividad hacia alcohol crofílico para conversión de ~ 31% a 240°C.

Respecto al comportamiento comparativo de los catalizadores, cuando la temperatura de trabajo es 220 ó 240°C, se encuentra que a mayor temperatura (240°C) crece la conversión y la selectividad para todos los catalizadores a excepción de Rh 1.7 Sn / WyAl.

Para estudiar el efecto del % de Sn como promotor se han realizado ensayos con el catalizador soportado sobre Wy La/Al (1/25) y Wy La/Al (1/5). Del análisis de los resultados recogidos en la tabla III.11 se deduce, para el caso de la reacción catalizada sobre Rh / Wy La/Al, sin promotor, que la conversión es bastante alta y la selectividad hacia alcohol crofílico muy escasa. En el caso

de Rh 0.5 Sn/Wy La/Al (1/25), aunque la conversión aumenta suavemente al aumentar la T^a , la selectividad hacia alcohol crofílico pasa por un máximo, sobre 240°C (~ 5%) y disminuye conforme crece la temperatura de reacción.

T (°C)	Rh / WyLa/Al(1/25)		Rh 0.5 Sn / WyLa/Al(1/25)		Rh 1.7 Sn / WyLa/Al(1/25)		Rh 1.7 Sn / WyLa/Al(1/5)	
	C(%)	S(%)	C(%)	S(%)	C(%)	S(%)	C(%)	S(%)
180	12.33	0.01	2.14	0.00	1.28	0.13	1.06	0.00
200	14.50	0.00	2.65	0.01	2.04	0.72	1.54	0.28
220	15.86	0.01	3.58	0.87	3.89	10.30	2.54	15.70
240	19.12	0.01	3.95	4.81	10.13	20.17	5.40	25.24
260	24.19	0.01	6.37	1.73	18.67	10.28	10.82	14.37
280	38.32	0.01	-	-	26.05	6.39	16.14	8.46
Sn/Rh	-		0.44		1.60		1.52	

Tabla III.11. Conversión (%) y selectividad (%) hacia alcohol crofílico para la reacción catalizada por los catalizadores señalados con diferente % de Sn como promotor.

A la temperatura de 240°C y al incrementar el % de Sn (1.7%) la conversión total ha aumentado, y paralelamente, la selectividad hacia alcohol crofílico se ha incrementado notablemente, alcanzando valores próximos al 20% de selectividad para una conversión de ~ 10% para el catalizador con soporte La/Al (1/25) y ~ 25% de selectividad para una conversión de 5% para el catalizador soportado La/Al (1/5). Posteriormente existe disminución suave y generalizada (para diferentes adiciones de Sn) hasta la temperatura de 260°C y más notablemente a 280°C.

La selectividad hacia el alcohol crofílico en presencia de Sn como promotor puede discutirse en términos de efectos electrónicos, como se ha expuesto en el apartado III.1.1.

En resumen, la adición de 1.7% de Sn (relación atómica de Sn/Rh ~ 1.5) como promotor, parece la más idónea para esta familia de soportes con catalizadores de Rh próximas al 1%.

III.2.3. Influencia de la naturaleza del soporte

En este apartado se realiza un estudio comparativo según los distintos soportes, de los catalizadores de Rh soportado, (sólo o promovido con Sn), para los cuáles ya se ha demostrado en el capítulo 3, apartado III.2.1, que la carga metálica incorporada y su dispersión dependen de la naturaleza del soporte utilizado.

El comportamiento de los catalizadores se analiza de la misma manera indicada en apartado III.1.2, del presente capítulo.

➤ En relación con los catalizadores de Rh

En la tabla III.12 se recoge los resultados de conversión (%) y selectividad (%). El comportamiento catalítico sigue la misma pauta que para la serie de catalizadores considerados en el apartado III.1.2.

Se eligen para este estudio los catalizadores de carga teórica del 1% de Rh denominados Rh/WyLa/Al (1/25) y Rh/WyCe/Al (1/25), con cargas de Rh incorporado de 0.97 y 0.99 respectivamente.

Para todas las temperaturas de trabajo de la reacción catalizada con ambos catalizadores, el producto mayoritario es el butanal, seguido del butano, aumentando su conversión con la T^a de reacción.

Por otra parte, y como comportamiento más diferenciador entre los catalizadores, existe, a lo largo de todos los ensayos a diferentes T^{as}, una pequeña pero detectable presencia de alcohol crofílico como producto minoritario de la reacción.

T (°C)		Rh/WyLa/Al(1/25)	Rh/WyCe/Al(1/25)
180	C% Crotonald.	12.33	89.51
	C% Butanal	10.72	81.21
	C% Butanol	-	0.15
	C% Butano	1.61	8.15
	S% A.Crotílico	0.01	0.02
200	C% Crotonald.	14.50	93.04
	C% Butanal	11.60	74.87
	C% Butanol	-	5.88
	C% Butano	1.75	12.22
	S% A.Crotílico	0.00	0.07
220	C% Crotonald.	15.86	-
	C% Butanal	11.18	-
	C% Butanol	-	-
	C% Butano	3.33	-
	S% A.Crotílico	0.01	-
240	C% Crotonald.	19.12	-
	C% Butanal	13.59	-
	C% Butanol	-	-
	C% Butano	5.51	-
	S% A.Crotílico	0.01	-
260	C% Crotonald.	24.19	-
	C% Butanal	-	-
	C% Butanol	-	-
	C% Butano	-	-
	S% A.Crotílico	0.01	-
280	C% Crotonald.	38.32	-
	C% Butanal	-	-
	C% Butanol	-	-
	C% Butano	-	-
	S% A.Crotílico	0.01	-
D (%)		52	52
Rh (%)		0.97	0.99

Tabla III.12. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores de Rh.

➤ **En relación con los catalizadores de Rh promovidos con Sn**

En el párrafo III.2.2, se estudia la conveniencia de la incorporación de Sn como promotor a los catalizadores de Rh soportados. En este apartado se complementa su estudio en relación con los diferentes soportes.

Se eligen para este estudio dos series de catalizadores de Rh denominados: Rh 0.5 Sn / WyLa/Al (1/25) y Rh 0.5 Sn / WyCe/Al (1/25) la primera serie y (a) Rh 1.7 Sn / Wy, Rh 1.7 Sn / WyAl y (b) Rh 1.7 Sn / WyLa/Al (1/25 y 1/5) y Rh 1.7 Sn / WyCe/Al (1/25 y 1/5) la segunda serie.

Los resultados de conversión total y selectividad obtenida con los catalizadores de carga teórica de Rh del 1%, al que previamente se le ha incorporado 0.5% de Sn como promotor, soportados sobre WyLa/Al (1/25) y sobre WyCe/Al (1/25), se recogen en la tabla III.13.

En la tabla mencionada se observa la misma pauta de comportamiento catalítico que para la serie de catalizadores con soporte de BENT, comentado en el apartado anterior III.1, destacando la alta actividad y selectividad del catalizador Rh 1.7 Sn/WyAl que alcanza valores máximos a 220°C (~ 38%) y 240°C (~ 28%). Así mismo para todos los catalizadores, independientemente del soporte, aumenta la conversión con la temperatura de reacción, pero la conversión es muy inferior respecto a cuando solo se tenía Rh soportado. Paralelamente, la selectividad hacia alcohol crotilico aumenta al añadir el Sn como promotor, por otra parte la selectividad hacia butanal y butano crece al aumentar la temperatura de reacción (tabla III.13).

Además, se pone de manifiesto que los catalizadores soportados sobre la arcilla natural (sin pilares), presentan una baja conversión y selectividad respecto a las arcillas modificadas mediante la intercalación de pilares de Al, La/Al y Ce/Al.

4. Actividad catalítica en la hidrogenación de crotonaldehído

		Rh 1.7Sn/ Wy	Rh 1.7Sn/ WyAl	Rh 0.5Sn/ WyLa/Al	Rh 1.7Sn/ WyLa/Al	Rh 0.5Sn/ WCe/Al	Rh 1.7Sn/ WyCe/Al
180	C% Crotonald.	0.27	1.28	2.14	1.28	17.43	2.70
	C% Butanal	-	1.09	1.96	1.12	15.73	2.28
	C% Butanol	-	-	-	-	1.60	-
	C% Butano	0.26	0.19	1.89	0.17	1.64	0.41
	S% A.Croftílico	0.52	0.00	0.00	0.13	0.36	0.60
200	C% Crotonald.	0.54	1.56	2.65	2.04	11.96	3.05
	C% Butanal	0.46	1.27	2.39	1.75	9.96	2.50
	C% Butanol	-	-	-	-	1.15	-
	C% Butano	0.08	0.14	0.27	0.28	0.80	0.53
	S% A.Croftílico	0.25	9.07	0.01	0.72	0.34	0.53
220	C% Crotonald.	1.23	5.74	3.58	3.89	33.23	4.55
	C% Butanal	1.07	3.32	3.13	3.09	23.38	3.74
	C% Butanol	-	-	-	0.02	3.70	-
	C% Butano	0.16	0.26	-	0.37	3.94	0.79
	S% A.Croftílico	0.11	37.60	0.87	10.30	6.69	0.35
240	C% Crotonald.	1.73	13.00	3.95	10.13	42.41	5.46
	C% Butanal	1.51	7.80	3.35	6.35	27.84	4.14
	C% Butanol	-	1.10	-	1.053	4.83	-
	C% Butano	0.21	0.50	0.42	0.67	6.73	0.68
	S% A.Croftílico	0.09	27.7	4.81	20.17	7.11	11.70
260	C% Crotonald.	2.66	20.37	6.37	18.67	46.37	11.40
	C% Butanal	2.30	14.08	5.33	12.81	29.47	8.80
	C% Butanol	-	2.22	-	2.37	5.01	-
	C% Butano	0.36	0.98	0.85	1.59	8.59	1.52
	S% A.Croftílico	0.06	15.2	1.73	10.28	7.12	9.67
280	C% Crotonald.	3.64	25.33	-	26.05	56.63	17.60
	C% Butanal	3.09	19.24	-	18.22	33.65	14.00
	C% Butanol	-	3.02	-	3.58	7.73	-
	C% Butano	0.55	1.44	-	2.60	11.80	2.57
	S% A.Croftílico	0.04	6.42	-	6.39	6.10	6.04
	D (%)	5	72	69	99	99	82
	Rh (%)	0.56	0.94	0.98	0.92	0.95	0.92

Tabla III.13. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores con 1% de Rh y con diferentes porcentajes de Sn, soportado sobre bentonita natural Wy y pilares de Al y mixtos (La/Al y Ce/Al), con relación atómica (1/25).

Para los soportes con pilares mixtos La/Al y Ce/Al se realizan estudios del comportamiento catalítico cuando las proporciones Ln/Al son (1/25 y 1/5). En la tabla III.14 se han recogido los resultados.

T(°C)		Rh 1.7Sn/ Wy La/Al (1/25)	Rh 1.7Sn/ Wy La/Al (1/5)	Rh 1.7Sn/ Wy Ce/Al (1/25)	Rh 1.7Sn/ Wy Ce/Al (1/5)
180	C% Crotonald.	1.29	1.06	2.70	1.06
	C% Butanal	1.12	0.92	2.28	0.69
	C% Butanol	-	-	-	-
	C% Butano	0.17	0.14	0.41	0.10
	S% A.Crotílico	0.13	0.00	0.60	0.01
200	C% Crotonald.	2.04	1.54	3.05	1.51
	C% Butanal	1.75	1.35	2.50	1.36
	C% Butanol	-	-	-	-
	C% Butano	0.28	0.19	0.53	0.16
	S% A.Crotílico	0.72	0.28	0.53	0.37
220	C% Crotonald.	3.89	2.54	4.55	3.07
	C% Butanal	3.09	1.89	3.74	2.72
	C% Butanol	0.02	-	-	-
	C% Butano	0.37	0.25	0.79	0.31
	S% A.Crotílico	10.3	15.7	0.35	1.15
240	C% Crotonald.	10.13	5.40	5.46	6.70
	C% Butanal	6.35	3.83	4.14	4.71
	C% Butanol	1.053	0.06	-	0.10
	C% Butano	0.67	0.16	0.68	0.51
	S% A.Crotílico	20.17	25.24	11.7	13.7
260	C% Crotonald.	18.67	10.82	11.4	8.60
	C% Butanal	12.81	6.35	8.80	7.32
	C% Butanol	2.37	1.03	-	0.12
	C% Butano	1.59	0.98	1.52	0.80
	S% A.Crotílico	10.28	14.37	9.67	4.18
280	C% Crotonald.	26.05	16.14	17.6	14.09
	C% Butanal	18.22	11.12	14.00	11.24
	C% Butanol	3.58	1.75	-	1.20
	C% Butano	2.60	1.91	2.57	1.56
	S% A.Crotílico	6.38	8.46	6.04	0.67
	D (%)	99	89	82	91
	Rh (%)	0.92	0.97	0.92	0.97

Tabla III.14. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores de Rh promovidas con Sn.

Comparando los resultados de los catalizadores con soportes apilados de La/Al y Ce/Al, con relaciones atómicas de 1/25 y 1/5, tabla III.14, se

observa que los mejores resultados de conversión y selectividad hacia alcohol crofílico se obtienen con los catalizadores de Rh y 1.7 Sn soportados sobre soporte de Wy La/Al, independientemente de la relación atómica Ln/Al. Los mejores resultados con relación La/Al de 1/25 obtenidos a 240°C de conversión y selectividad son ~10 y 20% respectivamente, y con relación La/Al de 1/5 en la misma temperatura son ~ 5 y 25%, resultando a todas las temperaturas de reacción, más favorable el comportamiento del catalizador con soporte de Wy La/Al (1/25).

III.2.4. Actividad por centro activo: TOF

Para que el efecto de la carga metálica incorporada al soporte no enmascare los valores de conversión se ha procedido a estudiar la actividad por centro activo de los catalizadores, calculando los valores TOF utilizando ecuación (4-15) para la formación de alcohol crofílico, de acuerdo con los valores de dispersión calculados mediante la valoración O_2/H_2 .

Se muestran a continuación los valores TOF calculados, en la tabla III.15 y en la figura III.7.

Catalizador	180°C	200°C	220°C	240°C	260°C	280°C	D(%)
Rh 1.7 Sn/ WyAl	1.5E-4	0.16	2.53	4.22	3.63	1.91	72
Rh 0.5 Sn/WyLa/Al (1/25)	2.6E-5	3.2E-4	3.8E-2	0.23	0.13	0.05	69
Rh 1.7 Sn/WyLa/Al (1/25)	1.4E-3	1.3E-2	0.34	1.74	1.63	1.42	99
Rh 0.5 Sn/WyCe/Al (1/25)	5.3E-2	3.5E-2	1.90	2.57	2.82	2.95	99
Rh 1.7 Sn/WyCe/Al (1/25)	1.7E-2	1.6E-2	1.6E-2	0.66	1.14	1.1	82

Tabla III.15. Valores TOF de los catalizadores metálicos de Rh y Sn como promotor, expresados como moles de alcohol crofílico obtenidos, mol^{-1} de Rh min^{-1} .

La actividad expresada como TOF sigue generalmente la misma pauta que la actividad hacia alcohol crofílico, lo que implica que los centros activos

son accesibles a los reactivos. En la tabla III.15 se aprecia dos parejas de catalizadores con aproximadamente la misma dispersión (Rh 1.7 Sn / Wy Al y Rh 0.5 Sn / Wy La/Al (1/25) y Rh 1.7 Sn /Wy La/Al (1/25) con Rh 0.5 Sn/ Wy Ce/Al) y diferente comportamiento selectivo. No es relacionable con el efecto del tamaño de partícula (reacción sensible a la estructura) habida cuenta del diferente % de Sn incorporado.

En la figura III.7 se representan los diagramas de barras correspondientes a las arcillas apiladas de Wy Al, Wy La/Al (1/25) y Wy Ce/Al (1/25). Se pone de manifiesto que la actividad expresada a TOF, sigue (como se indicó anteriormente) el mismo comportamiento resaltándose la mayor actividad hacia alcohol crotilico al añadir 1.7% de Sn en relación con 0.5%.

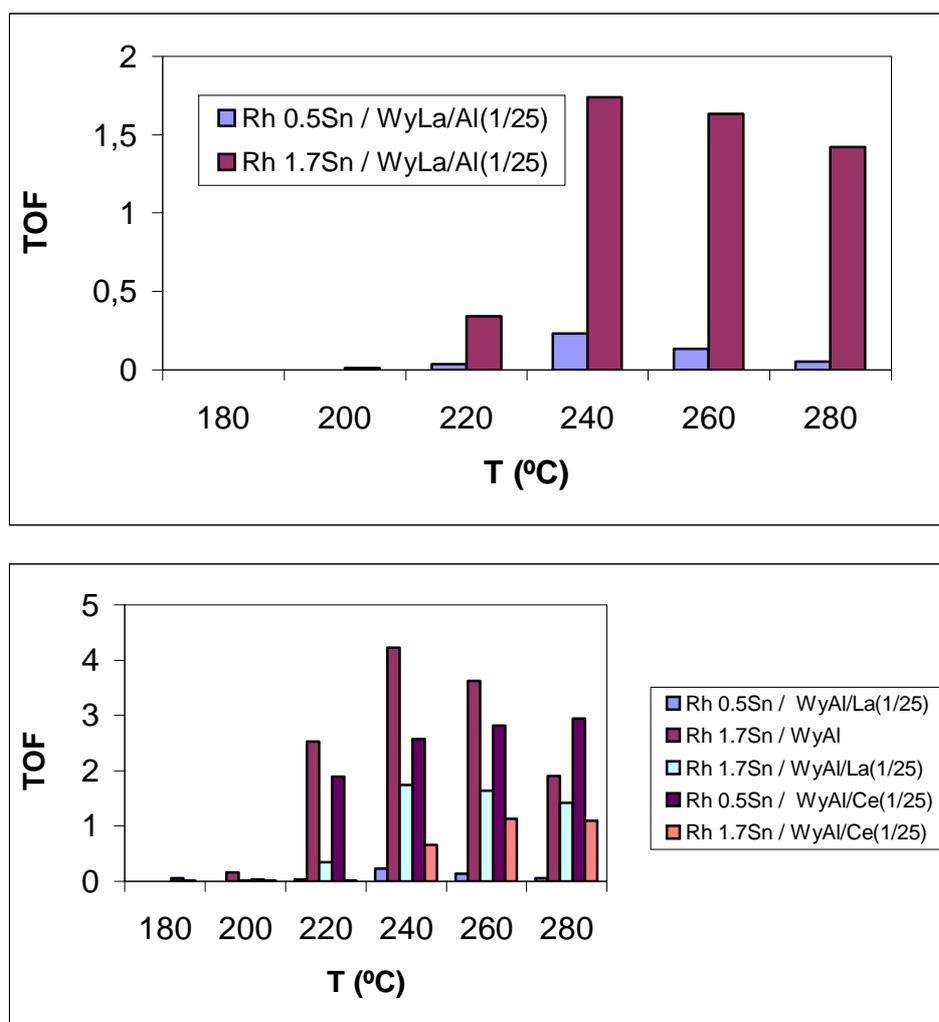


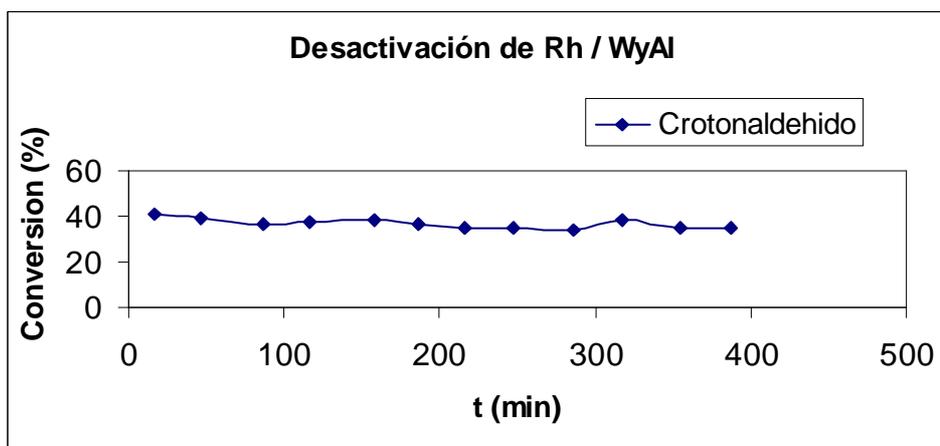
Figura III.7. Actividad por centro metálico activo (TOF) de los catalizadores, para la selectividad a alcohol crotilico.

III.2.5. Energía de activación aparente (E_a)

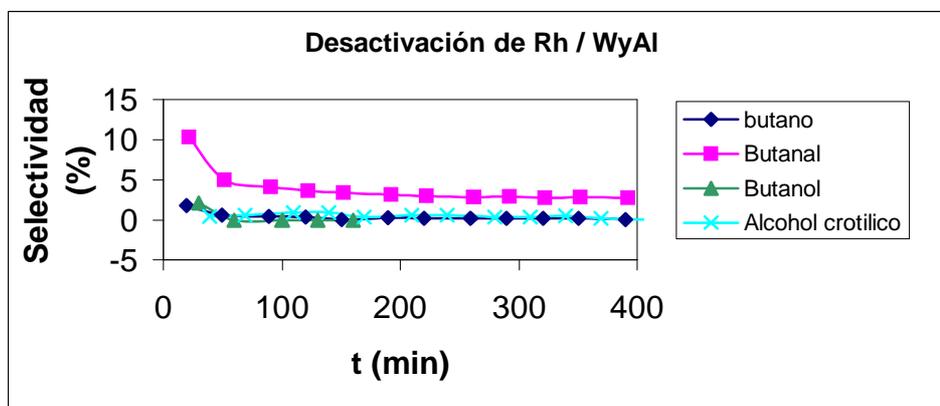
Los valores de energía de activación hacia alcohol crotilico de la serie de los catalizadores soportados sobre Wy (~ 45 KJ/mol) están dentro del rango de datos encontrados en la bibliografía [8,20]. Como ejemplo, se destaca el valor de 30 KJ/mol encontrado para la reacción con el catalizador Rh 1.7 Sn /Wy Ce/Al (1/25) [32,33].

III.2.6. Desactivación de los catalizadores

Para el estudio de la disminución de la actividad con el tiempo o desactivación de los distintos catalizadores, se mantuvo constante la temperatura de la reacción a lo largo de 400 minutos.



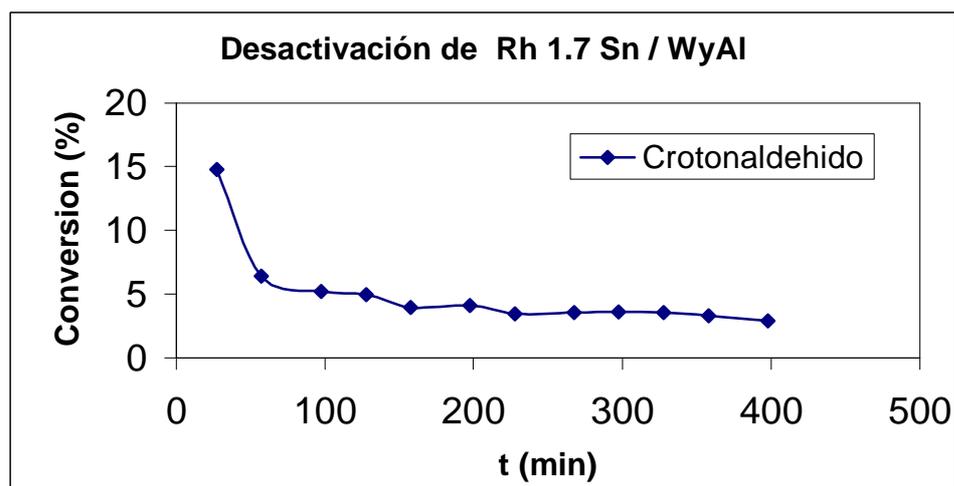
a)



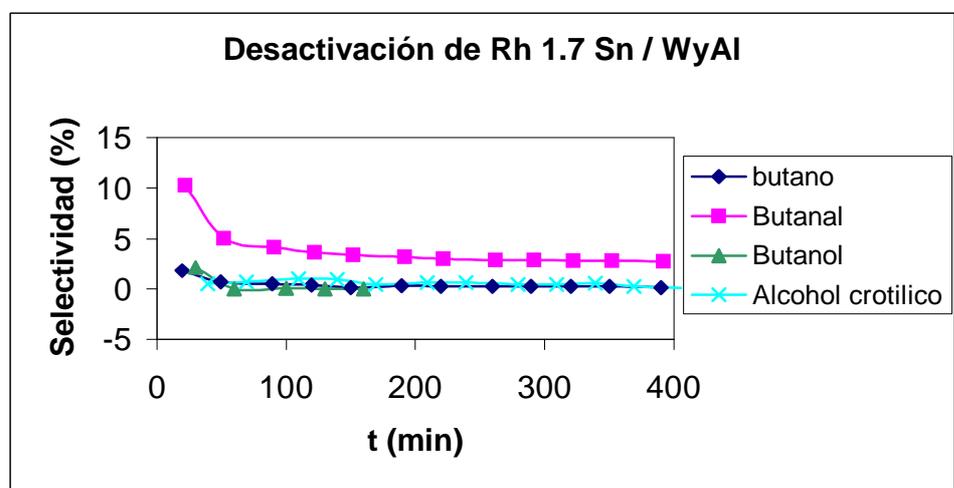
b)

Figura III.8. Evolución de: a) conversión (%) y b) selectividad (%) con el tiempo a temperatura constante.

Los resultados de estos ensayos se recogen en las figuras III.8 y III.9 y en la tabla III.16. En esta tabla se expresa la conversión como media de los valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio, y la actividad residual, valor que representa el tanto por ciento de la conversión final del ensayo respecto a la máxima conversión obtenida.



a)



b)

Figura III.9. Evolución de: a) conversión (%) y b) selectividad (%) con el tiempo a temperatura constante.

Catalizador	Conversión media	Actividad residual (%)
Rh / WyAl	37.70	92
Rh 1.7 Sn/ WyAl	4.85	70

Tabla III.16. Conversión media y actividad residual de los catalizadores ensayados a temperatura constante.

Del análisis de la gráfica de desactivación de los catalizadores, se constata, que para los catalizadores elegidos, la actividad permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo ensayado (400 minutos), siendo su actividad residual entre 70 y 92%.

III.3. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre los materiales mesoporosos MCM-41 y sobre Sílice

III.3.1. Influencia de la adición de estaño como promotor

En apartado III.1 se ha pretendido demostrar la conveniencia de trabajar con catalizadores de Rh soportado o de Rh promovido con Sn soportado sobre arcillas modificadas, si se desea encontrar alta conversión total o alta selectividad hacia alcohol crofílico. En este apartado se van a comparar los resultados obtenidos en la reacción catalizada (a 200°C), con catalizadores soportados sobre dos tipos de soporte SiO₂ (sílice comercial) y MCM-41(2), sin y con Sn en diferentes porcentajes (1.0 y 1.7%) [60,61].

En la tabla adjunta, tabla III.17, se recogen los resultados encontrados de conversión total y selectividad hacia el alcohol crofílico a 200°C para los catalizadores indicados.

Catalizador	C (%)	S _{AC} (%)
Rh / Sílice	51.91	0.00
Rh 1 Sn / Sílice	24.02	1.46
Rh 1.7 Sn / Sílice	4.99	59.12
Rh /MCM-41(2)	75.09	0.01
Rh 1 Sn / MCM-41(2)	6.86	46.75
Rh 1.7 Sn /MCM-41(2)	2.78	46.43

Tabla III.17. Conversión (%) y selectividad (%) hacia el alcohol crofílico a la temperatura de reacción de 200°C.

Si se comparan los catalizadores de Rh soportados sobre Sílice y sobre MCM-41(2), a una temperatura de reacción constante (200°C), se pone de manifiesto la alta actividad de ambos catalizadores (Rh/Sílice con un ~ 52% y Rh/MCM-41(2) con un ~ 75% de conversión), resultando mayor la del

soportado sobre MCM-41 (2). Si consideramos la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, alcohol crofílico, es prácticamente nula cuando se utiliza como soporte sílice y muy escasa (0.01%) cuando se utiliza MCM-41 (2). Cuando se incorpora 1% de Sn como promotor, baja la conversión (de ~ 52 a 24% para el soportado sobre sílice y de ~ 75 a 7% para el soportado sobre el material MCM-41(2)) pero a la vez aumenta la selectividad hacia el alcohol crofílico (desde ~1.5% para el Rh 1 Sn /Sílice y hasta ~ 47% para el soportado sobre MCM-41(2)). Estos datos obtenidos, tabla III.17, dan cuenta de la alta selectividad y rendimiento hacia el alcohol crofílico encontrados para la reacción a 200°C, cuando se utiliza el catalizador Rh 1 Sn /MCM-41(2), tomado como ejemplo para este estudio en comparación con el catalizador soportado sobre sílice. Datos encontrados en la bibliografía por Guerrero et al. [30] ponen de manifiesto que cuando se obtienen valores semejantes de selectividad (S_{AC}), se tienen conversiones muy bajas, próximas al 1%.

Cuando se añade Sn como promotor de un catalizador Rh-soportado, se han de tener en cuenta diferentes porcentajes de Sn o la relación atómica de Sn/Rh. Para estudiar este efecto a diferentes temperaturas de reacción se analizan para un determinado soporte, los diferentes % de Sn, cuyos datos se recogen en la tabla III.18.

T (°C)	Rh / Sílice		Rh 1 Sn / Sílice		Rh 1.7 Sn / Sílice		Rh 2.2 Sn / Sílice	
	C%	S%	C%	S%	C%	S%	C%	S%
180	41.32	-	14.16	0.02	3.98	65.68	0.22	1.72
200	51.91	0.006	24.02	1.46	4.99	59.12	0.4	0.04
220	76.19	-	40.18	9.87	9.06	51.4	1.15	21.2
240	90.99	-	49.08	5.1	16.82	43.24	3.36	30.77
260	-	-	72.01	5.11	31.51	19.05	6.25	22.07
280	-	-	79.82	4.26	57.55	8.25	11.7	13.36
Sn/Rh	-		1.12		1.59		1.96	

Tabla III.18. Conversión (%) y selectividad (%) para la reacción catalizada de los catalizadores de Sílice.

Del análisis de los resultados recogidos en la tabla III.18 se deduce, que para todos los catalizadores de la reacción catalizada sobre Rh 1 Sn/Sílice, la

conversión aumenta al aumentar la T^a de reacción. Sin embargo la selectividad sigue comportamientos diferentes según los diferentes % de Sn (relación Sn/Rh). Para el catalizador Rh 1 Sn/Sílice, la selectividad hacia alcohol crofílico pasa por un máximo, sobre 220°C y disminuye suavemente conforme crece la temperatura de reacción. Al incrementar el % de Sn (1.7%), la conversión total desciende bruscamente, y paralelamente la selectividad hacia alcohol crofílico incrementa notablemente, alcanzando valores próximos al ~ 66% a la temperatura de 180°C (la menor ensayada) para después disminuir suavemente hasta la temperatura de 240°C y más notablemente a 260-280°C.

Cuando el incremento del % de Sn alcanza el 2.2 %, la conversión total desciende drásticamente, y generalmente la selectividad hacia el alcohol crofílico también alcanzando un máximo a 240°C. Todos los resultados anteriores ponen de manifiesto que, para diferentes temperaturas entre 180 y 280°C y para el caso de la sílice como soporte de catalizador, la adición de Sn más adecuada para la obtención de mayores rendimientos, en cuanto a la selectividad es la del 1.7%, como se había señalado en el tabla III.18.

III.3.2. Influencia de la naturaleza del soporte

Los estudios de la influencia de la naturaleza del soporte se han realizado de forma similar a lo descrito para los soportes BENT y Wy, recogido en los apartados III.1.2 y III.2.2 respectivamente. Las condiciones de trabajo para el estudio de la hidrogenación de crotonaldehído, son los mismos.

➤ En relación con los catalizadores de Rh

El estudio de los catalizadores con igual contenido de Rh pondrá de manifiesto el distinto comportamiento de los mismos, dependiendo prioritariamente de las características físico-químicas del soporte sobre el que se realiza el anclaje del metal. Por ello se eligen para este estudio dos catalizadores de carga real de Rh muy similar (para el soporte de sílice es de 0.43% y para el soporte MCM-41(2) es de 0.47%), denominados: Rh/Sílice y Rh/MCM-41(2); la acidez del soporte de sílice es prácticamente nula y muy escasa para el soporte MCM-41(2).

Los valores de la conversión total y selectividad obtenida con los catalizadores de carga teórica de Rh del 1%, soportados sobre sílice y sobre MCM-41 (2) se recogen en la figura III.10 y la tabla III.19.

Del análisis de los resultados representados en la figura III.10 cabe destacar que para ambos catalizadores, cualquiera que sea el soporte, son muy activos y la conversión crece al aumentar la temperatura de reacción (dentro del rango de temperaturas ensayadas). Por otra parte, a T^{as} bajas, resulta más activo el catalizador de Rh/MCM-41(2), pero desde 220°C se logra mayor conversión utilizando el catalizador Rh/Sílice. El producto mayoritario es el butanal.

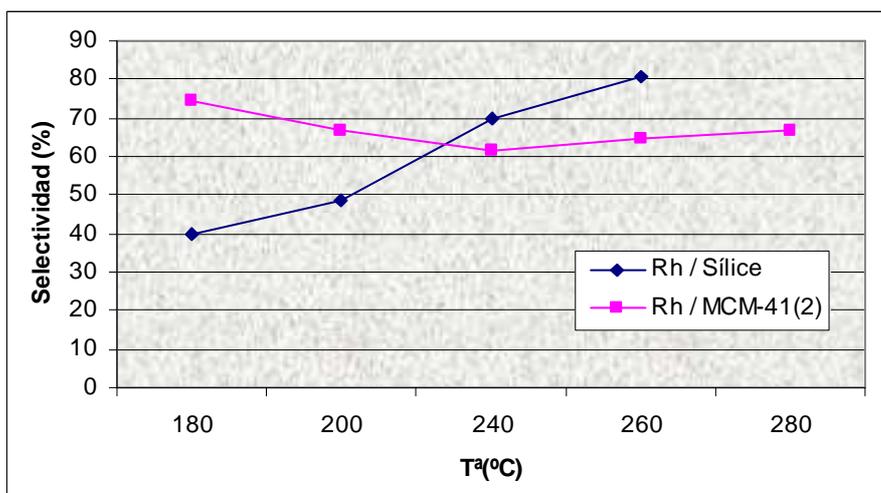


Figura III.10. Selectividad (%) hacia butanal para los catalizadores de Rh.

Asimismo, se constata que para todas las temperaturas de trabajo de la reacción catalizada con ambos catalizadores, el producto mayoritario es el butanal, seguido del butano, aumentando su conversión con la T^a de reacción. Sin embargo para el caso de la reacción catalizada con Rh/MCM-41(2), la conversión global crece más suavemente con la T^a , pero la selectividad a butanal disminuye, aumentando paralelamente la selectividad hacia la obtención de butano. La selectividad hacia alcohol crofílico es prácticamente nula para Rh / Sílice y fluctua entre 1.1 y 1.5% para el catalizador Rh/MCM-41 (2).

Por otra parte, y como comportamiento más diferenciador entre ambos catalizadores existe (a lo largo de todos los ensayos a diferentes T^{as}) una pequeña, pero detectable, presencia de alcohol crofílico como producto minoritario de la reacción para el caso de la reacción catalizada con Rh (MCM-41 (2)).

T (°C)		Rh / Sílice	Rh / MCM-41 (2)
180	C% Crotonald.	41,32	68,78
	C% Butanal	39.59	74.67
	C% Butanol	0.12	0.03
	C% Butano	1.60	4.07
	S% A.Crofilico	-	1.45
200	C% Crotonald.	51,91	75,09
	C% Butanal	48.48	66.73
	C% Butanol	0.05	0.36
	C% Butano	3.37	8.00
	S% A.Crofilico	0.01	1.33
220	C% Crotonald.	76,19	-
	C% Butanal	69.69	-
	C% Butanol	0.73	-
	C% Butano	5.77	-
	S% A.Crofilico	-	-
240	C% Crotonald.	90,99	72,44
	C% Butanal	80.62	61.50
	C% Butanol	1.86	0.06
	C% Butano	8.51	10.87
	S% A.Crofilico	-	1.40
260	C% Crotonald.	-	80,77
	C% Butanal	-	64.76
	C% Butanol	-	0.02
	C% Butano	-	15.99
	S% A.Crofilico	-	1.23
280	C% Crotonald.	-	87.39
	C% Butanal	-	66.67
	C% Butanol	-	0.04
	C% Butano	-	20.68
	S% A.Crofilico	-	1.14
	D (%)	28	64
	Rh (%)	0.43	0.47

Tabla III.19. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores de Rh.

La diferencia encontrada entre la conversión y selectividad registradas para estos dos catalizadores, podría ser explicada por la diferente carga metálica expuesta en la dispersión y por las diferencias de las propiedades del soporte (como la mayor heterogeneidad del soporte para el caso del

soporte MCM-41(2)), así como también la temperatura de reacción resultando a menores temperaturas más activo el de mayor dispersión.

➤ **En relación con los catalizadores de Rh promovidos con Sn**

En el apartado III.3.1, se estudió la conveniencia de la incorporación de Sn como promotor a los catalizadores de Rh soportados. En este apartado se complementara su estudio en relación con los diferentes soportes.

Se eligen para este estudio dos series de catalizadores de Rh y de diferentes cargas de Sn denominados: Rh 1 Sn/Sílice, Rh 1 Sn /MCM-41 (1), Rh 1 Sn / MCM-41 (2) la primera serie y Rh 1.7 Sn / Sílice, Rh 1.7 Sn /MCM-41(1), Rh 1.7 Sn /MCM-41(2) la segunda serie.

Los resultados de conversión total y selectividad obtenida con los catalizadores de Rh, al que previamente se le ha incorporado 1% de Sn como promotor, soportados sobre sílice y sobre MCM-41, se recogen en la tabla III.20.

En la tabla III.20 se observa que para todos los catalizadores, independientemente del soporte, aumenta la conversión con la temperatura de reacción, pero la conversión es muy inferior respecto a cuando solo existe Rh soportado. Paralelamente, la selectividad hacia el butanal y el butano crece al aumentar la temperatura, independientemente del soporte utilizado en el catalizador. Cuando el soporte es sílice, la selectividad de la reacción hacia el alcohol crotilico es muy baja a temperaturas comprendidas entre 180-200°C y se hace mayor a 220°C (10%) para luego descender al aumentar la temperatura.

Cuando los soportes son MCM-41 existe una selectividad hacia el alcohol crotilico muy elevada respecto a lo obtenido con el catalizador soportado sobre sílice, cuando sobre éste se obtiene a 180°C una selectividad de 0.02%, con los catalizadores MCM-41 (1) y (2) se obtiene una selectividad de ~ 39 y 41% respectivamente, y el máximo de selectividad para estos catalizadores se encuentra a 200-220°C.

T(°C)		Rh1Sn/Sílice	Rh1Sn /MCM-41(1)	Rh1Sn /MCM-41(2)
180	C% Crotonald.	14.16	7.75	3.89
	C% Butanal	11.30	4.48	2.42
	C% Butanol	1.59	-	-
	C% Butano	1.27	0.21	0.14
	S% A.Crofilico	0.02	39.41	41.25
200	C% Crotonald.	24.02	10.13	6.86
	C% Butanal	18.26	5.87	3.48
	C% Butanol	1.73	-	-
	C% Butano	3.67	0.35	0.12
	S% A.Crofilico	1.46	38.40	46.75
220	C% Crotonald.	40.18	19.12	13.98
	C% Butanal	26.51	10.41	7.38
	C% Butanol	3.28	2.25	-
	C% Butano	6.42	0.74	0.27
	S% A.Crofilico	9.87	27.83	38.60
240	C% Crotonald.	49.08	28.76	26.18
	C% Butanal	33.07	24.17	13.88
	C% Butanol	2.38	2.76	3.17
	C% Butano	11.12	17.13	0.58
	S% A.Crofilico	5.10	0.39	31.05
260	C% Crotonald.	72.01	58.05	39.97
	C% Butanal	46.66	38.27	23.89
	C% Butanol	8.70	13.84	6.42
	C% Butano	12.96	36.97	13.45
	S% A.Crofilico	5.11	3.87	20.51
280	C% Crotonald.	79.82	-	52.83
	C% Butanal	41.78	-	33.03
	C% Butanol	19.61	-	10.80
	C% Butano	15.03	-	25.26
	S% A.Crofilico	4.26	-	12.21
	D (%)	36	31	52
	Rh (%)	0.77	0.77	0.86

Tabla III.20. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores de Rh promovidos con 1% de Sn.

Por otra parte, respecto a los catalizadores soportados sobre MCM-41 resulta más selectivo el catalizador soportado sobre MCM-41 (2), con dos fuentes de silicio (sílice y silicato sódico).

Los resultados del comportamiento catalítico de los catalizadores de Rh con un 1.7% Sn se recogen en la tabla III.21. Posiblemente la mayor superficie específica facilite la dispersión de reactivo y efecto del mayor tamaño de partícula puede contribuir al incrementar de la selectividad hacia alcohol crotilico [4].

Comparando los resultados recogidos en las tablas III.20 y III.21 se observa que al aumentar el % de Sn, de 1.0 a 1.7%, baja la conversión y aumenta la selectividad, sobre todo en el caso de la reacción catalizada con el catalizador soportado sobre sílice, y haciéndose más notorio este incremento de selectividad, junto con el catalizador soportado sobre MCM-41(1) (una sola fuente de sílice), con conversiones y selectividades parecidas entre 180-240°C. Conforme aumenta la temperatura de reacción disminuye la S_{AC} suavemente para todos los catalizadores, permaneciendo más selectivo el catalizador soportado sobre MCM-41(1). El catalizador soportado sobre MCM-41(2) es un poco menos selectivo que los anteriores pero su comportamiento es paralelo al MCM-41(1).

Es decir, los catalizadores con Sn soportado sobre MCM-41 permanecen más selectivos a lo largo de todas las temperaturas de trabajo, superando la selectividad hacia el alcohol crotilico respecto al catalizador soportado sobre sílice a las temperaturas de 260 y 280°C (las más altas ensayadas).

El catalizador soportado sobre el material MCM-41(1) tiene un comportamiento intermedio entre el soportado sobre sílice y el soportado sobre MCM-41(2). Como se puede ver en la tabla III.21, el catalizador Rh 1.7 Sn/MCM-41(1) tiene los mas elevados datos de conversión de crotonaldehído y de selectividad hacia alcohol crotilico que el Rh 1.7 Sn/MCM-41(2), en todo el rango de temperaturas de reacción.

T(°C)		Rh1.7Sn / Sílice	Rh1.7Sn / MCM-41(1)	Rh1.7Sn / MCM-41(2)
180	C% Crotonald.	3.98	2.84	1.58
	C% Butanal	1.34	1.18	1.05
	C% Butanol	-	-	-
	C% Butano	0.02	0,01	0.10
	S% A.Croftílico	65.68	62.81	39.66
200	C% Crotonald.	4.99	4.35	2.78
	C% Butanal	2.00	1.86	1.53
	C% Butanol	-	-	-
	C% Butano	0.04	0.03	0.07
	S% A.Croftílico	59.12	57.61	46.43
220	C% Crotonald.	9.06	7.51	4.85
	C% Butanal	4.21	3.65	2.72
	C% Butanol	0.09	-	-
	C% Butano	0.10	0.08	0.11
	S% A.Croftílico	51.40	50.64	42.52
240	C% Crotonald.	16.82	15,92	9.17
	C% Butanal	7.52	8.23	5.50
	C% Butanol	1.75	1.53	0.08
	C% Butano	0.23	0.22	0.23
	S% A.Croftílico	43.24	39.42	37.12
260	C% Crotonald.	31.51	23,99	17.52
	C% Butanal	18.39	14.70	11.02
	C% Butanol	6.18	2.77	2.10
	C% Butano	0.93	0.64	0.61
	S% A.Croftílico	19.05	26.51	23.40
280	C% Crotonald.	57.55	34,95	31.60
	C% Butanal	32.46	23.83	20.81
	C% Butanol	17.73	5.46	5.28
	C% Butano	2.61	14.57	15.76
	S% A.Croftílico	8.25	13.32	12.43
	D (%)	77	80	47
	Rh (%)	0.92	0.95	0.97

Tabla III.21. Conversión (%) y selectividad (%) para los catalizadores de Rh con 1.7% de Sn incorporado.

III.3.3. Actividad por centro activo: TOF

Como en la anterior serie de catalizadores, para que el efecto de la carga metálica incorporada al soporte no enmascare los valores de conversión, se ha procedido a estudiar la actividad por centro activo de los catalizadores, calculando los valores TOF (factor de *turn-over*, expresado como moles de un determinado producto obtenidos por mol de Rh por minuto) para la formación de alcohol crofílico, de acuerdo con los valores de dispersión calculados mediante la valoración O_2/H_2 .

Se muestran a continuación los valores TOF calculados, en la tabla III.22 y en la figura III.11. Como las cargas metálicas de Rh no son muy diferentes, los datos de actividad por centro activo y la selectividad hacia alcohol crofílico siguen un paralelismo con los datos de las tablas III.20 y III.21 de conversión y selectividad. Teniendo en cuenta que la acidez de todos los catalizadores es pequeña se podría obviar su efecto.

Catalizador	180°C	200°C	220°C	240°C	260°C	280°C	D%
Rh 1 Sn / Sílice	3.5E-03	0.43	4.92	3.10	4.56	4.22	36
Rh 1.7 Sn / Sílice	2.15	2.43	3.83	5.99	4.94	3.91	77
Rh 2.2 Sn / Sílice	0.02	0.00	1.60	6.81	9.07	10.27	13
Rh 1 Sn / MCM-41(1)	7.33	9.33	12.77	0.27	5.39	-	31
Rh 1.7 Sn / MCM-41(1)	1.39	1.95	2.96	4.89	4.95	3.63	79
Rh 1 Sn / MCM-41(2)	2.09	4.17	7.01	10.57	10.66	8.38	52
Rh 1.7 Sn / MCM-41(2)	0.81	1.68	2.68	4.42	5.33	5.11	47

Tabla III.22. Valores TOF de los catalizadores metálicos de Rh y Sn como promotor, expresados como moles de alcohol crofílico obtenidos, mol^{-1} de Rh min^{-1} .

Parece evidente que la reacción para la obtención del alcohol crofílico es sensible a la estructura metálica (con dispersiones similares se obtienen comportamiento catalítico similares). Por ejemplo en el catalizador Rh 1.7 Sn /

MCM-41 (1) con 0.95 Rh incorporado y 80% de dispersión y el catalizador Rh 1.7 Sn /Sílice con 0.92 Rh y 77% de dispersión, existe un comportamiento similar aunque no se tiene evidencia de que el tamaño de partícula sea el único parámetro a tener en cuenta.

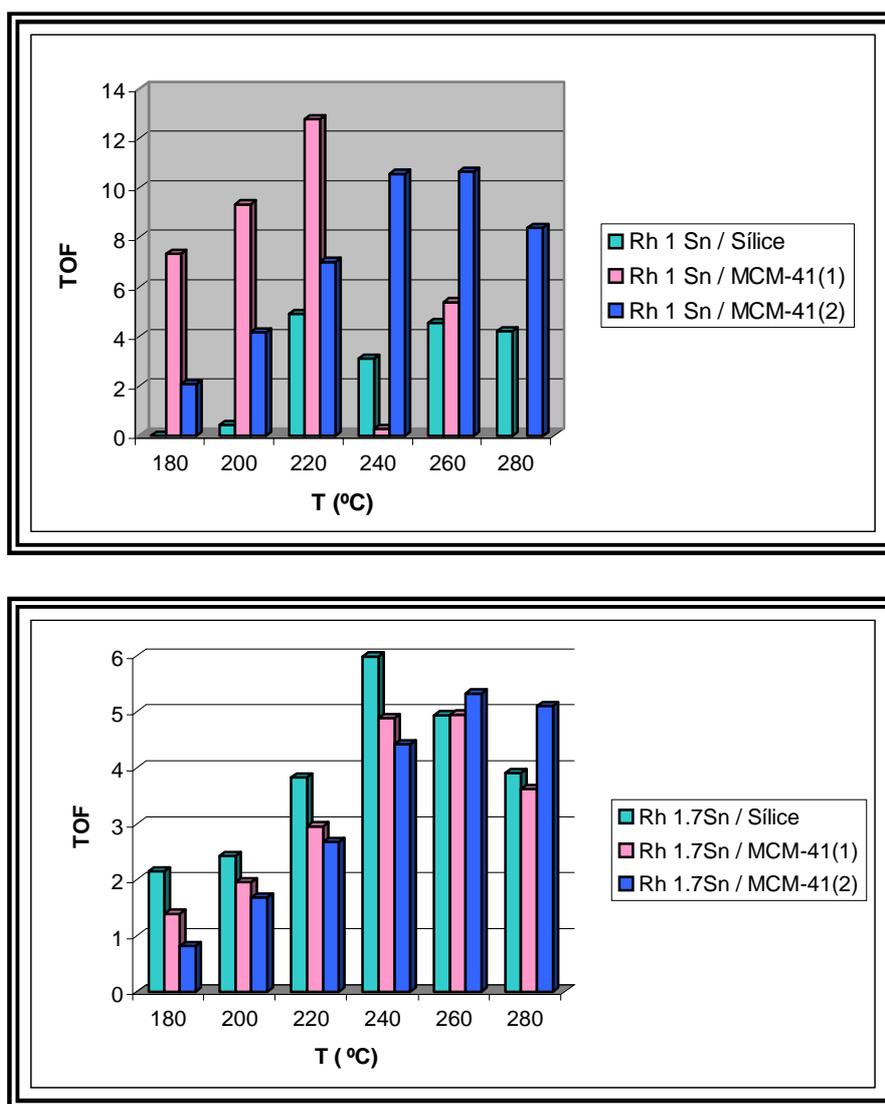


Figura III.11. Actividad por centro metálico activo de los catalizadores (TOF), para la selectividad hacia alcohol crofílico.

En resumen, los resultados anteriores indican la dependencia de la selectividad de la reacción con las características de soporte empleado con la temperatura de reacción.

En resumen

Como sucedía al aplicar bentonitas naturales o modificadas como soportes (materiales microporosos), se observa en este caso (materiales mesoporosos), que para todos los catalizadores, con Rh sólo y/o con Sn como promotor, cualquiera que sea el soporte, la conversión crece al aumentar la temperatura de reacción.

Respecto a la selectividad, se puede comprobar que los catalizadores empleados (RhSn) muestran una alta selectividad hacia el alcohol crofílico y butanal, y menor hacia el butano y butanol en las condiciones de trabajo y rango de temperaturas estudiadas.

Según se puede observar en las tablas III.20 y III.21, los mayores valores de selectividad son hacia el alcohol crofílico, con valores comprendidos entre 5-65% de selectividad. Existen diferencias entre los catalizadores dependiendo del contenido en estaño, es decir, los catalizadores con un contenido del 1.7% de Sn tienen valores más altos. A medida que aumentamos la temperatura, disminuye la selectividad hacia el alcohol crofílico, resultando los valores más óptimos sobre los 220-240°C. En el caso del butanol, la selectividad es muy variable y en algunas temperaturas es nula, pero en el caso del Rh 1 Sn / Sílice y Rh 1.7 Sn / Sílice la selectividad hacia el butanol a las temperaturas más altas es superior a la que presentan los otros catalizadores.

III.3.4. Energía de activación aparente (Ea)

En la figura III.12 se representan los datos $\ln v$ frente $1/T$ de la reacción de hidrogenación de crotonaldehído llevada a cabo con los catalizadores de Rh promovido con Sn de 1.0 y 1.7%. A partir de la ecuación de Arrhenius (4-19) se calculan los valores de la energía de activación de los diferentes catalizadores (tabla III.23).

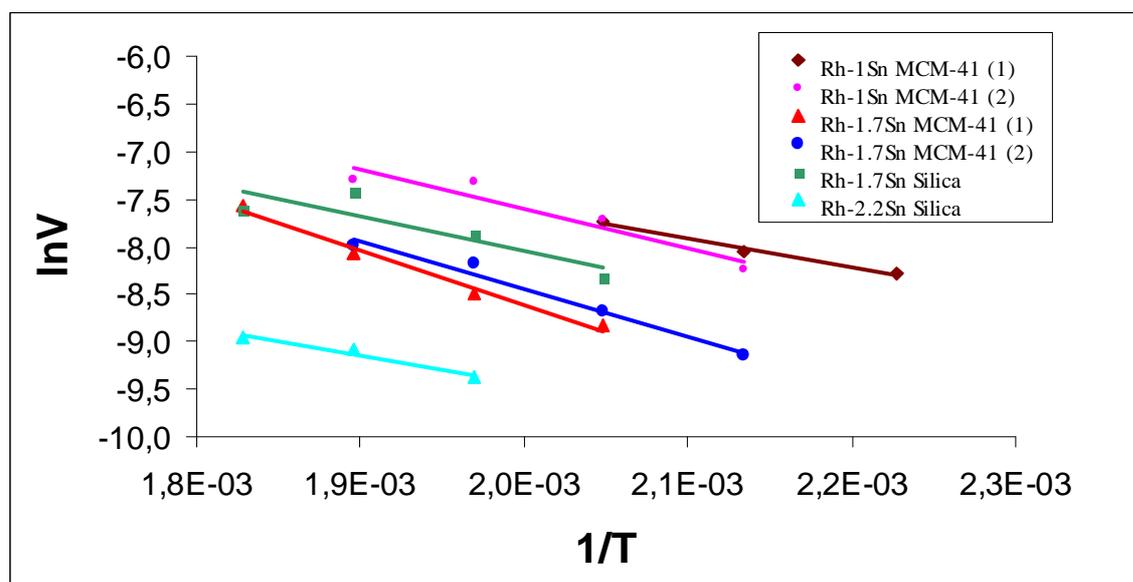


Figura III.12. Representación de $\ln v$ frente a $1/T$ para los catalizadores soportados sobre Sílice, MCM-41(1) y MCM-41(2).

Catalizador	Ea (KJ/mol)
Rh 1,7 Sn / Sílice	45.42
Rh 1 Sn / MCM-41(1)	25.75
Rh 1 Sn / MCM-41(2)	34.22
Rh 1,7 Sn / MCM-41(1)	47.35
Rh 1,7 Sn / MCM-41(2)	41.79

Tabla III.23. Energías de activación de los catalizadores para una temperatura de reducción a 500°C.

Los valores encontrados para la reacción estudiada con los nuevos catalizadores con soportes de MCM-41 son del mismo rango que los encontrados en la bibliografía para diferentes metales y soportes [20,32,33,56].

III.3.5. Desactivación de los catalizadores

Para el estudio de desactivación o bien envejecimiento de los distintos catalizadores, se mantuvo constante la temperatura de la reacción a lo largo de 440 minutos, registrando las variaciones de conversión y selectividades hacia todos los productos de hidrogenación de crotonaldehído, a lo largo de ese tiempo. Los resultados de estos ensayos se recogen en la tabla III.24 y las figuras III.13 y III.14. En la mencionada tabla, se expresa la conversión como media de los valores obtenidos a lo largo del tiempo de estudio, y la actividad residual, valor que representa el tanto por ciento de la conversión final del ensayo respecto a la máxima.

Catalizador	Conversión media	Actividad residual (%)
Rh 1.7 Sn / MCM-41(1)	20.20	86.62
Rh 1.7 Sn / MCM-41(2)	18.61	95.34

Tabla III.24. Conversión media y actividad residual de los catalizadores ensayados a temperatura constante.

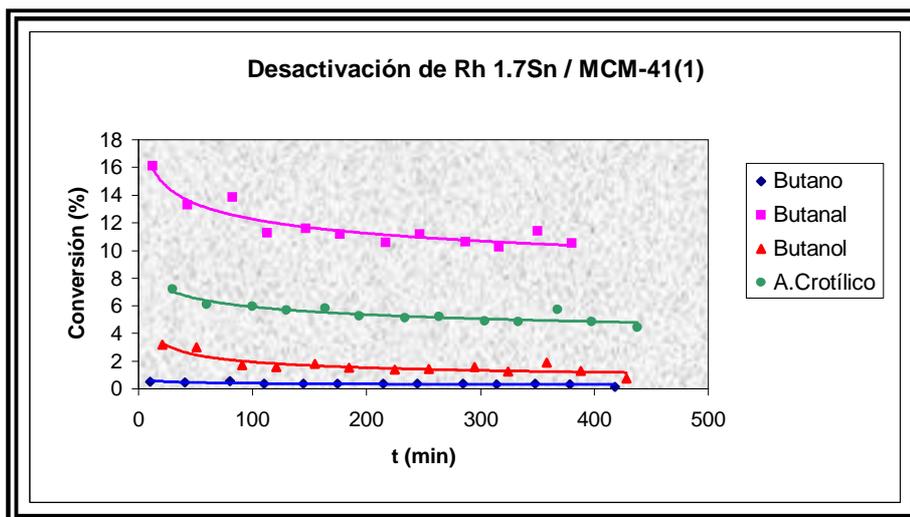


Figura III.13. Evolución de la conversión (%) con la temperatura en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído a temperatura constante.

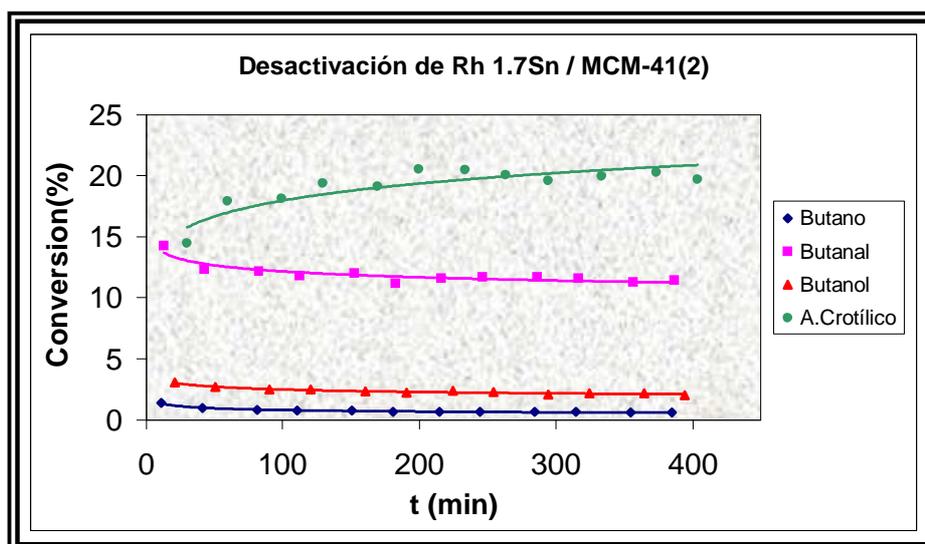


Figura III.14. Evolución de la conversión (%) con la temperatura en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído a temperatura constante.

En la figura III.15 se pueden comparar los datos de conversión de un catalizador frente al otro y también la selectividad hacia alcohol crotílico de ambos catalizadores.

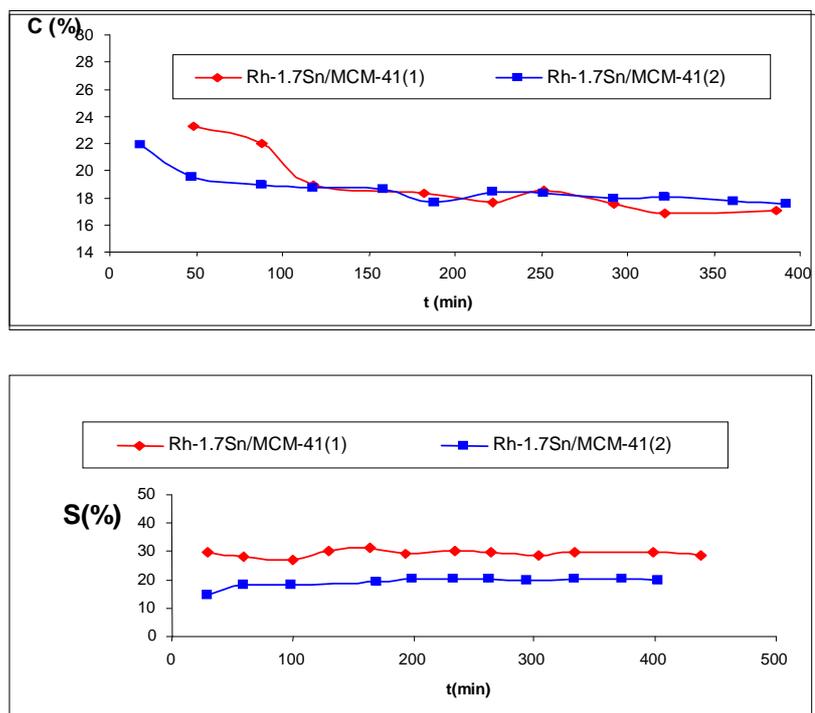


Figura III.15. Conversión (%) y selectividad (%) hacia alcohol crofílico de ambos catalizadores a temperatura constante.

Del análisis de las gráficas de desactivación o evolución de la conversión y selectividad de los catalizadores con el tiempo, se constata, que para los catalizadores elegidos de mayor selectividad para la obtención de alcohol crofílico, la actividad permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo ensayado (440 minutos), siendo su conversión media de aproximadamente 20% y actividad residual entre 86 y 95%.

IV CONCLUSIONES

En relación con el comportamiento catalítico

1. Todos los catalizadores de Rh han resultado muy activos y la conversión crece al aumentar la temperatura de reacción. La selectividad que se obtiene en la reacción es siempre mayor hacia la formación de butanal.
2. Para todos los catalizadores de Rh promovidos con Sn, existe una clara dependencia de la conversión total y de la selectividad de la reacción, hacia la obtención de alcohol crofílico, con la presencia del promotor; influyendo la cantidad de Sn incorporado (relación Sn/Rh más favorable entre 1.4-1.6), la temperatura de reacción y la naturaleza del soporte empleado en la preparación del catalizador. Resultando que:
 - a) Al aumentar el % de Sn, de 0.5 a 1.7%, en todos los casos, desciende la conversión y aumenta la selectividad hacia el alcohol crofílico.
 - b) Cuando el % de estaño alcanza el 2.2% (relación Sn/Rh ~ 1.96), la selectividad hacia alcohol crofílico decrece drásticamente.
 - c) La selectividad hacia el alcohol crofílico asciende con la temperatura, pasa por un máximo (generalmente a 220-240°C) y finalmente desciende en mayor o menor medida en los catalizadores soportados sobre BENT y Wy. Para el caso de los catalizadores soportados sobre MCM-41 en las temperaturas más bajas, alcanza valores más altos y a más altas temperaturas, decrece la selectividad.

▪ **En relación con los catalizadores soportados sobre materiales microporosos**

i) Con los catalizadores soportados sobre zeolitas sintetizadas a partir de una bentonita española, se obtienen los mejores resultados de selectividad hacia alcohol croílico en relación con los catalizadores soportados sobre soporte de arcillas apilaradas, sintetizadas a partir de la misma bentonita. Los catalizadores con los que se obtuvieron los mejores resultados han sido: Rh 1.7 Sn/ZEPAD y Rh 1.7 Sn /ZEXAM.

ii) Con los catalizadores soportados sobre materiales apilarados sintetizados a partir de una bentonita norteamericana, Wy, se han obtenido una mayor selectividad en la reacción catalítica en comparación con los catalizadores soportados sobre soporte de arcillas apilaradas sintetizadas a partir de bentonita española. El catalizador con el que se obtuvo los mejores resultados es: Rh 1.7 Sn/Wy Al.

• **En relación con los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos**

i) Con los catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos, MCM-41, se obtienen una muy alta actividad y selectividad y alcanzan valores mucho más elevados que los obtenidos con los catalizadores soportados sobre materiales microporosos. Los

catalizadores con los que se obtuvieron los mejores resultados han sido: Rh 1.7 Sn/MCM-41(1) y Rh 1.7 Sn/MCM-41(2).

3. La energía aparente de activación para la reacción ha resultado del mismo orden o menores que los valores encontrados en la bibliografía para catalizadores más convencionales.
4. Los resultados de la evolución de la conversión y selectividad con el tiempo (400-440 minutos) han resultado muy favorables para todos los catalizadores ensayados, destacándose los catalizadores de Rh promovido con 1.7% de Sn para todos los soportes, que permanece constante a lo largo del tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Blanco; *An. Quím.*, 4 (2003) 25.
2. A. Corma; *An. Quím.*, 99 (2003) 99.
3. G. A. Somorjai, K. McCrea; *Appl. Catal. A: Gen.*, 222 (2001) 3.
4. C. Mohr, P. Claus; *Sci. Progress*, 84 (2001) 311.
5. V. Ponec; *Appl. Catal. A: Gen.*, 149 (1997) 27.
6. M. Consonni, R. Touroude, D. Yu. Murzin; *Chem. Eng. Tech.*, 21 (1998) 7.
7. M. Che, C.O. Bennett; *Advances in Catal.*, [Review]: 36 (1989) 55.
8. M. A. Vannice, B. Sen; *J. Catal.*, 115 (1989) 65.
9. J. P. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, K. Griffin, M. Hayes; *Appl. Catal. A: Gen.*, 268 (2004) 267.
10. J. Hájek, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, D. Yu. Murzin; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 217 (2004) 145.
11. S. Fujita, Y. Sano, B. M. Bhanage, M. Arai; *J. Catal.*, 225 (2004) 95.
12. G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot; *Appl. Catal. A: Gen.*, 257 (2004) 107.
13. A. M. Silva, O. A. A. Santos, M. J. Mendes, E. Jordao, M. A. Fraga; *Appl. Catal. A: Gen.*, 241 (2003) 155.
14. U. K. Singh, M. A. Vannice; *J. Catal.*, 199 (2001) 73.
15. A. Maroto-Valiente, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; *Catal. Today*, 93–95 (2004) 567.
16. L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni; *J. Catal.*, 182 (1999) 186.
17. S. Schimpf, M. Bron, P. Claus; *Chem. Engin. Journ.*, 101 (2004) 11.
18. B. C. Khanra, Y. Jugnet, J. C. Bertolini; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 208 (2004) 167.
19. C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus; *J. Catal.*, 213 (2003) 86.
20. S. Schimpf, M. Lucas, C. Mohr, U. Rodemerck, A. Brückner, J. Radnik, H. Hofmeister, P. Claus; *Catal. Today*, 72 (2002) 63.
21. T. B. L. W. Marinelli, V. Ponec; *J. Catal.*, 156 (1995) 51.
22. Y. Pei, H. Hu, J. Fang, M. Qiao, W. Dai, K. Fan, H. Li; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 211 (2004) 243.
23. M. del C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J. L. G. Fierro; *Appl. Catal. A: Gen.*, 233 (2002) 183.
24. I. Kun, G. Szöllösi, M. Bartók; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 169 (2001) 235.
25. E. L. Rodrigues, J. M. C. Bueno; *Appl. Catal. A: Gen.*, 257 (2004) 201.
26. F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude; *J. Catal.*, 221 (2004) 32.
27. G. Cárdenas, R. Oliva, P. Reyes, B. L. Rivas; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 191 (2003) 75.
28. E. L. Rodrigues, J. M. C. Bueno; *Appl. Catal. A: Gen.*, 232 (2002) 147.
29. M. Okumura, T. Akita, M. Haruta; *Catal. Today*, 74 (2002) 265.
30. B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz; *Appl. Catal. A: Gen.*, 205 (2001) 227.
31. B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos; *Appl. Catal. A: Gen.*, 192 (2000) 289.

32. A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso; *J. Catal.*, 178 (1998) 649.
33. F. Coloma, J. Narciso-Romero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; *Carbon*, 36 (1998) 1011.
34. P. Claus; *Topics in Catal.*, 5 (1998) 51.
35. N. Marín-Astorga, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, P. Reyes; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231 (2005) 67.
36. T.B.L.W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponc; *J. Catal.*, 151 (1995) 431.
37. C.G Raab, J. A. Lercher; *J. Mol. Catal.*, 75 (1992) 71.
38. G. J. Hutchings, F. King, I.P. Okoye, M.B. Padley, C.H. Rochester; *J. Catal.*, 148 (1994) 464.
39. D. G. Blackmond, R. Oukaci, J.P. Bonnelle; *Appl. Catal.*, 22 (1986) 131.
40. P. Gallezot, D. Richard; *Catal. Review-Sci. Eng.*, 40 (1998) 81.
41. T. Birchen, C. M. Pradier, Y. Berthier, G. Gordier; *J. Catal.*, 146 (1994) 503.
42. F. Delbecq, P. Sautet; *J. Catal.*, 152 (1995) 217.
43. M. Consoni, S.J. Tauster; *Act. Chem. Res.*, 20 (1987) 389.
44. M.A. Vannice; *Amer. Chem. Soc.*, (1997).
45. McKeta; "Enciclopedia of Chemical Processing and Design"; 13 (1981) 231.
46. Kirk-Othmer; "Enciclopedia of Chemical Technology"; 7 (1979) 207.
47. Kira-Othmer; "Enciclopedia of Chemical Technology"; 4 y 16 (1979).
48. G.G. Gessner; "Diccionario de Química y Procesos Químicos"; Ed. Omega, Hawley, (1985).
49. N. Irving, R.J. Lewis; "Diccionario de Química y de Procesos Químicos"; Ed. Omega, Hawley, (1995).
50. Ullman's; "Enciclopedia of Industrial Chemistry", Electronic Release (2000).
51. J.M. Storch; "Fundamentos de la cromatografía de gases"; Ed. Alhambra, (1970).
52. O. Oir, A. Lopez, E. Herrero, C. Perez, O. Anunziata; "Cromatografía en Fase Gaseosa"; Ed. C. Géminis, (1986).
53. J. M. Thomas, W. J. Thomas; "Principles and practice of heterogeneous catalysis"; Cap. 5. Ed. VCH, Weinheim, (1997).
54. N. Homs, J. Llorca, P. Ramírez, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda, J. Silvestre-Albero; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 1782.
55. C. Blanco, V. Krstic, V. Saiz, C. Pesquera, F. González; *Phys. Chem. Proc.*, 1 (2004) 207.
56. R. Zanella, C. Luis, S. Giorgio, R. Touroude; *J. Catal.*, 223 (2004) 328.
57. P. Claus; *Chem. Ing. Tech.*, 67 (1995) 1340.
58. C.G. Raab, J.A. Lercher; *Catal. Lett.*, 18 (1993) 99.
59. C. Blanco, V. Krstic, C. Pesquera, F. González; *ACTAS'03*, Málaga, (2003) 105.
60. V. Krstic, R. Sanz, C. Pesquera, F. González, C. Blanco; *Phys. Chem. Proc.*, 1 (2004) 210.

61. C. Blanco, V. Krstic, F. González, C. Pesquera; *Phys. Chem. Proc.*, 1 (2004) 213.