



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÀCNICA
DE VALÈNCIA

**CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS CATALIZADA POR
ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE CERIO:
MECANISMO DE REACCIÓN, FORMACIÓN DE
HIDRÓGENO Y UNA POSIBLE APLICACIÓN PARA
LA TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA**

TESIS DOCTORAL

Presentada por: **LINA MARCELA OROZCO ARBOLEDA**

Dirigida por: **Dr. Michael Renz**

Universitat Politècnica de València

Valencia, Mayo de 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi director, el Dr. Michael Renz por hacer posible la finalización de esta tesis doctoral, por su dedicación, apoyo y esfuerzo para que este trabajo abarcara lo necesario para mi formación y por enseñarme a trabajar rigurosamente.

Al Prof. Avelino Corma por permitirme realizar mi trabajo en el Instituto de Tecnología Química (ITQ), y por estar siempre dispuesto a ayudar aportando en cada conversación esa frase clave o idea valiosa para avanzar en el desarrollo del trabajo.

También quiero agradecer a la dirección y gerencia del instituto por su eficacia y buen desempeño. Al personal investigador por estar siempre dispuesto a responder dudas y a ayudar en lo necesario, en especial a Patricia, Ximo, Cristina, Susana, Mer, Alex, al Prof. Vicente Fornés. Al personal de administración, taller e informática por su imprescindible ayuda, al personal de caracterización y al departamento de microscopía de la UPV.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (Colciencias) por la beca doctoral Francisco-José de Caldas (512/2010).

Quiero agradecer en un orden más o menos cronológico a mis compañeros y amigos con los que he compartido momentos inolvidables y de los cuales me llevo, además de un bonito recuerdo, la fórmula para hacer que el día a día sea más ameno.

Gracias MLuz por abrirme desde el primer día las puertas de tu casa y brindarme una amistad que ha perdurado durante estos años. Por aquellas noches divertidas de cine y de vino, por aquel viaje y por estar siempre pendiente de mí.

A Estefanía y a Borja porque lo que comenzó con una cordial ayuda en el laboratorio, entre risas, buenos momentos y chillidos –Estefanía– se convirtió en una gran amistad. Gracias Estefi por ese buen consejo y cariñoso abrazo justo cuando más se necesita. Gracias Borja por ser un incondicional, un buen compañero de laboratorio y mejor amigo.

Gracias a mis compañeros de QF: Miriam, Alberto, Cris, Rubén, Zaher, Marvin, Sonia, Chelo, Jaime y Sergio, por crear un buen ambiente de trabajo, por estar siempre dispuestos a ayudar y por hacer más agradable cada momento compartido.

A Abde y a Karen, por ser siempre tan serviciales. A Carmen y a Pablo por el buen humor que les caracteriza: si alguien quiere una sonrisa o una bici, que vaya con ellos. A Vicent, gran amigo y compañero, gracias por tantas y tan sorprendentes ocurrencias. A Juan y a Fati por su amistad e incondicionalidad. A Pilar y Lari por los viajes y la época de running. A Alberto, Laia y Víctor por su simpatía y amistad. A Manolo y a Eli por su gran carisma. A José (Pepemi) por ser tan divertido y por ayudarme siempre con los ires y venires de los IR, a Miguel por tus mil y un historias y por tu amistad. Gracias también a Ángel, Ceci, Saray, Eva, Judith, Javi N y Amada, Miguel (runner), Marta Puche, Aidé, a los Flamings (Sebas, Chema y Alejandro) y a los chicos nuevos: Ferrán, Sergio, Bea XPS, Jorge y Fanny.

Gracias Amparito y Nastia por esta excepcional amistad y el cariño que me han entregado. Por los bailes, las conversaciones y las risas sin parar. Las quiero y las echaré de menos un montón, Mis Chicas de la Salsa a Tutti.

A mis amigas de y con -swing: Vic, Paula, Susana y Estrella. Seguro que todas coincidimos en que fue una época inolvidable de disfrutar sin parar. Vic, te agradezco tu cariño a prueba de todo en la playa, en la montaña, en la nieve, en el baile, en el bar o simplemente en el ITQ. Gracias Paula, porque estar contigo aseguraba siempre hacer algo espontáneo y gracioso. Susanita, gracias por ser siempre transparente, sincera y buena amiga. Y a ti, Estrella, porque haciendo gala de tu nombre, tu energía siempre nos contagiaba de ánimo y motivación.

A Claudia y Mary, por las risas, la amistad y esa bonita época de salidas gastronómicas, porque el camino al corazón siempre pasa por el estómago. Gracias a todos los buenos amigos y compañeros de los que me llevaré el mejor recuerdo entre cerveza y cerveza: Raqueliña, Cris y Fran do Brasil, Raquel y David, Santi, Belén, Carol, Yannick, Fran, Jorge, Mischa. Gracias a Ceci (Muñe) y a Dalghi, porque nuestros encuentros casuales en el bar han traído consigo momentos únicos y graciosos para nunca olvidar.

¡Cómo olvidar a Andreita! Gracias por estar siempre dispuesta a todo, por ser tan generosa, por alegrarme el día con tus locas historias y ¡¡por reírte conmigo o de mí!!, ¡¡chica podrías haber llegado hace años eh!! A Javi Ceuta, gracias por esa alegría que te caracteriza y por todas las tonterías que sabes hacer para alegrarme cada día...gracias a los dos por ser tan buenas personas y mejores amigos.

Angie y Juan Carlos, gracias por creer en mí y materializar esta oportunidad. Por el cariño, el apoyo y la amistad que no sabe de distancias.

A mis amigas Lilod y Zule quienes a pesar de la distancia siempre han estado ahí, amistades así siempre valen la pena y la espera.

Gracias Manoli y Andrés porque desde que me abrieron las puertas de su casa y de sus enormes corazones no he echado de menos ni un solo día el calor de un hogar. Son la familia que cualquier persona desearía tener. Los quiero un montón.

A Diego: gracias por tu cariño y ayuda incondicional. Por enseñarme siempre algo nuevo, por hacerme sonreír con tu carisma y por mantener siempre ese deseo contagioso de aprender. Eres sorprendente y excepcional.

¡Gracias a mis padres y a mis hermanos quienes me han apoyado siempre y me han enseñado que el esfuerzo y el trabajo trae sus grandes y victoriosas recompensas!, gracias por el apoyo constante y el gran ejemplo de tenacidad recibido.

¡¡Gracias a todos!!

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se presenta un estudio detallado de la reacción de cetonización de aldehídos. En la cetonización se unen dos moléculas de aldehído con n átomos de carbono para formar una cetona con $2n-1$ átomos de carbono. La reacción se produce, probablemente, durante la estabilización de bio-aceites obtenidos por pirólisis de biomasa para emplear estos líquidos como bio-carburantes.

Se estudiaron como catalizadores diversos materiales de circonio y el óxido de cerio. Se evaluó el óxido de circonio con diferentes fases cristalinas, circonio anclado sobre una sílice mesoporosa, y muestras de óxidos de cerio con diferente tamaño de cristal. En el caso del óxido de circonio se obtuvieron los mejores resultados con la fase *monoclínica* y se consiguió una selectividad a 7-tridecanona del 67% a una conversión de heptanal del 90%. Con una muestra comercial nanoparticulada de óxido de cerio se consiguió mejorar estos resultados y se observó una selectividad alrededor del 80% para la cetona principal con conversión completa, y del 90% para el total de cetonas con diferente longitud de cadena. En ensayos con el catalizador en condiciones de equilibrio se observó que dos moléculas de aldehído se transforman en una molécula de cetona, una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de hidrógeno. Además, para ajustar la ecuación se tiene que consumir una molécula de agua para proveer dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

El mecanismo de reacción se estudió a través de experimentos de cetonización cruzada entre aldehídos y ácidos con diferente longitud de cadena, cetonización cruzada entre el producto de condensación aldólica y un aldehído con otra longitud de cadena, estudios cinéticos y estudios isotópicos con el aldehído deuterado en la posición uno. Todos los resultados indican que el ácido carboxílico se forma como intermedio por deshidrogenación del aldehído adsorbido sobre la superficie del óxido metálico. Adicionalmente, el estudio isotópico con el aldehído deuterado mostró que este intermedio se forma por transferencia de un hidruro del aldehído a la superficie del óxido, en ausencia de un metal noble.

En ambos casos, con el óxido de circonio al igual que con el óxido de cerio, añadiendo agua a la alimentación de la reacción se mejora la selectividad a la cetona deseada. Sin embargo, la forma de actuación es diferente. Con el óxido de circonio, que presenta actividad catalítica para la reacción de condensación aldólica, el agua necesaria para la oxidación se produce en suficiente cantidad. Se supone que en este caso el agua revierte el equilibrio aldólico y hace accesible de nuevo el aldehído para reaccionar de manera irreversible a la cetona. De esta manera el producto de condensación se transforma poco a poco en cetona aumentando su selectividad. Al contrario, el óxido de cerio no tiene la capacidad de formar el producto de condensación aldólica y con éste el agua requerida para la reacción de cetonización. Por esto, la adición de agua a la alimentación abastece un sustrato necesario para la reacción y posibilita la misma. Estas diferencias también se reflejan en las velocidades de reacción y en el modelo cinético propuesto para cada material.

Los productos de reacción, las cetonas, se pueden convertir en bio-combustibles por hidrogenación. Para ello se diseñó un proceso sostenible y se llevó a cabo una reacción en cascada de cinco pasos a partir de aldehídos para producir alcanos de cadena larga, donde supuestamente el hidrógeno liberado en la oxidación del aldehído se consume en la hidrogenación de las cetonas producidas para obtener finalmente los alcanos lineales. Además el agua necesaria para la oxidación del aldehído se recupera en la hidrogenación de las cetonas. Cuando este proceso se realiza a partir del heptanal, un aldehído derivado de la biomasa, se obtiene un crudo de producto con un 90% de alcanos con un punto de ebullición en el rango del combustible diésel. Los resultados catalíticos mostraron que los catalizadores de óxido de circonio y de cerio, poseen un gran potencial para convertir de manera sostenible aldehídos derivados de la biomasa en biocombustibles.

ABSTRACT

This thesis comprises a detailed work on the ketonization of aldehydes. The ketonization reaction joins two aldehyde molecules, with n carbon atoms each, to a ketone with $2n - 1$ carbon atoms. The reaction is involved, probably, in pyrolysis oil stabilization. The stabilized bio-oil product can be used as bio-fuel.

Herein, we studied different zirconium materials and cerium oxide as catalysts. Different zirconium oxide crystal phases were tested and zirconium species grafted on mesoporous silica together with cerium oxide samples with different crystal size. In the case of zirconium oxide, the best results were obtained for the *monoclinic* phase, providing a selectivity to the main product 7-tridecanone of 67% and a heptanal conversion of 90%. Using a commercial sample of cerium oxide, the catalytic results were further improved. The selectivity for the main ketone product reached almost 80% at complete conversion. The selectivity towards ketones with different chain lengths (including the main product) was 90%. Under steady-state conditions, the catalytic experiments showed that two aldehyde molecules were transformed into one ketone molecule, one carbon dioxide molecule and two hydrogen molecules. To balance the equation for this reaction, one water molecule has to be consumed to provide two hydrogen and one oxygen atoms.

The reaction mechanism was studied by means of cross-coupling experiments of aldehydes and acids with different chain length, cross ketonization of the aldol condensation product and an aldehyde with different chain length, kinetic and isotope studies with the aldehyde substrate deuterated at carbon atom one. All results indicated that the carboxylic acid was formed as intermediate by dehydrogenation of the aldehyde adsorbed on the metal oxide surface. In addition, the isotope study with the deuterated aldehyde showed that the intermediate is formed by hydride transfer from the aldehyde to the oxide surface, in the absence of any noble metal.

In both cases, for zirconium oxide as well as for cerium oxide, adding water to the reaction enhanced the selectivity towards the desired ketone. However, the way water behaves is different for both materials. Zirconium oxide possesses catalytic

activity for the aldol condensation reaction and produces the water required for the oxidation process. In this case it is supposed that water shifts back the aldol equilibrium towards the aldehyde, which then reacts to the ketone. As a consequence, the isomerized aldol condensation product is slowly converted into the ketone increasing its selectivity. In contrast to zirconium oxide, cerium oxide is not an active catalyst for the aldol condensation and water is not abundant for the ketonization reaction. Therefore, adding water to the feed provides a reactant necessary for the reaction. These differences are also reflected in the rate equation and in the proposed kinetic model for each catalyst.

The ketone product mixture can be converted in a bio-fuel by hydrodeoxygenation. For doing so, a sustainable process was designed consisting of a cascade reaction of five subsequent steps using aldehydes as raw material to produce long chain alkanes. The hydrogen obtained during the aldehyde oxidation is supposed to be consumed during the ketone hydrodeoxygenation to produce aliphatic alkanes. The water necessary for aldehyde oxidation is recovered during ketone hydrodeoxygenation. When the reaction is carried out with heptanal, an aldehyde derived from biomass, the latter is transformed into a diesel fraction with almost 90% selectivity of alkanes. Catalytic results have shown that zirconium and cerium oxide possess a big potential to convert biomass derived aldehydes into bio-fuels in a very sustainable way.

RESUM

En aquesta tesi doctoral es presenta un estudi detallat de la reacció de cetonització d'aldehids. A la cetonització s'uneixen dues molècules d'aldehid amb n àtoms de carboni per formar una cetona amb $2n-1$ àtoms de carboni.

Es van estudiar com a catalitzadors diversos materials de zirconi i l'òxid de ceri. Es va avaluar l'òxid de zirconi amb diferents fases cristal·lines, zirconi ancorat sobre una sílice mesoporosa, i mostres d'òxids de ceri amb diferents mides de cristall. En el cas de l'òxid de zirconi es van obtenir els millors resultats amb la fase *monoclínica* i es va aconseguir una selectivitat a 7-tridecanona el 67% a una conversió de heptanal del 90%. Amb una mostra comercial nanoparticulada d'òxid de ceri es va aconseguir millorar aquests resultats i es va observar una selectivitat al voltant del 80% per a la cetona principal amb conversió completa, i del 90% per al total de cetones amb diferent longitud de cadena. En assaigs amb el catalitzador en condicions d'equilibri es va observar que dues molècules d'aldehid es transformen en una molècula de cetona, una molècula de diòxid de carboni i dues molècules d'hidrogen. A més, per ajustar l'equació s'ha de consumir una molècula d'aigua per a proveir dos àtoms d'hidrogen i un d'oxigen.

El mecanisme de reacció es va estudiar mitjançant experiments de cetonització creuada entre aldehids i àcids amb diferent longitud de cadena, cetonització creuada entre el producte de condensació aldòlica i un aldehid amb una altra longitud de cadena, estudis cinètics i estudis isotòpics amb l'aldehid deuterat en la posició un. Tots els resultats indiquen que l'àcid carboxílic es forma com a intermedi per deshidrogenació de l'aldehid adsorbit sobre la superfície de l'òxid metàl·lic. Addicionalment, l'estudi isotòpic amb l'aldehid deuterat va mostrar que aquest intermedi es forma per transferència d'un hidrur de l'aldehid a la superfície de l'òxid, en absència d'un metall noble.

En ambdós casos, amb l'òxid de zirconi la mateixa manera que amb l'òxid de ceri, afegint aigua a l'alimentació de la reacció es millora la selectivitat a la cetona desitjada. No obstant això, la forma d'actuació és diferent. Amb l'òxid de zirconi, que presenta activitat catalítica per a la reacció de condensació aldòlica, l'aigua necessària per a l'oxidació es produeix en suficient quantitat. Se suposa que en

aquest cas l'aigua reverteix l'equilibri aldòlic i fa accessible de nou l'aldehid per reaccionar de manera irreversible a la cetona. D'aquesta manera el producte de condensació es transforma poc a poc en cetona augmentant la seua selectivitat. Al contrari, l'òxid de ceri no té la capacitat de formar el producte de condensació aldòlica i amb aquest l'aigua requerida per a la reacció de cetonització. Per això, l'addició d'aigua a l'alimentació proveeix un substrat necessari per a la reacció i possibilita la mateixa. Aquestes diferències també es reflecteixen en les velocitats de reacció i en el model cinètic proposat per a cada material.

Els productes de reacció, les cetones, es poden convertir en bio-combustibles per hidredesoxigenació. Per a això es va dissenyar un procés sostenible i es va dur a terme una reacció en cascada de cinc passos a partir d'aldehids per produir alcans de cadena llarga, on suposadament l'hidrogen alliberat en l'oxidació de l'aldehid es consumeix a la hidredesoxigenació de les cetones produïdes per obtenir finalment els alcans lineals. A més l'aigua necessària per a l'oxidació de l'aldehid es recupera a la hidredesoxigenació de les cetones. Quan aquest procés es realitza a partir de l'heptanal, un aldehid derivat de la biomassa, s'obté un cru de producte amb un 90% d'alcans amb un punt d'ebullició en el rang del combustible dièsel. Els resultats catalítics van mostrar que els catalitzadors d'òxid de zirconi i de ceri, posseeixen un gran potencial per convertir de manera sostenible aldehids derivats de la biomassa en bio-combustibles.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1	Catálisis.....	1
1.2	Química Sostenible.....	2
1.3	Biomasa, transformación y aplicación.....	5
1.4	Formación de enlaces carbono – carbono	7
1.5	Reacciones de cetonización de aldehídos	8
1.6	Cetonización de aldehídos – Carboxilato como intermedio de reacción	9
1.7	Cetonización de alcoholes – Aldehído y carboxilato como intermedios de reacción.....	12
1.8	Adición aldólica como reacción intermedia en la cetonización	14
1.9	Reacciones de Tishchenko y Cannizzaro como caminos iniciales de cetonización de aldehídos	17
1.10	Heptanal como molécula plataforma derivada de la biomasa	21
1.11	Óxido de circonio.....	22
1.12	Óxido de cerio.....	28
2.	OBJETIVOS.....	37
3.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES	41
3.1	Tratamiento de Síntesis y calcinación de catalizadores	42
3.1.1	Tratamiento de calcinación de óxido de circonio <i>monoclínico</i>	42
3.1.2	Síntesis de diferentes óxidos de cerio por el método hidrotermal.....	42
3.1.3	Síntesis de ZrO-MCM-41 por anclaje de Zr en MCM-41.....	43
3.1.4	Síntesis de Pt/Al ₂ O ₃ por el método de impregnación por humedad incipiente	43
3.2	Caracterización de catalizadores.....	44

3.2.1	Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y medición del tamaño de cristal.....	44
3.2.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal	46
3.2.3	Determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	47
3.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA) de CeO ₂ y ZrO ₂ – Determinación de pérdida de peso	50
3.2.5	Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de metales.....	52
3.2.6	Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH ₃) de CeO ₂ y ZrO ₂	52
3.2.7	Análisis por temperatura programada de reducción (TPR) de CeO ₂ y ZrO ₂ – Estudio de reducibilidad.....	55
3.2.8	Tratamiento térmico de los catalizadores <i>m</i> -ZrO ₂ y <i>t</i> -ZrO ₂ y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de grupos hidroxilos superficiales a altas temperaturas	58
3.2.9	Adsorción de agua deuterada (D ₂ O) como molécula sonda sobre CeO ₂ -11nm y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos de Lewis	60
3.2.10	Adsorción de ciclohexanona sobre Zr-MCM-41, ZrO-MCM-41, Zr-Beta y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos Lewis	63
4.	RESULTADOS CATALÍTICOS	69
4.1	Óxido de circonio y óxido de cerio como catalizadores en la cetonización de heptanal.....	69
4.1.1	Optimización de las condiciones de reacción empleando el catalizador de <i>m</i> -ZrO ₂ en presencia y en ausencia de agua	69

4.1.2	Reacción de cetonización de heptanal sobre diferentes catalizadores de circonio	73
4.1.3	Estudio de la estabilidad del catalizador de $m\text{-ZrO}_2$	80
4.1.4	Resultados catalíticos de los diferentes catalizadores de óxido de cerio	82
4.1.4.1	Estudio preliminar de cetonización sobre diferentes materiales de óxido de cerio	83
4.1.4.2	Comparación de los resultados catalíticos de la cetonización de heptanal sobre $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ y $m\text{-ZrO}_2$	86
4.1.4.3	Influencia del área superficial en la actividad catalítica de los catalizadores de óxido de cerio.....	89
4.1.5	Estudio de la estabilidad del catalizador de óxido de cerio a tiempos de reacción más largos en presencia y en ausencia de agua	90
4.1.6	Estequiometría de la reacción de cetonización	96
4.2	Establecimiento del intermedio de reacción de aldehídos sobre óxido de cerio y de circonio.....	98
4.2.1	Producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2	98
4.2.1.1	Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ (experimentos cruzados).....	99
4.2.1.2	Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre CeO_2 en presencia de agua	103
4.2.2	El rol del ácido carboxílico como intermedio de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2	104
4.2.3	Mecanismo de formación del ácido carboxílico a partir del aldehído sobre $m\text{-ZrO}_2$	109
4.2.3.1	Exclusión del éster como intermedio en la formación del ácido carboxílico sobre $m\text{-ZrO}_2$	112

4.2.3.2	Estudio de deshidrogenación con el heptanal deuterado.....	115
4.3	Cinética de la reacción de cetonización	117
4.3.1	Evaluación de efectos difusionales de transferencia de masa y calor sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y CeO ₂ -6nm	118
4.3.2	Rol del agua en la selectividad de la cetona 7-tridecanona sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y CeO ₂ -6nm.....	121
4.3.3	Estudio cinético para el óxido de circonio <i>monoclínico</i>	127
4.3.3.1	Energía de activación de la reacción de cetonización del heptanal y del ácido heptanoico sobre <i>m</i> -ZrO ₂	128
4.3.3.2	Modelo mecanístico de reacción para el óxido de circonio a nivel molecular.....	131
4.3.3.3	Deducción del modelo cinético sobre <i>m</i> -ZrO ₂	134
4.3.3.4	Linealización de la ecuación de velocidad	142
4.3.4	Estudio cinético para el óxido de cerio.....	145
4.3.4.1	Energía de activación de la reacción de cetonización de heptanal y ácido heptanoico sobre CeO ₂ -11nm.....	145
4.3.4.2	Modelo mecanístico de reacción para el óxido de cerio a nivel molecular.....	148
4.3.4.3	Deducción del modelo cinético sobre CeO ₂ -6nm.....	151
4.4	Mecanismo general de cetonización de aldehídos	160
4.5	Reacciones secundarias en la cetonización del heptanal sobre óxido de circonio y de cerio.....	162
4.5.1	Formación de cetonas C ₈ – C ₁₇	162
4.5.1.1	Rearreglo de McLafferty	164
4.5.1.2	Formación de cetonas de diferente longitud de cadena después de una isomerización del producto de condensación aldólica	165

4.5.2	Hidrogenación del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal	169
4.5.3	Reacción de descarbonilación de heptanal	171
4.5.4	Formación de 1-heptanol – Reacción de Cannizaro	172
4.6	Reacción en cascada de la cetonización del aldehído e hidrodesoxigenación de la cetona.....	174
4.6.1	Destilación simulada de los productos hidrogenados de la reacción en cascada	178
5.	CONCLUSIONES.....	183
5.1	Conclusiones síntesis y caracterización de materiales	183
5.2	Conclusiones cetonización de aldehídos.....	184
6.	PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	191
6.1	Caracterización de catalizadores.....	191
6.1.1	Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y del tamaño de cristal por el método de Debye-Scherrer	191
6.1.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal	192
6.1.3	Determinación del área superficial por el método Brunauer- Emmett-Teller (BET).....	193
6.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA) – Determinación de pérdida de peso	195
6.1.5	Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de elementos	195
6.1.6	Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH ₃).....	196
6.1.7	Análisis por temperatura programada de reducción (TPR).....	196
6.1.8	Análisis por espectroscopía infrarroja (IR).....	197

6.1.9	Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa (GC–MS)	198
6.1.10	Resonancia magnética nuclear (NMR) de protón (^1H), de carbono-13 (^{13}C) y con mejora sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).....	199
6.2	Reactivos y catalizadores comerciales	199
6.3	Síntesis de catalizadores y de reactivos	200
6.3.1	Tratamiento de calcinación de óxido de circonio <i>monoclínico</i> para obtener <i>m</i> -ZrO ₂ -B y <i>m</i> -ZrO ₂ -C.....	200
6.3.2	Síntesis de 1.6% ZrO-MCM-41 por el método de anclaje de circonio sobre MCM-41	201
6.3.3	Síntesis de catalizadores de óxido de cerio con diferente tamaño de cristal por el método hidrotérmal	201
6.3.4	Síntesis de 2% de Pt/Al ₂ O ₃ por el método de impregnación por humedad incipiente	202
6.4	Síntesis de reactivos	203
6.4.1	Síntesis del producto de condensación 2-pentil-2-nonal	203
6.4.2	Síntesis del éster heptanoato de heptilo	203
6.4.3	Síntesis de heptanol-1,1- <i>d</i> ₂	203
6.4.4	Síntesis de heptanal-1- <i>d</i>	204
6.4.5	Síntesis de 2-pentil-nonal	205
6.4.6	Síntesis de 2-pentil-2-nonen-1-ol	205
6.4.7	Síntesis del ácido 2-pentil-2-nonenoico	206
6.5	Descripción del reactor de lecho fijo.....	206
6.6	Ensayos catalíticos.....	207
6.6.1	Cálculo de conversión, selectividad y tiempo de contacto (W/F).....	208

6.6.2	Reacciones sobre catalizadores de óxido de circonio y de cerio.....	209
6.6.2.1	Optimización de las condiciones de reacción de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO ₂	209
6.6.2.2	Reacción de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO ₂ en presencia de agua	209
6.6.2.3	Reacción de cetonización sobre diferentes catalizadores de circonio	210
6.6.2.4	Estabilidad del catalizador <i>m</i> -ZrO ₂	210
6.6.2.5	Reacciones de cetonización de heptanal sobre diferentes catalizadores de óxido de cerio	210
6.6.2.6	Comparación de los resultados catalíticos de cetonización sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y CeO ₂ -11nm	211
6.6.2.7	Estudio de la estabilidad catalítica de CeO ₂ -11nm en presencia y en ausencia de agua	211
6.6.2.8	Reacción hexanal – producto de condensación aldólica y hexanal – heptanal sobre <i>m</i> -ZrO ₂	211
6.6.2.9	Reacción 2-pentil-2-nonenal sobre CeO ₂ -6nm	212
6.6.2.10	Reacción de baja a alta conversión de heptanal variando la cantidad de <i>m</i> -ZrO ₂ – ácido carboxílico como intermedio de reacción	212
6.6.2.11	Reacción heptanal – ácido hexanoico y ácido heptanoico – ácido hexanoico sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y CeO ₂ -11nm	212
6.6.2.12	Reacción heptanoato de heptilo sobre <i>m</i> -ZrO ₂	213
6.6.2.13	Reacción de heptanol sobre <i>m</i> -ZrO ₂	213
6.6.2.14	Reacción de ácido heptanoico y ácido nonanoico sobre <i>m</i> -ZrO ₂ para formar la 7-pentadecanona	213
6.6.2.15	Reacción heptanal-1- <i>d</i> sobre <i>m</i> -ZrO ₂	213
6.6.2.16	Reacción de intercambio H ₂ y D ₂ O sobre <i>m</i> -ZrO ₂ y SiC.....	214

6.7	Estudio cinético de velocidades iniciales de reacción en un reactor continuo de lecho fijo.....	214
6.7.1	Evaluación de los efectos difusionales de transferencia de masa y calor	214
6.7.2	Velocidades de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$	216
6.7.2.1	Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de aldehído sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$	216
6.7.2.2	Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de agua sobre $m\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$	218
6.7.2.3	Velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona a partir del ácido heptanoico.....	219
6.7.2.4	Comparación a velocidades iniciales de actividad catalítica de catalizadores de óxido de cerio.....	219
6.7.3	Determinación de energía de activación para $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2	220
6.7.3.1	Energía de activación para las reacciones de cetonización de heptanal y de ácido heptanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$	221
6.7.3.2	Energía de activación de las reacciones de cetonización con heptanal y con ácido heptanoico sobre $\text{CeO}_2\text{-11nm}$	221
6.7.3.3	Cálculo de entalpía de reacción y de formación de productos.....	222
6.7.4	Cetonización de heptanal e hidrodeshidrogenación de 7-tridecanona en dos reactores catalíticos de lecho fijo.....	222
6.7.4.1	Destilación simulada de la mezcla de producto de cetonización de heptanal e hidrodeshidrogenación	223
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	225

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL CATÁLISIS Y QUÍMICA SOSTENIBLE

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 CATÁLISIS

Aunque la catálisis ha sido llevada a cabo en gran escala por la naturaleza en forma de fermentación, digestión y muchas otras clases de procesos enzimáticos, no fue hasta 1746 cuando el inglés John Roebuck inició la producción y comercialización del primer proceso catalítico para la síntesis de ácido sulfúrico en una cámara de plomo, usando una aleación de platino – rodio como catalizador.^[1] Empleando este mismo método, en 1831 se generó un proceso a gran escala para la oxidación de SO_2 con NO_2 . Luego, en 1875 se inició la producción de cloro a través del proceso Deacon por reacción de HCl y O_2 empleando un catalizador de CuCl_2 ^[2] y durante este mismo año se aumentó la producción de ácido sulfúrico empleando un catalizador de V_2O_3 . Posteriormente, en 1905 BASF inició la síntesis a gran escala de amoníaco a partir de N_2 e H_2 y en 1923 desarrolló la síntesis de metanol a alta presión empleando un catalizador de ZnO-Cr .^[3] Este desarrollo marcó un hito en la aparición de la síntesis a gran escala de productos químicos orgánicos.

La aplicación y el estudio de éstas y muchas otras invenciones no citadas, han abierto el camino a la producción industrial de diferentes productos químicos y materiales de partida. Primero, con la eficiente producción de químicos inorgánicos como ácido sulfúrico, amoníaco y ácido nítrico, que fueron obtenidos por la necesidad de emplear fertilizantes en la agricultura (NH_3) y luego para ser empleados como aditivos de explosivos en la Primera Guerra Mundial. Y más tarde en el siglo XX, el carbón fue el primer material de partida para la síntesis de reactivos orgánicos. Sin embargo, el petróleo al ser un material líquido jugó un papel más relevante como materia prima. Con el desarrollo de la industria petroquímica, la catálisis jugó un rol crucial en la síntesis de productos que aumentaban la calidad de vida a través de la obtención de los plásticos, los productos farmacéuticos y de productos químicos en general.^[3]

De esta manera, se puede demostrar que el impacto de la catálisis es substancial. Hoy en día el 90% de los productos químicos industriales son sintetizados con ayuda de la catálisis. En 1991 fue estimado que el valor total de los combustibles y productos químicos derivados de la catálisis excedía \$9 10¹⁴ millones /año.^[4] Debido a la gran demanda en la síntesis de productos, los procesos de la industria química pretenden un uso eficiente y sostenible de los recursos empleados y buscan el desarrollo de estrategias nuevas y rentables que prevengan la contaminación. Uno de los conceptos más conocidos en cuanto a sostenibilidad es la Química Verde, que consiste en una serie de principios que reducen o eliminan el uso o la generación de sustancias peligrosas en el diseño, la manufactura y la aplicación de productos químicos.^[5]

Es así como la catálisis está unida a la sostenibilidad y busca asegurar que la próxima generación de productos químicos, materiales y energía sea más sostenible que la generación actual.

1.2 QUÍMICA SOSTENIBLE

A través de la historia, se ha reconocido y explotado la capacidad de las plantas para producir una variedad de productos químicos útiles, que incluyen medicinas, colorantes, fragancias, saborizantes, resinas y polímeros, entre otros. Sin embargo, la dependencia de plantas como material renovable se redujo dramáticamente con el descubrimiento del petróleo y el desarrollo de tecnologías de refinado en el siglo pasado. Con la llegada de las tecnologías del craqueo catalítico, la industria petroquímica estaba basada en la obtención de los combustibles líquidos a partir del petróleo, y posteriormente inició el empleo de hidrocarburos ligeros (gas natural) como materiales de partida primarios. La industria química basada en los materiales fósiles, desarrolló durante varias décadas, tecnología avanzada y reacciones multi-etapa para convertir hidrocarburos en moléculas orgánicas funcionalizadas y más complejas, las cuales se convirtieron más adelante en productos básicos de la vida moderna. Sin embargo, hay que considerar que el suministro de recursos fósiles es finito, y que tanto el calentamiento global como la generación de gases de efecto invernadero, producidos por el acelerado consumo de carbono antropogénico, van en ascenso.

Teniendo en cuenta estos factores y las consideraciones económicas de los recursos fósiles de muchas naciones, la atención se ha reenfocado en el empleo de materia prima renovable (biomasa) y sostenible para producir una nueva generación de productos químicos y combustibles.^[6]

Es ampliamente conocido que existe una necesidad creciente por procesos ambientalmente aceptables en la industria química. Esta tendencia que es conocida como “Química Verde” o “Tecnología Sostenible” se enfoca en el rendimiento químico, le asigna valor económico a la eliminación de residuos y evita el uso de sustancias tóxicas/peligrosas.

El término “Química Verde” fue acuñado por Paul Anastas,^[7] científico de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos. En 1993 la EPA adoptó oficialmente el nombre de “Programa de Química Verde de Estados Unidos” y se ha encargado de apoyar diferentes actividades como el “Galardón Presidencial al Reto de la Química Verde” y la “Conferencia Anual de Química Verde e Ingeniería”. Esto no quiere decir que antes de los años 1990s no hubo investigación en química verde, solamente que no era nombrada de esta manera. La edición inaugural de la revista especializada “Green Chemistry”, patrocinada por la Real Sociedad de Química, apareció en 1999. Desde entonces, se han hecho ingentes intentos por adoptar los conceptos de la Química Verde.^[8]

Una definición adecuada de la Química Verde puede formularse de la siguiente manera: *La Química Verde utiliza eficientemente materias primas (preferiblemente renovables), elimina desechos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos en la manufactura y aplicación de productos químicos.*^[9]

Tal como ha enunciado Paul Anastas, el objetivo a seguir es el diseño de productos y procesos ambientalmente benignos, el cual puede ser desglosado en los 12 Principio de la Química Verde.^[8]

1. Prevenir la formación de desechos en vez tratar de eliminarlos después de formados.

2. Maximizar la economía atómica incorporando dentro del producto final los materiales usados dentro del proceso.
3. Usar y sintetizar productos menos tóxicos/peligrosos.
4. Diseñar productos más seguros, de manera que se preserve su eficacia y se reduzca su toxicidad.
5. Emplear disolventes inocuos.
6. Diseñar procesos que aumenten la eficiencia energética. Los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión atmosférica.
7. Usar preferiblemente materias primas renovables.
8. Emplear métodos de síntesis cortos (evitar la derivatización).
9. Usar reactivos catalíticos en vez de reactivos estequiométricos.
10. Diseñar productos para degradación, una vez cumplida su función no persistan en el medio ambiente, es decir, que sean biodegradables.
11. Emplear metodologías analíticas para prevenir contaminación o formación de sustancias peligrosas.
12. Desarrollar procesos inherentemente seguros para prevenir accidentes.

Actualmente existe una gran demanda por procesos y productos químicos ambientalmente amigables y se requiere el desarrollo de estrategias nuevas y rentables que prevengan la contaminación y que empleen la biomasa como material de partida. Las metas más importantes de desarrollo sostenible son reducir las consecuencias adversas de las sustancias que usamos y generamos. *De esta manera se podría decir que las Sostenibilidad es el objetivo y la Química Verde es el camino para lograrlo.*

1.3 BIOMASA, TRANSFORMACIÓN Y APLICACIÓN

La naturaleza produce a través de la fotosíntesis, la vasta cantidad de $1.7 \cdot 10^{14}$ millones de toneladas métricas de biomasa por año.^[10] Si se considera el contenido de energía de los diferentes productos de la biomasa, los terpenos encabezan la lista, seguidos por los aceites vegetales, la lignina y los azúcares. Debido a que la producción de terpenos es baja para suplir los requerimientos de los biocombustibles, la mayor atención se ha puesto en los aceites vegetales. Sin embargo, la limitada cantidad de triglicéridos disponibles, junto con razones éticas, ha dirigido el desarrollo de producción a gran escala de biocombustibles a través de la transformación de la lignocelulosa, considerado como el recurso más interesante de la biomasa y como un material de partida valioso para la Química Verde del futuro.^[11]

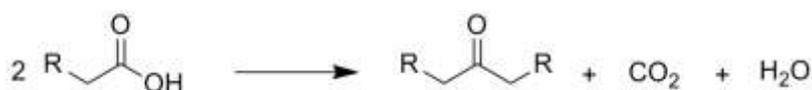
La biomasa lignocelulósica es tratada bajo atmósfera inerte a temperaturas entre 375 – 527 °C en un proceso llamado pirólisis. En estas condiciones, la biomasa sufre diversas transformaciones químicas a través de procesos que incluyen despolimerización, deshidratación y reacciones de ruptura de enlaces C-C que generan un líquido viscoso y oscuro conocido como “bio-aceite”. Este bio-aceite es una mezcla compleja de más de 400 compuestos altamente oxigenados, que incluyen ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos, junto con carbohidratos poliméricos y fragmentos de lignina,^[12] con lo cual, esta mezcla es un recurso altamente rico en compuestos químicos de amplia disponibilidad para ser utilizado como combustible. Sin embargo, el alto contenido en oxígeno de la mezcla, afecta la densidad energética del bio-aceite generando baja volatilidad y deficiente estabilidad térmica. Es así como se han generado diferentes estrategias para eliminar el oxígeno de la mezcla y generar bio-combustibles con propiedades similares a las de los hidrocarburos.^[13]

La hidrodeseoxigenación (HDO) es el proceso más común para eliminar oxígeno de los bio-combustibles, que consiste en tratar la mezcla de compuestos a temperatura moderada y alta presión de hidrógeno para reducir completamente los componentes del bio-combustible y eliminar al oxígeno en forma de agua.^[14] Este proceso se lleva a cabo usualmente sobre catalizadores basados en mezclas

de CoMo y NiMo, los cuales son usados en la industria petroquímica para eliminar azufre y nitrógeno del crudo de petróleo.^[15] Sin embargo, las grandes cantidades y presiones de hidrógeno requeridas ($1 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^7$ Pa) representan la mayor desventaja de esta metodología, aumentando los costos operacionales del proceso.

Alternativamente, la desoxigenación puede llevarse a cabo bajo condiciones suaves de reacción, entre 350 – 500 °C, a presión atmosférica y sin adición de hidrógeno empleando zeolitas ácidas. Esta ruta se asemeja al craqueo catalítico llevado a cabo en la refinería de petróleo.^[16] En este proceso, los componentes del bio-aceite se someten a reacciones de deshidratación, craqueo, aromatización y el oxígeno es removido en forma de CO, CO₂ y agua. De esta manera, el bio-aceite es convertido en una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, pero una fracción de carbón forma coque desactivando el catalizador, con lo cual, se requieren ciclos de regeneración en aire. Una de las desventajas de este proceso es la irreversible desactivación del catalizador, causada por el alto contenido en agua de los bio-aceites que genera la de-aluminización de la estructura de la zeolita.^[17]

Otra ruta útil para reducir el contenido de oxígeno en bio-aceites es la descarboxilación cetónica de moléculas oxigenadas; ácidos carboxílicos y ésteres.^[18] Su empleo se ha enfocado principalmente en la transformación de ácidos carboxílicos. En esta reacción, dos moléculas de ácido carboxílico son condensadas en una cetona de cadena larga ($2n-1$ átomos de carbono) con la subsecuente formación de cantidades estequiométricas de CO₂ y agua (Ec. 1.1), disminuyendo el contenido de oxígeno y a su vez transformando los ácidos, que son los responsables de las indeseadas propiedades de corrosión e inestabilidad química de los bio-aceites. Esta reacción es llevada a cabo convencionalmente con óxidos metálicos como catalizadores, a temperaturas moderadas de 350–450 °C y a presión atmosférica.^[19]



Ec. 1.1

1.4 FORMACIÓN DE ENLACES CARBONO – CARBONO

La formación de enlaces carbono – carbono es una importante transformación química en síntesis orgánica, ya que es posible obtener productos complejos a partir de moléculas sencillas. Este es el caso de la transformación de moléculas derivadas de la biomasa para producir productos químicos y combustibles.^[20,21] La biomasa está compuesta por moléculas plataforma, como por ejemplo pentosas y hexosas, que poseen en la mayoría de los casos cinco o seis átomos de carbono, mientras que las moléculas de los combustibles se encuentran en el rango de C₉ a C₁₅ átomos de carbono para el queroseno y de C₉ a C₂₀ para el combustible diesel. Por tanto, se requieren reacciones que incluyan la formación de enlaces carbono – carbono para producir keroseno y diesel. Para la formación de moléculas de mayor tamaño y con un bajo contenido de oxígeno, se pueden plantear las siguientes estrategias: realizar la hidroxigenación de moléculas derivadas de la biomasa para formar olefinas que puedan seguir el camino de la oligomerización,^[22] o aprovechar los grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, para llevar a cabo reacciones de condensación aldólica y de cetonización.^[19,23,24]

Dos tipos de reacciones importantes en el acoplamiento de moléculas son la condensación aldólica y la cetonización de ácidos carboxílicos y aldehídos. La condensación aldólica es una transformación orgánica entre compuestos carbonílicos, en la que por lo menos uno de ellos tiene dos α -H. Este átomo de carbono reacciona con otro compuesto carbonílico (cetona o aldehído) en presencia de una base o un ácido para formar un compuesto carbonílico α,β -insaturado. Numerosas investigaciones se han llevado a cabo para reemplazar catalizadores homogéneos por catalizadores sólidos ácidos y básicos que permitan desarrollar rutas ambientalmente amigables para la síntesis de productos de condensación aldólica.^[25]

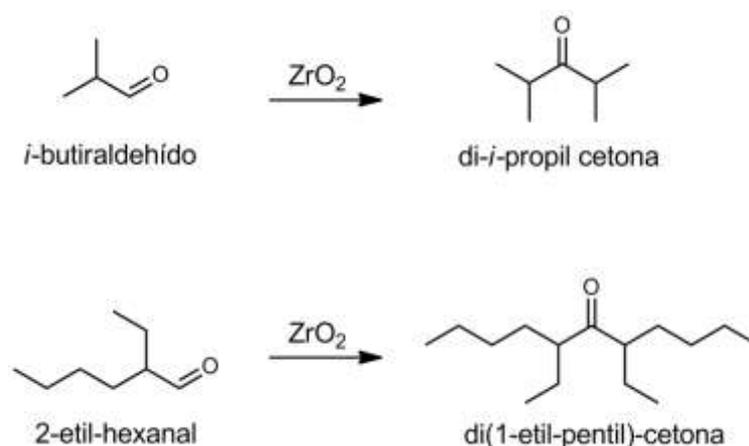
A su vez, otro tipo de reacción bastante estudiada para acoplar dos moléculas es la descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos, la cual es útil sintéticamente para la producción de cetonas simétricas y asimétricas, generando dióxido de carbono y agua.^[18] Otros sustratos que se puede emplear para acoplar moléculas

son los aldehídos. Sin embargo, la cetonización de aldehídos ha recibido menos atención que la descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos. Estudios previos sobre la cetonización de moléculas oxigenadas se llevaron a cabo sobre catalizadores de CeO₂, ZnO, TiO₂, ZrO₂ y CeO₂/Mn₂O₃, entre otros. Sin embargo, estas escasas investigaciones disienten del mecanismo que rige la transformación de aldehídos en cetonas.

1.5 REACCIONES DE CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS

Aunque se han realizado muchos estudios para determinar el camino de reacción en la síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos, aldehídos y alcoholes, los mecanismos de reacción aún no se han entendido completamente en el caso de los dos últimos. En parte, esto se debe a la gran variedad de reacciones que pueden ocurrir sobre los óxidos metálicos, los catalizadores principalmente usados en este tipo de reacción. Es así como la cetonización de aldehídos se encuentra en debate y requiere mayores esfuerzos para comprender el mecanismo que rige esta reacción.

Uno de los primeros estudios de cetonización de aldehídos, para preparar cetonas industrialmente importantes, fue reportado por los colaboradores de Chisso corporation.^[26] En 1973 se reportó la síntesis de di-*iso*-propil cetona y de di(1-etil-pentil)-cetona en presencia de óxido de circonio (ZrO₂) a partir de *iso*-butiraldehído y de 2-etilhexanal respectivamente (Esquema 1.1). Posteriormente se continuó investigando este tipo de reacción, pero los estudios son limitados y algunas veces confusos, tal como se describe a continuación.



Esquema 1.1. Algunas de las primeras cetonas sintetizadas a partir de aldehídos.

1.6 CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS – CARBOXILATO COMO INTERMEDIO DE REACCIÓN

Entre los pocos estudios realizados sobre la cetonización de aldehídos, se encuentra la investigación realizada por Resasco et al.,^[27] quienes reportaron que el óxido de cerio es activo en la cetonización de aldehídos, pero tiene la desventaja de que se desactiva a alta temperatura. Por este motivo se planteó el uso de óxidos mixtos de cerio y circonio para aumentar las propiedades redox y la estabilidad catalítica del material. Estos óxidos mixtos exhiben propiedades ácidas y básicas que se emplean tanto en reacciones de condensación aldólica como en reacciones de cetonización.^[28] Ciertos estudios^[29] demostraron que en las reacciones de aldehídos sobre óxidos mixtos de cerio y circonio, el incremento de Zr favorece la formación de productos de condensación aldólica, mientras que al aumentar el contenido de Ce se favorece la cetonización.

En el estudio de la cetonización de propanal sobre óxidos mixtos de CeO_2-ZrO_2 ,^[27] se observó que en presencia de un gas inerte como He o de un gas reductor como el H_2 , se produce un rendimiento comparable en ambas condiciones de la cetona 3-pentanona (aproximadamente 20% de rendimiento a la cetona y 85% de conversión). Aparte de la cetona, se forma el producto de condensación aldólica 2-metil-2-pental. Se sugirió que la formación de 3-pentanona se produce a

través de una reacción de descarboxilación empleando oxígeno superficial. Los productos gaseosos detectados fueron CO_2 y CO en trazas.^[27]

Sobre la base de que las reacciones de oxidación son comunes sobre la superficie de los óxidos,^[27] se propuso que el mecanismo para la formación de 3-pentanona inicia con la oxidación de propanal en la superficie del catalizador para dar un carboxilato intermedio, el cual se acopla con otro carboxilato para producir la cetona simétrica (lo que equivale a un mecanismo vía la descarboxilación cetónica clásica). Los aniones del óxido, que son bases de Lewis, pueden transformar los grupos carbonilo adsorbidos en carboxilatos superficiales, a través del ataque nucleofílico del oxígeno de la superficie al carbono carbonílico del sustrato. Estos aniones también son requeridos para abstraer el átomo de hidrógeno del carbonilo y facilitar la formación del carboxilato. En este estudio se consideró importante la presencia de moléculas de agua al observar que la adición de ésta aumentaba la conversión y mantuvo la actividad catalítica constante. Se asumió que el agua se adsorbe en la superficie del óxido como grupos H y OH (quimisorción disociativa) y que los grupos hidroxilo pueden iniciar un ataque nucleofílico al carbono carbonílico del aldehído “para formar el ácido correspondiente”^[27] (Esquema 1.2). Sin embargo, el primer ataque formaría una especie de hidrato adsorbido del aldehído, y no se revelan más detalles sobre la oxidación.



Esquema 1.2. Interacción de especies adsorbidas de propanal y agua para formar 3-pentanona.

Respecto a las reacciones de cetonización que involucran carboxilatos, hay estudios bibliográficos que apoyan la transferencia de hidruros de aldehídos hacia la superficie de un óxido para formar una especie oxidada y adsorbida. De acuerdo a estudios por XPS (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X) de superficie, se observó que en reacciones en las que se adsorbe acetaldehído

y propanal sobre la superficie del óxido de cinc, estos aldehídos sufren eliminación de un hidruro para formar el correspondiente carboxilato. Sin embargo, en presencia de este óxido, el carboxilato formado se transforma en óxidos de carbono (CO, CO₂), hidrógeno y agua.^[30] No obstante, sobre un catalizador de óxido de cerio (CeO₂), se reportó la formación de acetona a través del acoplamiento de los carboxilatos formados en la reacción de acetaldehído sobre la superficie del óxido.^[31]

Por otra parte, se reportó que la reacción de propanal en presencia de CeO₂ produce una conversión del 51% y un rendimiento a 3-pentanona del 31%. Estos resultados catalíticos no están muy alejados de los mencionados antes para la reacción de propanal sobre el óxido mixto de CeO₂-ZrO₂. Otro estudio indicó que la cetonización de propanal en presencia de un catalizador de Fe₂O₃ produce una conversión de propanal del 69% y un rendimiento mucho más alto a la cetona del 57%. Sin embargo, se determinó que cuando la reacción se llevó a cabo en flujo de gas inerte, la fase cristalina del material inicial α -Fe₂O₃ cambió a γ -Fe₂O₃, y en condiciones reductivas (H₂) el material α -Fe₂O₃ se transformó en Fe₃C, el cual no es activo en la reacción. Sin embargo, cuando estas condiciones se emplean para la reacción sobre CeO₂, la estructura cúbica de este material permanece inalterada en ambos casos.^[32]

Se consideró que la síntesis de 3-pentanona, sobre el óxido mixto de CeO₂-ZrO₂ mencionado anteriormente, se formó a través del acoplamiento de carboxilatos superficiales, empleando oxígeno de la superficie del óxido. Sin embargo, otros estudios de cetonización de aldehídos han reportado la posibilidad de formar la cetona a través de reacciones de Cannizzaro, descomposición del éster o a partir del producto de adición aldólica de aldehídos, tal como se describe a continuación.

Algunos autores plantearon que la cetonización de aldehídos también ocurre sobre óxidos de tierras raras y en presencia de H₂ se produce a través del intermedio aldólico. Por ejemplo, se apoyó el mecanismo de que la formación de 3-pentanona a partir de propanal sobre óxido de praseodimio (Pr₂O₃) se produce porque se forma inicialmente el producto de condensación aldólica del aldehído, éste forma un carboxilato o una especie intermedia que se convierte

posteriormente en 3-pentanona y dióxido de carbono.^[33] En este estudio también se planteó que el oxígeno extra para formar el carboxilato se obtiene de la superficie, lo cual es razonable sobre la base de que los óxidos metálicos de tierras raras son reducibles y tienen la capacidad de movilizar átomos de oxígeno.^[34] Sin embargo, en este estudio se observó desactivación del catalizador, que se atribuyó al oxígeno que se extrajo de la superficie, con lo cual se sugiere que al añadir O₂, N₂O o H₂O se puede reponer el oxígeno superficial usado en la reacción. En efecto, cuando se llevó a cabo la reacción de propanal en presencia de agua sobre un óxido de disprosio (Dy₂O₃), los autores mencionan que la producción de la cetona 3-pentanona y dióxido de carbono aumenta drásticamente, junto con la conversión del sustrato (no mencionan en el estudio resultados cuantitativos de productos).^[33]

No hay muchos reportes bibliográficos que estudien la cetonización de aldehídos, no obstante, hay una mayor cantidad de trabajos referidos a la cetonización de alcoholes. La mayoría de los estudios que emplean alcohol como sustrato mencionan el aldehído como intermedio de reacción. Sin embargo, existe gran contradicción respecto a los mecanismos planteados para la reacción del aldehído. Estos estudios referentes a la cetonización de alcoholes son útiles para discutir el mecanismo, ya que involucran el aldehído como intermedio de reacción.

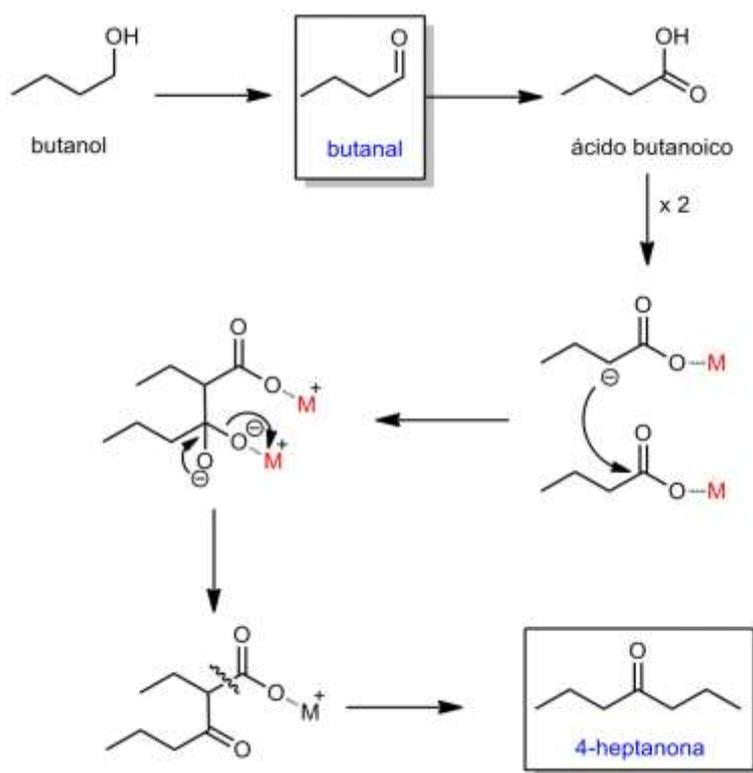
1.7 CETONIZACIÓN DE ALCOHOLES – ALDEHÍDO Y CARBOXILATO COMO INTERMEDIOS DE REACCIÓN

La primera reacción que involucra la conversión de un alcohol primario a una cetona fue reportada por Donath en 1889.^[35] Demostró que los alcoholes también seguían el camino de la cetonización y el paso inicial era la deshidrogenación del alcohol para formar el aldehído correspondiente.

Son diferentes los catalizadores que promueven la deshidrogenación del alcohol para formar un aldehído que se transforma posteriormente en una cetona. Un ejemplo es el sistema ternario basado en SnO₂, que contiene óxido de cerio y óxido de rodio (Sn-Ce-Rh-O). Este material convierte alcoholes en cetonas con la

formación del aldehído como intermedio. Se empleó para transformar *n*-butanol en 4-heptanona, con la deshidrogenación inicial del alcohol a butanal.^[36]

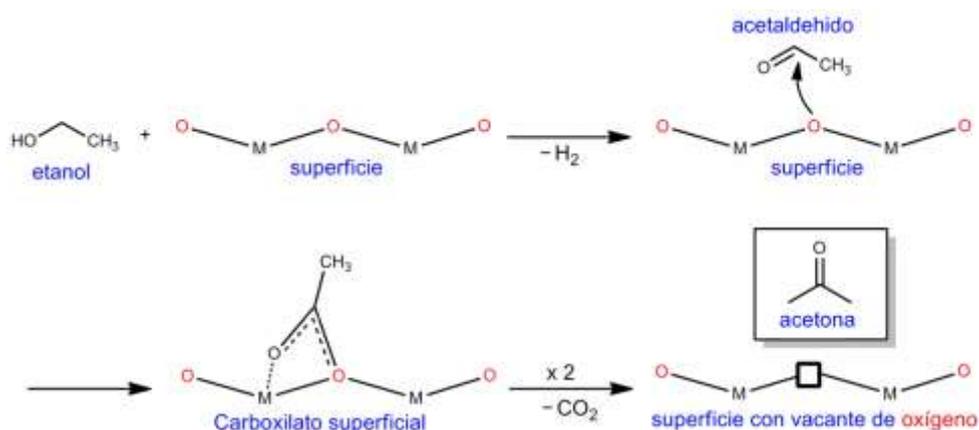
Plint et al.^[37] sugirieron que en presencia de un óxido mixto de CeO₂-MgO, la cetonización de 1-butanol a 4-heptanona ocurrió a través de la cetonización del ácido carboxílico. Este estudio reveló que la selectividad a la cetona 4-heptanona aumentaba conforme se incrementaba la proporción de cerio en el óxido mixto. Los resultados obtenidos sugirieron que el papel de cerio era oxidar butanol a butanal y posteriormente a ácido butanoico. El ácido formado seguía una reacción de acoplamiento sobre MgO y formaba la cetona simétrica (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Mecanismo propuesto para el acoplamiento de butanol a 4-heptanona sobre el óxido mixto CeO₂-MgO. M representa el metal, en este caso se refiere al Mg.

Por otro lado, Idriss et al.^[38] propusieron que la reacción de etanol sobre el óxido de hierro (Fe₂O₃) o de titanio (TiO₂) formaba acetaldehído, el cual se adsorbía en

la superficie del óxido y formaba especies acetato con átomos de oxígeno superficial. Estas especies acetato posteriormente siguieron la reacción de cetonización para formar acetona (Esquema 1.4). Este planteamiento es similar al considerado en el apartado anterior, para la cetonización de propanal sobre el óxido mixto de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.



Esquema 1.4. Formación de acetona a partir de la reacción entre carboxilatos formados en la superficie del óxido después de la deshidrogenación del alcohol

Es importante mencionar que la mayoría de los estudios realizados para la cetonización de aldehídos o de alcoholes se llevaron a cabo sobre catalizadores de tipo óxido. Sobre estos catalizadores no solo se favorecen reacciones de cetonización, también se producen reacciones de condensación aldólica. La cetonización produce cetonas de mayor tamaño, mientras que la condensación aldólica produce dímeros y trímeros de aldehídos con evolución de agua.

1.8 ADICIÓN ALDÓLICA COMO REACCIÓN INTERMEDIA EN LA CETONIZACIÓN

Las reacciones de condensación aldólica son industrialmente importantes y pueden ser catalizadas por ácidos, bases o catalizadores bifuncionales.^[39] Este es el caso de la reacción de benzaldehído con heptanal para formar un producto de interés comercial, la fragancia jasminaldehído. Se demostró que el óxido básico de magnesio (MgO) cataliza esta reacción de condensación aldólica. Sin embargo su

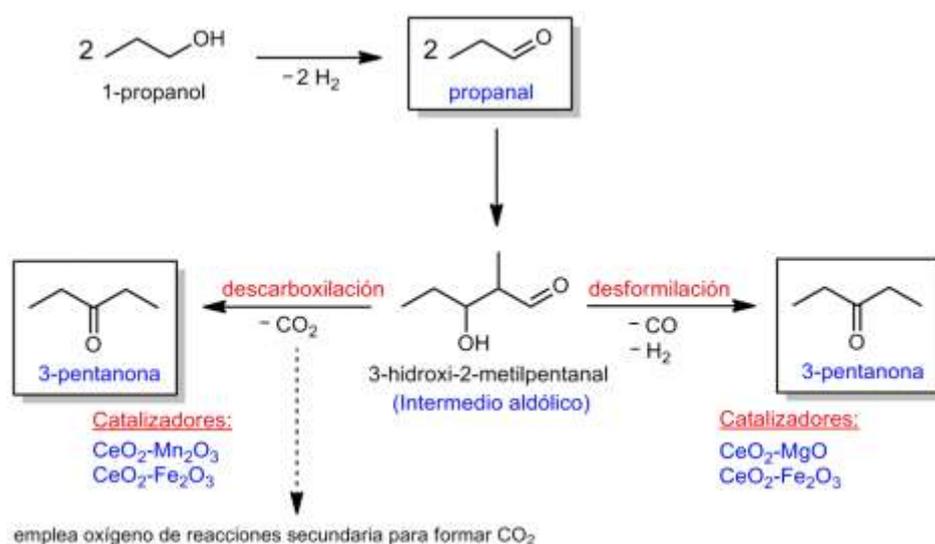
formación se ve más favorecida en presencia de catalizadores con carácter bifuncional ácido – base, como es el caso del material de fosfato de aluminio amorfo (ALPO), en cuya presencia los resultados catalíticos de esta reacción mejoran considerablemente.^[40]

Sobre la hipótesis de que ambas reacciones, la cetonzación y condensación aldólica de aldehídos, se favorecen con catalizadores bifuncionales con características ácido – base, algunos autores consideraron que el producto de adición aldólica es un intermedio en la cetonzación de aldehídos. Por ejemplo, en el caso de la reacción de 1-propanol sobre un óxido mixto de $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ se consideró que el alcohol se deshidrogenaba a propanal, éste dimerizaba al correspondiente producto de adición aldólica 3-hidroxi-2-metilpentanal y posteriormente formaba la cetona 3-pentanona. En este caso se consideró que los óxidos básicos fuertes como MgO catalizaban la reacción de condensación aldólica de propanal y que las propiedades redox del CeO_2 catalizaban la desformilación del producto de adición aldólica para formar la cetona 3-pentanona (vía desformilación, Esquema 1.5).^[41] Por otra parte, otro estudio de cetonzación de 1-propanol mencionó que la adición de Fe_2O_3 al catalizador de CeO_2 aumentaba la habilidad de deshidrogenación catalítica de CeO_2 para formar propanal a partir de 1-propanol. Además se planteó que la formación de 3-pentanona se produce igualmente a partir de la adición aldólica del propanal formado *in-situ* sobre $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los autores sugirieron que la cetona 3-pentanona se formaba por desformilación del intermedio aldólico 3-hidroxi-2-metilpentanal ya que se detectaron CO y CO_2 . Se consideró que el oxígeno requerido para la producción de CO_2 provenía de la superficie del óxido con propiedades redox, el CeO_2 (vía desformilación Esquema 1.5).^[32] En resumen, ambos estudios empleando óxidos mixtos de CeO_2 con MgO o Fe_2O_3 plantearon el mismo mecanismo de reacción en el que la cetona simétrica se formaba por desformilación del producto de condensación, producido previamente a partir del aldehído.

Otras reacciones de 1-propanol para formar 3-pentanona se llevaron a cabo sobre varios óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$. Se observó que la modificación de la superficie con óxidos de metales de transición (M = Co, Ni, Cu y Zn) disminuye la selectividad

a la 3-pentanona respecto al óxido puro de CeO_2 . Cuando se emplearon óxidos de tierras alcalinas ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ y Ba) el rendimiento tanto para el producto de condensación aldólica como para la cetona disminuyó. Estos resultados indican que la adición de estos óxidos en la red del CeO_2 reduce la actividad catalítica porque baja la concentración de los átomos de cerio en la superficie. Las propiedades superficiales del CeO_2 son apropiadas para los procesos redox como la deshidrogenación de propanol y la supuesta transformación del producto de condensación a la cetona.

En el caso de los óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ la selectividad a la cetona aumentó respecto al CeO_2 . La adición de Fe y Mn aumentó la actividad del catalizador al facilitar la deshidrogenación y la supuesta descomposición del producto de condensación aldólica. Con la detección de productos gaseosos como CO y CO_2 se propuso que la descomposición del producto de condensación en 3-pentanona se producía por la vía de la descarboxilación oxidativa, en vez del camino de la desformilación mencionado para el estudio anterior (Esquema 1.5). Adicionalmente, se propuso que el átomo de oxígeno que se producía en la reducción de 1-propanol, se empleaba en la descarboxilación oxidativa.^[42]



Esquema 1.5. Formación de 3-pentanona a partir de 1-propanol por dos caminos alternativos: descarboxilación o desformilación del intermedio aldólico.

Un factor importante en las reacciones de cetonización es el efecto de la superficie y del tamaño de partícula en la actividad catalítica del material. En la cetonización de propanal sobre CeO_2 se emplearon materiales con diferente tamaño de partícula y se reportó que la formación de la cetona simétrica se formaba a través del producto de adición aldólica de propanal, seguido por su descomposición para formar 3-pentanona. Se observó que la conversión de propanal incrementaba moderadamente con el tamaño de partícula, pero la selectividad a 3-pentanona disminuyó desde 49% a 27% con tamaños de partícula de 6 y 65 nm respectivamente. Este resultado indica que la formación de la cetona a partir de aldehídos se favorece en presencia de partículas de menor tamaño.^[43]

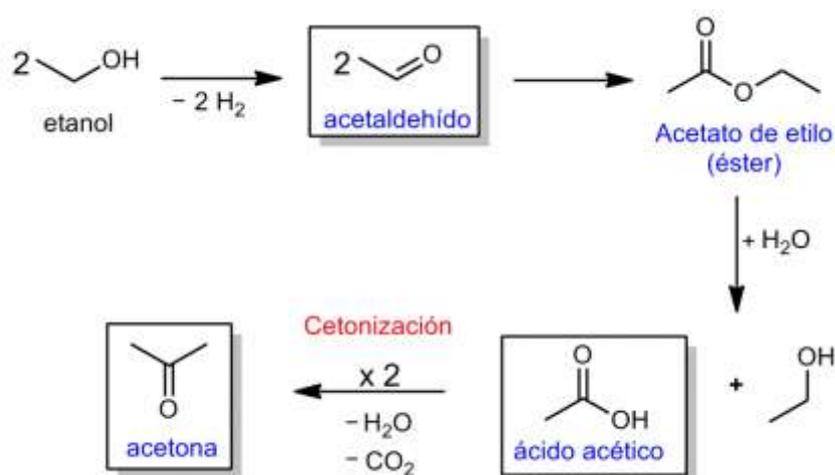
Ciertas investigaciones nombradas antes, que se refieren a la reacción de 1-butanol sobre catalizadores básicos de $\text{CeO}_2\text{-MgO}$, mencionaron que la cetonización del intermedio butanal (formado por deshidrogenación del alcohol) se producía a través del acoplamiento de ácidos carboxílicos. Al contrario, los estudios sobre la cetonización de 1-propanol o de propanal sobre CeO_2 ocurrían supuestamente a través de la desformilación o descarboxilación del producto de adición aldólica. Esto demuestra una cierta contradicción en los estudios de cetonización reportados.

1.9 REACCIONES DE TISHCHENKO Y CANNIZZARO COMO CAMINOS INICIALES DE CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS

Otros mecanismos de reacción planteados en la bibliografía consideran la posibilidad de reacción del aldehído vía Cannizzaro o Tishchenko. Los aldehídos (generalmente sin hidrógeno α) en presencia de una base y en medio acuoso, siguen la reacción de Cannizzaro y sufren una reacción de desproporción para dar una mezcla de un alcohol y un ácido carboxílico. En la reacción de Tishchenko, estos aldehídos también en presencia de una base reaccionan para formar un éster.^[44]

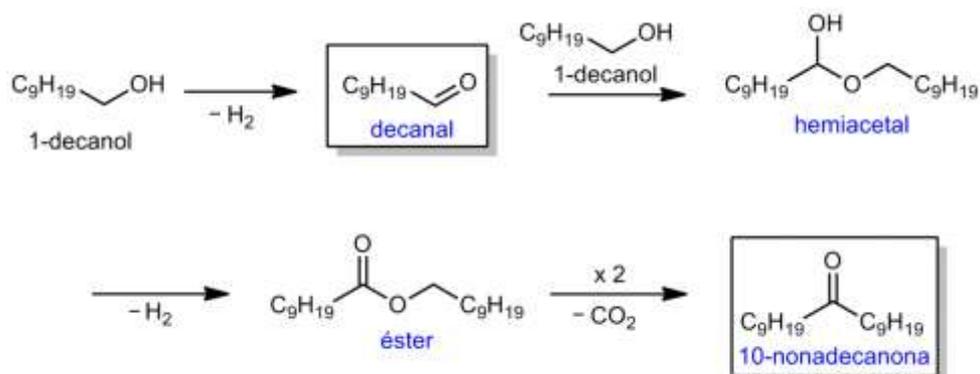
El mecanismo planteado para la conversión de etanol en acetona, en presencia de vapor de agua sobre catalizadores de óxido de cinc, de cadmio, de manganeso, de níquel, de cobalto y de cromo, consideran el aldehído y el éster como intermedios

de reacción. El mecanismo incluye la deshidrogenación del alcohol para formar el aldehído, el cual reacciona para formar el éster, que se hidroliza posteriormente en presencia de agua para producir el ácido carboxílico y el alcohol correspondiente. El ácido formado sigue la reacción de cetonización y forma la acetona (Esquema 1.6).^[45]



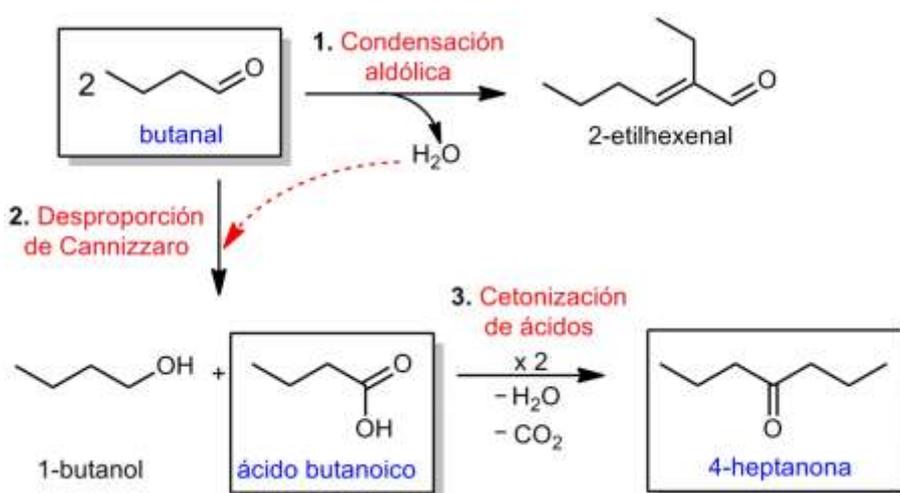
Esquema 1.6. Formación de acetona a partir de etanol. El etanol se deshidrogena para formar el aldehído que reacciona vía Tishchenko y forma el éster. El éster se hidroliza en alcohol y ácido en presencia de agua y el ácido sigue la reacción de cetonización de ácidos carboxílicos para formar la cetona.

Otro ejemplo que plantea el éster como intermedio de reacción, se reportó con la reacción de butanal sobre óxidos básicos como MgO/SiO_2 o SrO/SiO_2 . Estos materiales favorecen la formación del producto de condensación 2-etil-2-hexenal y de la cetona 4-heptanona. Se consideró que la formación de esta cetona se producía a través de la cetonización del éster formado a partir del aldehído, es decir, vía la reacción de Tishchenko.^[42] Por otro lado, en el caso de la reacción de *n*-decanol sobre el óxido mixto de hierro $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Fe_3O_4), se reportó que el alcohol formaba consecutivamente los siguientes intermedios: aldehído, hemiacetal y éster. Este último se transforma en la cetona 10-nonadecanona (Esquema 1.7).^[46]



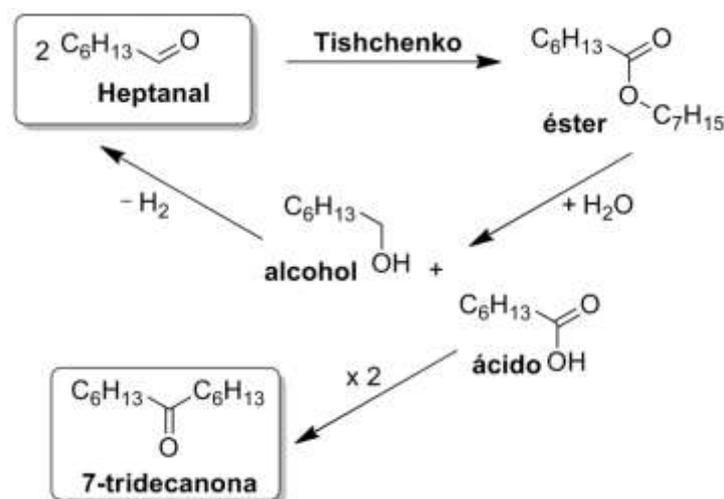
Esquema 1.7. Formación de 10-nonadecanona a partir de 1-decanol que involucra la formación del aldehído, el hemiacetal y el éster como intermedios.

De otra manera, se han reportado que butanal sobre Pd/ZrO₂ (en ausencia de H₂) forma el producto de condensación aldólica 2-etilhexenal y agua. El agua formada favorece la reacción de Cannizzaro, es decir, la desproporción de butanal para formar 1-butanol y ácido butanoico. Este último puede seguir el camino de cetonización para formar la cetona 4-heptanona (Esquema 1.8).^[47]



Esquema 1.8. Formación de 4-heptanona a partir de butanal. La reacción paralela de condensación aldólica produce el agua necesaria para llevar a cabo la desproporción de Cannizzaro, formando alcohol y ácido. Este último sigue el camino de la cetonización de ácidos carboxílicos.

Hasta el momento el único reporte que existe de cetonización de heptanal fue reportado por Yokoyama, et al.,^[48] quienes reportaron la formación de la cetona simétrica 7-tridecanona al reaccionar heptanal sobre un catalizador de óxido de circonio promovido por Cr^{+3} , obteniendo una conversión del 68% y rendimiento a la cetona del 62%. El mecanismo propuesto planteó que el aldehído seguía la reacción de Tishchenko formando un éster que se hidrolizaba y formaba el ácido carboxílico y el alcohol, este último se regeneraba al aldehído y el ácido carboxílico se transformaba en la cetona (Esquema 1.9).^[48]



Esquema 1.9. Formación de 7-tridecanona a partir de heptanal, con el éster como intermedio. El éster hidroliza a un ácido y un alcohol. Este último se deshidrogena para recuperar el aldehído y el ácido formado reacciona para producir la cetona.

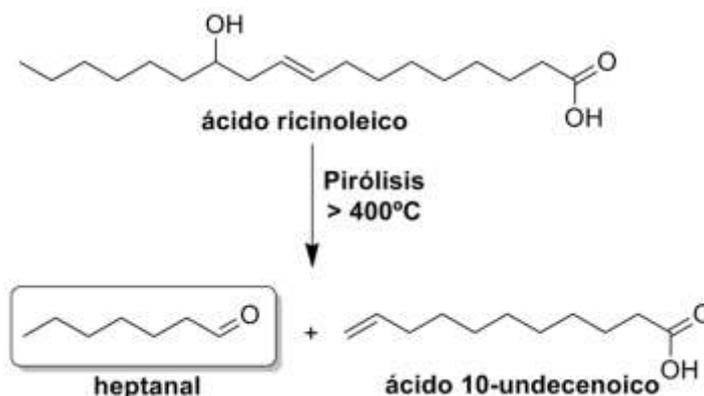
En resumen, todas las reacciones mencionadas para la transformación de alcoholes en cetonas, están de acuerdo en que el aldehído se forma como intermedio a partir de la deshidrogenación del alcohol. Sin embargo, los mecanismos propuestos para la cetonización del aldehído formado, son confusos y difieren entre los diferentes autores. Uno de los mecanismos propuestos consideró la formación de carboxilatos superficiales empleando oxígeno de la superficie para formar el ácido correspondiente que reacciona para formar la cetona. En otros casos, se consideró el producto de adición aldólica como intermedio de reacción, el cual podía descomponerse para formar la cetona a

través del camino de la desformilación o descarboxilación. Por otro lado, se consideraron también como caminos iniciales de cetonzación, la reacción de Tishchenko y de Cannizzaro. En la primera reacción dos aldehídos reaccionan para formar un éster, el cual, en presencia de agua hidroliza en alcohol y ácido. En la segunda reacción, el aldehído en presencia de agua desproporciona en alcohol y en ácido. Considerando que en ambas reacciones se forma el ácido como intermedio, se plantea que éste sigue el camino de la cetonzación y forma la cetona a través de dos caminos alternativos.

Sobre la base de que los estudios realizados hasta el momento respecto a la cetonzación de aldehídos son escasos e imprecisos, y de que los aldehídos de cadena corta son subproductos orgánicos abundantes en las mezclas derivadas de la biomasa (obtenidas a través de procesos de pirólisis o de la conversión catalítica de glicerol),^[49] se ha estudiado la cetonzación de aldehídos sobre catalizadores heterogéneos con centros de circonio, y óxidos de cerio con diferente tamaño de cristal. Para este estudio se ha empleado heptanal como molécula modelo.

1.10 HEPTANAL COMO MOLÉCULA PLATAFORMA DERIVADA DE LA BIOMASA

Heptanal fue escogido como aldehído modelo debido a que el tamaño de la molécula facilita la condensación de los productos formados en el reactor continuo de lecho fijo. Adicionalmente, heptanal se puede obtener de la biomasa a partir de la pirólisis del aceite de ricino, el cual está compuesto de ácidos grasos y glicerol. Los ácidos grasos consisten en un 90% de ácido ricinoleico ($C_{18}H_{34}O_3$) y el resto en ácidos grasos saturados e insaturados. La pirólisis de este aceite de ricino a temperatura superior a 400 °C fragmenta la molécula, generando ruptura del enlace adyacente al grupo hidroxilo, para formar dos principales compuestos; heptanal y ácido 10-undecenoico (Esquema 1.10), entre otros compuestos como ésteres metílicos y ácidos grasos de C_{14} – C_{18} .^[50,51]



Esquema 1.10. Compuestos obtenidos a partir de la pirólisis del aceite de ricino a temperatura superior a 400 °C.

Este aldehído es un compuesto renovable que se puede valorizar a través de transformaciones útiles para la industria química. Las reacciones de cetonicación son rutas importantes en las que los aldehídos se pueden convertir en moléculas de cadena más larga, que pueden posteriormente ser transformados en alcanos, con posible utilidad como bio-combustibles.

Los catalizadores de óxido de cerio y de circonio exhiben propiedades ácidas y básicas que pueden ser utilizadas en reacciones de cetonicación, por tanto, se estudian a continuación las características principales de estos óxidos para entender la naturaleza de los centros activos, la importancia de la estructura cristalina y los defectos superficiales, que los convierte en materiales interesantes y útiles en la cetonicación de aldehídos.

1.11 ÓXIDO DE CIRCONIO

El óxido de circonio (ZrO_2) es un material que ha ganado interés en el área de la catálisis debido a que puede ser usado como soporte o propiamente como catalizador al poseer centros débiles ácidos y básicos. Además es bastante estable en atmósfera oxidante y reductora.^[52] Estos sitios débiles de la superficie de ZrO_2 favorecen en muchos casos la selectividad al producto deseado y además son más estables por largos tiempos de reacción, ya que las reacciones colaterales y la desactivación del catalizador, debida a depósitos de coque, ocurren en mayor

medida sobre centros ácidos o básicos fuertes. Sobre catalizadores de circonio, la alta actividad para una reacción en particular se debe a la bifuncionalidad ácido-base de este material, tal como se ha observado para diferentes reacciones como por ejemplo la síntesis de α -olefinas a partir de alcoholes, la hidrogenación de ácidos carboxílicos aromáticos al correspondiente aldehído y la síntesis de cetonas a partir de ácidos carboxílicos, aldehídos y alcoholes.^[53]

El óxido de circonio *monoclínico* ($m\text{-ZrO}_2$) está cubierto típicamente con grupos hidroxilo, similar a muchos óxidos metálicos.^[54] La estructura del óxido de circonio *monoclínico* presenta una superficie más versátil que los otros polimorfos (*cúbico*, *tetragonal*) debido a la poca simetría de la red cristalina. Los centros activos de la superficie incluye hidroxilos, vacantes de oxígeno y centros ácidos Lewis Zr^{4+} .^[55]

La circonia pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura (Figura 1.1). La fase *cúbica* tiene una estructura tipo fluorita que es estable a temperaturas superiores a 2370 °C y hasta su temperatura de fusión (2680 °C). La fase *tetragonal* es estable a temperaturas entre 1150 y 2370 °C y finalmente la fase *monoclínica* es estable a temperaturas por debajo de 850 °C (Figura 1.1). Es importante mencionar que la fase *tetragonal* se estabiliza a temperatura ambiente mediante la adición de dopantes como CaO, MgO y Y_2O_3 . El papel de estos óxidos es la creación de vacantes dentro de la estructura cristalina. Estas vacantes mantienen el equilibrio entre cargas positivas y negativas cuando se sustituyen los cationes de Zr^{4+} por cationes de otros óxidos con diferente valencia.

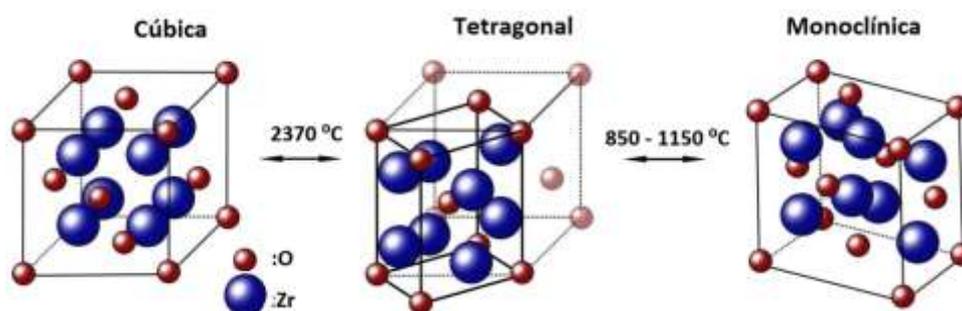


Figura 1.1. Representación esquemática de los tres polimorfos del óxido de circonio.^[56]

En la fase *monoclínica* el circonio está rodeado por 7 átomos de oxígeno, mientras que en la fase *tetragonal* y la *cúbica*, el metal está rodeado por 8 átomos de oxígeno. En el interior del catalizador todos los átomos de Zr están hepta-coordinados a 3 oxígenos tri-coordinados y a 4 oxígenos tetra-coordinados.^[57] La fase *monoclínica* es estable a temperatura ambiente debido a que los cationes Zr^{4+} están coordinados a siete átomos de oxígeno.^[58]

El óxido de circonio *monoclínico* ($m-ZrO_2$) proviene de una estructura cuadrática, pero durante la calcinación a una temperatura superior a 850 °C se modifica la estructura y la fase predominante es la *monoclínica*. Debido a la deformación de la red cristalina, los átomos de Zr que antes eran octa-coordinados se convierten en átomos de Zr hepta-coordinados en la estructura *monoclínica*.^[59] Es de esta manera que existen dos tipos de átomos de oxígeno en $m-ZrO_2$. En la Figura 1.2 el oxígeno O_I está coordinado a tres átomos de Zr en una configuración aproximadamente plana. El oxígeno O_{II} se encuentra tetra-coordinado en una configuración tetraédrica distorsionada.^[60] Se puede observar que el poliedro de coordinación formado alrededor del Zr se deriva de una estructura cúbica, en la cual, cuatro oxígenos se encuentran en la base, uno de ellos en una esquina superior y los otros dos están ubicados en puntos medios de las esquinas del cubo. La distancia de estos oxígenos al átomo de Zr central es menor que la distancia Zr-O para los cuatro oxígenos de la base del cubo (Figura 1.2).^[57]

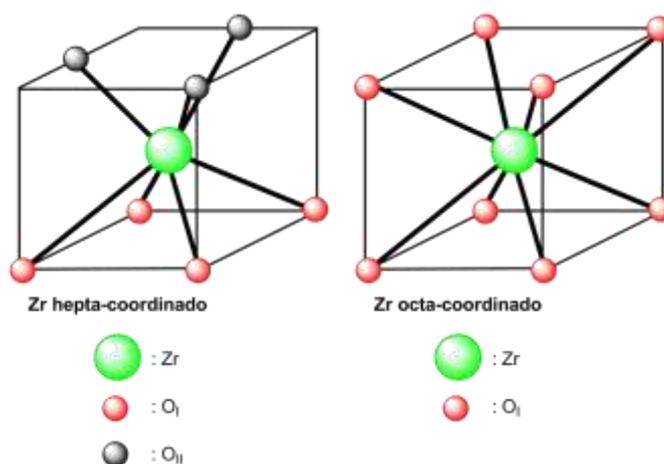


Figura 1.2. Coordinación del circonio en las estructuras cuadrática y *monoclínica*.^[61]

Fue reportado por Jung et al.^[62] que la estructura cristalográfica, en vez del tamaño de cristal o la temperatura de calcinación, es el factor más significativo para determinar la naturaleza y la densidad de los centros superficiales apropiados para la adsorción de CO₂ y NH₃ en los centros básicos y ácidos de la superficie. Circonia *monoclínica* tiene mayor capacidad de adsorción de CO que circonia *tetragonal*, debido a mayor acidez y basicidad Lewis.^[63] La estructura *tetragonal* es más simétrica que la *monoclínica*, generando una superficie menos versátil que pueda contener diferentes tipos de centros activos.

En cuanto a la reducibilidad de la superficie del óxido de circonio, se han realizado estudios de espectroscopía de electrón Auger (AES) que han mostrado que la relación O/Zr de la superficie disminuye en una relación estequiométrica 2 a 1.1 con evacuación a 427 °C y 727 °C. La pérdida de oxígeno es muy rápida y al aumentar el tiempo a 1 h en ultra-alto vacío (UHV) la superficie no se ve afectada.^[64] Con H₂, la superficie parece irreducible aún a 120 Pa y 900 °C mientras que el hidrógeno atómico reduce la superficie a 750 °C, con presión de H₂ de 7 10⁻¹ Pa, previa atomización.^[64] El mecanismo para la expulsión de oxígeno no es claro; éste puede ser removido como O₂ o quizá a través de la deshidroxilación de grupos OH.

La adsorción disociativa de agua en circonia monoclínica es exotérmica y ocurre a temperatura ambiente. Los sitios hidroxilo más comunes incluyen grupos OH terminales (conocidos como OH mono-coordinados), grupos hidroxilo bi-coordinados a dos átomos de circonio y grupos hidroxilo coordinados a tres átomos de circonio.^[54] Los grupos hidroxilos terminales están unidos directamente a la red cristalina de un átomo de circonio superficial y pueden acomodar una molécula de agua a través de un enlace de hidrógeno sobre un centro ubicado en una esquina de una partícula del óxido. Estos hidroxilos mono- y bi-coordinados pueden enlazarse con moléculas de agua, mientras que los hidroxilos multicoordinados están ubicados en capas internas de la red y son incapaces de formar enlaces de hidrógeno debido a factores estéricos (Figura 1.3).^[65]

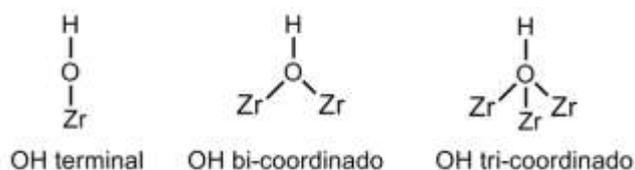


Figura 1.3. Grupos hidroxilo terminal , bi- y tri-coordinado a un átomo de circonio.

Algunos estudios sugirieron que el agua se disocia sobre el óxido de circonio formando hidroxilos terminales tri-coordinados.^[66] Se propuso la hipótesis de que es posible que todos los oxígenos de la superficie se transformen en hidroxilos para mantener la superficie neutra, y luego, con un procedimiento de deshidratación, se puede producir la desorción de hidroxilos terminales y de protones de grupos OH en forma de agua. Con esta deshidratación, solo los oxígenos puente o los oxígenos de la red permanecen en la superficie y se forman vacantes superficiales de oxígeno (Figura 1.4).^[67]

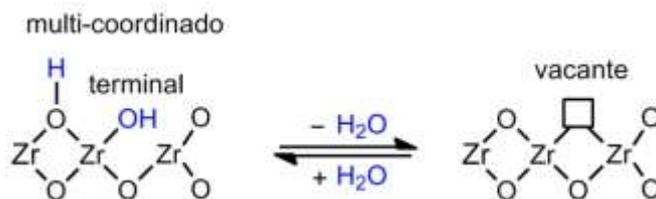


Figura 1.4. Mecanismo de deshidroxilación/hidroxilación de *m*-ZrO₂.

En la bibliografía se pueden encontrar estudios por espectroscopía de infrarrojo (IR) del efecto del agua sobre los hidroxilos de la superficie del óxido de circonio *monoclínico* y *tetragonal*. Se realizaron experimentos de adsorción de D₂O y D₂ sobre ambos catalizadores. De manera comparativa, se muestran en la Figura 1.5 las asignaciones de las bandas IR de los grupos hidroxilo detectados en la adsorción de D₂O y D₂ sobre el óxido de circonio *monoclínico* (*m*-ZrO₂) y *tetragonal* (*t*-ZrO₂).

Los experimentos con D₂O se llevaron a cabo activando previamente los catalizadores a 500 °C y a vacío. Posteriormente, se adicionó D₂O a 40 °C sobre *m*-ZrO₂ y a 300 °C sobre *t*-ZrO₂. Los espectros de IR se adquirieron a temperatura ambiente y se observaron dos bandas principales para cada catalizador. Para *m*-

ZrO₂ y *t*-ZrO₂ se observaron bandas a 2695 y 2690 cm⁻¹ que se atribuyen a puentes de grupos O–D coordinados a dos átomos de Zr y las bandas a 2770 y 2740 cm⁻¹ corresponden a O–D mono-coordinados a un átomo de Zr respectivamente.^[68]

En los experimentos con flujo de D₂, las muestras se activaron a vacío desde temperatura ambiente hasta 507 °C y posteriormente, a esta temperatura se realizó la adsorción de D₂ sobre ambos catalizadores.^[69] Como se puede ver en la Figura 1.5, las bandas observadas empleando D₂ difieren de las bandas de absorción registradas con D₂O en un rango de longitud de onda entre 13 y 82 cm⁻¹. Adicionalmente, se puede contemplar que las bandas de absorción registradas para un mismo tipo de deuteróxido difieren para ambos materiales. Estas diferencias espectrales pueden corresponder a que la adsorción de D₂ sobre la superficie puede producir una ruptura heterolítica de la molécula adsorbiendo especies hidruro que modifican la superficie del catalizador, mientras que la adsorción de D₂O sobre la superficie puede generar la disociación de la molécula produciendo bandas de diferente naturaleza. Estos resultados demuestran la presencia de grupos hidroxilo sobre la superficie del catalizador y son una evidencia del intercambio H/D que se puede llevar a cabo sobre óxidos de circonio.

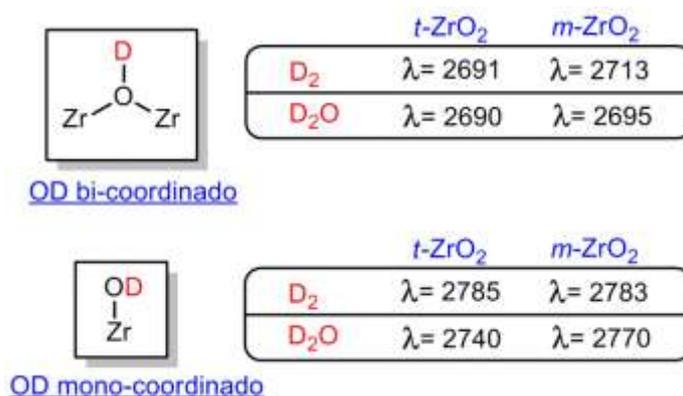
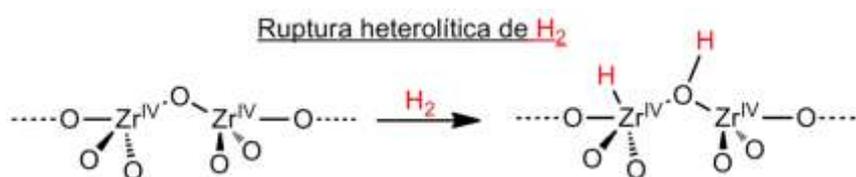


Figura 1.5. Asignación de la longitud de onda de las bandas de IR correspondientes a los grupos deuteróxidos observados sobre *m*-ZrO₂ y *t*-ZrO₂ después de un tratamiento con D₂O o D₂.^[69]

A través del estudio por IR también es posible detectar la presencia de hidruros sobre la superficie del catalizador. Estas especies están presentes en muchos

procesos químicos y en algunos casos son especies estables que pueden ser caracterizadas espectroscópicamente.^[70] Los hidruros se generan normalmente por reacción de H_2 sobre un centro metálico y un átomo de oxígeno de la superficie de un óxido. El óxido de circonio es un óxido difícilmente reducible. Sin embargo, la adsorción de H_2 a baja temperatura, de alrededor de 100 °C, forma dos clases de especies hidruro.^[71] La primera es estable a baja temperatura y por esto no relevante para la cetonización a temperaturas más elevadas. La otra especie adsorbida se atribuye a una disociación heterolítica regular, con una banda de absorción a 1562 cm^{-1} que corresponde a la vibración Zr–O y otra banda a 3668 cm^{-1} atribuida a la vibración O–H (Esquema 1.11). Esta última banda no se distingue fácilmente después de la hidratación del óxido.^[71]



Esquema 1.11. Formación de hidruros en la superficie del óxido de circonio.^[71]

La capacidad de disociación de hidrógeno para formar hidruros sobre la superficie del óxido sugiere que es posible que reacciones que son catalizadas por este material, ocurran a través de la formación de estas especies.

1.12 ÓXIDO DE CERIO

Actualmente existe un interés creciente en el estudio del óxido de cerio debido a sus aplicaciones comerciales en la eliminación de contaminantes ambientales, en el reformado de hidrocarburos y compuestos oxigenados,^[72] en la oxidación de monóxido de carbono^[73] y en la conversión de gas de síntesis a alcoholes,^[74] entre otros. Adicionalmente, presenta actividad catalítica en el acoplamiento de enlaces carbono – carbono, en reacciones de condensación aldólica, en hidrogenaciones selectivas, etc. Algunas características superficiales que influyen la actividad catalítica de este material están relacionadas con las propiedades redox de la superficie, el estado de oxidación y el estado de coordinación de los átomos de la superficie.^[75]

La celda unidad del óxido de cerio CeO_2 tiene una estructura de red cúbica centrada en las caras, es decir que en cada esquina y en cada cara del cubo se encuentra ubicado un átomo de Ce. Los átomos de Ce tienen ocho átomos de O cercanos, mientras que cada átomo de O está cerca de cuatro átomos de Ce vecinos que forman un tetraedro (Figura 1.6).^[76] La forma estable del óxido de cerio reducido, Ce_2O_3 , es hexagonal. En esta estructura los cationes de Ce están coordinados a siete átomos de O, con cuatro átomos de O más cercanos que los otros tres. Sin embargo, está establecido que la estructura corresponde a una estructura tipo fluorita, donde las vacantes de oxígeno están distribuidas u ordenadas dependiendo de la composición o de la temperatura del material.^[77] Aunque el óxido de cerio tiene una estructura relativamente simple, presenta vacantes de oxígeno que le confieren al catión de Ce diferente número de coordinación. Este material es fácilmente reducible, lo cual se evidencia por ser ampliamente usado por su capacidad de almacenamiento de oxígeno en los catalizadores de tres vías en coches (TWC).

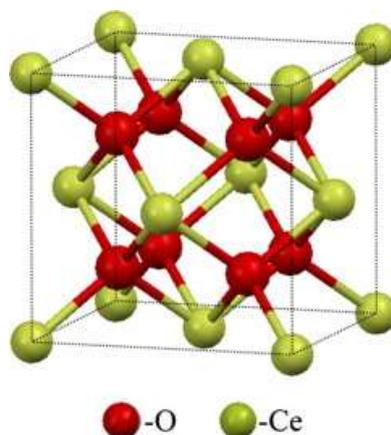


Figura 1.6. Modelo de celda unidad del óxido de cerio (IV).^[76]

El óxido de cerio es uno de los principales aditivos en la formulación de catalizadores de tres vías (TWC) para automóviles. Estos catalizadores oxidan simultáneamente los tres compuestos nocivos más importantes: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxido de nitrógeno (NO_x).^[78] Un catalizador TWC típico está compuesto por una mezcla de Pt/Rh como fase activa soportada y

estabilizada sobre alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), en monolito cerámico. Sin embargo, teniendo en cuenta que la respuesta en el sistema de ciclo cerrado de control de oxígeno no es siempre inmediata y, a veces, durante décimas de segundos el catalizador puede encontrarse con exceso o deficiencia de oxígeno, se añade a la alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) óxido de cerio (CeO_2), que presenta propiedades redox muy interesantes para este proceso.^[79]

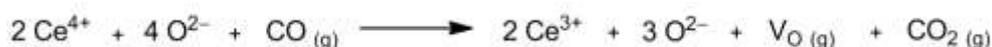
La utilidad del CeO_2 está basada en la capacidad que tienen algunos óxidos metálicos de realizar un cambio relativamente rápido en su estado de oxidación, seguido de un cambio de potencial redox de los gases de escape en los motores de combustión interna. El cambio de estado de oxidación está asociado con la incorporación o pérdida reversible de oxígeno, lo que se designó como “capacidad de almacenamiento de oxígeno”. Para el catalizador TWC empleado en automóviles, la cantidad de óxido de cerio adicionada, es aproximadamente del 20% respecto al óxido de aluminio. La capacidad de almacenamiento de oxígeno en este catalizador se ha determinado midiendo la facilidad de eliminación o de incorporación de oxígeno en función de la temperatura. La cantidad de oxígeno transferible se midió empleando la técnica de temperatura programada de reducción (TPR) de 0 – 950 °C en un flujo de H_2 . Esta medida reveló que durante la reducción es posible que todo el cerio se encuentre en un proceso de redox de Ce^{IV} a Ce^{III} . Por otro lado, el estudio de quimisorción con flujo de oxígeno determinó que la reoxidación completa de Ce_2O_3 a CeO_2 sobre Al_2O_3 , previa reducción del catalizador, requiere alta temperatura, de aproximadamente 850 °C. Se determinó que después de sucesivas adiciones de oxígeno se produjo oxidación completa del material, la estructura era más ordenada y más difícil de reducir, aunque inicialmente poseía defectos superficiales.^[80]

El óxido de cerio, además de almacenar oxígeno, ofrece mayor resistencia a la disminución del área superficial del soporte de alúmina por causa de la temperatura. Adicionalmente, estabiliza los metales preciosos (Pt/Rh) para evitar sinterización y fomenta, bajo condiciones deficientes de oxígeno, la reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS) para oxidar el monóxido de carbono a dióxido de carbono. Esta oxidación produce vacantes de oxígeno sobre el catalizador (Ec. 1.2).^[81]



Ec. 1.2

La Ec. 1.2 puede ser escrita de manera más estequiométrica, mostrando que uno de los cuatro oxígenos involucrados en el proceso de reducción $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ se expulsa de la superficie, formando una vacante de oxígeno (V_O) y oxidando CO a CO_2 (Ec. 1.3).^[82]



Ec. 1.3

Sobre los óxidos reducibles, la ruptura homolítica compite con la ruptura heterolítica del H_2 . Según cálculos teóricos para el óxido de cerio, se ha observado que, aunque el producto de la ruptura homolítica de H_2 es más estable que el de la ruptura heterolítica, la barrera energética de este último es más baja que la barrera del primero. Por esto, la disociación de H_2 en la superficie se propuso a través de una ruptura heterolítica y un mecanismo de migración-reducción de H (Esquema 1.12). De esta manera, los hidruros se pueden considerar como intermedios en la formación del óxido de cerio reducido.^[83]

La habilidad de un óxido para formar hidruros estables parece estar relacionada con parámetros electrónicos, estados de coordinación de los iones de la superficie y con la facilidad de formar vacantes. La formación de hidruros es un camino más favorable para la mayoría de los óxidos con alta y positiva entalpía de reducción, como es el caso del óxido de cerio.



Esquema 1.12. Formación heterolítica de hidruro y migración sobre el óxido de cerio.^[83]

El óxido de cerio se encuentra presente en diferentes procesos catalíticos, muchos de los cuales implican el contacto con el agua, como por ejemplo en la deshidratación de moléculas oxigenadas, en la reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS), en reacciones que implican ambientes acuosos o en la corriente de gases de los motores de combustión interna. La comprensión de la interacción de agua con la superficie del óxido de cerio y su capacidad de formación de vacantes facilita información acerca de cómo pueden reaccionar las moléculas con grupos funcionales oxigenados, como alcoholes, ácidos carboxílicos o aldehídos sobre la superficie del catalizador. Se demostró por estudios espectroscópicos que el agua se adsorbe a $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, tanto molecular como disociativamente (OH^- y H^+). Sin embargo, el estado que más se favorece es la adsorción disociativa. En efecto, por encima de $273\text{ }^{\circ}\text{C}$ persiste la presencia de agua disociada sobre la superficie del catalizador.^[84]

Otros estudios han demostrado que debido a la habilidad del óxido de cerio para formar vacantes, fomenta y estabiliza la disociación de moléculas de agua sobre estos defectos superficiales. En las superficies de CeO_2 completamente oxidadas, los hidroxilos resultantes son relativamente estables y se recombinan y desorben en forma de agua entre -73 y $373\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 1.7).^[73,85]

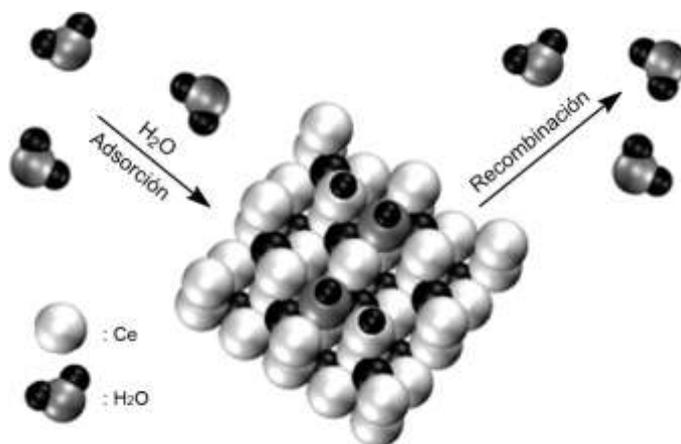


Figura 1.7. Adsorción disociativa de agua sobre la superficie de óxido de cerio.^[84]

Por otra parte, se demostró por análisis de XPS (espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X) ^[84] que la reducción de CeO₂ aumenta la disociación de agua en superficie, con lo cual, el agua disociada re-oxida el material liberando hidrógeno molecular. Se han realizado experimentos en los cuales se reduce óxido de cerio con hidrógeno o monóxido de carbono, se eliminan los gases sobrantes con vacío y posteriormente el material se oxida con agua. Después de repetidos ciclos de reducción-oxidación se determinó que la producción de hidrógeno en cada caso es reproducible al menos durante seis ciclos de reacción (Ec. 1.4).^[86]



Ec. 1.4

Los estudios mencionados anteriormente demuestran que el óxido de cerio tiene características superficiales interesantes. Es un material reducible y capaz de generar vacantes de oxígeno, lo cual le confiere facilidad para adsorber disociativamente moléculas de agua y coordinar sustratos con grupos funcionales oxigenados.

El óxido de cerio ha sido ampliamente usado en la cetonización de ácidos orgánicos pequeños para la transformación de compuestos bio-renovables. La biomasa provee un recurso renovable de carbón y es una alternativa potencial al uso actual de petróleo. Aunque hay diferentes técnicas para convertir biomasa en combustibles líquidos, el uso de la pirolisis se ha incrementado por la simplicidad del proceso, por la formación directa en un bio-aceite y por la flexibilidad que ofrece para usar diferentes materiales de partida. Sin embargo, hay un número de características indeseables de este bio-aceite, como son el bajo pH y el alto contenido de compuestos oxigenados como alcoholes, ácidos y aldehídos. Por tanto, una reacción que puede beneficiar potencialmente la transformación de los bio-aceites es la cetonización de moléculas oxigenadas. Considerando que la cetonización de aldehídos ha sido escasamente estudiada y que estos compuestos son intermedios en la cetonización de alcoholes, es importante ampliar el conocimiento sobre esta reacción y aclarar el mecanismo catalítico que rige este proceso.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

En esta tesis se estudiará la reacción de cetonización de aldehídos sobre catalizadores sólidos con heptanal como molécula modelo. Para ello se emplearán catalizadores de óxido de circonio y de cerio. El objetivo general de este trabajo es encontrar los materiales y las condiciones más adecuadas para la catálisis de la reacción. Se estudiará a nivel molecular la reacción en superficie de los materiales con el fin de establecer un mecanismo general e identificar los puntos claves de la reacción. Se propondrá una aplicación de la reacción a la transformación de biomasa siguiendo los principios de la Química Sostenible. Para conseguir el objetivo general, se desglosan los siguientes objetivos parciales:

Se propone estudiar diferentes materiales de circonio y de cerio, con lo cual, se prevé sintetizar materiales de circonio con diferentes características estructurales y de óxido de cerio con diferente tamaño de cristal.

Realizar la caracterización de las propiedades químicas y morfológicas de los materiales propuestos por técnicas de análisis de adsorción, de espectroscopía y de termogravimetría.

Llevar a cabo la reacción de cetonización de aldehídos y optimizar las condiciones para que se obtengan los mejores resultados catalíticos. Esta optimización permitirá hacer un estudio comparativo de los resultados de actividad catalítica de los materiales y así establecer qué tipo de catalizador favorece la reacción de cetonización.

Explicar los resultados de actividad catalítica sobre la base del análisis químico y textural de los catalizadores. Se pretende determinar la influencia de ciertos parámetros importantes en la reacción, como son: centros activos, fase cristalina, superficie, entre otros. Adicionalmente, se comprobará la estabilidad catalítica con el tiempo, de los materiales que presenten los mejores resultados.

Realizar una revisión de la bibliografía para establecer una visión general sobre los mecanismos propuestos y las particularidades de cada uno. Sobre la base de esta

revisión, se propondrán reacciones claves que puedan confirmar la implicación de ciertos caminos o intermedios y desestimar otros. El mecanismo propuesto en esta tesis debe ser universal para todos los materiales y también estar acorde con la formación de los sub-productos mayoritarios.

Obtener datos cinéticos de velocidades iniciales, plantear etapas elementales del proceso y definir la ecuación de velocidad de reacción que mejor se ajuste a los resultados experimentales.

Llevar a cabo una reacción en cascada para convertir aldehídos en alcanos lineales y de cadena larga que posean propiedades en el rango de los combustibles diésel. Este proceso, además del empleo de alguno de los materiales con centros de circonio o de cerio, requerirá el uso de un catalizador con un metal soportado que facilite las reacciones de hidrogenación.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Con la finalidad de comparar la actividad catalítica de un catalizador no reducible (óxido de circonio) con los resultados de un material reducible (óxido de cerio) en la reacción de cetonización de aldehídos, se emplearon materiales con diferente tamaño de cristal, diámetro de poro y área superficial.

Todos los catalizadores empleados de óxido de circonio (ZrO_2) son comerciales y se han nombrado en este trabajo de acuerdo a la fase cristalina. Es decir, los materiales $m-ZrO_2$, $m-ZrO_2-A$, $m-ZrO_2-B$ y $m-ZrO_2-C$ tienen fase cristalina *monoclínica* (m), pero se distinguen por el tamaño de área superficial. Los catalizadores $m-ZrO_2$ y $m-ZrO_2-A$ se diferencian porque el primero tiene un área superficial alta y el segundo baja, y se usaron conforme se recibieron de la casa comercial, mientras que, $m-ZrO_2-B$ y $m-ZrO_2-C$ son catalizadores con área superficial reducida a partir de la calcinación a diferentes temperaturas del material comercial $m-ZrO_2$. El material $t-ZrO_2$ tiene fase cristalina *tetragonal* (t) y alta área superficial como se indica más adelante. Adicionalmente, para estudiar la actividad catalítica de centros de circonio con propiedades diferentes, se han evaluado aquellos centros incorporados sobre sílica mesoporosa MCM-41. Se emplearon dos catalizadores; uno de ellos sintetizado por el método post-síntesis nombrado como ZrO-MCM-41 y el otro por síntesis directa según el procedimiento reportado por Corma et al.,^[87] que ha sido nombrado como Zr-MCM-41. Otro material empleado es el silicato de circonio ($ZrSiO_4$) con superficie baja.

En cuanto a los catalizadores de óxido de cerio (CeO_2), se han empleado cinco materiales sintetizados y tres comerciales, todos con fase cristalina cúbica pero diferente área superficial y tamaño de cristal. Los catalizadores se han nombrado de acuerdo al tamaño de cristal. Los materiales comerciales obtenidos de Rhodia son CeO_2-6nm y CeO_2-11nm con tamaño de cristal de 6 y 11 nm respectivamente, y el material CeO_2-43nm con tamaño de cristal de 43 nm fue obtenido de Aldrich. Los materiales sintetizados por el método hidrotermal se han identificado como CeO_2-5nm , CeO_2-7nm , CeO_2-12nm , CeO_2-29nm y $CeO_2-277nm$ con tamaños de cristal de 5, 7, 12, 29 y 277 nm respectivamente.

Todos los catalizadores anteriormente mencionados, fueron probados en la reacción de cetonización de aldehídos para producir cetonas simétricas. Posteriormente, se llevó a cabo una reacción en cascada para producir alcanos con $2n-1$ átomos de carbono a partir de aldehídos con n átomos de carbono, empleando CeO_2 y el catalizador de hidrogenación de 2% Pt/ Al_2O_3 .

3.1 TRATAMIENTO DE SÍNTESIS Y CALCINACIÓN DE CATALIZADORES

3.1.1 Tratamiento de calcinación de óxido de circonio *monoclínico*

Para reducir el área superficial del catalizador $m\text{-ZrO}_2$, se calcinaron por separado dos muestras de este material a temperatura final de 550 °C y 650 °C durante 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 3 K min^{-1} bajo flujo de N_2 . Estos catalizadores fueron usados para relacionar el área superficial con la actividad catalítica en la reacción de cetonización de aldehídos.

3.1.2 Síntesis de diferentes óxidos de cerio por el método hidrotermal

Para sintetizar nanopartículas de CeO_2 se llevó a cabo un procedimiento hidrotermal empleando como precursor nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH). En este tratamiento, cuando se mezclan iones de Ce^{3+} con la solución de NaOH se forman núcleos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Los núcleos de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ son inestables y sensibles al oxígeno, por tanto, después del tratamiento de secado y calcinación, estos se transforman en nanopartículas de CeO_2 . Para obtener cristales de 12 nm ($\text{CeO}_2\text{-12nm}$), la reacción se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable en modo estático, a una temperatura de 100 °C durante 24 h y se obtuvo un rendimiento de 36% (1.2 g). Sin embargo, cuando el procedimiento se escaló para obtener mayor cantidad de catalizador, la síntesis se llevó a cabo en una botella de vidrio de pared gruesa de 1 L. En este sentido, cuando las cantidades de los reactivos se cuadruplicaron, se obtuvo en la primera síntesis cristales de 5 nm ($\text{CeO}_2\text{-5nm}$) y en la segunda síntesis de 7 nm ($\text{CeO}_2\text{-7nm}$), con rendimientos de 40% (5.3 g) y 41% (5.4 g) respectivamente.

Se empleó el mismo procedimiento para obtener cristales de 29 nm (CeO_2 -29nm) y de 277 nm (CeO_2 -277nm), pero el tratamiento hidrotermal se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable a 150 °C y 200 °C respectivamente, durante 24 h. Para CeO_2 -29nm se obtuvo un rendimiento de 11% (0.36 g) y para CeO_2 -277nm de 29% (0.96 g).

De acuerdo a estos resultados, se puede decir que la reacción hidrotermal que está asociada con el proceso de disolución/recristalización se acelera conforme aumenta la temperatura de la síntesis, y genera un aumento del tamaño de los cristales de CeO_2 .

La síntesis de cristales de diferente tamaño se llevó a cabo para evaluar la relación de tamaño y área de los catalizadores de CeO_2 , frente a la actividad catalítica en la reacción de cetonización de aldehídos.

3.1.3 Síntesis de ZrO-MCM-41 por anclaje de Zr en MCM-41

El catalizador ZrO-MCM-41 se empleó en las reacciones de cetonización de aldehídos, y se preparó impregnando una disolución acuosa de oxinitrato de circonio hepta-hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sobre el material mesoporoso pura sílice MCM-41. El catalizador preparado se secó y posteriormente se calcinó para eliminar el material orgánico y asegurar el anclaje de circonio sobre MCM-41.

3.1.4 Síntesis de Pt/ Al_2O_3 por el método de impregnación por humedad incipiente

El catalizador de Pt/ Al_2O_3 se empleó en las reacciones de hidrogenación de cetonas. La síntesis se llevó a cabo impregnando una solución acuosa del precursor de Pt; el ácido cloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sobre el soporte de Al_2O_3 . Posteriormente, el catalizador se secó y se redujo *in-situ* con flujo de hidrógeno.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.2.1 Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y medición del tamaño de cristal

En la caracterización de un material cristalino, la identificación de la fase cristalina es tan importante como la medición del tamaño de cristal. Por tanto, se identificó en primer lugar, la fase cristalina de los materiales de circonio. Se emplearon cuatro catalizadores de óxido de circonio con fase cristalina *monoclínica* ($m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$) y uno con fase *tetragonal* ($t\text{-ZrO}_2$) según se observa en la Figura 3.1. El catalizador $t\text{-ZrO}_2$ tiene únicamente fase cristalina *tetragonal*. Sin embargo, del material $m\text{-ZrO}_2$ no puede descartarse que se encuentre contaminado con fase *tetragonal* porque todas las señales de esta fase se superponen en el difractograma del material *monoclínico* $m\text{-ZrO}_2$ (Figura 3.1). Además, si la contaminación estuviera presente, el nivel de detección aumentaría porque todas las señales de $m\text{-ZrO}_2$ son anchas. Los difractogramas de $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ son iguales a los del catalizador $m\text{-ZrO}_2$, lo que indica que el tratamiento de calcinación para reducir el área superficial no alteró la fase cristalina del material. Por otro lado, el silicato de circonio (ZrSiO_4) presenta una estructura cristalina *tetragonal* (Figura 3.1) que corresponde con el patrón de difracción encontrado en la bibliografía.^[88]

Respecto a los materiales $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y ZrSiO_4 , se puede observar que las bandas de difracción son muy estrechas, mientras que para los catalizadores $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$ las señales son más anchas, lo que indica que estos últimos catalizadores tienen tamaño de cristal inferior al de los materiales $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y ZrSiO_4 . En este sentido, para cuantificar el tamaño de cristal de todos los catalizadores de ZrO_2 y del ZrSiO_4 se empleó la ecuación de Debye-Scherrer (sección 6.1.1). Se obtuvo para $t\text{-ZrO}_2$ un tamaño de cristal de 10 nm, para $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$ de 11, 15 y 21 nm respectivamente, y para $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ de 484 nm. El tamaño de cristal de 484 nm del catalizador $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ es un valor aproximado, porque éste se encuentra fuera del rango de aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer. A través de esta técnica se pueden medir tamaños de cristal inferiores a 100 nm,^[89] sin embargo, el valor de 484 nm indica

claramente que este catalizador posee cristales grandes, con un valor promedio superior a 100 nm. Este criterio aplica igualmente para el ZrSiO_4 , el cual presenta un tamaño de cristal superior a 100 nm.

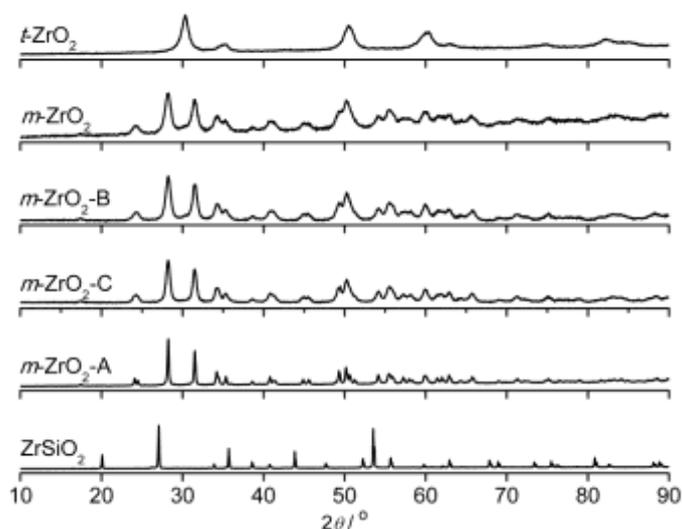


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos-X de $t\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$, $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$, $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y ZrSiO_2 .

Se emplearon también diferentes materiales de óxido de cerio, todos con estructura cristalina cúbica de tipo fluorita, según los difractogramas de rayos-X de la Figura 3.2. En esta figura se observa de arriba hacia abajo que las señales de los difractogramas se hacen cada vez más estrechas y son más definidas, lo cual indica un aumento del tamaño de cristal de los catalizadores ya que las señales altas y estrechas indican cristales grandes, y al contrario indican tamaños de cristal pequeños. A través de esta técnica de difracción se comprobó que los materiales difieren en el tamaño promedio de cristal, el cual fue medido empleando la ecuación de Debye-Scherrer (sección 6.1.1). Se hallaron tamaños de cristal de 5, 6, 7, 11, 12, 29, 43 y 277 nm, tal como se observa en la Figura 3.2. El tamaño de cristal obtenido para cada catalizador fue incluido en el nombre de cada muestra, es decir: $\text{CeO}_2\text{-5nm}$, $\text{CeO}_2\text{-6nm}$, $\text{CeO}_2\text{-7nm}$, $\text{CeO}_2\text{-11nm}$, $\text{CeO}_2\text{-12nm}$, $\text{CeO}_2\text{-29nm}$, $\text{CeO}_2\text{-43nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-277nm}$. El tamaño de cristal del catalizador $\text{CeO}_2\text{-277nm}$ es también un valor aproximado porque se encuentra fuera del

rango de validez de la ecuación de Debye-Scherrer, tal como se mencionó para el material $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$. En cualquier caso, esta medición muestra que este catalizador tiene cristales de tamaño superior a 100 nm.

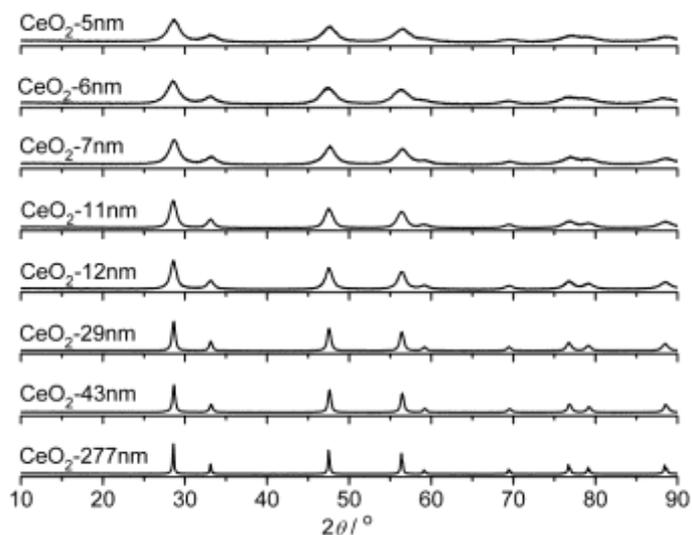


Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos-X de los diferentes catalizadores de CeO_2 . El número asociado a cada difractograma de CeO_2 representa el tamaño de cristal en nanómetros de cada catalizador.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal

Con la finalidad de comprobar el tamaño de cristal, cuantificado por rayos-X aplicando la ecuación de Debye-Scherrer, se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, según sus siglas en inglés). El tamaño de cristal se midió con base en la imagen obtenida por la difracción electrónica y se comprobó cualitativamente que el tamaño promedio de cristal de los catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-5nm}$, $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ era de 5, 6 y 11 nm respectivamente (Figura 3.3). También se observó que estos materiales estaban compuestos por cristales suficientemente homogéneos en tamaño. Estos resultados permitieron comprobar que el tamaño de cristal obtenido por rayos-X está de acuerdo a los valores medidos por esta técnica.

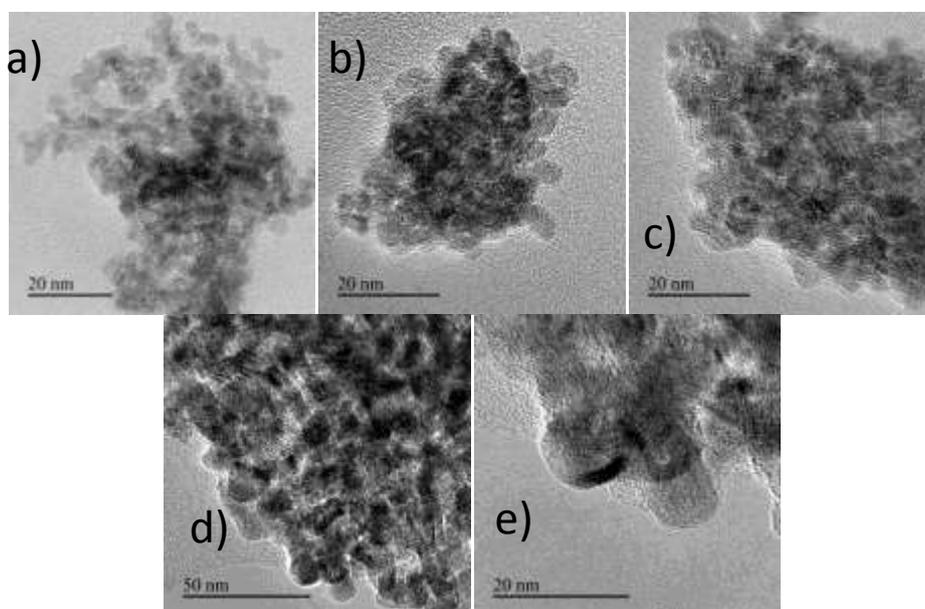


Figura 3.3. Imágenes de HRTEM de CeO_2 con tamaño promedio de cristal de 5, 6 y 11 nm para a) CeO_2 -5nm, b) and c) CeO_2 -6nm, d) y e) CeO_2 -11nm.

3.2.3 Determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Con el fin de comparar los valores de área superficial de todos los catalizadores, tanto de los comerciales como de los sintetizados, se determinaron sus áreas superficiales a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno usando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), además, empleando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se midieron el tamaño y volumen de poro promedio en el rango de los mesoporos (2–50 nm) con geometría cilíndrica.

En la Tabla 3.1 se puede observar que los catalizadores de óxido de circonio $m\text{-ZrO}_2$ y $t\text{-ZrO}_2$ (entrada 1 y 5) con tamaño de cristal de alrededor de 10 nm, son materiales de alta superficie; $103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $m\text{-ZrO}_2$ y $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $t\text{-ZrO}_2$, mientras que el material $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ tiene un área superficial baja de $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 3.1, entrada 2). Este último material, no presenta porosidad. Para los materiales

con alta área superficial, el diámetro de poro se encuentra en el rango entre 4 a 9 nm. De igual forma, el volumen de poro es alto y varía entre 0.14 y $0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Respecto a los materiales $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$, la calcinación a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ de $m\text{-ZrO}_2$ ($103 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) permitió reducir el área superficial a $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($m\text{-ZrO}_2\text{-B}$) y $53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($m\text{-ZrO}_2\text{-C}$) respectivamente. El diámetro de poro de $m\text{-ZrO}_2$ aumenta de 9 nm (Tabla 3.1, entrada 1) a 12 y 15 nm para $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$ (Tabla 3.1, entradas 3 y 4) y el volumen de poro disminuye de 0.24 a 0.21 y $0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.

Otros materiales con centros de circonio, tales como ZrO-MCM-41 y Zr-MCM-41 (Tabla 3.1, entrada 6 y 7), también han sido caracterizados para conocer su área superficial, obteniendo valores de 670 y $737 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. Estos materiales mesoporosos tienen un diámetro de poro de alrededor de 3 nm , en concordancia con la estructura ordenada del soporte de sílice MCM-41, y volumen de poro de 0.17 y $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente. El silicato de circonio empleado (ZrSiO_4), tiene un tamaño de cristal muy alto ($> 100 \text{ nm}$) y no posee área superficial. Sin embargo, presenta un volumen de poro de $0.11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 3.1, entrada 8).

Los diferentes materiales de óxido de cerio nanocristalino (CeO_2) poseen un área superficial entre 19 y $234 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 3.2). Se observa que el área varía en relación con el tamaño de cristal de la mayoría de los catalizadores, es decir, que en la medida que aumenta el tamaño de cristal disminuye el área superficial. Sin embargo, el catalizador comercial $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ con área superficial de $234 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, presenta mayor área que los catalizadores sintetizados (Tabla 3.2, entrada 2), incluso que el catalizador con un tamaño de cristal similar, es decir; el catalizador $\text{CeO}_2\text{-5nm}$, con área de $174 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 3.1, entrada 1). De manera contraria, para el catalizador $\text{CeO}_2\text{-5nm}$ los valores de diámetro de poro (6 nm) y volumen de poro ($0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) son el doble que para el catalizador $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ (Tabla 3.2, entrada 1 y 2). En cuanto al tamaño promedio de poro de los dos materiales comerciales ($\text{CeO}_2\text{-6nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$), es inferior al de los catalizadores sintetizados con valores de 3 y 5 nm respectivamente (Tabla 3.2, entrada 2 y 4), mientras que, el material $\text{CeO}_2\text{-43nm}$ presenta un tamaño promedio de poro alto de 10 nm (Tabla 3.2, entrada 6). El volumen de poro de estos materiales

CAPÍTULO 3: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

comerciales es pequeño y varía entre $0.10 - 0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Los materiales sintetizados (Tabla 3.2, entrada 1, 3, 5, 7 y 8) tienen un diámetro de poro promedio entre 5 y 11 nm y un volumen de poro que disminuye de 0.23 a $0.04 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ conforme baja el área superficial (de 138 a $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Es probable que las diferencias texturales, entre los catalizadores sintetizados y los materiales comerciales, que presentan tamaño de cristal similar, se deban a que la preparación de éstos últimos se haya conseguido empleando agentes directores de estructura.

Tabla 3.1. Propiedades morfológicas de los catalizadores de circonio.

Entrada	Catalizador	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	$D_p^{[b]}$ [nm]	$V_p^{[c]}$ [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$]	Tamaño de cristal ^[d] [nm]
1	<i>m</i> -ZrO ₂	103	9	0.24	11
2	<i>m</i> -ZrO ₂ -A	4	20	0.00	484
3	<i>m</i> -ZrO ₂ -B	74	12	0.21	15
4	<i>m</i> -ZrO ₂ -C	53	15	0.18	21
5	<i>t</i> -ZrO ₂	150	4	0.14	10
6	ZrO-MCM-41	670	3	0.17	-
7	Zr-MCM-41	737	3	0.35	-
8	ZrSiO ₄	0	-	0.11	

^[a] Área superficial específica calculada por el método BET usando isoterma de adsorción de N₂ a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. ^[b] Tamaño de poro promedio BJH. ^[c] Volumen de poro promedio BJH. ^[d] Resultados de medidas de difracción de rayos-X usando la ecuación de Debye-Scherrer para cristales de forma esférica (sección 6.1.1).

Tabla 3.2. Propiedades morfológicas de los catalizadores de cerio.

Entrada	Catalizador	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ [m ² g ⁻¹]	$D_p^{[b]}$ [nm]	$V_p^{[c]}$ [cm ³ g ⁻¹]	Tamaño de cristal ^[d] [nm]
1	CeO ₂ -5nm	174	6	0.22	5
2	CeO ₂ -6nm	234	3	0.10	6
3	CeO ₂ -7nm	138	8	0.23	7
4	CeO ₂ -11nm	114	5	0.15	11
5	CeO ₂ -12nm	110	7	0.14	12
6	CeO ₂ -43nm	47	10	0.10	43
7	CeO ₂ -29nm	33	9	0.05	29
8	CeO ₂ -277nm	19	11	0.04	277

^[a] Área superficial específica calculada por el método BET usando isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C. ^[b] Tamaño de poro promedio BJH. ^[c] Volumen de poro promedio BJH. ^[d] Resultados de medidas de difracción de rayos-X usando la ecuación de Debye-Scherrer para cristales de forma esférica (sección 6.1.1).

3.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de CeO₂ y ZrO₂ – Determinación de pérdida de peso

A través de la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), se determinó en función de la temperatura, la pérdida de masa de los catalizadores de óxido de cerio y del *m*-ZrO₂, en presencia de aire y a presión atmosférica. Los catalizadores se calcinaron previamente a 450 °C en flujo de aire.

Por un simple ensayo de TGA no es posible distinguir entre agua adsorbida molecularmente de agua disociada. Sin embargo, a alta temperatura, en la región de 400 a 500 °C se detecta por TGA una pérdida de peso que corresponde a la desorción de agua, que se produce por recombinación de hidroxilos de la

superficie del catalizador, donde uno de ellos aporta un protón a otro grupo hidroxilo, y se desorbe una molécula de agua. La desorción de agua fue confirmada por análisis de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) (ver sección 3.2.6).

Esta pérdida de agua varía en relación con el tamaño de cristal y el área superficial de cada catalizador. En la Figura 3.4 (a) se observa que cuando disminuye el tamaño de cristal de los catalizadores de cerio, de 277 a 5 nm aumenta la cantidad de agua que se desorbe. Sin embargo, el catalizador CeO₂-6 nm se sale de este comportamiento ya que presenta la mayor pérdida de peso en comparación con los demás materiales, lo cual puede explicarse en función de su alta área superficial (234 m² g⁻¹). Por tanto, al organizar los catalizadores de la Figura 3.4 (a) en función de su área superficial (Figura 3.4 (b)) se observa que conforme aumenta la superficie específica, aumenta la pérdida de peso en el rango de temperatura entre 400 y 500 °C. Esto indica que la cantidad de agua desorbida depende proporcionalmente del área superficial e inversamente del tamaño de cristal de los catalizadores.

Por otro lado, el catalizador de *m*-ZrO₂, el cual tiene un tamaño de cristal de 11 nm presenta un pérdida de peso de 0.22% entre 400 y 500 °C, lo cual indica que este material al igual que el CeO₂ presenta una superficie que se deshidroxila parcialmente a alta temperatura.^[90] Esta pérdida de peso es ligeramente superior a la del catalizador CeO₂-11nm, cuya pérdida de peso corresponde a un valor de 0.18% (Figura 3.4(a)). Se observa adicionalmente, que la pérdida de peso del *m*-ZrO₂, que tiene un área superficial de 103 m² g⁻¹ es superior a la obtenida para el catalizador de cerio con un área superficial similar de 110 m² g⁻¹ (Figura 3.4(b)). De esta manera, se puede ver que ambos óxidos tienen superficie con diferentes propiedades con respecto a la deshidratación.

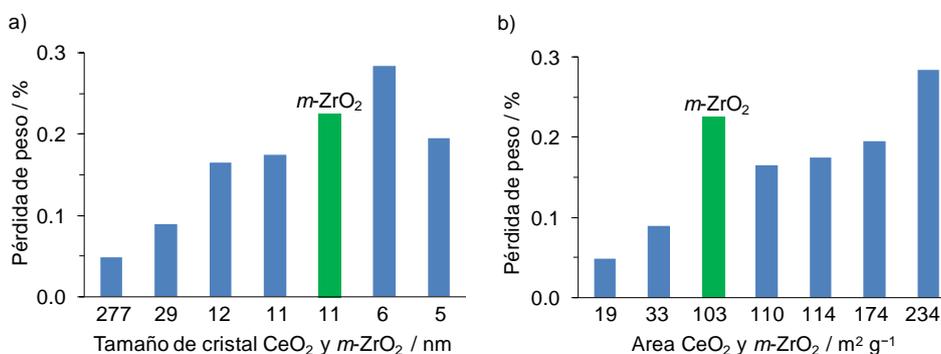


Figura 3.4. Pérdida de peso para los diferentes materiales de CeO₂ y m-ZrO₂ en el rango de temperatura entre 400 y 500 °C medido por análisis termogravimétrico (TGA) y ordenados por a) tamaño de cristal y b) área superficial BET. Los datos de tamaño de cristal y de área se encuentran relacionados en la Tabla 3.1, entrada 1 y en la Tabla 3.2, entradas 1, 2, 4, 5, 7 y 8.

3.2.5 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de metales

La cantidad de Zr anclado en la superficie o incorporado en red, en los catalizadores de ZrO-MCM-41 y Zr-MCM-41 fue determinado por ICP-OES, encontrándose un porcentaje de Zr de 2.8 y 1.6% respectivamente. El porcentaje de Pt incorporado en el catalizador de Pt/Al₂O₃ fue de 2.1%.

3.2.6 Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃) de CeO₂ y ZrO₂

La acidez de los catalizadores m-ZrO₂, t-ZrO₂ y CeO₂-11-nm se evaluó midiendo la capacidad de desorción de amoníaco al interactuar con los centros ácidos de los catalizadores. La temperatura a la cual desorbe el amoníaco de la superficie es indicativo de la fuerza de enlace adsorbato-adsorbente, entre mayor es la temperatura de desorción, mayor es la fuerza de enlace entre los sitios ácidos de la superficie del catalizador y el amoníaco.

La Figura 3.5 muestra que los perfiles de desorción para los catalizadores m-ZrO₂ y t-ZrO₂ con alta área superficial (> 100 m² g⁻¹) son similares. Se observa que la

desorción de amoníaco se produce entre 250 y 300 °C para estos catalizadores. Además llama la atención que la deshidratación inicia a 200 °C y va aumentando gradualmente hasta 600 °C y es mucho más pronunciada para el catalizador *monoclínico* que para el *tetragonal*. En el caso del CeO₂-11nm, aunque el perfil de TPD-NH₃ muestra un máximo entre 300 y 450 °C (Figura 3.5), el detector de espectrometría de masas indica que la señal no está relacionada con la desorción de amoníaco, sino principalmente con la deshidratación del material.

La capacidad de adsorción/desorción de los catalizadores, determinada a través de la medición de la cantidad de adsorbato (NH₃) que desorbe el material cuando se aumenta la temperatura, es un indicativo de la fortaleza de los centros ácidos. Por tanto, cuando se mide la cantidad de sitios ácidos de los catalizadores de circonio en función de los moles adsorbidos de NH₃ por gramo de catalizador, se observa que son similares para los catalizadores de *m*-ZrO₂ y *t*-ZrO₂ con valores de 170 y 180 μmol g⁻¹ respectivamente, que corresponden aproximadamente a un 2% de centros ácidos en el catalizador (Tabla 3.3, entrada 1 y 2). Por otro lado, para el CeO₂-11nm la cantidad de centros es muy baja con un valor de 20 μmol g⁻¹ (0.4%; Tabla 3.3, entrada 3).

De esta manera, se puede concluir que los materiales *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂ y CeO₂-11nm, aunque presentan alta área superficial tienen centros ácidos de carácter débil. Aparte de la información que proporciona esta técnica respecto a la acidez y fortaleza de los centros, es interesante detectar que se desorbe agua de la superficie de los catalizadores de circonio y de cerio en el rango de temperatura de 200 a 500 °C.

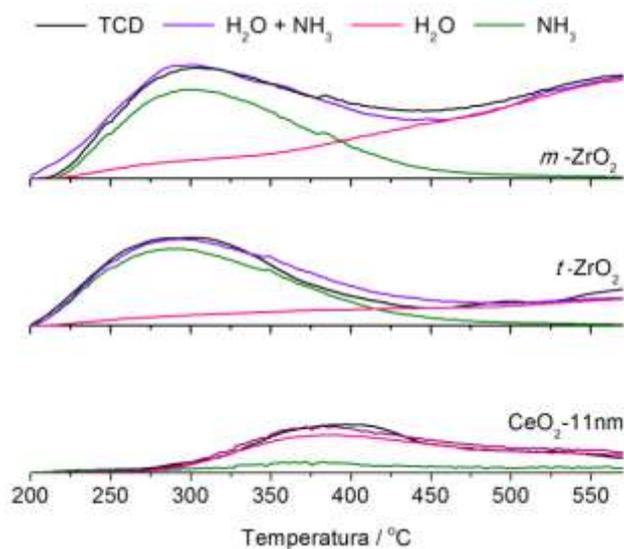


Figura 3.5. Perfiles de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD) llevada a cabo sobre $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$. Esta técnica emplea dos detectores; uno de conductividad térmica (TCD) que cuantifica la cantidad de gas adsorbido y desorbido, y el espectrómetro de masas que monitoriza por peso molecular ciertos compuestos que desorben de la superficie del catalizador.

Tabla 3.3. Comparación de los diferentes sitios ácidos de los catalizadores de ZrO_2 y CeO_2 frente al área superficial correspondiente.

Entrada	Catalizador	$S_{\text{BET}}^{[a]}$ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Sitios ácidos ^[b] [$\mu\text{mol g}^{-1}$ (%)]
1	$m\text{-ZrO}_2$	103	170 (2.1)
2	$t\text{-ZrO}_2$	150	180 (2.2)
3	$\text{CeO}_2\text{-11nm}$	114	20 (0.4)

^[a] Área superficial específica calculada por el método BET usando isoterma de adsorción de N_2 a -196°C . ^[b] Resultado de análisis de TPD.

3.2.7 Análisis por temperatura programada de reducción (TPR) de CeO_2 y ZrO_2 – Estudio de reducibilidad

Se llevó a cabo el estudio de reducibilidad de catalizadores seleccionados de óxido de circonio y de cerio. En la Figura 3.6 se muestran los perfiles de reducción de los catalizadores CeO_2 -6nm, CeO_2 -11nm, CeO_2 -29nm, CeO_2 -43nm y CeO_2 -277nm, cuyos valores de reducibilidad han sido normalizados por la masa de cada catalizador. Se observa que hay dos regiones de reducción de los catalizadores; una a baja temperatura (300 – 550 °C) con un máximo alrededor de 470 °C y otra región a alta temperatura (600 – 900 °C) con un máximo alrededor de 750 °C.

En la Figura 3.6, los perfiles de reducción de los catalizadores de óxido de cerio están organizados de arriba hacia abajo de menor a mayor tamaño de cristal, lo cual implica disminución del área superficial. El primer catalizador, el CeO_2 -6nm tiene un área superficial de $234 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y el último, el CeO_2 -277nm tiene área de $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En la región de baja temperatura (300 – 550 °C), se observa que la reducibilidad disminuye conforme baja el área superficial, lo cual sugiere que este primer rango corresponde a la reducción de los iones de Ce^{4+} de la superficie. Por consiguiente, la región de alta temperatura (600 – 900 °C) corresponde a la reducibilidad del interior del catalizador.^[29,80,91] Se observa que la intensidad de los perfiles de reducción en esta región es similar para todos los catalizadores, lo cual demuestra que a alta temperatura todos los catalizadores de CeO_2 , se reducen en el mismo nivel, excepto el catalizador CeO_2 -6nm que presenta un perfil de reducibilidad superior en ambas regiones.

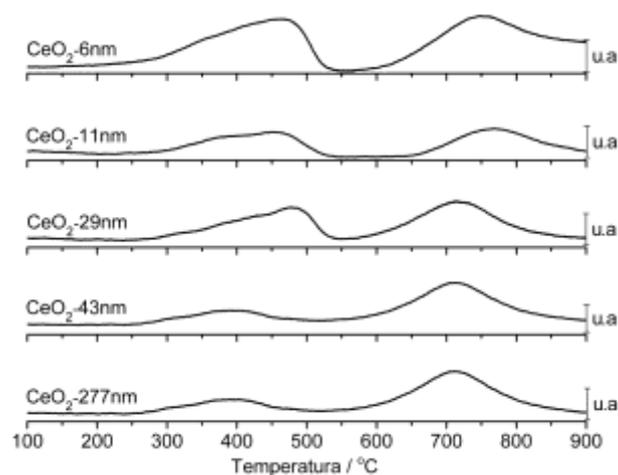


Figura 3.6. Perfiles de temperatura programada de reducción (TPR) de los diferentes materiales de óxido de cerio: CeO_2 -6nm, CeO_2 -11nm, CeO_2 -29nm, CeO_2 -43nm y CeO_2 -277nm.

En el caso de los materiales de óxido de circonio ($m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y $t\text{-ZrO}_2$), la reducibilidad de los catalizadores es aproximadamente veinte veces menor que la del CeO_2 -11nm, tal como se compara en la Figura 3.7. En particular, el catalizador $m\text{-ZrO}_2$ no presenta ningún máximo en el perfil de reducción.

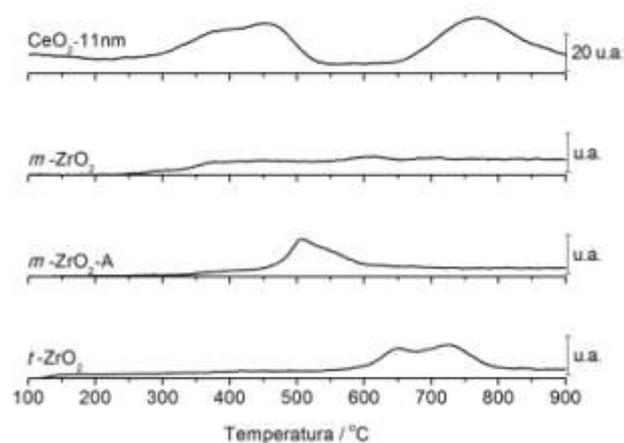


Figura 3.7. Perfiles de temperatura programada de reducción (TPR) de los diferentes materiales de óxido de circonio: $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ y $t\text{-ZrO}_2$ comparados con el perfil de reducción del CeO_2 -11nm.

En la Tabla 3.4, entradas 4, 5, 6, 7 y 8 se puede observar la temperatura de reducción de los diferentes materiales de CeO_2 y el correspondiente porcentaje de metal reducido. Es así como el material CeO_2 -6nm tiene un porcentaje de reducción alrededor del 35% para ambos rangos de reducibilidad, es decir para baja y alta temperatura y el material CeO_2 -11nm de 17%. Para los materiales con menor área, CeO_2 -29nm y CeO_2 -43nm, se observa que la reducción permanece estable entre 15 y 18% en la región de baja temperatura, mientras que a alta temperatura aumenta el porcentaje de reducción entre 21 y 28%. El catalizador CeO_2 -277nm que tiene un área superficial muy baja ($19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) presenta por consiguiente una reducibilidad de 9% a baja temperatura, mientras que a alta temperatura es de 24%.

En cuanto a los catalizadores de ZrO_2 , la concentración de los sitios reducibles de todos los materiales es igual o inferior al 1% en peso (Tabla 3.4, entradas 1, 2 y 3). Con este resultado se puede concluir que los catalizadores de ZrO_2 estudiados no son reducibles, mientras que los catalizadores de CeO_2 presentan importantes propiedades redox.

Tabla 3.4. Comparación de la cantidad en % de sitios ácidos reducibles medidos por TPR para los catalizadores de óxido de circonio y de cerio.

Entrada	Catalizador	Temperatura /°C	Sitios reducibles /%
1	<i>m</i> -ZrO ₂	-	< 1
2	<i>m</i> -ZrO ₂ -A	500	< 1
3	<i>t</i> -ZrO ₂	700	1
4	CeO ₂ -6nm	465	35
		747	32
5	CeO ₂ -11nm	452	17
		769	17
6	CeO ₂ -29nm	477	18
		712	21
7	CeO ₂ -43nm	387	15
		750	28
8	CeO ₂ -277nm	392	9
		713	24

3.2.8 Tratamiento térmico de los catalizadores *m*-ZrO₂ y *t*-ZrO₂ y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de grupos hidroxilos superficiales a altas temperaturas

Se llevaron a cabo medidas espectroscópicas de IR in-situ, para detectar los grupos hidroxilo de los materiales de óxido de circonio de alta superficie. Se

registraron los espectros IR de los catalizadores de $m\text{-ZrO}_2$ y $t\text{-ZrO}_2$ después de evacuación a temperatura ambiente, a 300 y 400 °C.

El espectro registrado a temperatura ambiente, indicó que la superficie está altamente hidratada (Figura 3.8). El tratamiento térmico a 300 y 400 °C de ambas fases, la *tetragonal* y la *monoclínica*, reveló que se desorbe agua y se detectaron dos diferentes tipos de hidroxilos entre 3400 – 4000 cm^{-1} . Finalmente, en la región del carbonilo (1600 a 1400 cm^{-1}) se observaron bandas correspondientes a trazas de residuos orgánicos del precursor metálico (Figura 3.8).

La importancia de estas medidas por IR, es que se detectaron grupos hidroxilo, aún después del tratamiento del óxido a 400 °C a alto vacío. El agua fisisorbida se desorbe después del tratamiento térmico y los grupos hidroxilo de la superficie quedan accesibles para reaccionar.

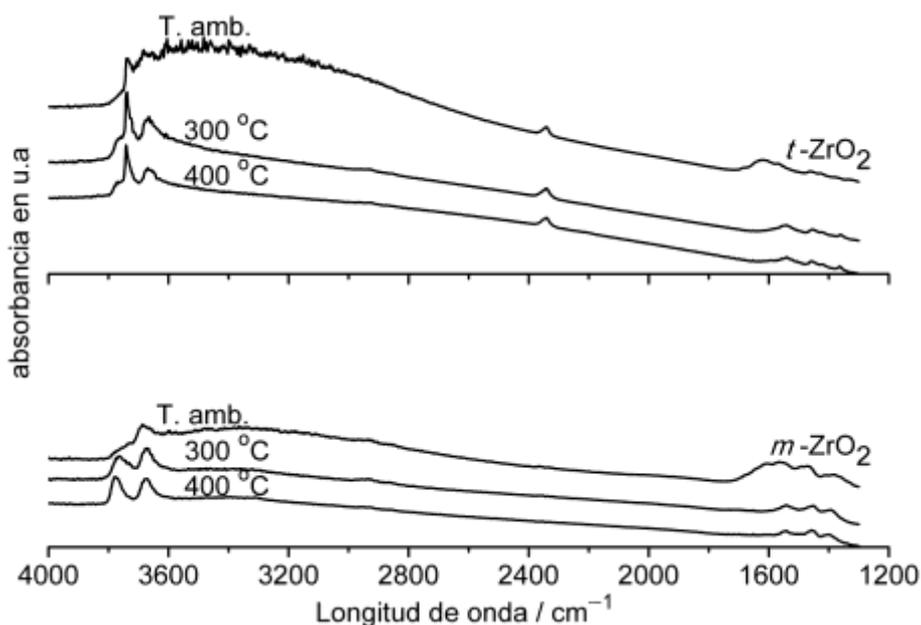
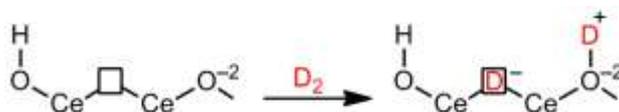


Figura 3.8. Espectro IR de pastillas auto-soportadas de $m\text{-ZrO}_2$ y $t\text{-ZrO}_2$, desgasificadas a temperatura ambiente, 300 y 400 °C.

3.2.9 Adsorción de agua deuterada (D_2O) como molécula sonda sobre CeO_2 -11nm y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos de Lewis

Con la finalidad de estudiar los grupos hidroxilo de la superficie del CeO_2 y las vacantes de oxígeno que se pueden formar en la superficie del óxido durante la reacción de cetonzación de aldehídos, se usó la técnica de espectroscopía infrarroja (IR) *in situ*. Con este objetivo se empleó como catalizador CeO_2 -11nm y agua deuterada (D_2O) como molécula sonda.

De acuerdo a estudios bibliográficos, se conoce que la superficie del óxido de cerio se puede intercambiar isotópicamente con deuterio (D_2).^[60] En el Esquema 3.1 se observa que el intercambio H/D se lleva a cabo a través de la adsorción heterolítica de la molécula de D_2 . Aunque se quieren estudiar los hidroxilos formados sobre el catalizador al emplear agua deuterada como molécula sonda, la evidencia del intercambio isotópico con D_2 encontrada en la bibliografía permite comparar los deuteróxilos formados en el proceso de hidroxilación (hidratación) de la superficie del óxido de cerio en presencia de D_2O .



Esquema 3.1. Intercambio H/D a través de la adsorción heterolítica de D_2 .

De esta manera, el material CeO_2 -11nm se calcinó previamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, posteriormente se adicionaron sucesivas cantidades de D_2O y se midió un espectro IR después de cada adición de agua. Finalmente la presión en la celda fue equilibrada a 227 Pa con D_2O y el exceso de agua deuterada fue removida aplicando alto vacío a temperatura ambiente. La desorción se llevó a cabo sucesivamente a temperaturas de 150, 350 y $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Las bandas de los diferentes tipos de O-D se observan entre 2500 y 2800 cm^{-1} , lo cual permite diferenciarlos de los O-H que exhiben bandas entre 3500 y 4000 cm^{-1} . Por tanto, los espectros medidos a las temperaturas de 150, 350 y $450\text{ }^\circ\text{C}$ se

observan en la Figura 3.9, y se indica además el tipo de deuteroxilo al que corresponde cada banda.

El espectro (a) se obtuvo después de la calcinación inicial del catalizador a 450 °C. En éste no se observan bandas entre 2800 y 2550 correspondientes a los diferentes tipos de especies O–D, ya que aún no había tenido contacto con D₂O. Después de la saturación de la superficie con agua deuterada y posterior desorción a vacío y temperatura ambiente, se observó una banda principal en el espectro (b) a 2700 cm⁻¹, la cual persiste después de desorción a 150 °C con un máximo a 2696 cm⁻¹ en el espectro (c). Después de desorción a 350 °C (d) y 450 °C (e), las bandas cambian y se observan dos bandas máximas a 2710 y 2680 cm⁻¹.

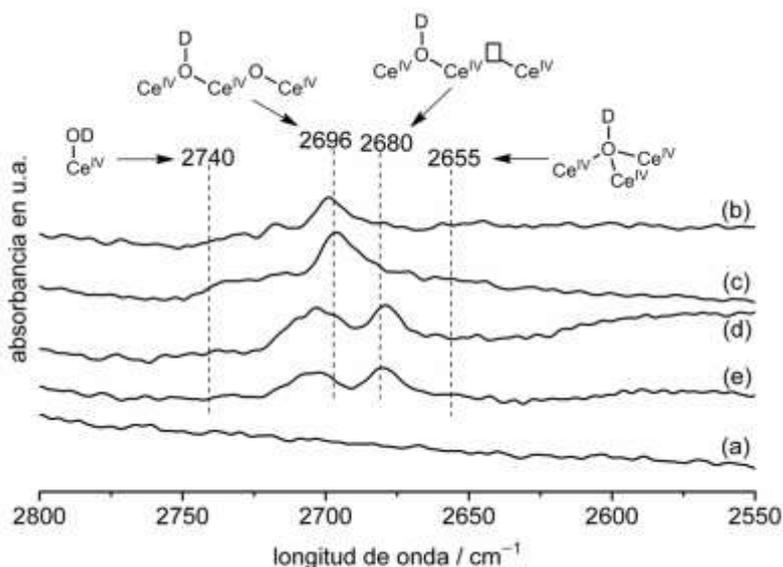
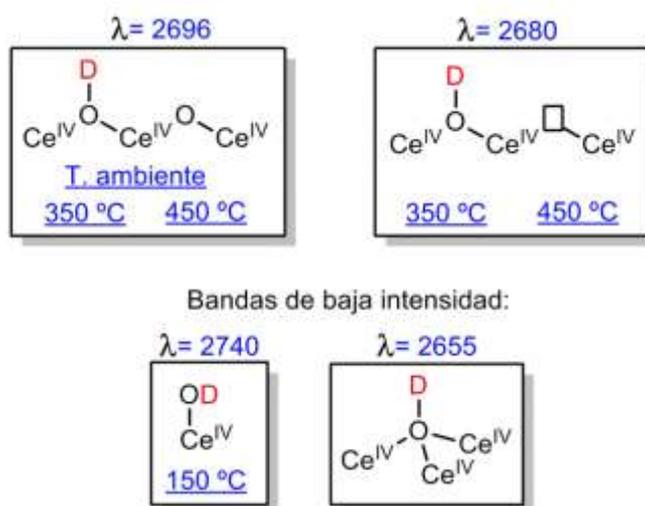


Figura 3.9. Espectro de IR de absorción y desorción de D₂O sobre CeO₂-11nm. (a) Espectro después de tratamiento de la muestra a 450 °C y aplicando alto vacío ($8.6 \cdot 10^{-3}$ Pa), antes de adsorción de D₂O. (b) Espectro después de saturación de la muestra con D₂O y evacuación con alto vacío ($4.6 \cdot 10^{-3}$ Pa) a temperatura ambiente. (c) a (e) Espectros después de la desorción con alto vacío a 150 °C (c), a 350 °C (d) y a 450 °C (e).

Las bandas se asignaron por comparación con la bibliografía después de la desorción de D₂O de la siguiente manera: la banda a 2696 cm⁻¹ se atribuye a puentes de grupos O–D coordinados a dos átomos de Ce^{IV} sin vacantes de oxígeno

en su esfera de coordinación (Figura 3.9).^[92] Esta banda ha sido observada tanto a temperatura ambiente como a 150, 350 y 450 °C (Esquema 3.2). La banda a 2680 cm^{-1} se observó a partir de 350 °C y se ha atribuido a las mismas especies doblemente coordinadas pero con uno de los átomos de cerio con una vacante de oxígeno en su esfera de coordinación (Figura 3.9, Esquema 3.2). Los grupos hidroxilo mono-coordinados (2740 cm^{-1} aproximadamente) y los grupos hidroxilo coordinados a tres átomos de cerio (2655 cm^{-1} aproximadamente) no exhiben bandas intensas en IR, lo que indica que estos grupos hidroxilo no están presentes (Esquema 3.2).^[92] Adicionalmente, a 350 °C y a aproximadamente 2710 cm^{-1} se observa una banda de intensidad alta que podría ser la banda asignada al grupo hidroxilo sin vacantes adyacentes, que se ha desplazado a mayor número de onda. Es posible que el aumento de la temperatura produzca la desorción de grupos OD que se encuentran en superficies planas, en aristas o en esquinas, quedando solo grupos OD en posiciones cristalinas diferentes, los cuales generan un desplazamiento de 2696 a 2710 cm^{-1} (Figura 3.9, Esquema 3.2).



Esquema 3.2. Asignación de la longitud de onda de las bandas de IR correspondientes a los grupos deuterio observados a diferentes temperaturas después de la desorción de D_2O .

Después de realizar la asignación de las bandas se puede plantear que a temperatura ambiente la superficie está cubierta por grupos hidroxil-puente

unidos a dos átomos de cerio. Cuando la muestra se somete al tratamiento a 350 o 450 °C y alto vacío (Figura 3.9, espectro d y e respectivamente), la superficie se deshidrata y crea vacantes de oxígeno evidenciadas por la presencia de grupos hidroxilo en la vecindad de tales vacantes, exhibiendo una banda a 2680 cm⁻¹ (Figura 3.9).

Es así como se demuestra que los grupos hidroxilo están presentes en la superficie de CeO₂ aún a 450 °C, y que estos grupos están disponibles para coordinarse con otras moléculas, como por ejemplo moléculas de agua o grupos electrofílicos como aldehídos. Igualmente es importante señalar que una parte de los grupos hidroxilo pueden ser eliminados por deshidratación formando vacantes en la superficie del catalizador con características de acidez Lewis.

3.2.10 Adsorción de ciclohexanona sobre Zr-MCM-41, ZrO-MCM-41, Zr-Beta y análisis por espectroscopía infrarroja (IR) – Detección de centros ácidos Lewis

Con la finalidad de comprobar la acidez Lewis de los catalizadores de Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41, se escogió ciclohexanona como molécula sonda para hacer un estudio espectroscópico *in-situ* y comparar la acidez de los centros de circonio. Esta técnica se empleó sobre la base de estudios bibliográficos en los cuales se han caracterizado zeolitas beta con centros de Sn y de Ti. Esta caracterización se realizó a través de las medidas de espectroscopía de infrarrojo *in-situ* con adsorción de ciclohexanona y posterior desorción a diferentes temperaturas.^[93,94] En el estudio con la zeolita Sn beta, se observó un desplazamiento de la señal del carbonilo a una longitud de onda más baja de 48 cm⁻¹, mientras que la zeolita Ti beta produjo un desplazamiento de 25 cm⁻¹. El desplazamiento está relacionado con la fuerza ácida ya que cuando mayor el desplazamiento, mayor la fortaleza ácida de los centros del catalizador. Por esto se puede concluir que la zeolita que presenta mayor fortaleza ácida es la Sn beta, ya que produce un mayor desplazamiento de longitud de onda que la Ti beta.^[93]

El presente estudio de adsorción de ciclohexanona sobre los centros Lewis de los catalizadores Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41, se comparó con los espectros de

absorción de la zeolita Zr-Beta. Esta zeolita no se probó en la cetonización de aldehídos pero es un material con centros de Zr que puede servir con propósitos comparativos para el análisis de los materiales mesoporosos. El estudio IR se realizó de la siguiente manera: la ciclohexanona se adsorbió a temperatura ambiente y se desorbió sucesivamente aplicando vacío e incrementando la temperatura a 50, 100 y 200 °C. Los espectros fueron normalizados por la cantidad de masa de catalizador usada, empleando una cantidad similar en cada caso.

En la Figura 3.10, se comparan los espectros de Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41 con el espectro de Zr-Beta. Los espectros fueron analizados en la región de C=O con longitudes de onda entre 1600 – 1800 cm^{-1} . La acidez Lewis de los catalizadores se manifiesta de dos maneras: en primer lugar, la presencia de ciclohexanona adsorbida después del tratamiento de desorción a 50 y 100 °C, indica una fuerte interacción entre la base de Lewis; es decir, el grupo funcional carbonilo y el centro ácido de Lewis del catalizador. Se observa que a 50 °C la banda de absorción de la zeolita Zr-Beta presenta una banda de intensidad superior a los materiales mesoporosos, con una longitud de onda de aproximadamente 1716 cm^{-1} que corresponde probablemente a ciclohexanona fisisorbida en los poros de la zeolita. Para Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41 se observan bandas a 1698 y 1704 cm^{-1} . Por otro lado, cuando la desorción se realiza a 200 °C, no se observa señales de bandas, lo que indica la eliminación completa de la ciclohexanona por este tratamiento (Figura 3.10).

En segundo lugar, en la Figura 3.10 se observa a una temperatura de desorción de 100 °C, que Zr-Beta presenta un mayor desplazamiento a menores longitudes de onda de las bandas del carbonilo (39 cm^{-1}), comparado con un desplazamiento de 21 cm^{-1} para ZrO-MCM-41. El mayor desplazamiento de la zeolita Zr-beta indica una mayor fortaleza ácida frente a ZrO-MCM-41. La banda de 1704 cm^{-1} de Zr-MCM-41 no se desplaza. Estos resultados demuestran que el oxígeno de la ciclohexanona se coordina con mayor fortaleza sobre el centro metálico de Zr-Beta y de ZrO-MCM-41 que sobre el material Zr-MCM-41.

Es importante notar que el desplazamiento de las señales a 100 °C para ZrO-MCM-41 y Zr-Beta, producen una banda de absorción a la misma longitud de onda

para ambos catalizadores, alrededor de 1677 cm^{-1} , sin embargo, la forma de las bandas es diferente. Mientras que la banda de la zeolita tiene forma estrecha, el material mesoporoso exhibe una banda con distribución gaussiana (Figura 3.10). Esta distribución se puede interpretar teniendo en cuenta que en la zeolita todos los centros de circonio tienen un entorno similar, proveyéndose una fortaleza ácida de Lewis bastante uniforme. En cambio, en el caso de los centros de Zr anclados sobre el silicato mesoporoso ordenado (MCM-41), las paredes del material son amorfas y generan un rango amplio de geometrías de coordinación para Zr. En el material ZrO-MCM-41, el Zr puede tener hasta cuatro puentes Si-O-Zr coordinados en la superficie, estos centros de Zr son ácidos de Lewis aislados y accesibles para reaccionar, mientras que el material Zr-MCM-41 presenta centros ácidos de Lewis que han sido introducidos para reemplazar átomos de Si por Zr. Estos centros de Zr se coordinan en la estructura en red del material como Zr-O-Zr, quedando inactivos para coordinarse. Esto explica la baja interacción de Zr-MCM-41 con la ciclohexanona.

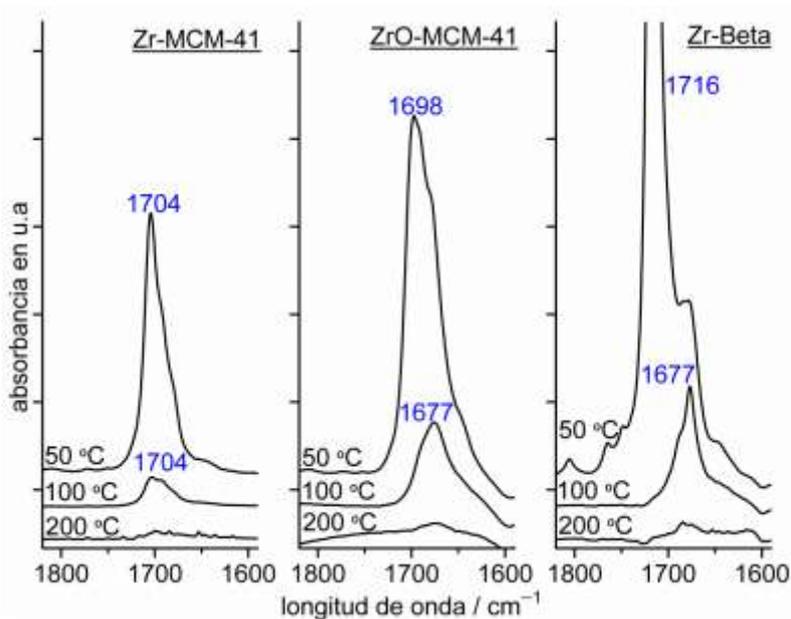
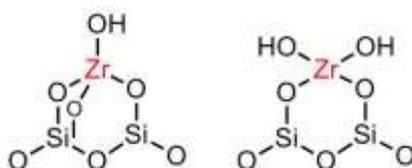


Figura 3.10. Espectros de IR *in-situ* de la ciclohexanona adsorbida sobre Zr-MCM-41, ZrO-MCM-41 y Zr-Beta, normalizados por el peso de los catalizadores. Los espectros corresponden a la desorción a diferentes temperaturas: 50 °C, 100 °C y 200 °C.

En conclusión, se ha demostrado por espectroscopia IR *in-situ* de ciclohexanona que se han introducido centros aislados de Zr con acidez Lewis sobre un material amorfo mesoporoso (MCM-41) a través del método de síntesis directa o por anclaje del metal sobre este material. Los centros ácidos de Lewis se diferencian porque en el caso de Zr-MCM-41 el Zr puede tener hasta cuatro puentes Si–O–Zr, mientras que por el método de anclaje el número máximo son dos (Esquema 3.3). El material Zr-MCM-41 no tiene centros de Zr accesibles, lo cual se evidencia por la débil interacción de este material con la ciclohexanona según resultados de IR.



Esquema 3.3. Centros ácidos de Lewis en la superficie de sílice amorfa.

CAPÍTULO 4

CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

4. RESULTADOS CATALÍTICOS

4.1 ÓXIDO DE CIRCONIO Y ÓXIDO DE CERIO COMO CATALIZADORES EN LA CETONIZACIÓN DE HEPTANAL

En la reacción de cetonización de aldehídos se comparó la actividad catalítica de diferentes materiales de circonio y de cerio. En primer lugar, se estudiaron centros de circonio con diferente arreglo geométrico y área superficial, es decir; óxidos de circonio con fase cristalina *monoclínica* ($m\text{-ZrO}_2$) y *tetragonal* ($t\text{-ZrO}_2$) ambos con alta área superficial, y el material $m\text{-ZrO}_2\text{-A}$ con baja área. Se hicieron experimentos midiendo velocidades iniciales con los catalizadores $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$ para relacionar la actividad catalítica con el área superficial. Además se probaron dos materiales mesoporosos con centros aislados de circonio, Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41, y un silicato de circonio no poroso (ZrSiO_4). Finalmente, estos resultados se compararon con los resultados obtenidos para óxidos de cerio (CeO_2) con diferente tamaño de cristal.

4.1.1 Optimización de las condiciones de reacción empleando el catalizador de $m\text{-ZrO}_2$ en presencia y en ausencia de agua

Con el objetivo de hallar las mejores condiciones de reacción en la cetonización de aldehídos, se empleó como catalizador de referencia el $m\text{-ZrO}_2$, y heptanal como sustrato modelo.

Para iniciar el estudio catalítico, se seleccionó la temperatura adecuada de cetonización del heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ en presencia de N_2 como gas de arrastre. La temperatura se aumentó desde 300 hasta 450 °C, observando un aumento considerable de conversión de 20 – 30% a 400 °C y conversión completa a 450 °C (Figura 4.1).

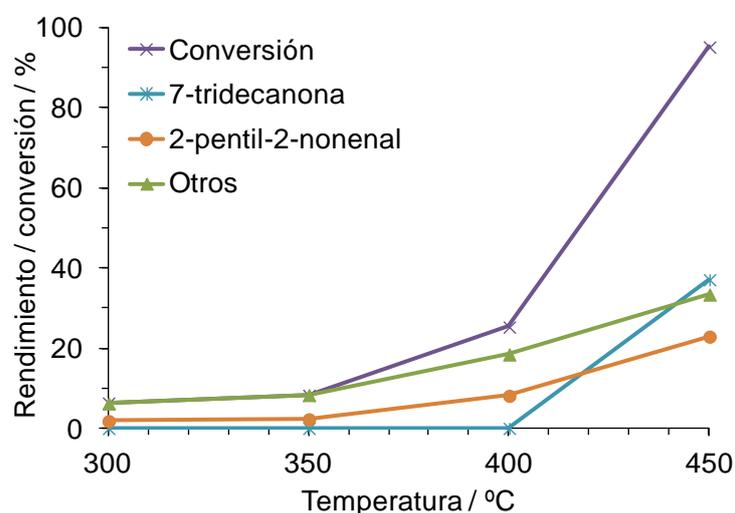
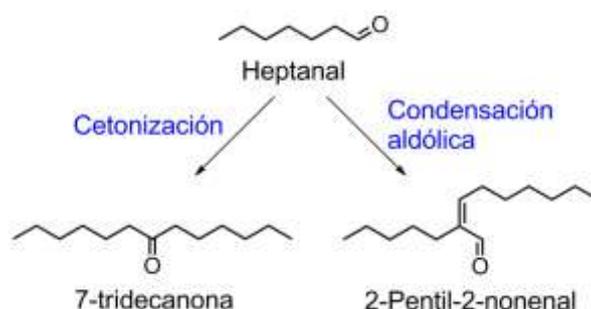


Figura 4.1. Conversión y rendimiento de los productos en la cetonización de heptanal sobre *m*-ZrO₂ en función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, 0.2 mL min⁻¹), 50 mL min⁻¹ N₂ y 1 g de catalizador.

Como productos mayoritarios de la reacción, se obtuvo la cetona correspondiente; 7-tridecanona y el producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal con rendimientos de 38% y 23% respectivamente (Esquema 4.1). El resto de los productos, denominados "otros", son dienos, trímeros de 2-pentil-2-nonenal, olefinas, cetonas y trideceno. En la sección 4.5 se detallará y se aclarará la formación de estos productos. Los compuestos 7-tridecanona y 2-pentil-2-nonenal fueron destilados de la mezcla de reacción e identificados por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) de ¹³C y de ¹H. Los demás productos fueron asignados por GC-MS.



Esquema 4.1. Productos principales de la reacción de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ a 450 °C en un reactor de lecho fijo.

Sobre la base de estos resultados se seleccionó 450 °C como temperatura estándar para estudiar la actividad catalítica de $m\text{-ZrO}_2$. Sin embargo, tal como se mencionó en la introducción (sección 1.9), esta reacción se ha estudiado en la bibliografía en presencia y en ausencia de agua, por lo tanto, se hace necesario evaluar el efecto del agua en la reacción de cetonización de aldehídos.

Al llevar a cabo la reacción en presencia de agua, se observa que ésta ejerce un efecto interesante en la reacción de cetonización del heptanal. En la Figura 4.2, se puede observar que conforme aumenta el contenido de agua, con relaciones molares heptanal : agua de 1 : 0, 1 : 1, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 8, y 1 : 10 aumenta el rendimiento a la 7-tridecanona desde 37% sin adicionar agua hasta un rendimiento de 67% empleando relación molar heptanal : agua de 1 : 8. Usando una relación molar de 10 : 1 disminuye lentamente el rendimiento a la cetona, debido a una disminución de la conversión. Se observa también que disminuye gradualmente el rendimiento del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal desde un rendimiento de 23% sin adicionar agua a un 1% correspondiente a una relación molar heptanal : agua 1 : 8. A su vez, disminuye también la formación de isómeros del producto de condensación, de dímeros, trímeros, trideceno y de cetonas $C_8 - C_{17}$ que están agrupados en el rendimiento a "otros" productos. De igual manera se observa que la conversión del aldehído empieza a disminuir para relaciones molares heptanal : agua superiores a 1 : 6. Con estos resultados, se determina que el mayor rendimiento a la cetona se obtiene con una relación molar heptanal : agua de 1 : 8 a una temperatura de 450 °C.

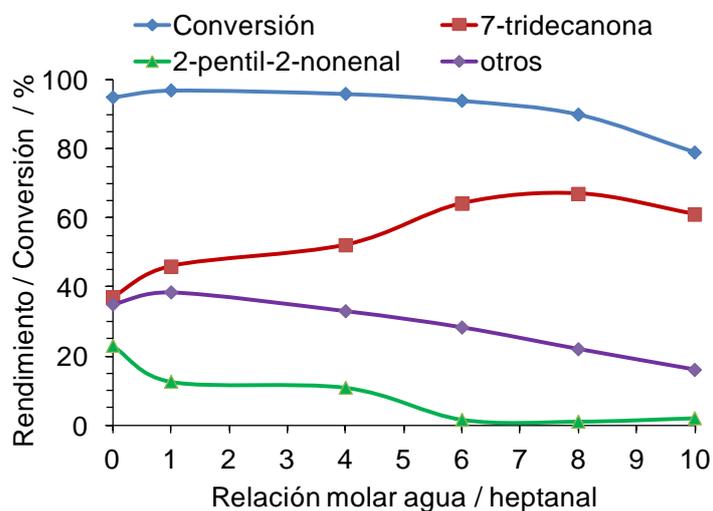


Figura 4.2 Conversión y rendimiento de los productos en la cetónización de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ en función de diferentes relaciones molares de heptanal : agua. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, 0.15 mL min^{-1}), agua (0, 0.019, 0.076 y 0.114, $0.150 \text{ mL min}^{-1}$ respectivamente), $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ y 1 g de catalizador.

Sobre la base de que rendimiento de la cetona aumenta en presencia de agua, se evaluó el efecto de adicionar agua en la corriente de alimento en una proporción molar heptanal : agua de 1 : 8 a diferentes temperaturas. De acuerdo a la Figura 4.3, se observa que la adición de agua promueve la formación de la 7-tridecanona a partir de los $350 \text{ }^\circ\text{C}$. El rendimiento del producto de condensación aldólica; 2-pentil-2-nonenal es mínimo en todo el rango de temperaturas y el rendimiento de los “otros” productos (dímeros, isómeros del producto de adición aldólica, cetonas, entre otros) fluctúa entre 9 y 20 %. Esto indica que en presencia de agua, la formación de “otros” productos disminuye aproximadamente de 35 a 20% a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

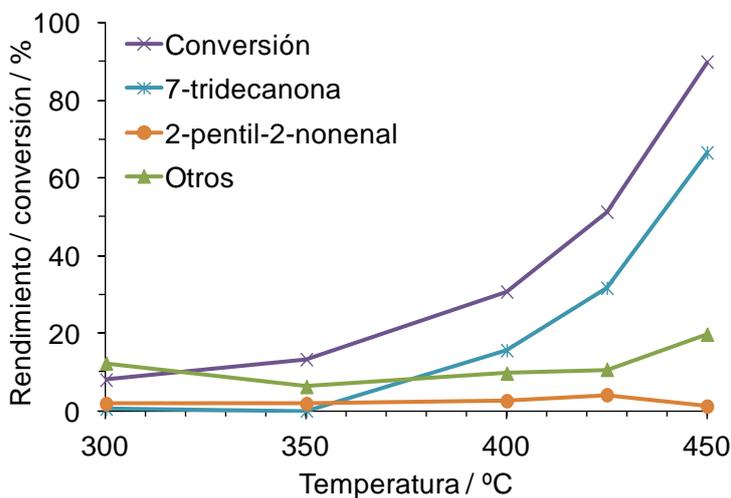


Figura 4.3 Conversión y rendimiento de los productos en la cetonicación de heptanal en presencia de agua sobre $m\text{-ZrO}_2$ en función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, 0.2 mL min^{-1}), agua (5.1 mL, $0.204 \text{ mL min}^{-1}$), $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ y 1 g de catalizador.

Una vez determinado que $450 \text{ }^\circ\text{C}$ es la temperatura a la cual se observa la mayor actividad catalítica en la cetonicación de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$, y que empleando una relación molar heptanal : agua de 1 : 8 se aumenta el rendimiento de la cetona de un 37% (sin adicionar agua) a un 67% en presencia de agua (Figura 4.3), se realizaron bajo estas condiciones, los experimentos necesario para comparar la actividad catalítica de otros catalizadores en esta reacción de cetonicación.

4.1.2 Reacción de cetonicación de heptanal sobre diferentes catalizadores de circonio

Como se mencionó anteriormente, la reacción de cetonicación de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ en ausencia de agua generó un rendimiento a la 7-tridecanona de 37% y en presencia de agua de 67%. En cuanto a los demás productos minoritarios obtenidos alimentando agua a la reacción, el mayor rendimiento se obtiene para otras cetonas con un valor del 13%, seguido de un 5% de isómeros del producto de condensación aldólica (Tabla 4.1, entrada 1) y de 4% a otros compuestos (Tabla 4.2, entrada 1). En ausencia de agua el rendimiento de los isómeros aumenta a un

15%, se producen menos cetonas (4%) (Tabla 4.1, entrada 1) y el rendimiento a “otros” productos como trimeros y olefinas aumenta al 16% (Tabla 4.2, entrada 1). El rendimiento de los gases se calculó teniendo en cuenta que dos moléculas de aldehído forman una molécula de 7-tridecanona, dos moléculas de hidrógeno (2 H₂) y una de dióxido de carbono (CO₂) o una de monóxido de carbono (CO) cuando se lleva a cabo la reducción del CO₂ por una molécula de agua (reacción inversa de water gas shift, siglas en inglés de intercambio con vapor de agua). En presencia de agua, se cuantificó rendimiento de 2 H₂ y CO₂ de 69 y 65% respectivamente y de CO de 2%. Estos rendimientos son consistentes con el obtenido para la cetona (67%). En ausencia de agua, al disminuir el rendimiento de la cetona, baja consecuentemente el rendimiento de los gases; con cantidades de 42 y 33% para H₂ y CO₂ respectivamente, y de CO de 5% (Tabla 4.1, entrada 1).

Cuando la fase cristalográfica del óxido de circonio se cambia de *monoclínico* a *tetragonal*, manteniendo alta el área superficial (150 m² g⁻¹, Tabla 3.1, entrada 5) la conversión fue completa (Tabla 4.1, entrada 5), pero el rendimiento a la cetona deseada, 7-tridecanona, bajó de 37% (Tabla 4.1, entrada 1) a 5% (Tabla 4.1, entrada 5) sin alimentar agua a la reacción y de 67% a 16% en presencia de agua. El rendimiento al producto de condensación, a los isómeros y a otras cetonas no es superior al 10% para ninguno de ellos. En la Tabla 4.1, entrada 5, se observa que el porcentaje a “otros” productos es de 73% para la reacción con *t*-ZrO₂. El 30% de estos productos corresponde a los dienos formados a través de la reacción de condensación aldólica seguido de reducción y deshidratación, el 19% son olefinas C₈ – C₁₇, el 13% corresponde a trienos producidos por doble condensación aldólica de 3 moléculas de heptanal seguida por ciclación y el 8% de trideceno (Tabla 4.2, entrada 5). Los gases formados fueron cuantificados con rendimientos de alrededor al 16%, 20% y 5% para H₂, CO₂ y CO respectivamente, tanto en presencia como en ausencia de agua (Tabla 4.1, entrada 5). Estos rendimientos van acorde con el 16% obtenido para el producto principal.

Probablemente, el origen de los resultados diferentes en el estudio de la actividad catalítica es debido a las diferencias en la esfera de coordinación de los centros de circonio en la fase cristalina de cada material. Como se mencionó en la introducción, en la fase *monoclínica* el circonio está rodeado por 7 átomos de

oxígeno, mientras que en la fase *tetragonal*, el metal está rodeado por 8 átomos de oxígeno (ver sección 1.11).

Por otro lado, de acuerdo a los resultados de acidez superficial de *m-ZrO₂* y *t-ZrO₂* medidos a través de la técnica de TPD (Tabla 3.3, entrada 1 y 3), se observa que la cantidad de sitios ácidos en ambos catalizadores es similar. Con el fin de averiguar si en la cetonzación de aldehídos un centro aislado de circonio sería suficiente, se estudió la actividad catalítica de los catalizadores de ZrO-MCM-41 y Zr-MCM-41 con centros aislados de circonio incorporados sobre sílica mesoporosa MCM-41. La acidez Lewis de estos materiales se demostró por adsorción/desorción de ciclohexanona medida por espectroscopia IR (ver sección 3.2.10).

Sin embargo, cuando se probó la actividad catalítica de ambos catalizadores en la cetonzación de heptanal la reacción no tuvo lugar (Tabla 4.1, entrada 3 y 4). La conversión del aldehído es bastante baja y los productos principales fueron compuestos englobados en el grupo de “otros”, formados por olefinas y dienos del producto de condensación aldólica o de las cetonas (Tabla 4.2, entrada 3 y 4). En cuanto a los gases, se cuantificaron trazas de H₂, de CO₂ se formó 1 – 4%, de CO en presencia de agua 2 – 4% y en ausencia de agua 4% para Zr-MCM-41 y de 37% de rendimiento para ZrO-MCM-41 (Tabla 4.1, entrada 3 y 4). La cantidad de CO formada sobre ZrO-MCM-41 en ausencia de agua significa que se favorece la descarbonilación del producto de condensación para formar olefinas o los dienos respectivos. Este resultado indica que la actividad catalítica para la cetonzación de aldehídos no puede atribuirse solamente a la acidez tipo Lewis del catalizador. Es notorio que la reacción de cetonzación se lleva a cabo porque participan varios centros de circonio cercanos, con un arreglo geométrico bastante bien definido, como es el caso de la superficie del óxido de circonio *monoclínico*. Esto se puede concluir de la comparación de los resultados obtenidos con los dos óxidos de circonio con fase diferente, *m-ZrO₂* y *t-ZrO₂*.

Con la finalidad de determinar el papel que juega el área superficial del catalizador en la reacción de cetonzación de aldehídos, se empleó la muestra de óxido de circonio *m-ZrO₂-A* con la misma fase cristalina (*monoclínica*) que *m-ZrO₂*, pero con área superficial baja. El material *m-ZrO₂* tiene un área superficial de 103 m² g⁻¹ (Tabla 3.1, entrada 1), mientras que, *m-ZrO₂-A* tiene un área < 5 m² g⁻¹

(Tabla 3.1, entrada 2). Los resultados catalíticos mostraron que empleando el material *m*-ZrO₂-A, la conversión del heptanal baja de más del 90% a 8% y 15% en presencia y en ausencia de agua respectivamente. Respecto al H₂, CO₂ y CO, se cuantificaron bajas cantidades de gases, 1 – 4% de rendimiento (Tabla 4.1, entrada 2).

La reacción llevada a cabo usando silicato de circonio (ZrSiO₄) produce una conversión de heptanal inferior al 6%. No se observó cetona, solo se detectaron trazas de productos de condensación y 2% de rendimiento al CO₂ (Tabla 4.1, entrada 6). Este experimento indica nuevamente que los resultados observados no son debidos a la simple presencia de centros de circonio y tampoco a transformaciones térmicas. Los resultados demuestran que el circonio tiene que estar en forma de óxido para tener actividad catalítica para la cetonización de aldehídos.

Por otro lado, para corroborar que la actividad catalítica es proporcional al área del catalizador, se han comparado las velocidades iniciales de los catalizadores *m*-ZrO₂, *m*-ZrO₂-B y *m*-ZrO₂-C con área de 103, 74 y 53 m² g⁻¹ respectivamente. Se observó que conforme baja el área superficial del material, baja también la velocidad inicial de formación de la 7-tridecanona. Sin embargo, cuando las velocidades iniciales fueron normalizadas por el área de cada catalizador (Figura 4.4), los valores de velocidad obtenidos fueron cercanos, lo que permite concluir que los sitios activos en la reacción de cetonización son los mismos y las diferencias en actividad dependen de las diferencias en el área superficial.

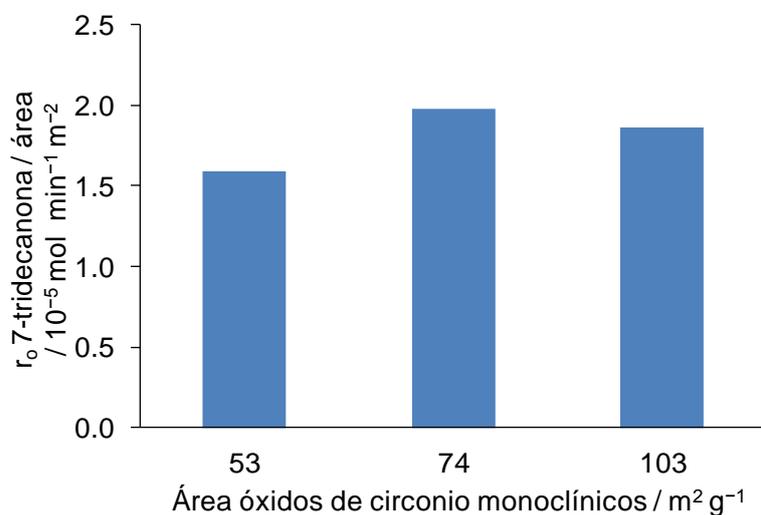


Figura 4.4. Relación de área superficial frente a la velocidad de formación de la cetona 7-tridecanona normalizada por el área superficial de cada material. Los catalizadores empleados son $m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-ZrO}_2\text{-B}$ y $m\text{-ZrO}_2\text{-C}$ con un área de 103, 74 y 53 m^2 g^{-1} respectivamente.

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que la fase cristalina y el área superficial del $m\text{-ZrO}_2$ son características texturales determinantes en la actividad catalítica de este material. Por tanto, es importante señalar que $m\text{-ZrO}_2$ es un catalizador interesante en esta reacción de cetonización, por lo cual, se realiza a continuación un estudio detallado de las características principales de este catalizador, del mecanismo de reacción y de los factores que influyen los resultados catalíticos.

CAPÍTULO 4: CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

Tabla 4.1. Conversión de heptanal y rendimiento de los productos principales sobre diferentes catalizadores para la reacción de cetonización de heptanal. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, 0.2 mL min⁻¹) fue vaporizado en un reactor de lecho fijo a 450 °C con 1 g de catalizador y flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Relación molar heptanal-agua 1 : 8 (0.204 mL min⁻¹ agua). Números en paréntesis indican conversión y rendimiento en ausencia de agua. Los rendimientos están basados en los valores de área obtenidos por GC.

Entrada	Catalizador	Conv. /%	Rendimiento ^[a] /%							
			7-tridecanona	Cond. ^[b]	Isom. ^[c]	Cet. ^[d]	Otros ^[e]	2 H ₂ ^[f]	CO ₂	CO
1	<i>m</i> -ZrO ₂	90 (95)	67 (37)	1 (23)	5 (15)	13 (4)	4 (16)	69 (42)	65 (33)	2 (5)
2	<i>m</i> -ZrO ₂ -A	8 (15)	1 (1)	1 (1)	2 (3)	0 (1)	4 (9)	2 (2)	4 (4)	0 (1)
3	ZrO-MCM-41	68 (58)	2 (5)	1 (1)	2 (2)	8 (2)	54 (48)	0 (0)	1 (3)	4 (37)
4	Zr-MCM-41	6 (27)	1 (4)	0 (1)	1 (1)	0 (1)	4 (20)	1 (1)	2 (4)	2 (4)
5	<i>t</i> -ZrO ₂	65 (99)	16 (5)	10 (2)	8 (5)	4 (14)	27 (73)	16 (16)	23 (20)	9 (5)
6	ZrSiO ₄	(6)	(0)	(0)	(1)	(6)	(2)	(0)	(2)	(0)

^[a] Rendimiento calculado con respecto al aldehído, teniendo en cuenta la relación estequiométrica: dos moléculas de aldehído forman una molécula de cetona o una molécula de los otros productos, excepto el hidrógeno. ^[b] Rendimiento del producto de condensación aldólica. ^[c] Rendimiento de los dímeros isomerizados con la misma masa que el producto de condensación pero diferentes tiempos de retención en GC. ^[d] Cetonas C₈-C₁₇ (su formación se explica en la sección 4.5.1). ^[e] Otros productos observados en la fase líquida y cuantificados por GC. ^[f] Rendimiento de dos equivalentes de hidrógeno molecular por dos equivalentes de sustrato.

Tabla 4.2. Descripción detallada de los productos “Otros” de la Tabla 4.1.

Entrada	Catalizador	Rendimiento ^[a] /%				
		Trímeros Prod. Cond. ^[b]	Dienos C ₁₄ ^[c]	Olefinas C ₈ -C ₁₇ ^[d]	Trideceno ^[e]	Otros ^[f]
1	<i>m</i> -ZrO ₂	1 (5)	0 (2)	1 (3)	2 (1)	0 (5)
2	<i>m</i> -ZrO ₂ -A	0 (0)	1 (1)	0 (2)	0 (0)	3 ^[g] (6) ^[g]
3	ZrO-MCM-41	3 (5)	15 (21)	30 (17)	5 (5)	1 (0)
4	Zr-MCM-41	0 (3)	3 (7)	1 (7)	0 (3)	0 (0)
5	<i>t</i> -ZrO ₂	4 (13)	10 (30)	7 (19)	3 (8)	3 (3)
6	ZrSiO ₄	(0)	(0)	(1)	(0)	(3) ^[h]

^[a] Rendimiento calculado con respecto al aldehído, teniendo en cuenta la relación estequiométrica: dos moléculas de aldehído forman una molécula de cetona o una molécula de los otros productos. ^[b] Rendimiento de los productos de condensación aldólica derivados de tres moléculas de heptanal. ^[c] Rendimiento de dienos formados probablemente por condensación aldólica seguido por reducción y deshidratación. ^[d] Olefinas y diolefinas C₈-C₁₇. ^[e] Formado probablemente a partir de la reducción de 7-tridecanona seguida por deshidratación. ^[f] Productos desconocidos. ^[g] Rendimientos del producto de condensación hidrogenado 2-pentil-2-nonanal. ^[h] Acido heptanoico.

4.1.3 Estudio de la estabilidad del catalizador de $m\text{-ZrO}_2$

Con la finalidad de determinar la estabilidad del catalizador de $m\text{-ZrO}_2$, la reacción de cetonización de heptanal se llevó a cabo durante un tiempo prolongado hasta transformar 110 g de sustrato por gramo de catalizador, empleando una relación molar heptanal : agua de 1 : 8. En la Figura 4.5 puede observarse que bajo estas condiciones, la conversión del aldehído y el rendimiento a la cetona son constantes a lo largo del tiempo, lo que indica que la actividad catalítica del $m\text{-ZrO}_2$ permanece estable al transformar esta cantidad de sustrato, y no presenta desactivación durante tiempos largos de reacción.

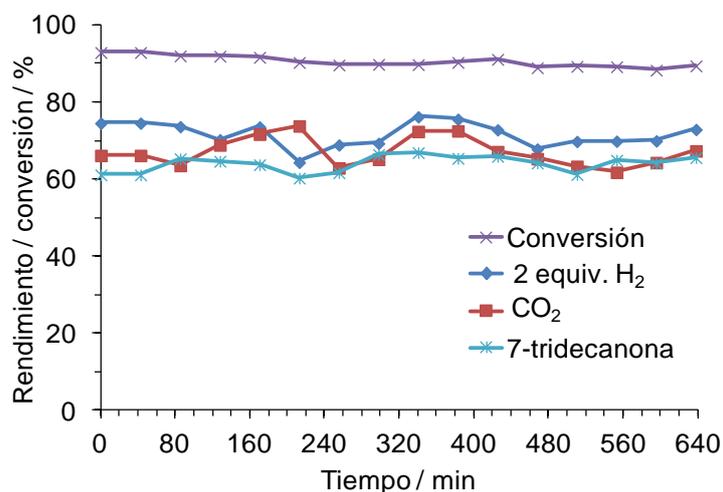
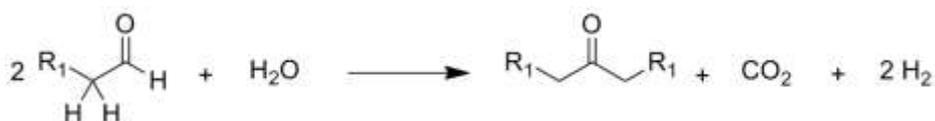


Figura 4.5. Desarrollo catalítico de $m\text{-ZrO}_2$ en función del tiempo de reacción de cetonización de heptanal. Rendimiento calculado por dos equivalentes de aldehído. Condiciones de reacción: relación molar heptanal : agua 1 : 8, 0.2 mL min^{-1} heptanal, $0.204 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ y $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Durante la reacción 110 g de heptanal fueron pasados por 1 gramo de catalizador.

Aunque los resultados de la Figura 4.5 indican que la actividad catalítica es estable durante largos periodos de reacción y que los tres productos principales; 7-tridecanona, hidrógeno y dióxido de carbono se forman durante toda la reacción, se puede observar una variación en los rendimientos de los gases: tanto el rendimiento de H_2 como de CO_2 cambian a lo largo de tiempo. Se puede observar en más detalle que por ejemplo hasta 220 min el rendimiento del CO_2 aumenta

progresivamente respecto al rendimiento de la cetona. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que los gases se recogieron en una bureta de gas que contenía agua destilada, con lo cual se podía observar una disminución de la cantidad de CO₂ cuantificada, causada para la disolución de este gas en el agua. De esta manera, al inicio de la reacción, el CO₂ empieza a disolverse gradualmente y por esto se cuantifica menor cantidad de gas al principio, y tras sucesivas reacciones, cuando el agua está saturada de CO₂ se cuantifica la cantidad exacta de CO₂ que se está produciendo en la reacción. Esta hipótesis se comprobó en un experimento de control y se confirmó que con el tiempo el agua se satura de dióxido de carbono. En conclusión, se puede constatar que las variaciones en el rendimiento de dióxido de carbono son debidas a un error analítico.

A pesar del error experimental en la cuantificación del CO₂ puede considerarse que los rendimientos de los gases permanecen constantes. Teniendo en cuenta que la estequiometría de la reacción corresponde a dos moléculas de aldehído que son convertidas en una molécula de cetona, una molécula de dióxido de carbono y dos moléculas de hidrógeno, tal como se representa en la Ec. 4.1:



Ec. 4.1

Se observa también, que el balance atómico debe completarse adicionando una molécula de agua como sustrato. Sin embargo, si el agua es requerida como reactivo para que la reacción se efectúe, la pregunta que procede es ¿cómo puede llevarse a cabo la reacción en ausencia de agua?. La respuesta se puede obtener revisando las reacciones que ocurren en paralelo. Los resultados de la Tabla 4.1 indican que el agua necesaria se puede formar a través de reacciones como por ejemplo, la condensación aldólica. En esta reacción se produce una molécula de agua como sub-producto. Esto demuestra que aún en el caso en que el agua no es añadida a la alimentación, cierta cantidad de agua siempre estará presente durante la reacción. Con base en la Ec. 4.1, hay ciertas cuestiones que requieren más investigación, tales como el rol del agua en la reacción y la formación de dos

moles de H₂ por mol de cetona producida (para información detallada de la estequiometría de la reacción ver sección 4.1.6). Es importante tener en cuenta que la cantidad de H₂ cuantificada, varía en relación con el rendimiento de la cetona (tal como se observa en la Tabla 4.1), lo cual indica que su formación tiene que provenir de la reacción de cetonización.

En conclusión, se determinó que en la reacción se consume una molécula de agua y se producen dos equivalentes de hidrógeno y uno de dióxido de carbono por molécula de cetona producida. *m*-ZrO₂ puede considerarse como un catalizador estable que no produce un cambio en la estequiometría a tiempos avanzados de reacción, además no presenta desactivación al transformar 110 g de sustrato sobre 1 g de catalizador. Esta estabilidad catalítica permite determinar que se ha llegado a un estado de equilibrio en el catalizador, donde la temperatura y la concentración son invariables con el tiempo. Una vez optimizadas las condiciones de reacción y evaluados los resultados catalíticos en la cetonización del heptanal sobre *m*-ZrO₂, queda demostrado que *m*-ZrO₂ es un catalizador apropiado e interesante para la formación de cetonas a partir de aldehídos. Sin embargo, es importante comparar el desarrollo catalítico de estos materiales de circonio con el óxido de cerio, un catalizador clásico en reacciones de cetonización de aldehídos.

4.1.4 Resultados catalíticos de los diferentes catalizadores de óxido de cerio

En el estudio de la reacción de cetonización de heptanal sobre óxido de cerio se usaron las mismas condiciones catalíticas utilizadas para *m*-ZrO₂, excepto la relación aldehído : agua. Se llevaron a cabo las reacciones con los catalizadores comerciales CeO₂-6nm, CeO₂-11nm y CeO₂-43nm y los catalizadores sintetizados por el método hidrotermal CeO₂-5nm, CeO₂-7nm y CeO₂-12nm. Se empleó un reactor de lecho fijo a 450 °C con flujo de N₂, en ausencia y en presencia de agua. Finalmente, los resultados obtenidos para CeO₂-11nm fueron comparados con los obtenidos para *m*-ZrO₂.

4.1.4.1 Estudio preliminar de cetonización sobre diferentes materiales de óxido de cerio

En el estudio preliminar de cetonización de heptanal sobre los diferentes catalizadores de óxido de cerio (cuya diferenciación se hizo principalmente por el tamaño de cristal), las reacciones se llevaron a cabo en ausencia y en presencia de agua, con relación molar heptanal : agua de 1 : 1. El motivo por el cual se modifica la relación molar heptanal : agua de 1 : 8 (empleada para el *m*-ZrO₂) a una relación de 1 : 1, se explicará en la sección 4.1.4.2.

Un resultado catalítico destacado fue obtenido para el material comercial CeO₂-6nm en presencia de agua. Se obtuvo una conversión del aldehído de 99.6 % y una selectividad a la 7-tridecanona de 79% (Tabla 4.3, entrada 2). Además, en esta reacción, se observó una serie de cetonas lineales (9%) con diferente número de átomos de carbono, con lo cual se aumenta la selectividad de las cetonas totales a 90% aproximadamente (la formación y distribución de estas cetonas se explica en la sección 4.5.1). El producto de condensación aldólica y los productos derivados se cuantificaron en un total de 2% aproximadamente (Tabla 4.3, entrada 2).

Mientras que con el catalizador CeO₂-6nm solo se llevó a cabo la reacción en presencia de agua, con CeO₂-11nm se ensayaron ambas condiciones. Los resultados con CeO₂-11nm mostraron que en presencia y en ausencia de agua, la conversión fue casi completa, sin embargo, en presencia de agua la selectividad hacia la cetona deseada, la 7-tridecanona, fue mayor con un valor de 66% versus 56% en ausencia de agua (Tabla 4.3, entradas 4 y 5). Cuando no se alimentó agua a la reacción, se cuantificó una selectividad de 20% a "otras cetonas", aumentándose la selectividad de las cetonas totales a un 75.5%. También se observó una selectividad de 6.5% al producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal, de 4.3% al producto de condensación aldólica saturado, formado por hidrogenación del doble enlace y un 5% de olefinas agrupadas en "otros". En presencia de agua, la selectividad de "otras cetonas" fue de 15%, lo cual produjo un ascenso de selectividad de las cetonas totales a 81.6%. Se cuantificó una selectividad de 4.3% del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal y 1.3% del producto de condensación hidrogenado (Tabla 4.3, entrada 4 y 5).

Respecto a los materiales anteriores, el catalizador comercial CeO_2 -43nm, presenta una disminución considerable en la conversión de heptanal a 29.8%, una selectividad a la 7-tridecanona de 57.7% y a “otras cetonas” de 19% (Tabla 4.3, entrada 7). Se observa también la formación de 1-heptanol con una selectividad de 12% y que corresponde a un rendimiento de 3.6% (en la sección 4.5.4 se explica su formación). El producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal se observa con una selectividad de 6.7%. La disminución de la conversión de heptanal debe estar relacionada con el área superficial baja de este catalizador, comparado con los resultados catalíticos (Tabla 4.3, entrada 2 y 4) y las propiedades texturales de CeO_2 -6nm y CeO_2 -11nm (Tabla 3.1).

Las reacciones sobre los materiales sintetizados produjeron un conversión de heptanal de 88.5% para CeO_2 -5nm, de 76.6% para CeO_2 -7nm y de 76.2% para CeO_2 -12nm. La selectividad obtenida de la 7-tridecanona fue de 77.3%, 74% y 69.4% para CeO_2 -5nm, CeO_2 -7nm y CeO_2 -12nm respectivamente (Tabla 4.3 entradas 1, 3 y 6). Estos resultados indicaron que un aumento en el tamaño de cristal genera una disminución gradual de la conversión y de la selectividad de la cetona principal. Se detectó también que la selectividad a “otras cetonas” varía entre 10 – 13%, lo cual produce selectividad de las cetonas totales de 87.7%, 84.1% y 82% para CeO_2 -5nm, CeO_2 -7nm y CeO_2 -12nm respectivamente (la formación y distribución de estas cetonas se explica en la sección 4.5.1). Se observó para los tres catalizadores que el producto de condensación 2-pentil-2-nonenal varía entre 4 – 6% y el producto de condensación aldólica saturado se encuentra alrededor del 1%. Estos resultados mostraron también que al aumentar el tamaño de cristal, aumenta la formación de otros productos minoritarios (Tabla 4.3, entradas 1, 3 y 6). Entre este grupo de “otros” productos, se considera la formación de *n*-hexano (su formación se explica en la sección 4.5.3).

Se puede concluir que al comparar separadamente los materiales sintetizados y los comerciales, se observa que tanto la conversión de heptanal como la selectividad a la 7-tridecanona aumentan con la reducción del tamaño de cristal del catalizador. Adicionalmente, disminuye la formación de “otras cetonas” y la formación del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal.

Tabla 4.3. Conversión de heptanal y selectividades obtenidas sobre diferentes catalizadores de CeO₂ en presencia de agua. Condiciones de reacción: el reactor de lecho fijo se empaquetó con 1.00 g de catalizador y se alimentó heptanal (5 mL, 0.2 mL min⁻¹) y agua (0.026 mL min⁻¹) a 450 °C, con relación molar 1 : 1 en flujo de nitrógeno (163 mL min⁻¹); presión parcial de heptanal 1.5 10⁴ Pa, W/F 706 g min mol⁻¹.

Entrada	Catalizador	Conv. /%	Selectividad ^[a] /%				
			7-tridecanona	Total Cet. ^[b]	Cond. ^[c]	Cond. Hidrog. ^[d]	Otros ^[e]
1	CeO ₂ -5nm ^[f]	88.5	77.3	87.7	4.4	0.9	7.0
2	CeO ₂ -6nm	99.6	78.9	87.8	2.3	0.0	9.9
3	CeO ₂ -7nm ^[f]	76.6	74.0	84.1	5.0	1.4	9.5
4	CeO ₂ -11nm	97.8	66.4	81.6	4.3	1.3	12.8
5	CeO ₂ -11nm ^[g]	94.4	56.0	75.5	6.5	4.3	13.7 ^[h]
6	CeO ₂ -12nm ^[f]	76.2	69.4	82.0	6.0	1.2	10.8
7	CeO ₂ -43nm	29.8	57.7	76.5	6.7	0.0	16.8 ^[i]

^[a] Selectividad calculada respecto al aldehído: dos moléculas de aldehído forman una molécula de cetona o de otros productos. ^[b] Selectividad total de cetonas incluyendo 7-tridecanona (distribución de cetonas en sección 4.5.1). ^[c] Rendimiento del producto de condensación aldólica y de sus isómeros. ^[d] Aldehído saturado con fórmula molecular C₁₄H₂₈O (ver formación en sección 4.5.2). ^[e] Otros productos de la fase líquida cuantificados por GC. ^[f] Reacción llevada a cabo con 0.500 g de catalizador, el flujo de aldehído y de N₂ se escaló al W/F establecido. ^[g] Reacción llevada a cabo sin alimentar agua. ^[h] Se observa 5% de olefinas. ^[i] Se observó 1-heptanol con 12% de selectividad.

4.1.4.2 Comparación de los resultados catalíticos de la cetonización de heptanal sobre CeO₂-11nm y *m*-ZrO₂

Con la finalidad de comparar bajo las mismas condiciones de reacción los resultados catalíticos del óxido de circonio *m*-ZrO₂ con un catalizador de óxido de cerio, se repitió la reacción con CeO₂ en presencia de agua con una relación molar heptanal : agua de 1 : 8. Así que se seleccionó el catalizador CeO₂-11nm con características texturales parecidas, ya que ambos tienen tamaño de cristal de 11 nm y área superficial similar, con valores de 103 y 114 m² g⁻¹ respectivamente (Tabla 3.1, entrada 1 y Tabla 3.2, entrada 2). La reacción se llevó a cabo en ausencia y en presencia de agua con relación molar heptanal : agua de 1 : 8 a 450 °C, tal como se hizo en la sección 4.1.2 para el *m*-ZrO₂.

En la Tabla 4.4 están los resultados catalíticos de cetonización de CeO₂-11nm comparados con aquellos obtenidos para el *m*-ZrO₂. Se observa que la conversión sobre CeO₂-11nm en ausencia de agua es casi completa (96%), con un rendimiento de 7-tridecanona de 54%, mientras que en presencia de agua, la conversión baja al 87% pero el rendimiento aumenta al 66% (Tabla 4.4, entrada 1). Sobre *m*-ZrO₂ y en presencia de agua, el rendimiento a la cetona aumenta 30 puntos porcentuales, es decir: desde 37% en ausencia de agua a 67% en presencia de agua (Tabla 4.4, entrada 2).

Respecto a la formación del producto de condensación, se observa que con el CeO₂-11nm en ausencia y en presencia de agua se produce un rendimiento bajo de 3% aproximadamente, mientras que utilizando *m*-ZrO₂ se produce un rendimiento de 23% en ausencia de agua (Tabla 4.4, entrada 2). Sin embargo, los isómeros del producto de condensación se producen con un rendimiento cercano al 15% para ambos catalizadores en ausencia de agua. La cantidad de otras cetonas formadas en ausencia de agua es superior para CeO₂-11nm respecto a *m*-ZrO₂ con rendimientos de 10% y 4% respectivamente, mientras que, en presencia de agua se forman con un rendimiento cercano al 13% sobre ambos catalizadores. El rendimiento de “otros” productos también es similar para ambos materiales (16% en ausencia y 4% en presencia de agua).

El resultado más llamativo es que el CeO_2 -11nm produce 20 puntos porcentuales menos de producto de condensación 2-pentil-2-nonenal respecto al $m\text{-ZrO}_2$, 3% frente a 23%, en ausencia de agua. Además, se observa que la cantidad de agua adicionada a la reacción, correspondiente a una relación molar heptanal : agua de 1 : 8 no tiene tanta influencia en el rendimiento de la cetona principal 7-tridecanona como se observa para el $m\text{-ZrO}_2$.

Se puede concluir que en ausencia de agua, el catalizador CeO_2 -11nm no promueve la formación del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal como sí lo hace el $m\text{-ZrO}_2$. En presencia de agua, ambos catalizadores producen solo 1% de rendimiento de este subproducto. Por otro lado, la adición de agua a la reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ produjo un aumento bastante significativo en la formación de 7-tridecanona, aumentando el rendimiento en un 30%, mientras que en presencia de CeO_2 -11nm solo se alcanzó un aumento del 12%, respecto a los rendimientos en ausencia de agua. Con este resultado se demuestra que el aumento de la cantidad de agua adicionada sobre CeO_2 -11nm, de una relación molar heptanal : agua de 1 : 1 (sección 4.1.4.1) a una relación 1 : 8, no altera el rendimiento al producto deseado.

Tabla 4.4. Conversión de heptanal y rendimiento de los productos principales sobre CeO₂-11nm y *m*-ZrO₂ para la reacción de cetonización de heptanal. Condiciones de reacción: se empleó 1.00 g de catalizador y heptanal (5 mL, 0.2 mL min⁻¹) fue alimentado y vaporizado en un reactor de flujo continuo a 450 °C bajo flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Relación molar heptanal agua 1 : 8 (0.204 mL min⁻¹ agua). Números en paréntesis indican conversión y rendimiento en ausencia de agua.

Entrada	Catalizador	Conv. /%	Rendimiento ^[a] /%				
			7-tridecanona	Cond. ^[b]	Isom. ^[c]	Cet. ^[d]	Otros ^[e]
1	CeO ₂ -11nm	87 (96)	66 (54)	1 (3)	1 (13)	12 (10)	8 (16)
2 ^[f]	<i>m</i> -ZrO ₂	90 (95)	67 (37)	1 (23)	5 (15)	13 (4)	4 (16)

^[a] Rendimiento calculado con respecto al aldehído, teniendo en cuenta la relación estequiométrica: dos moléculas de aldehído forman una molécula de cetona o una molécula de los otros productos. ^[b] Rendimiento del producto de condensación aldólica. ^[c] Rendimiento de los dímeros isomerizados con la misma masa que el producto de condensación pero diferentes tiempos de retención en GC. ^[d] Cetonas C₈ – C₁₇ (en la sección 4.5.1 se explica de donde provienen). ^[e] Otros productos observados en la fase líquida y cuantificados por GC. ^[f] Entrada 1 de la Tabla 4.1.

4.1.4.3 Influencia del área superficial en la actividad catalítica de los catalizadores de óxido de cerio

Con la finalidad de evaluar la influencia del área superficial de los catalizadores de óxido de cerio en la actividad catalítica, se emplearon los materiales CeO_2 -6nm, CeO_2 -11nm, CeO_2 -12nm, CeO_2 -29nm y CeO_2 -277nm. Se hallaron las velocidades iniciales de formación de la 7-tridecanona (conversiones inferiores al 12%), y se compararon con base en el área superficial de cada catalizador.

Al comparar en la Figura 4.6 las velocidades iniciales de formación de la 7-tridecanona frente al área superficial, se puede observar que al incrementar la superficie del catalizador se aumenta la velocidad de formación de la cetona.

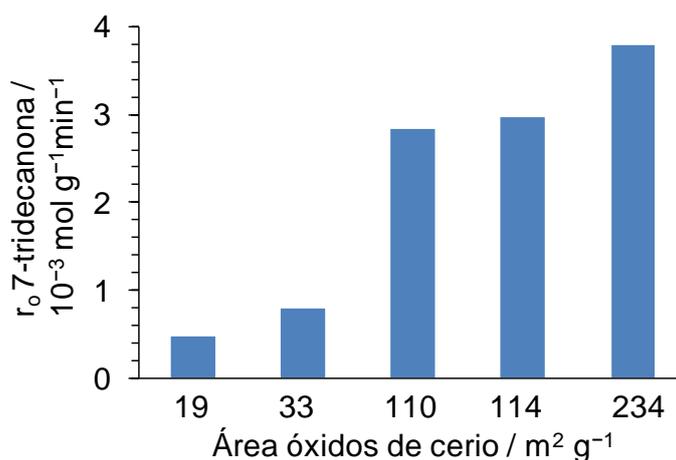


Figura 4.6. Velocidades iniciales de formación de la 7-tridecanona frente al área superficial de los materiales de óxido de cerio. Condiciones de reacción: a 450°C se alimentó al reactor heptanal (5 mL , $0.147 \text{ mL min}^{-1}$) y agua ($0.019 \text{ mL min}^{-1}$) con relación molar 1 : 1 en flujo de nitrógeno (144 mL min^{-1}), presión parcial de heptanal $1.5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, empleando en cada caso 25 mg de catalizador.

Una vez relacionada la actividad catalítica con el área de los catalizadores de CeO_2 , se puede concluir que las velocidades iniciales de formación del producto principal, 7-tridecanona, se favorecen sobre catalizadores de alta superficie. En otras palabras, al disminuir el tamaño de cristal se aumenta la superficie específica y se acelera la formación de la cetona.

A continuación se evaluará la actividad catalítica del catalizador CeO₂-11nm a tiempos más largos de reacción, por tanto se llevaron a cabo experimentos en presencia y en ausencia de agua.

4.1.5 Estudio de la estabilidad del catalizador de óxido de cerio a tiempos de reacción más largos en presencia y en ausencia de agua

Con la finalidad de evaluar si existía efecto del agua en la estabilidad de la actividad catalítica de CeO₂-11nm, se llevó a cabo la reacción en presencia y ausencia de agua. Se alimentó al reactor heptanal : agua en una relación molar 1 : 1 y posteriormente, en un lecho fresco de CeO₂-11nm se alimentó heptanal en ausencia de agua, en ambos casos bajo flujo de nitrógeno.

Se observa en la Figura 4.7, que el desarrollo catalítico de la reacción en presencia de agua es bastante estable a lo largo del tiempo (675 min), disminuyendo lentamente la conversión desde 95% (rendimiento de 71%) hasta 77% (rendimiento de 58%, Tabla 4.5), mientras que en ausencia de agua se observó un rápido declive en la actividad catalítica (Figura 4.8, Tabla 4.5). Al inicio de la reacción, la conversión era de 94%, con rendimiento de 53% y a 400 min la actividad catalítica había cesado completamente.

Cuando se recuperó el catalizador CeO₂-11nm empleado en ausencia de agua, se observó coloración negra del material, lo que indicó un posible depósito de coque en la superficie. Esto se confirmó por análisis del catalizador por TG hasta 900 °C en flujo de aire, obteniendo un 15% de pérdida de peso en un rango de temperatura entre 50 y 900 °C. Esta observación avala la hipótesis del depósito de coque sobre el material.

Con la finalidad de reactivar el catalizador, éste se calcinó a 450 °C en flujo de aire. Al emplear el material tratado en una prueba catalítica, se observó que de esta manera solo se recuperaba parcialmente la actividad. Se obtuvo 45% de conversión y una selectividad total a las cetonas de 89%, comparado con una conversión inicial de 94% y selectividad a las cetonas de 76% en ausencia de agua

(Tabla 4.3, entrada 5). Esto indica que hay otros factores que contribuyen a la desactivación del catalizador.

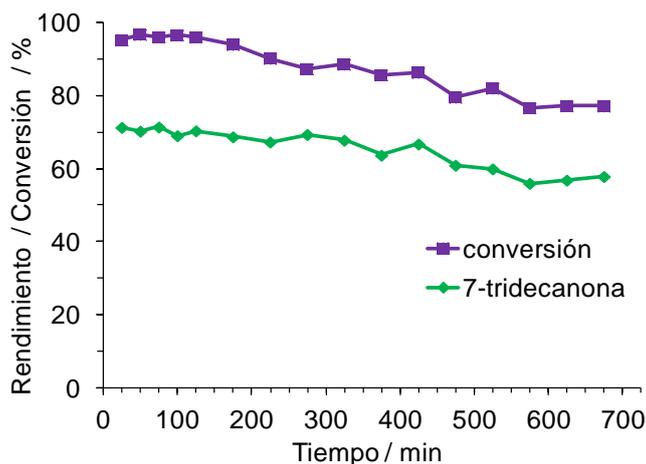


Figura 4.7. Desarrollo catalítico de CeO₂-11nm en la cetónización de heptanal en presencia de agua. Condiciones de reacción: relación molar heptanal : agua 1 : 1, heptanal (0.2 mL min⁻¹), agua (0.026 mL min⁻¹), N₂ (163 mL min⁻¹), 450 °C. Durante la reacción se pasaron 109 g de heptanal por 1 g de catalizador.

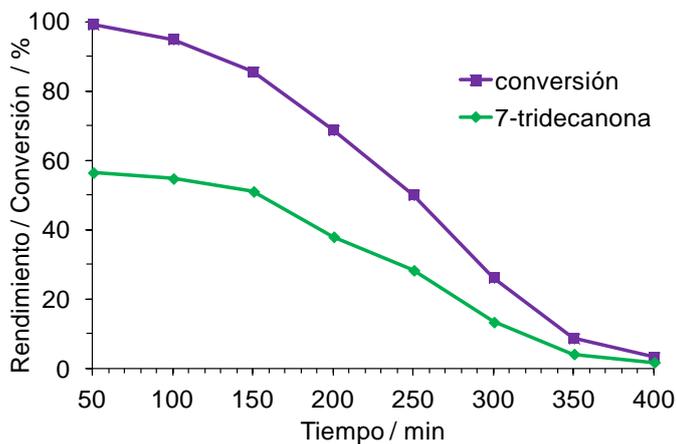


Figura 4.8. Desarrollo catalítico de CeO₂-11nm en la cetónización de heptanal en ausencia de agua. Condiciones de reacción: heptanal (0.2 mL min⁻¹), N₂ (198 mL min⁻¹), 450 °C. Durante la reacción se pasaron 65 g de heptanal por 1 g de catalizador.

Para determinar si una parte de la desactivación del catalizador usado en ausencia de agua y nombrado como CeO₂-11nm-400min, se debe a una disminución del área superficial, se midió el área BET de este catalizador, y también del material CeO₂-11nm-700min, empleado en presencia de agua. El área superficial inicial del catalizador fresco CeO₂-11nm es de 114 m² g⁻¹ (Tabla 3.2, entrada 4). Para los materiales CeO₂-11nm-400min y CeO₂-11nm-700min, se observó una pequeña disminución del área con valores de 106 y 92 m² g⁻¹ respectivamente (Tabla 4.5, entradas 1 y 2). Esta disminución es relativamente pequeña y no debería bajar la actividad catalítica después de la eliminación del depósito de coque, como se evidenció con descenso de la conversión del 76 al 45%. Se observó también que las características texturales de tamaño y volumen de poro para ambos catalizadores son iguales y que el tamaño de cristal se conservó entre 11 y 12 nm. (Tabla 4.5)

Por otro lado, se consideró un cambio de fase como posible causa de la desactivación. Para determinar si la fase cristalina del CeO₂-11nm-400min pudo haber cambiado a causa del calentamiento prolongado, se realizó un difractograma de rayos-X del material. El patrón de difracción del material CeO₂-11nm-400min, se comparó con el material CeO₂-11nm-700min y con la muestra fresca CeO₂-11nm. Como se observa en la Figura 4.9 los patrones de difracción de todas las muestras son iguales. No se detecta ningún cambio en la fase cristalina de los catalizadores de CeO₂-11nm empleados durante tiempos largos de reacción en ausencia y en presencia de agua. Se comprobó por comparación con diferentes patrones de difracción de óxido de cerio, que los dos picos pequeños con ángulo (2θ) de 35° y 45° del difractograma de CeO₂-11nm-700min, no corresponden a otras especies de cerio, su presencia se debe seguramente a impurezas adquirida durante la medición.

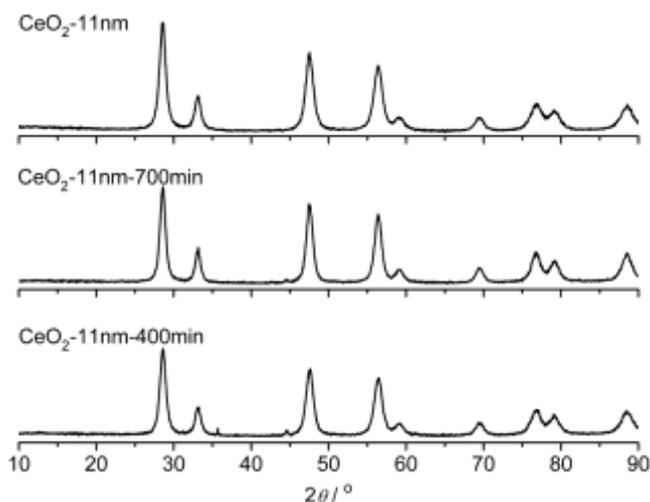


Figura 4.9. Patrones de difracción de rayos-X de diferentes catalizadores de óxido de cerio; el catalizador fresco: CeO_2 -11nm, el material empleado en ausencia de agua; CeO_2 -11nm-400min y en presencia de agua; CeO_2 -11nm-700min. Los dos últimos materiales se calcinaron antes de la medida de difracción de rayos-X.

Finalmente, para determinar si después de la calcinación de los materiales quedan depósitos de coque, se relacionó el área superficial del material fresco de óxido de cerio y de los catalizadores CeO_2 -11nm-400min y CeO_2 -11nm-700min con el análisis de TG realizado a cada uno de estos (hasta 900 °C y en flujo de aire). En la Tabla 4.5 se puede observar que el área superficial de los catalizadores usados en ausencia y en presencia de agua disminuye desde 114 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ hasta 106 y 92 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ respectivamente. En la Figura 4.10 se observa que al normalizar la pérdida de peso obtenida entre 400 – 500 °C por el área de cada catalizador, la relación entre estas variables (pérdida de peso respecto al área superficial) permanece constante para cada material, con lo cual se concluye que después del procedimiento de calcinación no queda coque depositado en el catalizador.

Se observó que el agua, además de aumentar la selectividad al producto deseado, contribuye a la estabilidad del catalizador (Tabla 4.5, entrada 2). Esto se manifiesta en una actividad catalítica de CeO_2 más constante a lo largo del tiempo de reacción. De manera contraria, en ausencia de agua, hay un declive significativo en el desarrollo catalítico (Tabla 4.1, entrada 1).

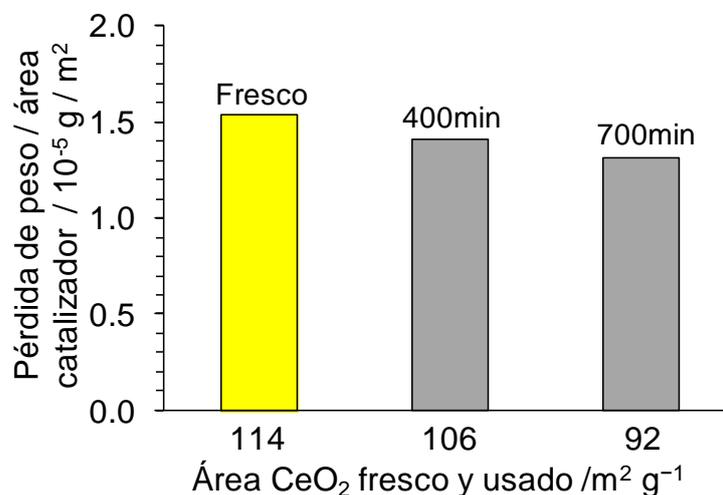


Figura 4.10. Pérdida de peso determinada por análisis de TG en flujo de aire en el rango de temperatura entre 400 y 500 °C dividida por el área superficial BET, del catalizador fresco: CeO₂-11nm, el material empleado en ausencia de agua: CeO₂-11nm-400min y en presencia de agua: CeO₂-11nm-700min.

En resumen, se puede decir que la causa principal de la desactivación es el depósito de coque. Aparte, no se detecta ningún cambio en la fase cristalina, y la disminución del área específica es baja. Sin embargo, no se puede recuperar completamente la actividad catalítica por calcinación. La eliminación incompleta del coque se desestimó por análisis termogravimétrico, comparando las pérdidas de peso sobre la base de las áreas BET. Posiblemente, algunos centros muy activos quedan aún bloqueados y por esto se debería llevar a cabo otro proceso de activación adicional.

Tabla 4.5. Resultados catalíticos y datos morfológicos de los catalizadores usados en la cetonización de heptanal en presencia y ausencia de agua después de 700 min y 400 min. CeO₂-11nm-400min: catalizador usado en ausencia de agua durante 400 min. CeO₂-11nm-700min: catalizador usado en presencia de agua durante 700 min. Números en paréntesis indican conversión y selectividad para la primera reacción del desarrollo catalítico en ausencia y en presencia de agua.

Entrada	Catalizador	Tiempo [min]	Conversión ^[a] [%]	Selectividad ^[a] [%]	S _{BET} ^[b] [m ² g ⁻¹]	D _p ^[c] [nm]	V _p ^[d] [cm ³ g ⁻¹]	Tamaño de cristal ^[e] [nm]
1	CeO ₂ -11nm-400min	400	2 (94)	60 (56)	106	5	0.15	11
2	CeO ₂ -11nm-700min	700	77 (95)	75 (75)	92	5	0.14	12

^[a] Conversión y selectividad en paréntesis para la primera reacción de CeO₂-11nm-400min (50 min de reacción) y para CeO₂-11nm-700min (25 min de reunión) y después de 400 y 700 min de reacción respectivamente. ^[b] Área superficial específica calculada por el método BET usando la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C. Medición realizada con calcinación previa del material. ^[c] Tamaño de poro promedio BJH. ^[d] Volumen de poro promedio BJH. ^[e] Medido por rayos-X antes de calcar el catalizador.

En este sentido, se puede decir que estos primeros experimentos indican que el CeO_2 es un material interesante en la transformación de aldehídos en cetonas. Esta reactividad puede confirmarse con algunos estudios encontrados en la literatura que emplean óxidos mixtos de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ^[95] o CeO_2 ^[43] con diferentes tamaños de partícula en reacciones de cetonización de aldehídos. Sin embargo, se ha planteado en la literatura que el aumento del tamaño de partícula produce un aumento en la conversión de los ácido carboxílicos. Al contrario, en el caso de aldehídos o alcoholes, como propanal o 1-propanol, no se observó ninguna influencia del tamaño de partícula en la actividad catalítica.^[96] Estos resultados están en desacuerdo con las pruebas experimentales obtenidas en este trabajo, las cuales determinan que la reactividad de los aldehídos es sensible al tamaño de cristal y por ende al área superficial. Los mejores resultados se obtuvieron empleando tamaños de cristal pequeños, lo que implica una mayor superficie específica para reaccionar.

No obstante, se puede concluir que óxido de cerio nanocrystalino es un excelente catalizador en la cetonización de aldehídos, proporcionando una selectividad total de cetonas cercana al 90% en presencia de agua. De manera similar a las reacciones catalizadas por óxido de circonio, el agua juega un rol importante en la reacción sobre óxido de cerio, y por tanto en analogía, se estudió a continuación la estequiometría, el mecanismo y el papel del agua.

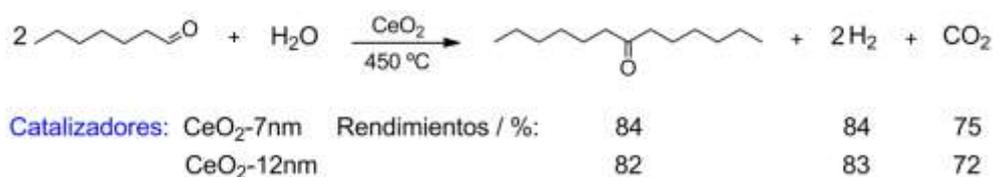
4.1.6 Estequiometría de la reacción de cetonización

Para establecer la estequiometría de la reacción de cetonización de heptanal sobre el CeO_2 , se cuantificaron los gases formados por GC, de la misma manera que se realizó para la reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ en presencia o en ausencia de agua (Tabla 4.1, entrada 1).

En los resultados experimentales, presentados en la Ec. 4.2 y obtenidos para los catalizadores $\text{CeO}_2\text{-7nm}$ y $\text{CeO}_2\text{-12nm}$, se observa un rendimiento comparable tanto para la cetona como para el hidrógeno (2 equivalentes). Ambos se obtienen con un rendimiento del 84%. Sin embargo, el rendimiento de dióxido de carbono es inferior con un valor de 75%. La causa de esto se atribuye a un error analítico: una parte de este gas se disuelve en el agua de la bureta usada para cuantificar

estos gases, tal como se mencionó anteriormente para el $m\text{-ZrO}_2$ en la sección 4.1.3

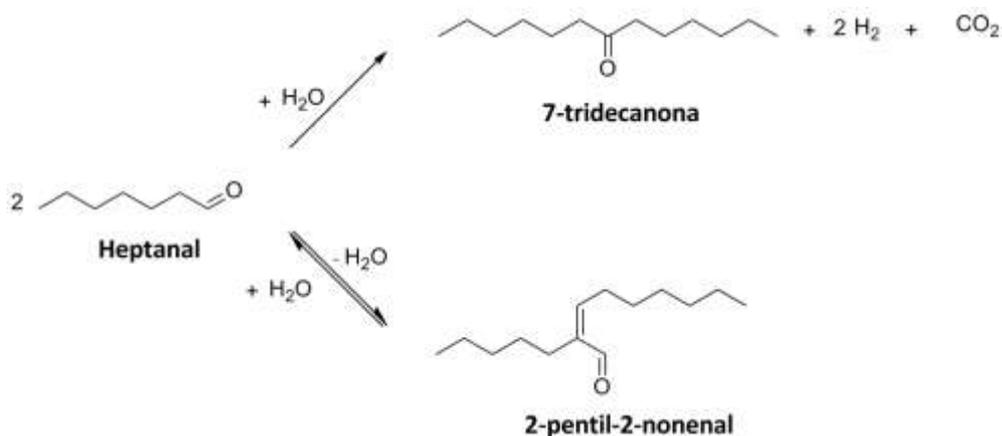
Se encontró que para el CeO_2 se forman dos equivalentes de hidrógeno y uno de dióxido de carbono por molécula de cetona (Ec. 4.2), igual que en el caso del ZrO_2 . Con este resultado se completa la estequiometría de la reacción para el caso del CeO_2 , y se comprueba que además de producir hidrógeno y dióxido de carbono se consume una molécula de agua empleando tanto $m\text{-ZrO}_2$ como CeO_2 .



Ec. 4.2

Una vez establecida la estequiometría y confirmado que se consume agua en la reacción, en la sección 4.3.2 se estudiará el rol del agua y su influencia en la velocidad de formación del producto principal, la cetona 7-tridecanona.

Es importante tener en cuenta que el agua también influencia el equilibrio de la condensación aldólica entre dos aldehídos (Esquema 4.2). Por este motivo, la adición de agua podría revertir el equilibrio aldólico hacia el sustrato, aumentando su disponibilidad en la reacción. Se exponen a continuación una serie de caminos alternativos para dilucidar a través de pruebas experimentales, cuál es el intermedio de reacción en la cetonización de aldehídos.



Esquema 4.2. Dos caminos alternativos para la reacción de cetonización y de condensación aldólica del heptanal. Como la condensación aldólica es una reacción de equilibrio, la presencia de agua adicional puede revertir la reacción hacia el aldehído, el cual puede reaccionar por el mecanismo de cetonización y aumentar el rendimiento de la cetona.

4.2 ESTABLECIMIENTO DEL INTERMEDIO DE REACCIÓN DE ALDEHÍDOS SOBRE ÓXIDO DE CERIO Y DE CIRCONIO

El mecanismo de cetonización de aldehídos se encuentra aún en debate. En la bibliografía se plantean diferentes hipótesis que consideran como posibles intermedios de reacción; el producto de condensación aldólica o el ácido carboxílico (ver secciones 1.6 y 1.8). Con la finalidad de identificar de manera inequívoca los intermedios de reacción y de establecer el mecanismo de la cetonización de aldehídos, se plantean a continuación una serie de experimentos para distinguir entre estas hipótesis.

4.2.1 Producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂

Como se mencionó en la introducción (sección 1.8), en la bibliografía se proponen mecanismos alternativos que incluyen el producto de condensación aldólica o el aducto correspondiente como posible intermedio de reacción. Por lo tanto, con el objetivo de determinar si el producto de condensación 2-pentil-2-nonenal es un intermedio en la reacción de cetonización sobre *m*-ZrO₂, se hicieron diferentes

experimentos cruzados con los compuestos 2-pentil-2-nonenal, hexanal y heptanal en presencia de agua. En el caso del CeO₂, solo se llevó a cabo la reacción de 2-pentil-2-nonenal en presencia de agua.

4.2.1.1 Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre *m*-ZrO₂ (experimentos cruzados)

En la transformación del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal sobre el *m*-ZrO₂ se barajan dos posibilidades de reacción. La primera consiste en que el producto de condensación aldólica o el intermedio β-hidroxi-aldehído que se forma en presencia de agua, se transforme directamente en la cetona 7-tridecanona. La segunda opción es que al revertir el equilibrio aldólico de 2-pentil-2-nonenal con la adición de agua, se forme heptanal que reaccione por un mecanismo alternativo. Si la reacción se lleva a cabo a través de la primera opción, el intermedio β-hidroxi-aldehído puede seguir tres caminos diferentes: se puede deshidrogenar para formar el β-ceto-aldehído que al descarbonilar forma la cetona (Figura 4.11 (2)), otro camino es que en presencia de agua este intermedio se oxide y forme un ácido β-hidroxi-carboxílico, el cual puede descarboxilar y transformarse en 7-tridecanona (Figura 4.11, (3)) y finalmente como tercera posibilidad, el intermedio puede descarbonilar directamente para transformarse en un alcohol, y deshidrogenar formándose la cetona (Figura 4.11, (4)). Estas posibilidades son planteadas a través de la reacción del producto de condensación aldólica. Pero la segunda opción mencionada inicialmente, es que al revertir el equilibrio aldólico en presencia de agua se forme heptanal. Este último puede reaccionar a través del camino de la oxidación para formar el ácido carboxílico, y la cetonización de dos ácidos puede producir 7-tridecanona (Figura 4.11, (1)).

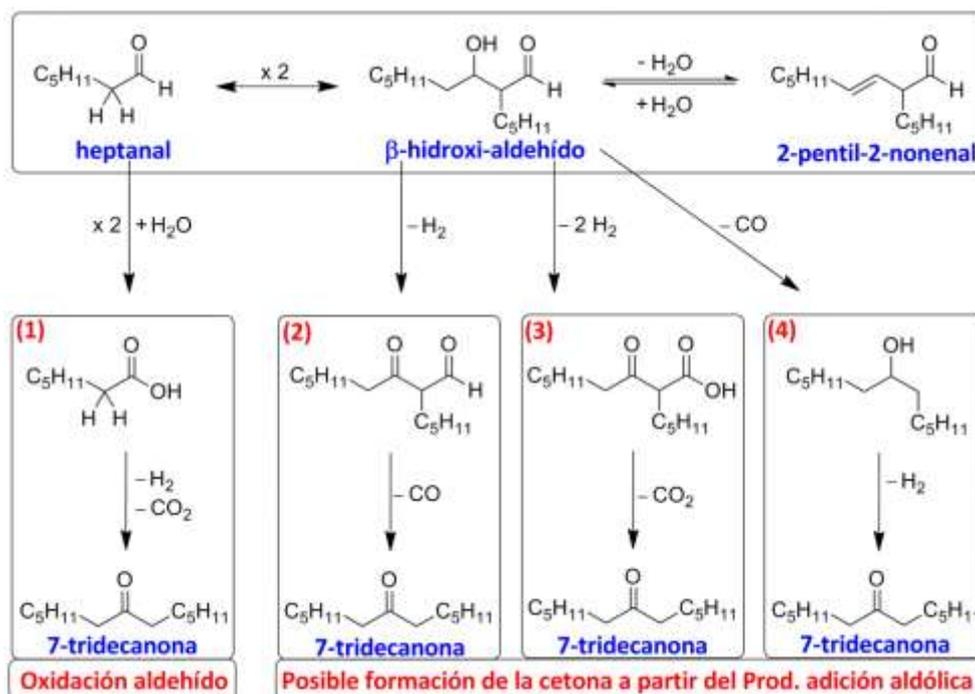


Figura 4.11. Transformación de heptanal en 7-tridecanona a través de diferentes caminos: oxidación del aldehído en ácido para seguir el camino de la cetonización (1), deshidrogenación del β-hidroxi-aldehído y descarbonilación del β-ceto-aldehído (2) oxidación del β-hidroxi-aldehído y descarboxilación del ácido β-hidroxi-carboxílico (3), descarbonilación del β-hidroxi-aldehído y deshidrogenación del alcohol (4).

Para evitar que los resultados sean enmascarados por la transformación directa de 2-pentil-2-nonenal en 7-tridecanona, la reacción fue llevada a cabo en presencia de un aldehído con cadena carbonada de diferente longitud, el hexanal. En estas condiciones, si se revierte el equilibrio y se forma heptanal a partir del producto de condensación aldólica, se pueden formar tres cetonas diferentes: 6-undecanona, 6-dodecanona y 7-tridecanona. La observación del producto de la reacción cruzada: 6-dodecanona, es una prueba inequívoca de la reversión del equilibrio. La 6-undecanona se forma solamente a partir del hexanal.

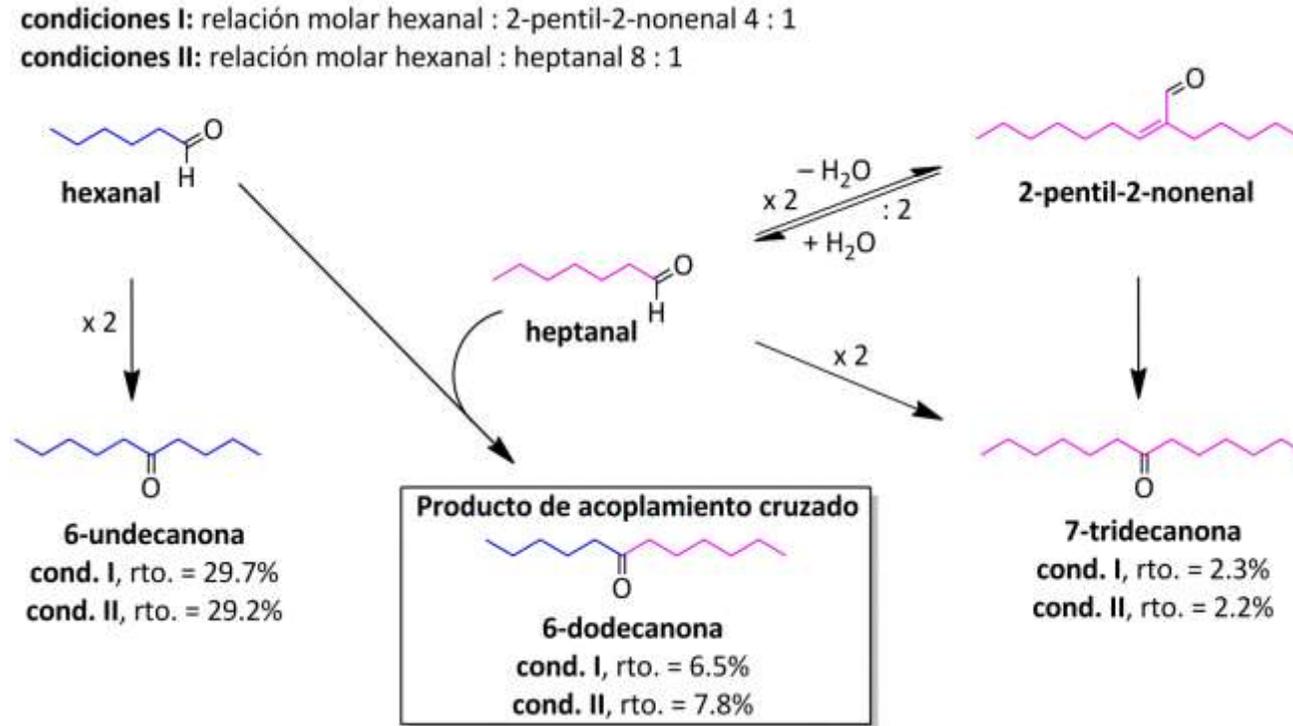
En el primer ensayo se empleó una mezcla de hexanal, 2-pentil-2-nonenal y agua (cond. I, Esquema 4.3). Como resultado, se formó 6-dodecanona con un rendimiento del 6.5%, mientras que, la 7-tridecanona se formó solamente con un

rendimiento del 2.3% y la 6-undecanona del 29.7% (Cond. I, Esquema 4.3). Este resultado indica que bajo estas condiciones de reacción se revierte el equilibrio y se forma heptanal. De la cetona 7-tridecanona, producto de auto-condensación de heptanal, se forma poca cantidad, porque este aldehído reacciona preferentemente con hexanal que se encuentra en exceso, y forma 6-dodecanona. El rendimiento del producto de auto-condensación de hexanal es alto debido al exceso de reactivo adicionado en la corriente de alimento, mientras que el heptanal es accesible en concentraciones bajas porque se forma lentamente por la reversión del equilibrio.

Para comparar los resultados catalíticos respecto a la distribución de las tres cetonas partiendo de los dos aldehídos, se llevó a cabo la reacción con una mezcla hexanal – heptanal – agua (Cond.II, Esquema 4.3). En este caso, se obtuvieron rendimientos del 7.8% de 6-dodecanona, del 2.2% de 7-tridecanona y del 29.2% de 6-undecanona. Fue muy interesante observar, que las cantidades obtenidas para los tres productos de cetonización fueron muy similares a las obtenidas cuando se sometió a reacción la mezcla de hexanal y 2-pentil-2-nonanal (adaptando la relación molar respecto a la conversión).

De los experimentos cruzados también se pueden deducir conclusiones sobre la posible acción del producto de condensación como intermedio directo hacia la cetona. Sin embargo, los resultados de los experimentos cruzados aportan la prueba inequívoca de que el producto de condensación aldólica no es un intermedio necesario en la formación del producto de cetonización. Si éste fuera el caso, el rendimiento de la 7-tridecanona tendría que haber sido alto porque el intermedio (producto de condensación aldólica) se encontraría disponible en alta cantidad y en cualquier caso, este rendimiento tendría que ser mayor que el rendimiento de la cetona 6-dodecanona, producto cruzado de los aldehídos hexanal y heptanal. Si el camino de reacción para formar esta cetona fuera el producto de condensación, se tendría que formar primero el producto de condensación aldólica de estos dos aldehídos.

A continuación, se realizan los experimentos necesarios para establecer el intermedio de reacción en la cetonización de aldehídos sobre el óxido de cerio.



Esquema 4.3. Distribución de los productos obtenidos en la cetonización del producto de condensación aldólica de heptanal con hexanal y heptanal con hexanal. Condiciones I: relación molar 4 : 1 : 8 hexanal : 2-pentil-2-nonenal : agua, conversión hexanal: 80%, conversión producto de condensación aldólica: 49%. Condiciones II: relación molar 8 : 1 : 9 hexanal : heptanal : agua (para este experimento el 50% de la conversión del producto de condensación del experimento en las condiciones I fue tenido en cuenta, por tanto se cambió la relación hexanal : heptanal de 4 : 1 a 8 : 1); conversión hexanal: 73.3%, conversión heptanal: 69.8%. Condiciones de reacción: 1 g de *m*-ZrO₂ y 450 °C. Condiciones I: mezcla de reacción (5 mL, 0.167 mL min⁻¹), 0.041 mL min⁻¹ agua, 185 mL min⁻¹ N₂ y Condiciones II: mezcla de reacción (5 mL, 0.140 mL min⁻¹), 0.021 mL min⁻¹ agua, 213 mL min⁻¹ N₂. rto: rendimiento.

4.2.1.2 Exclusión de 2-pentil-2-nonenal como intermedio de reacción sobre CeO₂ en presencia de agua

Se llevó a cabo la reacción del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal en presencia de agua, empleando el catalizador CeO₂-6nm. Los resultados mostraron que se obtiene una conversión del 40%, con selectividad a los isómeros del producto de condensación aldólica y al producto hidrogenado 2-pentil-2-nonenal de 32% y 31% respectivamente. Se forma también 9% de otras cetonas y 15% de olefinas (Esquema 4.4). Estas cetonas se producen posiblemente, a partir de los aldehídos formados cuando el equilibrio aldólico se revierte hacia los sustratos aldehídicos en presencia de agua (ver formación de cetonas en sección 4.5.1). Finalmente, se obtiene un 13% de selectividad de la cetona principal, 7-tridecanona (Esquema 4.4).

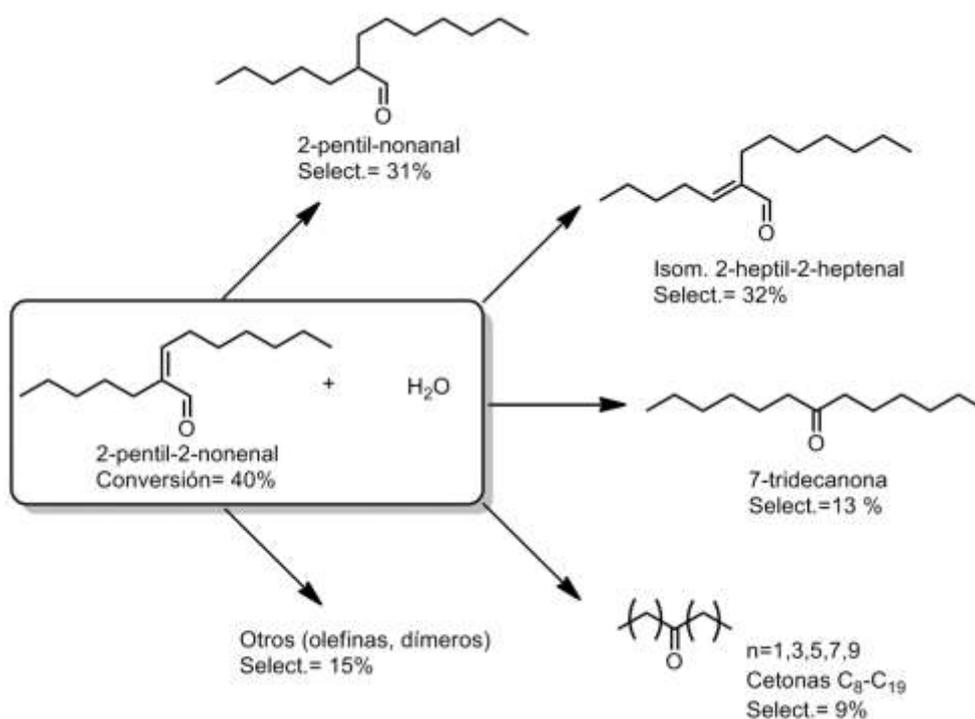
En el apartado 4.1.4.1 (Tabla 4.3, entrada 2) se observó que la reacción de heptanal sobre CeO₂-6nm produjo una conversión de 99.6% y una selectividad a la cetona de 78.9%. Este resultado indica claramente que la 7-tridecanona no se forma directamente a partir del producto de condensación. Si éste fuera el caso, la cetona tendría que formarse tan rápido a partir del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal como del heptanal, con igual o mayor rendimiento.

Con estos resultados se demuestra que uno de los roles del agua es suprimir la formación de subproductos al revertir el equilibrio de reacciones laterales hacia el sustrato. De esta manera, puede explicarse que el CeO₂ al producir menor cantidad de producto de condensación que el *m*-ZrO₂, presenta un menor efecto en la selectividad de la cetona al adicionar agua a la reacción (Tabla 4.4).

En conclusión, se demostró que la reacción de equilibrio del producto de condensación aldólica, 2-pentil-2-nonenal, se puede revertir con la adición de agua y formar el heptanal, el cual se transforma vía cetonización y produce la cetona 7-tridecanona. Esto se observa sobre los catalizadores tanto de óxido de circonio como de cerio.

Teniendo en cuenta que estos experimentos han demostrado que el producto de condensación aldólica no participa en la formación de la cetona, se estudia a

continuación el ácido carboxílico como un posible intermedio para formar la cetona.



Esquema 4.4. Productos observados en la reacción entre el producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal y agua sobre CeO₂-6nm. Condiciones de reacción: 2-pentil-2-nonenal (5 mL, 0.147 mL min⁻¹) se pasó a través de 1 g de catalizador a 450 °C bajo flujo de nitrógeno (29 mL min⁻¹), con relación molar 2-pentil-2-nonenal : agua 1 : 8 (0.085 mL min⁻¹ agua), presión parcial 2-pentil-2-nonenal 1.5 10⁴ Pa.

4.2.2 El rol del ácido carboxílico como intermedio de reacción sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂

Para la cetonización de aldehídos se plantearon dos caminos alternativos. El producto de condensación aldólica se excluyó en la sección anterior como intermedio en la formación de la cetona. El intermedio alternativo fue el ácido carboxílico correspondiente que se obtiene por oxidación del aldehído. A continuación se estudia la posible participación de este compuesto.

Con la finalidad de detectar y monitorizar los posibles productos intermedios de la reacción, se llevaron a cabo reacciones con una cantidad constante de heptanal en presencia de agua variando el tiempo de contacto. La cantidad de catalizador se varió en un rango entre 0.1 – 1 g para obtener un avance catalítico de la reacción de baja a alta conversión. En los resultados experimentales se hizo una observación importante: se detectaron trazas de ácido heptanoico en la mezcla de productos.

Al representar el rendimiento del ácido carboxílico frente a la conversión del aldehído, se puede ver que se cuantifica ácido en todo el rango de conversión, pero en cantidades bajas por debajo del 3% de rendimiento (Figura 4.12). La forma de la curva del ácido heptanoico indica que éste es un producto primario inestable (Figura 4.12). A conversiones del aldehído inferiores al 5%, el rendimiento del ácido heptanoico es mayor que los rendimientos de 7-tridecanona y del producto de condensación aldólica.

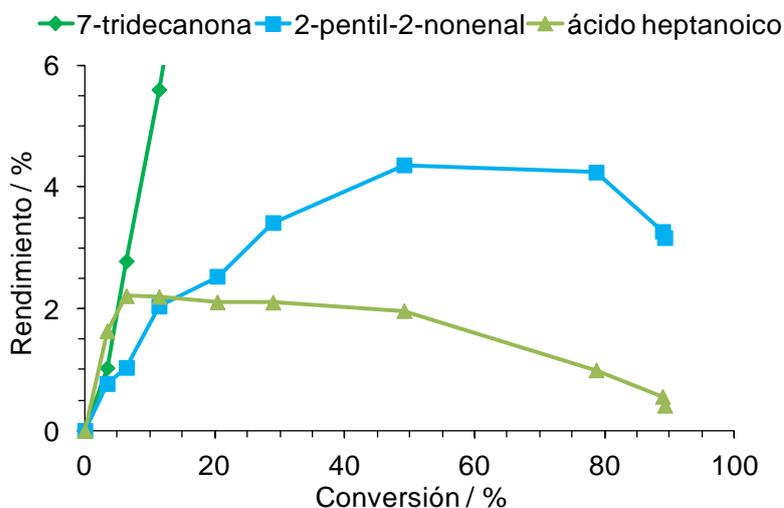


Figura 4.12. Rendimiento de 7-tridecanona, 2-pentil-2-nonenal y ácido heptanoico en relación a la conversión de heptanal. Condiciones de reacción: relación molar heptanal : agua 1 : 5, heptanal (5 mL, 0.147 mL min⁻¹, presión parcial 10⁴ Pa). 0.094 mL min⁻¹ agua, 16 mL min⁻¹ N₂, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 g de *m*-ZrO₂, 450 °C.

Sin embargo, a pesar de que el ácido carboxílico haya sido detectado como producto primario inestable, ésta no es una prueba definitiva de su participación en la cetonzación de aldehídos. Por esto, con el objetivo de demostrar inequívocamente su participación en la reacción, se diseñó un experimento cruzado de heptanal con una cantidad equimolar de ácido hexanoico. Esta prueba se realizó con los dos materiales $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 .

Si la cetonzación de aldehídos no procede a través de la formación del ácido carboxílico correspondiente, se esperaría que el ácido hexanoico reaccione *vía* descarboxilación cetónica para producir la 6-undecanona, mientras que el heptanal se transforme en 7-tridecanona como producto principal de la cetonzación del aldehído. En otras palabras, se deberían formar exclusivamente los productos de homo-acoplamiento. Sin embargo, si el ácido carboxílico se forma como un intermedio en la reacción de cetonzación del aldehído, se debería observar un producto adicional: el producto cruzado de la reacción entre el ácido heptanoico y el ácido hexanoico para producir la 6-dodecanona.

Para corroborar la función del ácido carboxílico como intermedio, se realizaron dos experimentos diferentes. El primero es la reacción entre un aldehído y el ácido carboxílico ya mencionado (heptanal y ácido hexanoico). El segundo es la reacción de los dos ácidos carboxílicos de diferente longitud de cadena (ácido heptanoico y ácido hexanoico) para tener una base de comparación.

En la reacción de ácido hexanoico con heptanal, se forma el producto cruzado 6-dodecanona con rendimientos del 16% y del 22% sobre $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 respectivamente (Tabla 4.6, entrada 1 y 2). El rendimiento de productos homo-acoplados fue similar para las reacciones catalizadas tanto por $m\text{-ZrO}_2$ como por CeO_2 . El producto formado a partir del ácido hexanoico, 6-undecanona, se observó con un rendimiento de aproximadamente 40%, y 7-tridecanona formada a partir del aldehído, con rendimiento del 22% (Tabla 4.6, entrada 1 y 2). La observación del producto de acoplamiento cruzado, 6-undecanona, indica inequívocamente que en la cetonzación de aldehídos se forma primero el ácido correspondiente a partir del aldehído que luego reacciona *vía* la cetonzación clásica de ácidos carboxílicos (Esquema 4.5).

En comparación, la distribución de las tres cetonas fue diferente cuando se llevó a cabo la reacción con los ácidos carboxílicos. Cuando reaccionó el ácido hexanoico con el ácido heptanoico, el producto principal fue el producto de acoplamiento cruzado 6-dodecanona con rendimientos del 48% y 47% para $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 respectivamente (Tabla 4.6, entradas 3 y 4). También se formaron 6-undecanona y 7-tridecanona con rendimientos de aproximadamente 25% y del 22% para ambos catalizadores. De estos números se puede deducir que se observa una distribución estadística de aproximadamente 1 : 2 : 1 para la 6-undecanona, la 6-dodecanona y la 7-tridecanona (Tabla 4.6, entrada 3 y 4).

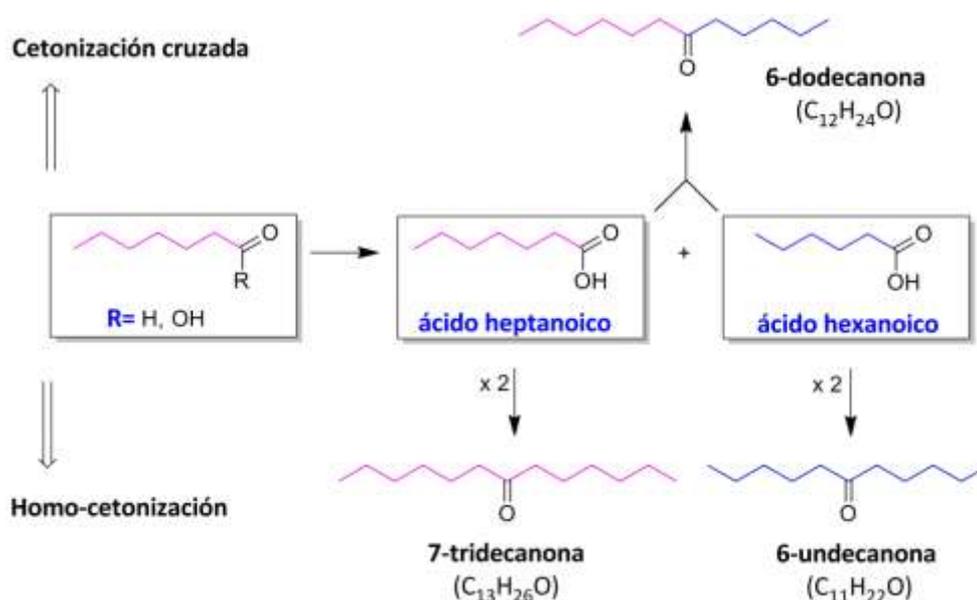
Para la reacción entre los ácidos carboxílicos se observa, que los rendimientos al producto cruzado 6-dodecanona son mayores que para la reacción entre el aldehído y el ácido. Este resultado se puede explicar sobre el hecho de que la descarboxilación cetónica de ácidos es más rápida que la oxidación del aldehído al ácido carboxílico (esto también se demostrará y se estudiará más en detalle en la sección 4.3.3). Por esto, en la reacción entre el aldehído y el ácido, el ácido hexanoico es consumido rápidamente al inicio y queda disponible una cantidad baja de éste para reaccionar con el ácido que debe formarse *in-situ* a partir del aldehído.

En conclusión, cabe resaltar que se han presentado observaciones experimentales convincentes de que la reacción de cetonización procede vía oxidación del aldehído a ácido carboxílico y no a través del producto de condensación aldólica.

CAPÍTULO 4: CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

Tabla 4.6. Distribución de productos para las reacciones de heptanal y de ácido heptanoico con el ácido hexanoico. Condiciones de reacción: se cargó el reactor de lecho fijo con 1 g de catalizador y se llevaron a cabo las reacciones a 450 °C en presencia de agua con relación molar heptanal : ácido hexanoico : agua = 1 : 1 : 1 y ácido heptanoico : ácido hexanoico : agua = 1 : 1 : 1; mezcla de reacción (5 mL, 0.147 mL min⁻¹), agua (0.675 mL, 0.02 mL min⁻¹), N₂ (122 mL min⁻¹). La conversión del aldehído y el ácido carboxílico fue completa en todos los casos, excepto para la reacción de la entrada 2 (conversión del aldehído: 94%).

Entrada	Sustrato C ₇	Catalizador	Rendimiento		
			6-undecanona [%]	6-dodecanona [%]	7-tridecanona [%]
1	heptanal	<i>m</i> -ZrO ₂	40	16	22
2	heptanal	CeO ₂	40	22	26
3	ácido heptanoico	<i>m</i> -ZrO ₂	25	48	22
4	ácido heptanoico	CeO ₂	22	47	24



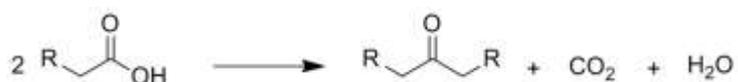
Esquema 4.5. Descripción esquemática de la formación de productos obtenidos en la cetonicación cruzada de aldehído y ácido carboxílico con un número diferente de átomos de carbonos y de dos ácidos carboxílicos con las mismas longitudes de cadena. Condiciones de reacción: ver Tabla 4.6.

4.2.3 Mecanismo de formación del ácido carboxílico a partir del aldehído sobre *m*-ZrO₂

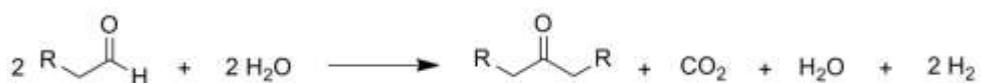
Para transformar dos aldehídos en una cetona, con la formación de un ácido carboxílico como intermedio de reacción, se pueden plantear dos etapas. En la primera etapa dos moléculas de aldehído son oxidadas con dos moléculas de agua para dar dos de ácidos carboxílicos y dos de hidrógeno molecular (Ec. 4.3). En el paso siguiente, las dos moléculas de ácido formadas reaccionan vía la reacción clásica de descarboxilación cetónica para producir la cetona, dióxido de carbono y agua (Ec. 4.4). Cuando se combinan ambas reacciones, se obtiene la Ec. 4.5, que corresponde exactamente con la estequiometría encontrada experimentalmente.



Ec. 4.3



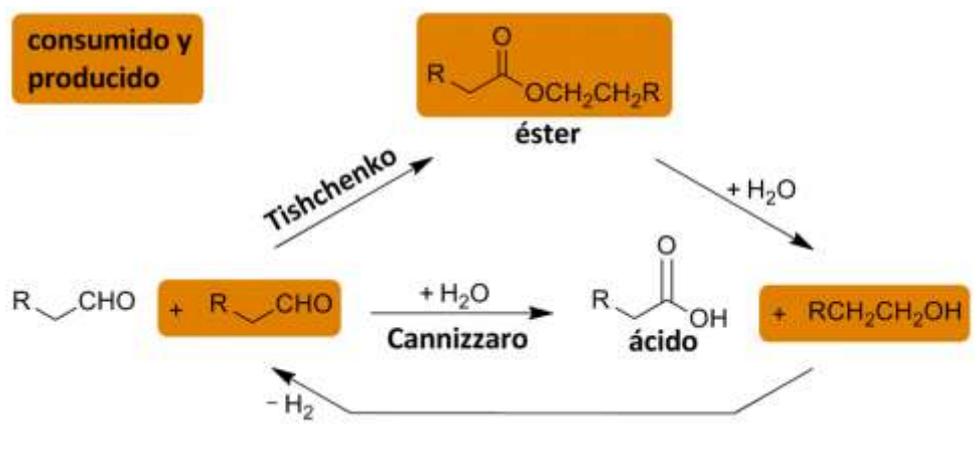
Ec. 4.4



Ec. 4.5

Es importante resaltar que en las reacciones planteadas arriba, el agua actúa como agente oxidante y se reduce a hidrógeno molecular. Está claro que la fuerza motriz de ésta oxidación no es el poder oxidante del agua, es la alta entalpía de formación de los aldehídos.^[97] Ésta entalpía es también la fuerza motriz para las reacciones de desproporción de aldehídos, como por ejemplo las reacciones de Cannizzaro y Tishchenko.

El agua es un oxidante suave y no es activo a bajas temperaturas (temperaturas inferiores a la temperatura de reformado con vapor).^[98] Sin embargo, los cálculos termodinámicos han mostrado que por ejemplo la transformación presentada en el Esquema 4.6 (ecuación balanceada) es favorable para el propanal.^[33]



Ecuación balanceada:



Esquema 4.6. Oxidación de un aldehído a ácido carboxílico vía un camino hipotético de reacción que incluye la desproporción del aldehído vía reacción de Tishchenko o Cannizzaro, con deshidrogenación subsecuente del alcohol producido. Dos moléculas de aldehído son consumidas y una de ellas recuperada, por lo tanto una molécula de aldehído se oxida a una molécula de ácido carboxílico y se produce un equivalente de hidrógeno molecular. Adicionalmente, se consume una molécula de agua.

En ciertas reacciones de cetonización, la formación de un ácido carboxílico por desproporción de un aldehído a través del mecanismo de Tishchenko^[11,38,99,100] o de Cannizzaro^[29,47,101,102] ha sido discutido en la bibliografía (Esquema 4.6). En este esquema se observa que en presencia de agua dos aldehídos pueden seguir el mecanismo de Cannizzaro. Un aldehído se oxida al ácido y el otro se reduce al alcohol. Otra opción es seguir el mecanismo de Tishchenko que origina la formación del éster, el cual en presencia de agua se hidroliza para formar el ácido y el alcohol correspondiente. En ambos casos, el alcohol podría ser deshidrogenado para formar otra vez el aldehído y producir el hidrógeno indicado en la Ec. 4.3. La reacción global del Esquema 4.6 tiene exactamente la misma estequiometría que la Ec. 4.3. Por tanto se estudia a continuación si el ácido carboxílico se puede formar por alguna de estas dos rutas.

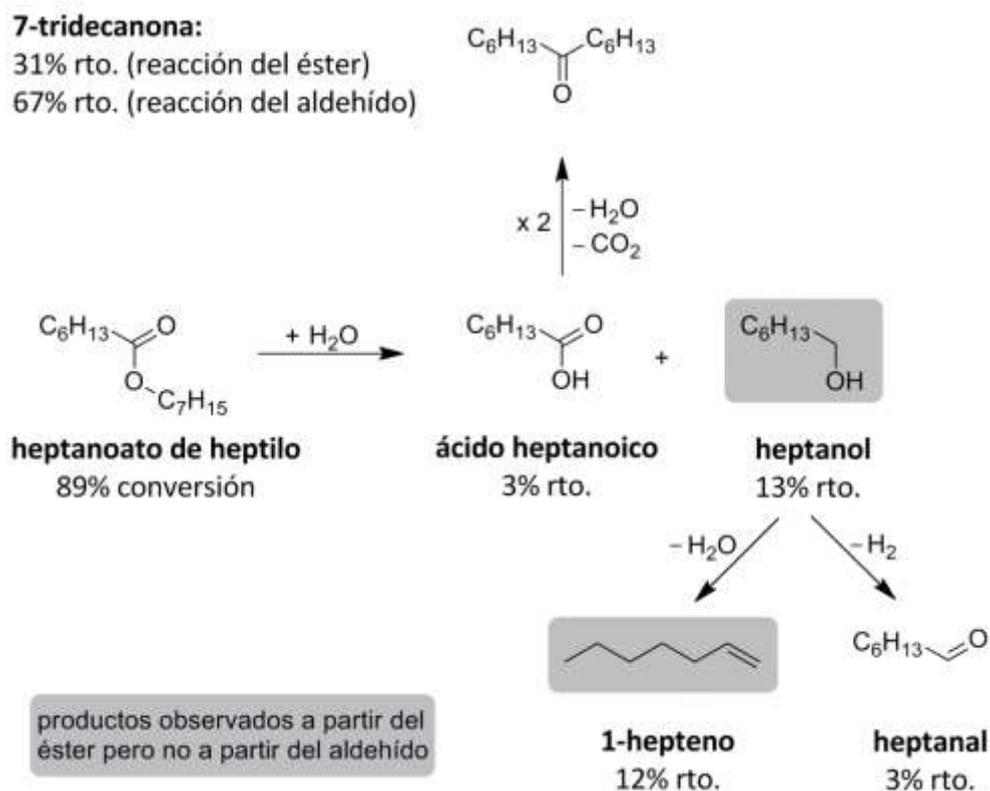
4.2.3.1 Exclusión del éster como intermedio en la formación del ácido carboxílico sobre $m\text{-ZrO}_2$

La siguiente reacción fue diseñada para evaluar si la desproporción del heptanal ocurre a través del mecanismo de Tishchenko durante su cetonización. En primer lugar, se empleó el correspondiente éster del heptanal, el heptanoato de heptilo, en la reacción de cetonización. Posteriormente, los productos de reacción fueron comparados con aquellos obtenidos para la reacción de cetonización de heptanal.

La reacción del éster se llevó a cabo en presencia de agua y con $m\text{-ZrO}_2$ como catalizador. Se obtuvo una conversión de 89% y se observó un 31% de rendimiento a la 7-tridecanona (Esquema 4.7), junto con el dióxido de carbono. Sin embargo, se observaron también como productos; el alcohol (1-heptanol) y la olefina (1-hepteno) con rendimientos del 13% y del 12% respectivamente (Esquema 4.7). Se consiguió un balance de masa cercano al 88%, con lo que se supone que quedó una cantidad considerable de coque depositado en el catalizador.

En la reacción de cetonización de heptanal no se observaron ni la olefina ni el alcohol. Esta discrepancia con los resultados de la transformación del éster contradice la hipótesis de que el éster pueda ser un intermedio en la cetonización de aldehídos sobre $m\text{-ZrO}_2$.

Probablemente, la deshidrogenación del alcohol al aldehído es bastante lenta y no se cataliza efectivamente por el $m\text{-ZrO}_2$. El alcohol se puede acumular en el medio de reacción o ser consumido en reacciones laterales, tales como la deshidratación del alcohol para dar la olefina correspondiente. De esta manera, tanto el alcohol como la olefina son observados como productos y se confirma que el éster no es un intermedio en la formación del ácido carboxílico.

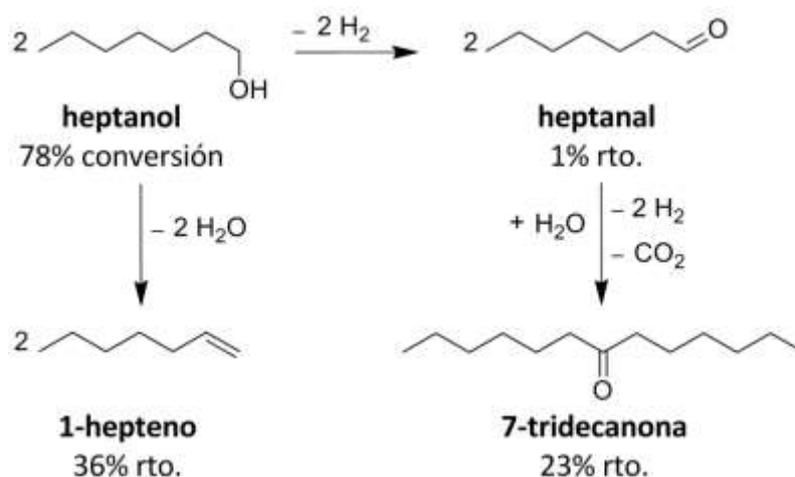


Esquema 4.7. Distribución de productos observados en la reacción del éster heptanoato de heptilo sobre el $m\text{-ZrO}_2$ en las condiciones de cetonización de aldehídos. Condiciones de reacción: heptanoato de heptilo (5 mL, 0.2 mL min^{-1} , presión parcial $2.7 \cdot 10^4 \text{ Pa}$), $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 1 g de catalizador, $450 \text{ }^\circ\text{C}$. rto. : rendimiento.

Encontrándose que el alcohol es un producto de la reacción del éster, se estudió el papel que juega este sustrato en la formación de la cetona principal. Por tanto, en un experimento adicional se sometió el alcohol 1-heptanol a las condiciones de reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtuvo una conversión de 78% y los productos de reacción fueron 1-hepteno y 7-tridecanona con rendimientos del 36% y 23% respectivamente (Esquema 4.8). El heptanal se observó solo en trazas.

La composición de la mezcla confirmó que el alcohol es deshidratado a la olefina terminal bajo las condiciones de reacción. En la reacción de cetonización de heptanal no se observó olefina y por lo tanto se puede excluir la presencia del

alcohol en la reacción. Esto es otra evidencia en contra de la implicación de la reacción de Tishchenko. Por el otro lado, se puede concluir también que el alcohol se deshidrogena al aldehído y éste se convierte rápidamente al producto de cetonización.



Esquema 4.8. Distribución de productos obtenidos en la reacción de 1-heptanol sobre *m*-ZrO₂ en las condiciones de cetonización de heptanal. Condiciones de reacción: heptanol (5 mL, 0.2 mL min⁻¹, presión parcial 4.1 10⁴ Pa), 50 mL min⁻¹ N₂, 1 g de catalizador, 450 °C.

En resumen, la desproporción del aldehído durante la cetonización se puede excluir. En la cetonización de aldehídos no se observaron sub-productos como el alcohol o la olefina.

Aunque el óxido de circonio es considerado como un catalizador no reducible, Yokoyama et al. reportaron que la hidrogenación del ácido benzoico a benzaldehído (Ec. 4.6) se puede efectuar con hidrógeno y con el óxido de circonio como catalizador.^[48,103] Además, se propuso que el mecanismo transcurría a través de la coordinación de una especie hidruro a centros de circonio.



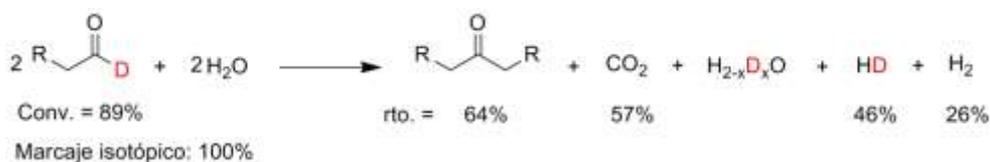
Ec. 4.6

Hay que resaltar que la hidrogenación de ácido benzoico, es exactamente la reacción inversa de la Ec. 4.3. De esta manera, no es descabellado proponer la directa deshidrogenación de un aldehído sobre la superficie del óxido de circonio.

4.2.3.2 Estudio de deshidrogenación con el heptanal deuterado

Con el objetivo de explorar minuciosamente la posibilidad de la deshidrogenación del aldehído en un paso en la reacción de cetonicación, se empleó como sustrato el aldehído deuterado en la posición 1, heptanal-1-*d*. El heptanal-1-*d* se sintetizó reduciendo el heptanoato de metilo a heptanol-1,1-*d*₂ con deuteruro de litio y aluminio (LiALD₄). Posteriormente, el heptanol-1,1-*d*₂ se oxidó a heptanal-1-*d* con el reactivo periodinano de Dess-Martin y se caracterizó por GC-MS y NMR.

La reacción de cetonicación de heptanal-1-*d* (2 mL, 0.09 mL min⁻¹, 0.014 moles) se llevó a cabo en presencia de agua (1.275 mL, 0.070 moles) con relación molar 1 : 5 y con *m*-ZrO₂ como catalizador. La conversión de heptanal-1-*d* fue del 89% y se obtuvieron como productos principales la 7-tridecanona y una mezcla de deuteruro de hidrógeno (HD) y de hidrógeno (H₂; Ec. 4.7). El rendimiento de 7-tridecanona fue de 64%, el de HD de 46% e H₂ de 26%.



Ec. 4.7

El rendimiento total de hidrógeno (HD e H₂) de 72% fue similar al rendimiento de H₂ obtenido (69%) cuando se llevó a cabo la reacción empleando heptanal no deuterado (Tabla 4.1, entrada 1).

En esta reacción de cetonización empleando heptanal-1-*d*, se esperaba que HD se formara como producto a partir del deuterio del aldehído y de un protón del agua, o de la superficie, pero la detección de H–H no fue prevista. Sin embargo, los resultados de Yokoyama et al. indican un intercambio de protones superficiales con deuterio molecular (D₂).^[48,103] Según ellos, el hidrógeno molecular se puede romper heterolíticamente y adsorberse como especies hidruro y protón y después recombinarse y desorberse. Si se aplica este mecanismo a la molécula de deuteruro de hidrógeno (HD) que se encuentra en presencia de protones derivados del agua adsorbida y disociada en protones e hidroxilos, los protones e hidruros superficiales pueden recombinar a hidrógeno molecular (H₂). De esta manera, la detección del hidrógeno molecular se explica a través del intercambio entre los protones del agua y el deuteruro de hidrógeno.

Para comprobar el intercambio H/D sobre *m*-ZrO₂, se pasó sobre *m*-ZrO₂ agua deuterada (D₂O) y una cantidad de H₂ similar a la producida durante la reacción de cetonización de heptanal-1-*d*. Sobre la base de que en esta reacción se emplea una relación estequiométrica heptanal-1-*d* : H₂O de 1 : 5, se usó una relación H₂ : D₂O de 1 : 5 porque cada mol de heptanal produce un mol de hidrógeno molecular. Por tanto, si en la reacción de heptanal-1-*d* (2 mL, 0.09 mL min⁻¹, 0.014 moles) se forma una cantidad equimolar de H₂, esto corresponde a usar en la reacción de intercambio H/D, un flujo de H₂ de 14 mL min⁻¹ (344 mL, 0.014 moles). Se alimentaron además 1.4 mL de D₂O, el mismo flujo de D₂O (0.057 mL min⁻¹) que en la reacción de heptanal-1-*d*, junto con 10 mL min⁻¹ de N₂.

En el experimento se observó la formación de HD y D₂ con rendimientos del 48% y del 29% respectivamente. Además se cuantificó un 23% de H₂ (Ec. 4.8). Cuando el mismo experimento con H₂ y D₂O fue llevado a cabo sobre carburo de silicio, el intercambio H/D no tuvo lugar. La formación de HD y D₂ indica que el intercambio H/D entre agua e hidrógeno es posible sobre la superficie de óxido de circonio *monoclínico*. Este resultado se puede corroborar con el estudio realizado a través

de FT-IR, el cual reporta que la superficie del óxido de circonio se puede deuteroar usando deuterio molecular (D₂).^[69]



Ec. 4.8

En conclusión, se confirmó por detección directa y por los experimentos cruzados de cetonización, la participación del correspondiente ácido carboxílico como intermedio de reacción durante la cetonización del aldehído. Además, se comprobó la deshidrogenación del heptanal-1-*d* en presencia de agua, a través de la detección de deuterio de hidrógeno (HD) en la mezcla de gases, aunque no en cantidades estequiométricas. Se confirmó que la observación de una cantidad sub-estequiométrica era debido a un intercambio H/D entre HD y H₂O sobre la superficie del *m*-ZrO₂.

Una vez que se ha demostrado que el ácido carboxílico interviene en el proceso de cetonización y se forma por deshidrogenación del aldehído, se hace necesario conocer cuál es la etapa controlante del proceso y los factores que influyen en la velocidad de reacción, además del mecanismo a nivel molecular sobre cada uno de los catalizadores de óxido de circonio y de cerio.

4.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE CETONIZACIÓN

Como se ha descrito anteriormente, la cetonización de aldehídos consiste en dos reacciones consecutivas: la deshidrogenación del aldehído a ácido carboxílico y su posterior descarboxilación para formar la cetona. Pero, antes de proponer un mecanismo de reacción y de establecer la etapa determinante de la velocidad del proceso, es pertinente apoyar con datos cinéticos las observaciones realizadas a lo largo de este trabajo respecto a la influencia del agua en la formación del producto principal 7-tridecanona.

Con la finalidad de recolectar datos cinéticos precisos, confiables y reproducibles, es imprescindible realizar en primer lugar algunos experimentos para excluir los efectos difusionales de la reacción sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂-6nm.

4.3.1 Evaluación de efectos difusionales de transferencia de masa y calor sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$

Los efectos de difusión de transferencia de masa y de calor se pueden excluir usando una velocidad suficientemente alta a través del lecho catalítico y disminuyendo el tamaño de partícula del catalizador. La difusión externa se puede evaluar variando a la vez la velocidad de alimentación del sustrato, del gas de arrastre y el peso del catalizador. Al modificar a la vez estas variables, el tiempo de contacto (W/F) permanece constante, con lo cual, si no existen problemas de difusión externa, la conversión también debe permanecer constante. De esta manera se puede evaluar la influencia de la velocidad de reacción sobre la conversión. Por otro lado, en el estudio de la difusión interna, se fijan unas condiciones de flujo de sustrato, de gas de arrastre y cantidad de catalizador. Dejando constantes estas condiciones, cada reacción se lleva a cabo empleando diferente tamaño de partícula de catalizador. Se puede considerar que no hay problemas de difusión cuando la conversión permanece constante empleando diferentes tamaños de partícula. Con estos resultados se establece cual es el tamaño de partícula adecuado para realizar las reacciones a velocidades iniciales.

Las reacciones de difusión externa sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ se llevaron a cabo a 450 °C, usando un tamaño de partícula de catalizador de 0.2 – 0.4 mm y empleando diferentes cantidades de catalizador, de flujo de nitrógeno y de heptanal para obtener valores de conversión a diferentes velocidades de alimentación (ver detalles de condiciones de reacción en Tabla 6.2 y Tabla 6.3). En las pruebas de difusión interna se emplearon tamaños de partícula de 0.2 – 0.4, 0.4 – 0.8 y 0.8 – 1.2 mm. Las condiciones experimentales para $m\text{-ZrO}_2$ (Tabla 6.4) y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ (Tabla 6.4) se escogieron de tal manera que el tiempo de contacto (W/F) permaneciera constante en 33 y 24 g min mol⁻¹ respectivamente.

En la Figura 4.13 se observa que para evitar los efectos de transferencia externa, se debe emplear para $m\text{-ZrO}_2$ flujos superiores de heptanal y de N₂ de 0.065 y 109 mL min⁻¹ respectivamente. Igualmente, se observa en la Figura 4.14, que en el caso del CeO_2 es necesario emplear flujos de 0.147 y 144 mL min⁻¹ para heptanal y N₂ respectivamente. En el caso de los experimentos de transferencia interna, la

Figura 4.15 y Figura 4.16 muestran que las reacciones a velocidades iniciales sobre ambos catalizadores se deben llevar a cabo con un tamaño de partícula de catalizador de 0.2 – 0.4 mm para evitar estos efectos difusionales.

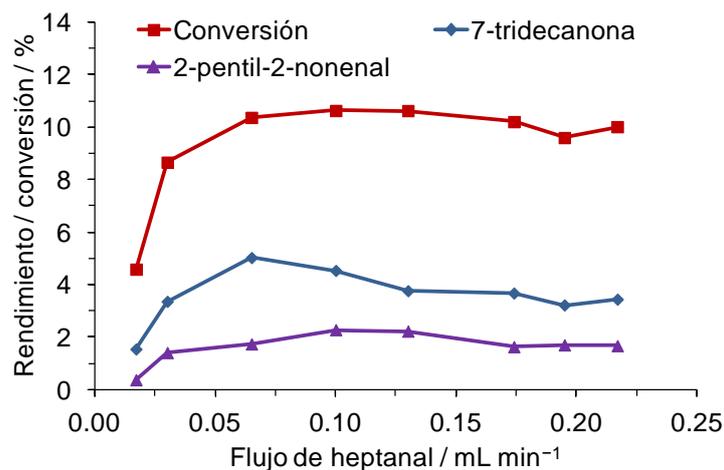


Figura 4.13. Influencia de la velocidad de flujo del reactivo en la conversión sobre *m*-ZrO₂. Ver condiciones de reacción en la Tabla 6.2.

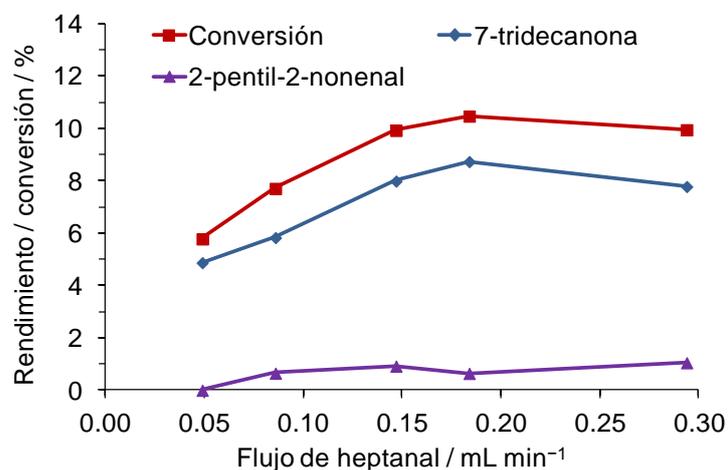


Figura 4.14. Influencia de la velocidad de flujo del reactivo en la conversión sobre CeO₂. Ver condiciones de reacción en la Tabla 6.3.

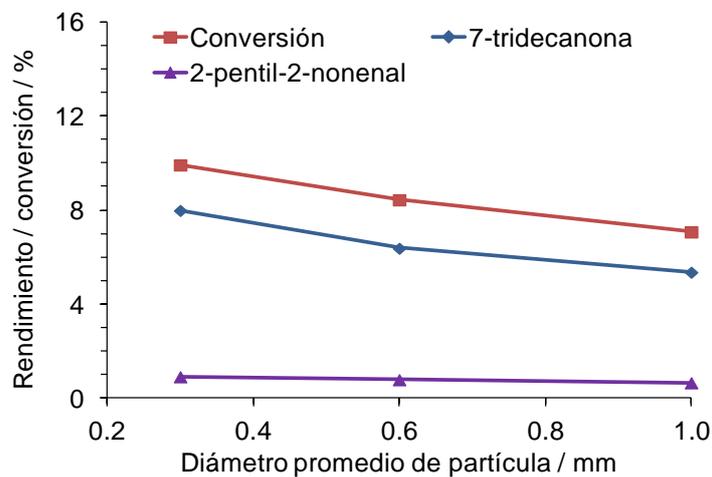


Figura 4.15. Influencia del diámetro de partícula de $m\text{-ZrO}_2$ en la conversión de heptanal. Condiciones de reacción: flujo de heptanal: $0.098 \text{ mL min}^{-1}$, flujo de N_2 : 96 mL min^{-1} , 15 mg de catalizador, W/F constante de $33 \text{ g min mol}^{-1}$ (Tabla 6.4).

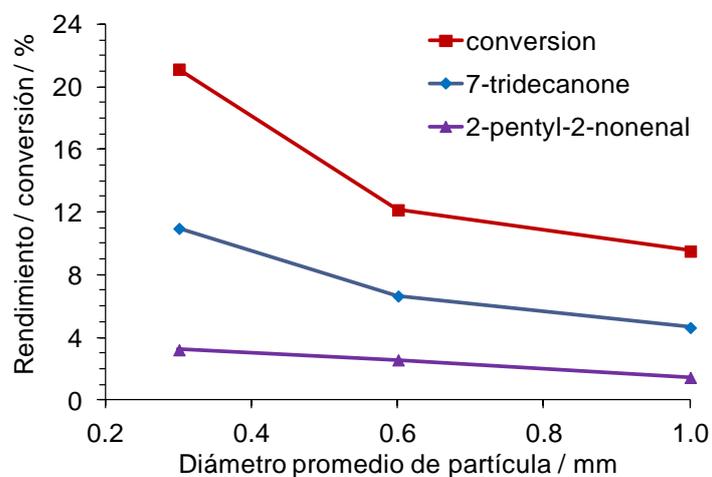


Figura 4.16. Influencia del diámetro de partícula de CeO_2 en la conversión de heptanal. Condiciones de reacción: flujo de heptanal: $0.147 \text{ mL min}^{-1}$, flujo de N_2 : 144 mL min^{-1} , 25 mg de catalizador, W/F constante de $24 \text{ g min mol}^{-1}$ (Tabla 6.4).

Una vez excluidos los efectos de difusión se prosiguió a evaluar el rol del agua en la selectividad del producto principal para obtener posteriormente una ecuación cinética relevante y determinar el mecanismo de reacción.

4.3.2 Rol del agua en la selectividad de la cetona 7-tridecanona sobre $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$

Se mencionó anteriormente que en la reacción de cetonización se consume una molécula de agua para formar la cetona correspondiente. Además se observó que la adición de agua aumenta la selectividad de este producto tanto para $m\text{-ZrO}_2$ como para CeO_2 . Para obtener más información sobre este asunto se estudió la reacción a bajas conversiones para averiguar la actuación exacta del agua. Por tanto, se llevaron a cabo dos grupos de experimentos: el primero consistió en dejar constante la concentración del aldehído y aumentar gradualmente la cantidad de agua, y el segundo en dejar constante la cantidad del agua y aumentar la concentración del aldehído.

Para conocer la influencia del agua en la reacción de cetonización sobre $m\text{-ZrO}_2$, se llevaron a cabo experimentos cinéticos en presencia de agua, empleando el método de las velocidades iniciales con conversiones inferiores al 15%. Los primeros experimentos se realizaron dejando constante la concentración de aldehído en $1.5 \cdot 10^4$ Pa y aumentando sucesivamente la cantidad de agua, con relaciones molares heptanal : agua de 1 : 0, 1 : 1, 1 : 3 y 1 : 5, que corresponden a presiones parciales de agua de 0, $1.5 \cdot 10^4$, $4.5 \cdot 10^4$ y $7.5 \cdot 10^4$ Pa respectivamente. Para determinar la velocidad inicial para cada una de estas condiciones se llevaron a cabo diferentes reacciones variando la cantidad de catalizador y con ello el tiempo de contacto.

Al detectar en la ecuación estequiométrica (sección 4.1.6) que se consume una molécula de agua para la formación de una molécula de cetona, se puede suponer que el agua es un reactivo, y por esto su presencia debería influenciar positivamente la velocidad de la reacción. Sin embargo, en la Figura 4.17 se observa que al aumentar la concentración del agua, disminuye gradualmente la velocidad de formación de la cetona sobre el $m\text{-ZrO}_2$.

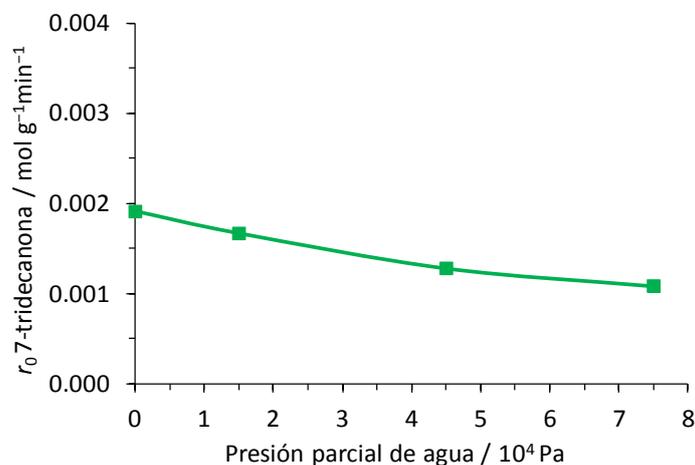


Figura 4.17. Velocidades iniciales de la cetonización de heptanal con presión parcial de $1.5 \cdot 10^4$ Pa sobre $m\text{-ZrO}_2$ en presencia de diferentes cantidades de agua (0, 1.5, 4.5 y $7.5 \cdot 10^4$ Pa). Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, $0.147 \text{ mL min}^{-1}$) relación molar heptanal : agua 1 : 1 ($0.019 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $118 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 6, 15, 23 mg de catalizador), 1 : 3 ($0.056 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $67 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 8, 15, 23 mg de catalizador) y 1 : 5 ($0.094 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $16 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 15, 30, 50 mg de catalizador), $450 \text{ }^\circ\text{C}$, en ausencia de agua la reacción fue llevada a cabo con 5, 16 y 22 mg de catalizador y $144 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$.

Considerando, que se demostró que el ácido carboxílico es un intermedio en la reacción de cetonización del aldehído, se estudió la influencia que tiene el agua sobre la velocidad de reacción del correspondiente ácido carboxílico (ácido heptanoico). Se hicieron los respectivos experimentos en presencia y en ausencia de agua con presión parcial de ácido y de agua de $1 \cdot 10^4$ Pa. Se aumentó gradualmente el tiempo de contacto (W/F) variando el flujo de ácido y ajustando el flujo de N_2 y de agua cuando ésta fue alimentada.

En la Figura 4.18, se observa que en presencia de agua, la velocidad de reacción del ácido carboxílico es menor que en ausencia de ésta. Es interesante que se observe un efecto similar y negativo en la velocidad de reacción de la descarboxilación cetónica del ácido heptanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$ que en el caso del aldehído. Sin embargo, en la cetonización de un ácido carboxílico no se consume agua, por el contrario, se forma una molécula de agua. Así que en este caso el resultado de que el agua tenga una influencia en la disminución de la velocidad de reacción no tiene que causar sorpresa.

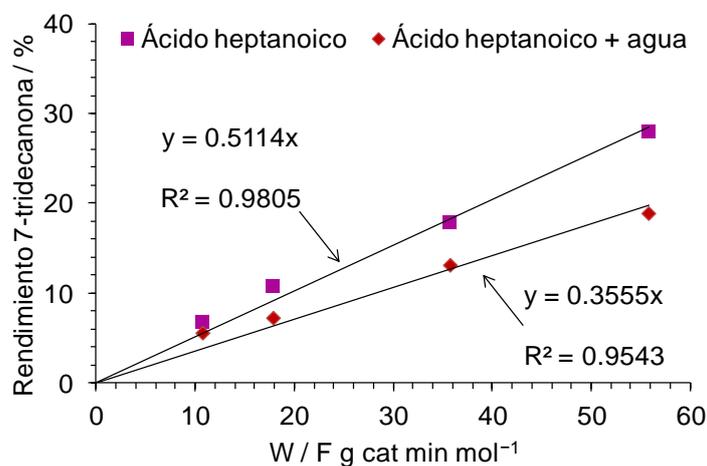


Figura 4.18. Rendimiento de la cetona a diferentes tiempos de contacto W/F en la cetonización de ácido heptanoico con presión parcial de $1 \cdot 10^4$ Pa sobre *m*-ZrO₂ en ausencia y en presencia de agua. Condiciones de reacción: ácido heptanoico (5 mL, 0.041, 0.064, 0.128 y 0.213 mL min⁻¹), N₂ (71, 111, 222, 365 mL min⁻¹), relación molar ácido heptanoico : agua 1 : 8, agua (0.041, 0.065, 0.130, 0.216 mL min⁻¹), N₂ (15, 23, 46, 77 mL min⁻¹), 450 °C, 15 mg de catalizador.

Teniendo en cuenta este resultado, es posible asumir como primera aproximación, que el agua compite con el aldehído o el ácido por la adsorción sobre los centros activos de la superficie, disminuyendo la velocidad de reacción.

En el caso del CeO₂, se realiza el mismo experimento que con el *m*-ZrO₂ y se emplea el catalizador CeO₂-6nm para estudiar las velocidades iniciales de formación de la cetona en presencia de diferentes cantidades de agua.

En los experimentos se deja constante la concentración del aldehído en $1.5 \cdot 10^4$ Pa y se va aumentando la concentración de agua en la reacción con presiones parciales de $3 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^3$, $8 \cdot 10^3$, $1.5 \cdot 10^4$, $3 \cdot 10^4$ y $4.5 \cdot 10^4$ Pa. Para obtener el valor de la velocidad inicial a una presión parcial de agua cercana a 0 Pa, el catalizador fresco se calcinó a 500 °C en flujo de aire para eliminar al máximo los grupos hidroxilos. En estas condiciones, en ausencia de agua, se espera una velocidad de reacción cercana a cero porque el agua es un reactivo y en su ausencia la reacción no debe funcionar ya que en el caso del óxido de cerio el agua no se forma en grandes cantidades. Sin embargo, en los primeros ensayos se observó que se

formaron cantidades considerables de la cetona. Esto se atribuyó a la formación de agua a partir de los grupos hidroxilos superficiales. Por esto, estos hidroxilos se eliminaron a través de la deshidratación de la superficie del catalizador a alta temperatura, sobre la base de los resultados observados por TPD e IR (ver secciones 3.2.6 y 3.2.8). De esta manera se puede asumir que la reacción se lleva a cabo en ausencia de agua.

En la Figura 4.19 se observa que al calcinar el catalizador fresco y realizar la reacción sin alimentar agua, la velocidad de formación de la cetona se acerca a cero. Con 0.5 equivalentes de agua (presión parcial de agua de $0.8 \cdot 10^4$ Pa, Figura 4.19) se alcanza el valor más alto para la velocidad inicial, y a partir de esta concentración, conforme aumenta la cantidad de agua adicionada, la velocidad decrece gradualmente. Este resultado es interesante e indica que el agua es requerida en la reacción al producirse un aumento en la velocidad inicial de formación de la cetona, pero una cantidad demasiado grande es perjudicial.

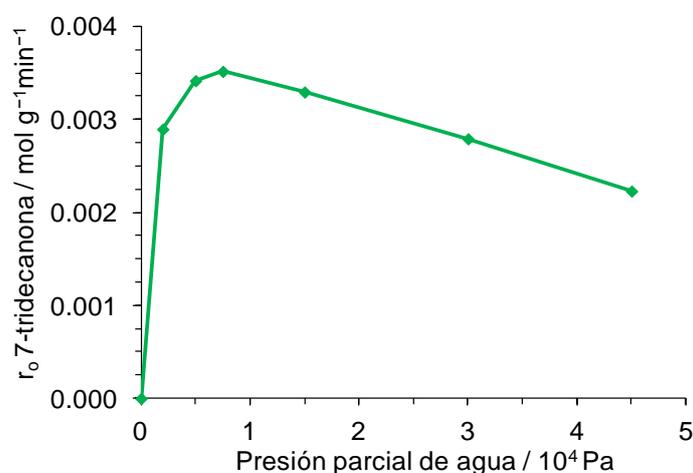


Figura 4.19. Comparación entre las velocidades iniciales de cetonización de heptanal de $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ con presión parcial de heptanal de $1.5 \cdot 10^4$ Pa, en presencia de diferentes cantidades de agua (0, 0.3, 0.5, 0.8, 1.5, 3 y $4.5 \cdot 10^4$ Pa). Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, $0.147 \text{ mL min}^{-1}$), catalizador (10, 25, 40 mg), relación molar heptanal : agua 1 : 0.2 ($0.004 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $145 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), 1 : 0.3 ($0.005 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $137 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), 1 : 0.5 ($0.009 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $130 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), 1 : 1 ($0.019 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $118 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), 1 : 2 ($0.038 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $92 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$) y 1 : 3 ($0.056 \text{ mL min}^{-1}$ agua, $67 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $450 \text{ }^\circ\text{C}$; sin agua la reacción fue llevada a cabo con $144 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$.

Se observó una clara diferencia respecto a la influencia del agua con los catalizadores $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 . Con $m\text{-ZrO}_2$ la velocidad de la reacción fue superior en ausencia de agua respecto a las reacciones en presencia de cualquier cantidad de agua (Figura 4.17). Al contrario, con el CeO_2 en ausencia de agua, la velocidad es cercana a cero, por tanto menor que en presencia de cualquier cantidad de agua. Como ya se ha comentado anteriormente, en el caso del $m\text{-ZrO}_2$ este efecto se atribuye a un eficiente suministro de agua por parte de una reacción colateral, la condensación aldólica. Esta reacción apenas ocurre con el óxido de cerio. Como consecuencia, con óxido de cerio se debe alimentar cierta cantidad de agua para alcanzar la máxima velocidad de formación de la cetona.

De acuerdo a estos resultados, se puede concluir que para el $m\text{-ZrO}_2$ el agua tiene un efecto benéfico en la selectividad hacia la cetona deseada, la 7-tridecanona, pero retarda la velocidad de reacción, mientras que, para el CeO_2 , además de que se observa un ascenso en la selectividad también se produce un aumento en la velocidad inicial de reacción.

Sobre $m\text{-ZrO}_2$ y en ausencia de agua, se asume que el producto de condensación aldólica provee el agua requerida para la cetonización. Sin embargo, se ha observado previamente para el CeO_2 , que la actividad catalítica hacia el producto de condensación es menor, por lo cual, se presupone un déficit en la concentración de agua necesaria estequiométricamente para la reacción de oxidación. En efecto, en ausencia de agua se observa una rápida disminución de la actividad catalítica a bajas conversiones (Figura 4.8).

En vista de que el agua presenta una influencia bastante importante en la reacción de cetonización sobre ambos óxidos, se realizaron otros experimentos de velocidades iniciales en los cuales se mantiene constante la concentración de agua y se aumenta gradualmente la cantidad de aldehído. Como se mencionó antes, se observó que la reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$ produce la cantidad de agua necesaria para formar la cetona, mientras que sobre CeO_2 hay un déficit de este sustrato. Por este motivo, para que la reacción se produzca bajo las mismas condiciones de reacción sobre ambos óxidos, es decir; con cantidades de agua equivalentes, es necesario adicionar una cantidad constante de agua o mejor dicho un exceso de agua respecto a la cantidad que puede producirse sobre cada material.

En este caso, se trabajó también con conversiones inferiores al 15%, dejando constante la concentración de agua en $1.5 \cdot 10^4$ Pa y aumentando la concentración del aldehído. Cuando se compararon las velocidades iniciales para los tres materiales, es decir; para CeO_2 -6nm, CeO_2 -11nm y $m\text{-ZrO}_2$, se puede observar que la reacción es significativamente más rápida con óxido de cerio que con óxido de circonio (Figura 4.20). Además, para el óxido de cerio, la velocidad de reacción se acelera aún más con el material que tiene un tamaño de cristal inferior. De hecho, este efecto se esperaba porque este material (CeO_2 -6nm) tiene un área superficial BET alta de $234 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ comparado con $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CeO_2 -11nm). Generalmente un área superficial mayor está relacionada con mayor actividad catalítica. La forma de la curva (Figura 4.20), es decir, la dependencia de la presión parcial del aldehído, es similar en los tres casos.

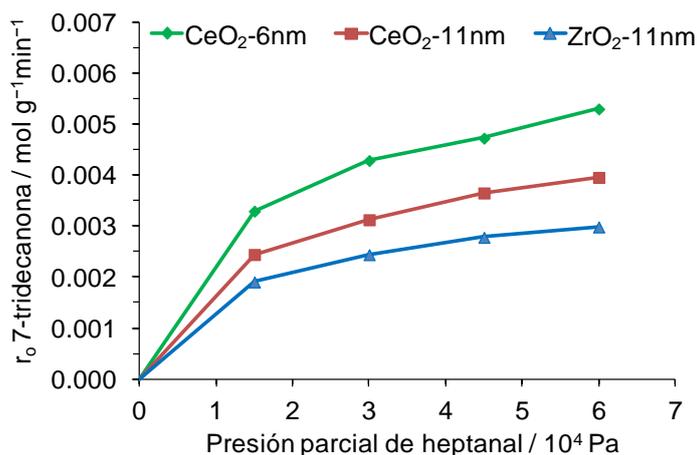


Figura 4.20. Comparación entre las velocidades iniciales de la cetonización de heptanal catalizada con CeO_2 -6nm, CeO_2 -11nm y ZrO_2 -11nm en presencia de agua ($1.5 \cdot 10^4$ Pa) como función de la presión parcial de heptanal. Condiciones de reacción para CeO_2 -6nm y CeO_2 -11nm: heptanal (5 mL), agua ($0.019 \text{ mL min}^{-1}$), catalizador (10, 25, 40 mg), presión parcial de heptanal $1.5 \cdot 10^4$ Pa (0.638 mL agua, $0.147 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, $118 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $3 \cdot 10^4$ Pa (0.319 mL agua, $0.293 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, $93 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $4.5 \cdot 10^4$ Pa (0.213 mL agua, $0.440 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, $68 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $6 \cdot 10^4$ Pa (0.159 mL agua, $0.587 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, $42 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$). Condiciones de reacción ZrO_2 -11nm: heptanal (5 mL), agua ($0.022 \text{ mL min}^{-1}$), presión parcial de heptanal $1.5 \cdot 10^4$ Pa (0.638 mL agua, $0.169 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, 6, 15, 23 mg de catalizador, $136 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $3 \cdot 10^4$ Pa (0.319 mL agua, $0.350 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, 12, 25, 40 mg de catalizador, $110 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$), $4.5 \cdot 10^4$ Pa (0.213 mL agua, $0.518 \text{ mL min}^{-1}$ heptanal, 15, 25, 40 mg de catalizador, $80 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$) y $6 \cdot 10^4$ Pa (0.159 mL agua, 0.69 mL min^{-1} heptanal, 20, 30, 45 mg de catalizador, $50 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$).

En conclusión, se puede determinar que existe una clara dependencia del agua en la formación de la cetona sobre el catalizador de cerio, lo cual se ve reflejado en el aumento de la velocidad de reacción en presencia de agua. En contraposición, el óxido de circonio exhibe una disminución inmediata de la velocidad en presencia de cualquier cantidad de agua. En este sentido, se infiere que estos resultados se deben ver reflejados en la ecuación de velocidad de la reacción. Por tanto se realiza a continuación el estudio cinético para cada uno de los catalizadores.

4.3.3 Estudio cinético para el óxido de circonio *monoclínico*

Sobre la base de que la cetonización de aldehídos consiste en una etapa de deshidrogenación del aldehído a ácido carboxílico y otra etapa de descarboxilación del ácido para formar la cetona, se estudiará la cinética de la reacción y se determinará el paso limitante de estas etapas. En primer lugar se compararon las velocidades de formación de la cetona a partir de dos sustratos; el aldehído y el ácido carboxílico. Se realizaron reacciones sobre *m*-ZrO₂ a conversión baja variando el tiempo de contacto (W/F) para ambos sustratos.

En la Figura 4.21, se observa que la formación de la cetona a partir del ácido es 2.5 veces más rápida que con el aldehído. Este resultado indica claramente que el segundo paso de la reacción es más rápido, es decir que la descarboxilación cetónica clásica de ácidos carboxílicos es más rápida que la deshidrogenación de aldehídos en presencia del óxido de circonio *monoclínico*.

Como observaciones adicionales que apoyan esta conclusión, se pueden citar las concentraciones bajas en las que se observó el producto primario, el ácido carboxílico (Figura 4.12). La concentración indica que este producto es consumido más rápidamente de lo que se forma. Además, en el experimento cruzado entre el aldehído y el ácido carboxílico (Esquema 4.5), se observaron los productos simétricos en una cantidad mayor que la esperada por la estadística (Tabla 4.6, entrada 1). Esto se explicó con una reactividad mayor del ácido carboxílico que del aldehído y por tanto, el ácido en presencia de un aldehído, se consume rápidamente en la reacción consigo mismo. Como consecuencia queda de éste solo una pequeña cantidad disponible para el acoplamiento cruzado. Por esto, la formación del producto cruzado es menor.

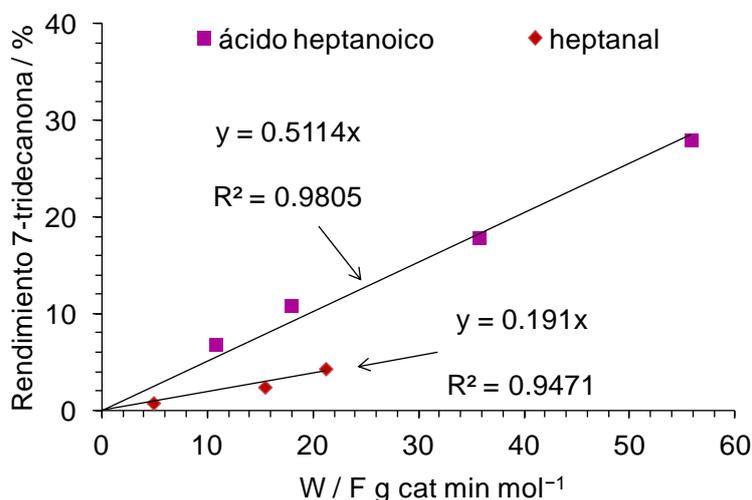


Figura 4.21. Comparación de las velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona a partir del ácido heptanoico y del heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ en ausencia de agua a 450 °C. Condiciones de reacción: presión parcial de sustrato de $1.5 \cdot 10^4$ Pa. Con el ácido heptanoico: 15 mg de catalizador y flujo de ácido de 0.041, 0.064, 0.128 y 0.213 mL min^{-1} . Con el heptanal: 0.147 mL min^{-1} , 5 mL y 6, 15 y 23 mg de catalizador.

Como se mencionó anteriormente, a partir del ácido carboxílico, la velocidad de formación de la cetona es el doble de rápida que a partir del aldehído. De este resultado se puede concluir que la etapa más lenta en la formación de la cetona es la deshidrogenación del aldehído para producir el ácido carboxílico. A continuación, se llevan a cabo una serie de reacciones para determinar la energía de activación aparente de la etapa limitante, que se le atribuye al primer paso de la reacción. Además, se establecerá un modelo mecanístico para la cinética de la reacción.

4.3.3.1 Energía de activación de la reacción de cetonización del heptanal y del ácido heptanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$

Con el fin de determinar la energía de activación para las reacciones de cetonización del heptanal y del ácido heptanoico, se llevaron a cabo las reacciones con ambos sustratos sobre el $m\text{-ZrO}_2$ a conversiones bajas. Las reacciones se realizaron en ausencia de agua, con conversiones inferiores al 15% y a diferentes

temperaturas. En el caso del heptanal se realizaron las reacciones a 410, 420, 430, 440 y 450 °C y para el ácido heptanoico a 410, 430 y 450 °C.

De acuerdo a estas condiciones se determinaron las velocidades iniciales de la reacción y se representó el logaritmo neperiano de estas velocidades sobre el inverso de la temperatura. Se obtuvo una energía de activación aparente de 198 kJ mol⁻¹ para la reacción con el heptanal (Figura 4.22) y de 110 kJ mol⁻¹ para el caso del ácido heptanoico (Figura 4.23). Se observa que la energía de activación del proceso partiendo del aldehído es bastante alta y partiendo del ácido carboxílico la energía de activación aparente es casi la mitad. Este resultado indica que *m*-ZrO₂ cataliza mejor la segunda etapa de reacción para formar la cetona que la primera.

Con la finalidad de comparar la energía de activación del proceso global de la cetonización de aldehídos y de la transformación del ácido a la cetona, se representó en un diagrama la energía frente al avance de la reacción (Figura 4.24). Se tuvieron en cuenta las energías de activación obtenidas experimentalmente y los diferentes calores de formación de los reactivos y productos (para información del cálculo de entalpías de productos y reactivos ver sección 6.7.3.3). El primer paso para la reacción de cetonización, es decir; la oxidación del aldehído catalizada por *m*-ZrO₂, presenta una mayor energía de activación que el segundo paso, y con esto, se identifica esta etapa como el paso limitante de la velocidad de reacción. Esta conclusión también está acorde con la observación de las diferentes velocidades iniciales medidas para las cetonizaciones del aldehído y del ácido carboxílico.

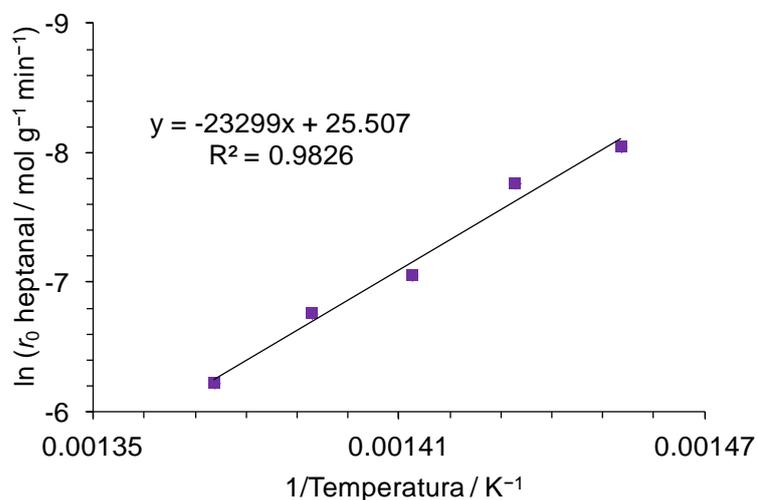


Figura 4.22. Logaritmo neperiano de la velocidad inicial de formación de la cetona sobre el inverso de la temperatura para calcular la energía de activación experimental para la cetonización de heptanal. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, 0.147 mL min⁻¹, presión parcial de heptanal 1.5 10⁴ Pa), 144 mL min⁻¹ N₂, 23 mg de *m*-ZrO₂, 410, 420, 430, 440 y 450 °C.

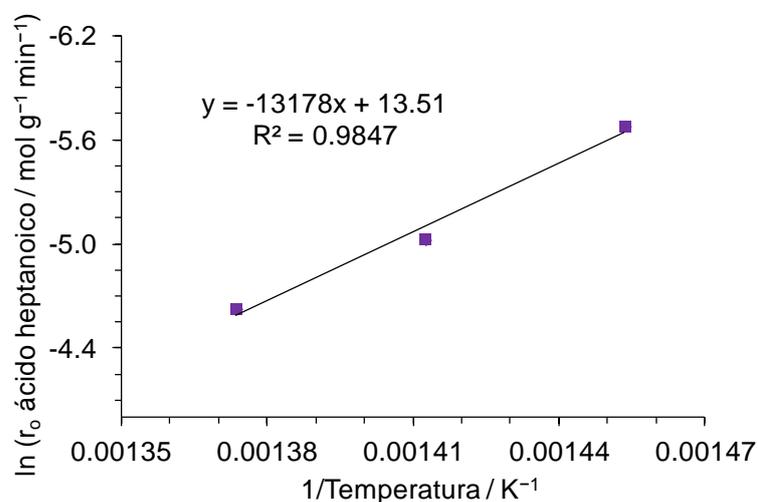


Figura 4.23. Logaritmo neperiano de la velocidad inicial de formación de la cetona sobre el inverso de la temperatura para calcular la energía de activación experimental para la descarboxilación cetónica del ácido heptanoico. Condiciones de reacción: ácido heptanoico (5 mL, 0.147 mL min⁻¹, presión parcial de heptanal 1.5 10⁴ Pa), 144 mL min⁻¹ N₂, 23 mg de *m*-ZrO₂, 410, 430 y 450 °C.

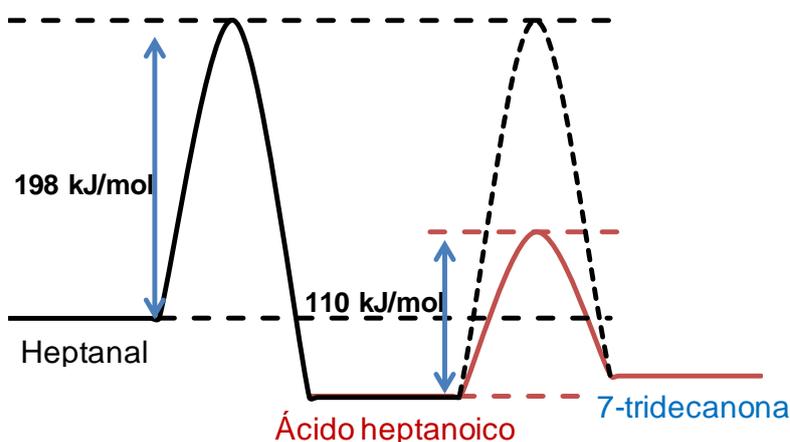


Figura 4.24. Perfil de energía para la cetonización de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$ con la energía de activación aparente global de 198 kJ mol^{-1} y la energía de activación aparente para la descarboxilación cetónica del ácido heptanoico, ambos determinados experimentalmente. Los calores de formación de heptanal,^[104] ácido heptanoico^[105] y dióxido de carbono^[106] se obtuvieron de la bibliografía, y el calor de formación de 7-tridecanona a partir de la base de datos Cheméo (<https://www.chemeo.com/cid/56-631-9/7-Tridecanone>; estos valores fueron obtenidos a través del método Joback.^[107]

Como resumen se puede constatar que todos los resultados experimentales indican que el primer paso de la oxidación del aldehído es el paso limitante para la velocidad de la cetonización de aldehídos con el óxido de circonio *monoclínico* como catalizador. A continuación se propone un modelo mecanístico que explica la deshidrogenación del aldehído y que facilita el planteamiento del respectivo sistema de ecuaciones cinéticas.

4.3.3.2 Modelo mecanístico de reacción para el óxido de circonio a nivel molecular

Bajo las condiciones de cetonización empleadas, el intercambio H/D sobre $m\text{-ZrO}_2$ demuestra inequívocamente que se forman especies hidruro en la superficie del catalizador. Estas especies pueden jugar un rol en la deshidrogenación de una molécula de aldehído adsorbida en la superficie del óxido de circonio.

En la hipótesis se propone que la deshidrogenación del aldehído se produce específicamente por expulsión de un hidruro que se transfiere a la superficie del óxido. Esta transferencia de hidruro no puede ocurrir directamente desde un átomo de carbono trigonal plano como lo es un grupo carbonilo de un aldehído. Esto más bien podría ocurrir en un átomo de carbono tetraédrico. Esta configuración tetraédrica se puede conseguir con la formación de un hidrato de aldehído, o de un compuesto análogo formado en la superficie, a través de la reacción del aldehído con un hidroxilo de la superficie. Estos grupos hidroxilo están relacionados a defectos en la superficie y su presencia ha sido detectada por espectroscopía IR, aún después de tratamiento del *m*-ZrO₂ a 400 °C y vacío (Figura 3.8).

En esta configuración tetraédrica, el hidrato de aldehído puede ser considerado como un análogo de un alcohol secundario y el mecanismo de la transferencia de hidruro puede ser semejante a la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). De acuerdo a estudios bibliográficos, se ha reportado en varias ocasiones que el óxido de circonio es un material activo para catalizar esta reacción.^[52,108,109]

De acuerdo a todo lo mencionado anteriormente, se ha propuesto el siguiente mecanismo para la deshidrogenación de heptanal (Esquema 4.9): En primer lugar, el aldehído es adsorbido sobre un grupo hidroxilo de la superficie del catalizador. En este caso, el grupo hidroxilo realiza un ataque nucleofílico al carbono electrofílico del aldehído, formando la configuración tetraédrica requerida. Así, el hidruro puede ser transferido a un centro ácido de Lewis, es decir; a un átomo de circonio, y el protón del hidroxilo, puede ser transferido a un átomo de oxígeno de la superficie. La unión de dos especies diferentes de hidrógeno, uno coordinado a un centro ácido de Lewis y el otro a un átomo de oxígeno básico, permitirá la formación de hidrógeno molecular. De esta manera, el carboxilato formado y adsorbido sobre la superficie del óxido, está preparado para reaccionar con una segunda molécula a través de la descarboxilación cetónica.

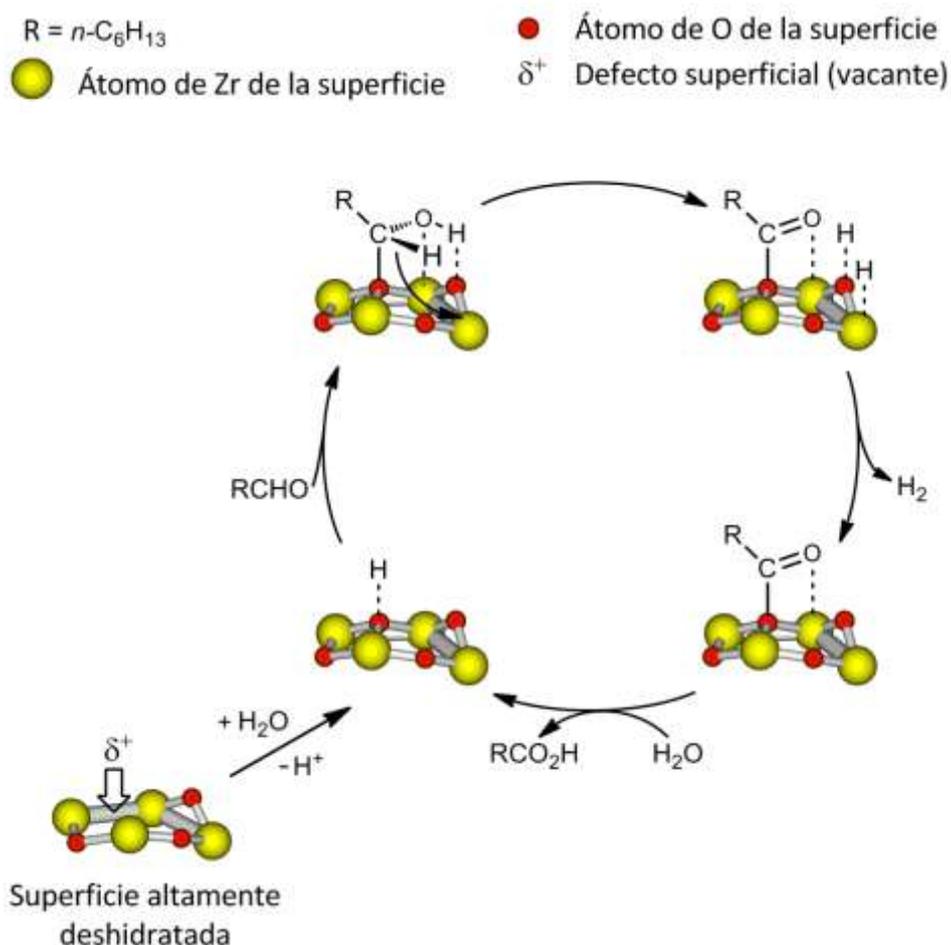
Alternativamente, este carboxilato puede desorberse como ácido carboxílico, pero previamente debe recibir un protón y el grupo hidroxilo se debe recuperar. Por tanto, una molécula de agua se debe adsorber y disociar para recuperar el grupo hidroxilo de la superficie, además del protón requerido para la protonación

del carboxilato. Con el desplazamiento del ácido carboxílico por una molécula de agua, se cierra el ciclo catalítico de la oxidación por deshidrogenación del aldehído (Esquema 4.9).

La ecuación con todos los reactivos y productos involucrados en el ciclo catalítico tiene la misma estequiometría que la Ec. 4.3, la cual coincide con la ecuación empírica Ec. 4.1. Por tanto, se puede concluir que el ciclo catalítico está avalado por la ecuación empírica del experimento de cetónización, donde el catalizador se encuentra en condiciones de equilibrio estable.

Por otro lado, la reacción del aldehído con agua adsorbida y disociada sobre la superficie es menos probable que la reacción con un grupo hidroxilo superficial, porque si fuera de esta manera la adición de agua a la alimentación debería acelerar la velocidad de reacción. Sin embargo, como se observó en la Figura 4.17, la adición de agua produjo disminución de la velocidad de reacción.

Como resumen, se puede concluir que los resultados experimentales apoyan la hipótesis de que la cetónización de aldehídos se produce por el mecanismo de deshidrogenación de este compuesto carbonílico, para formar el ácido carboxílico sobre la superficie del óxido de circonio. Además, se considera que en esta reacción en superficie están involucradas especies hidruro. Sin embargo, este mecanismo propuesto debería ser posteriormente confirmado por análisis espectroscópicos, cálculos teóricos DFT y estudios cinéticos.



Esquema 4.9. Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de heptanal ($R = \text{C}_6\text{H}_{13}$) al ácido heptanoico. Una especie hidruro se transfiere desde el aldehído adsorbido (con una configuración tetraédrica en el átomo de carbono del grupo carbonilo) a la superficie y se forma hidrógeno molecular por recombinación de un hidruro y un protón de la superficie. El agua actúa como fuente de hidrógeno y de oxígeno en la reacción.

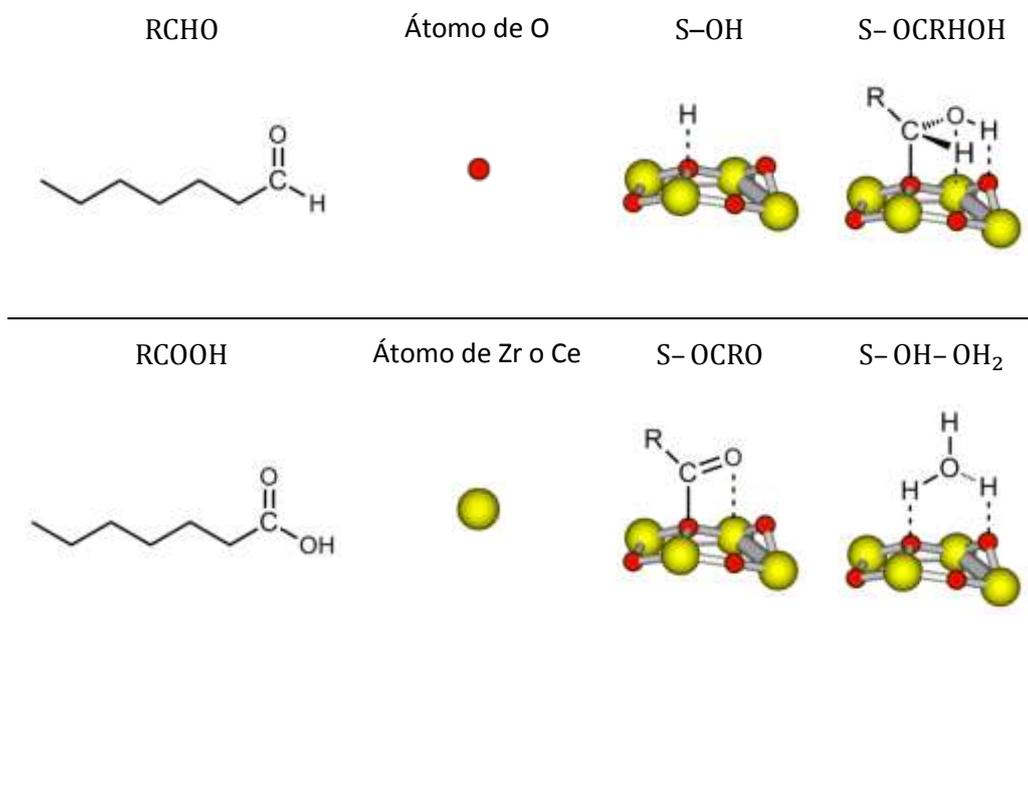
4.3.3.3 Deducción del modelo cinético sobre $m\text{-ZrO}_2$

El principio general para plantear el modelo cinético catalítico, consiste en proponer una secuencia de etapas de la reacción y especificar los términos de la ecuación. Estas ecuaciones deben incluir las concentraciones de los sitios

ocupados. Con la secuencia establecida se selecciona la etapa controlante como hipótesis de trabajo, la cual determina la velocidad de la reacción global. Además se tiene en cuenta que el número de centros activos es siempre constante y simplemente cambia su estado: pueden estar adsorbidas diferentes especies o pueden estar libres. Al final la ecuación de la etapa controlante se debe expresar en función de concentraciones medibles de los reactantes. Posteriormente, se verifica la hipótesis referente a la etapa controlante empleando los datos experimentales de velocidades iniciales en la ecuación final establecida, empleando la aplicación Solver del programa Excel y valorando el ajuste.

En la Tabla 4.7, se muestran las moléculas y especies superficiales usadas en el modelo cinético de la reacción sobre $m\text{-ZrO}_2$.

Tabla 4.7. Representación de las moléculas y especies superficiales que participan en las etapas del modelo cinético de la reacción sobre el $m\text{-ZrO}_2$.



CAPÍTULO 4: CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

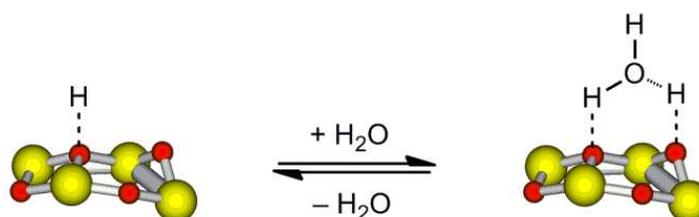
El modelo cinético propuesto se describe a través del mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH), el cual considera que la reacción se lleva a cabo entre especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.

En primer lugar, se plantearon las etapas para la deshidrogenación del aldehído adsorbido sobre un grupo hidroxilo de la superficie de $m\text{-ZrO}_2$ para formar el ácido carboxílico correspondiente, también visualizado en el Esquema 4.20:



Una vez planteadas las etapas de la deshidrogenación del aldehído (etapas 1, 2 y 3), se puede hacer constar que tres de las etapas son procesos de equilibrio relativamente rápidos, que son la adsorción del aldehído (1), la desorción del producto de reacción, el ácido carboxílico (3) y la adsorción del agua (4). Como se mencionó anteriormente, incluso la recombinación de las especies hidruro y protón de la superficie, es un proceso en equilibrio y por esto todos son procesos relativamente rápidos. Por tanto, se puede concluir que la etapa limitante para la velocidad de reacción debe ser la transferencia de hidruro desde el aldehído adsorbido a la superficie del catalizador (2). Por tal motivo, la velocidad dependerá de la concentración de tales especies en la superficie.

Como se mencionó anteriormente; el aldehído se adsorbe sobre los centros hidroxilo de la superficie del catalizador. Sin embargo, estos grupos hidroxilo pueden establecer puentes de hidrógeno en presencia de agua. Por lo tanto, es importante tener en cuenta que el agua compite por los centros activos (etapa 4) donde se adsorbe el aldehído, tal como se muestra en el Esquema 4.10.



Esquema 4.10. Adsorción competitiva propuesta del agua sobre los grupos hidroxilos como centros activos presentes en la superficie del *m*-ZrO₂. Las esferas rojas representan átomos de oxígeno y las amarillas átomos de circonio.

Respecto a los centros activos, se supuso que los grupos hidroxilo resistentes a la desorción a 400 °C, están relacionados a defectos en la superficie (Figura 3.8). Entonces, como el número de grupos hidroxilo es constante en la superficie del catalizador y es pequeño con relación a la concentración del aldehído en la fase gaseosa, el grado de ocupación de los grupos hidroxilos o el número de moléculas de aldehído adsorbidas sobre ellos tiene que ser proporcional a la concentración del aldehído en la fase gas. Por esto, también la velocidad de reacción tiene que ser proporcional a la concentración del aldehído en la fase gas.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, se puede suponer que la transferencia del hidruro del aldehído (adsorbido) a la superficie (seguido por una recombinación rápida con un protón de la superficie para formar hidrógeno molecular) es la etapa limitante. A partir de la etapa (2), se puede deducir la siguiente ecuación de velocidad:

Ecuación de velocidad:

$$-r_{\text{RCHO}} = k_2 [\text{S-OCRHOH}] \quad (5)$$

Las constantes de equilibrio se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones y después despejarlas para obtener las concentraciones de los centros ocupados:

De Ec. 1:

$$K_1 = \frac{[\text{S-OCRHOH}]}{[\text{RCHO}][\text{S-OH}]}$$

⇒

$$[S-OCRHOH] = K_1[RCHO][S-OH] \quad (6)$$

De Ec. 3:

$$K_3 = \frac{[RCOOH][S-OH]}{[H_2O][S-OCRO]}$$

⇒

$$[S-OCRO] = \frac{[RCOOH][S-OH]}{K_3[H_2O]} \quad (7)$$

De Ec. 4:

$$K_4 = \frac{[S-OH-OH_2]}{[H_2O][S-OH]}$$

⇒

$$[S-OH-OH_2] = K_4[H_2O][S-OH] \quad (8)$$

Al sustituir la Ec. 6 en la ecuación de velocidad Ec. (5) se obtiene:

$$-r_{RCHO} = k_2 K_1 [RCHO][S-OH] \quad (9)$$

Realizando un balance de todos los centros activos se obtiene la siguiente ecuación:

$$[S-OH]_0 = [S-OH] + [S-OCRHOH] + [S-OCRO] + [S-OH-OH_2] \quad (10)$$

Sustituyendo las ecuaciones de equilibrio de adsorción/desorción, es decir; ecuaciones (6), (7) y (8) en la ecuación (10) del balance de centros, se obtiene:

$$[S-OH]_0 = [S-OH] + K_1[RCHO][S-OH] + \frac{[RCOOH][S-OH]}{K_3[H_2O]} + K_4[H_2O][S-OH]$$

(11)

$$[S-OH]_0 = [S-OH] \left[1 + K_1[RCHO] + \frac{[RCOOH]}{K_3[H_2O]} + K_4[H_2O] \right]$$

(12)

$$[S-OH] = \frac{[S-OH]_0}{1 + K_1[RCHO] + \frac{[RCOOH]}{K_3[H_2O]} + K_4[H_2O]}$$

(13)

Al sustituir $[S-OH]$ de (13) en ecuación (9) se obtiene:

$$-r_{RCHO} = \frac{k_2 K_1 [RCHO] [S-OH]_0}{1 + K_1 [RCHO] + \frac{[RCOOH]}{K_3 [H_2O]} + K_4 [H_2O]}$$

(14)

Teniendo en cuenta que a baja conversión la concentración de los productos es despreciable, puede suponerse que la concentración del ácido carboxílico $[RCOOH]$ es cero. Entonces la ecuación (14) puede ser transformada en la ecuación (15). Es importante especificar que la concentración de agua no puede ser cero aunque ésta no sea introducida en la alimentación, porque el agua es un reactivo y por esto es imprescindible para que se dé la reacción. Está claro que el agua es consumida durante la oxidación del aldehído y si ésta no es suministrada en la alimentación, es producida en reacciones paralelas. Por esta razón, se concluye que la concentración de agua puede ser baja, pero nunca cero.

$$-r_{RCHO} = \frac{k_2 K_1 [RCHO] [S-OH]_0}{1 + K_1 [RCHO] + K_4 [H_2O]}$$

(15)

Como k_2 , K_1 y $[S-OH]_0$ son constantes, éstas pueden ser sustituidas por una constante k :

$$k = k_2 K_1 [S-OH]_0 \quad (16)$$

Entonces, $k_2 K_1 [S-OH]_0$ pueden ser sustituidas por k en ecuación (15), y ésta quedaría transformada en la ecuación de velocidad final (17):

$$-r_{RCHO} = \frac{k[RCHO]}{1 + K_1[RCHO] + K_4[H_2O]} \quad (17)$$

La anterior ecuación de velocidad (17), fue evaluada aplicando el método de las velocidades iniciales. Las velocidades de formación de la cetona a partir del heptanal fueron medidas a baja conversión (< 12%). La concentración del sustrato, es decir, la presión parcial del aldehído en la alimentación, fue aumentada gradualmente mientras que la presión parcial del agua fue mantenida constante en $1.5 \cdot 10^4$ Pa (Figura 4.25). Al mismo tiempo, la ecuación de velocidad fue también evaluada cuando la concentración del sustrato se mantuvo constante en $1.5 \cdot 10^4$ Pa y la presión parcial del agua se aumentó gradualmente en la alimentación (Figura 4.26). A través de la herramienta SOLVER del programa EXCEL se obtuvo un buen ajuste de las velocidades iniciales obtenidas experimentalmente y de aquellas calculadas a partir de la ecuación (17) (Figura 4.25 y Figura 4.26).

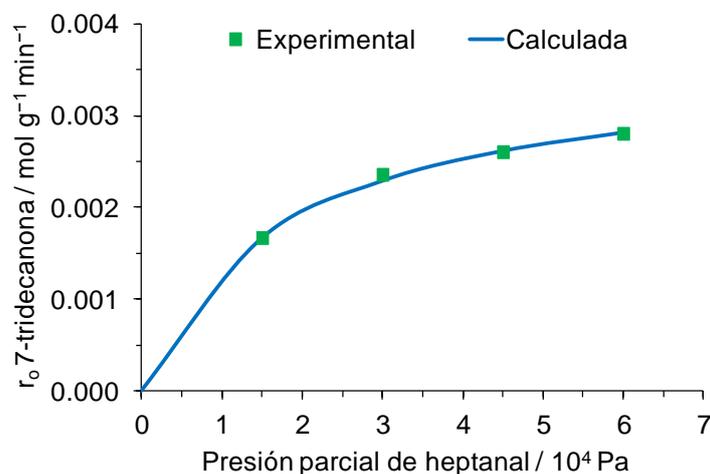


Figura 4.25. Comparación entre las velocidades iniciales experimentales y calculadas en la cetonicación de heptanal catalizada sobre *m*-ZrO₂ en presencia de una cantidad constante de agua (1.5 10⁴ Pa), como función de la presión parcial de heptanal (1.5, 3, 4.5 y 6 10⁴ Pa). La gráfica obtenida a partir de los datos calculados con la ecuación de velocidad, fue obtenida usando la herramienta SOLVER del programa EXCEL. Ver condiciones de reacción en Figura 4.20.

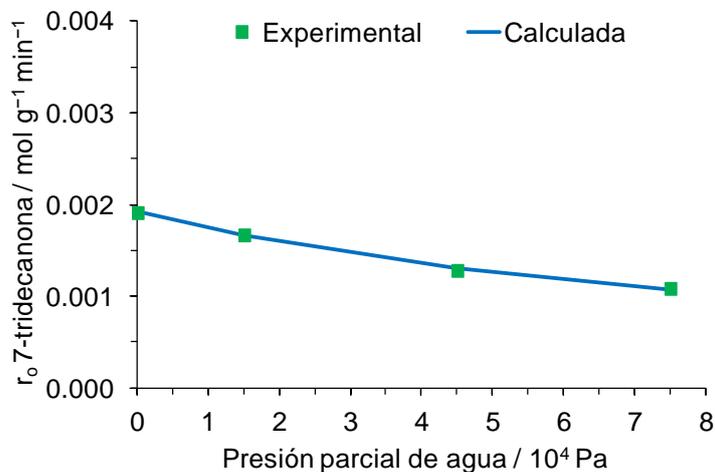


Figura 4.26. Comparación entre las velocidades iniciales experimentales y calculadas en la cetonicación de heptanal catalizada sobre *m*-ZrO₂ en presencia de una cantidad constante de heptanal (1.5 10⁴ Pa) como función de la presión parcial de agua (0, 1.5, 4.5 y 7.5 10⁴ Pa). La curva obtenida a partir de los datos calculados con la ecuación de velocidad, fue obtenida usando la herramienta SOLVER del programa EXCEL. Ver condiciones de reacción en Figura 4.17.

Adicionalmente, una presentación diferente de las gráficas anteriores que permite verificar que los datos obtenidos están de acuerdo con la ecuación de velocidad hallada, es la linealización de la ecuación (17). Si la evaluación de los datos de velocidades iniciales en la ecuación linealizada corresponde a una línea recta se verifica que la ecuación hallada para el modelo cinético es correcta.

4.3.3.4 Linealización de la ecuación de velocidad

Para linealizar la Ec. (17), se halla el inverso de la velocidad $-r_{\text{RCHO}}$. En el primer caso se asume que la concentración del aldehído $[\text{RCHO}]$ es constante y en el segundo, que la concentración del agua $[\text{H}_2\text{O}]$ es constante.

1. Cuando $[\text{RCHO}]$ es constante, la linealización de la Ec. (17) es:

$$-\frac{1}{r_{\text{RCHO}}} = m[\text{H}_2\text{O}] + b \quad (18)$$

De acuerdo a la Ec. (18), al graficar el inverso de la velocidad de formación de la cetona $-\frac{1}{r_{\text{RCHO}}}$ sobre la concentración de agua $[\text{H}_2\text{O}]$ se obtiene una línea recta según la Figura 4.27.

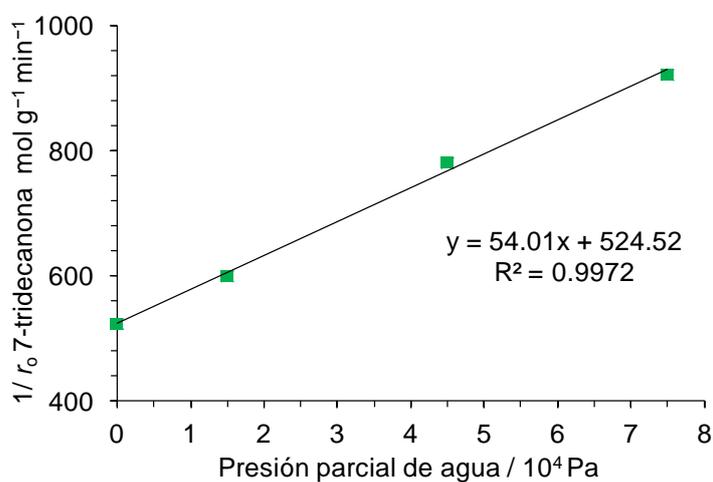


Figura 4.27. El inverso de la velocidad inicial en la reacción de cetonización de heptanal catalizada con $m\text{-ZrO}_2$ en función de la presión parcial de agua (0, 1.5, 4.5 y 7.5 10^4 Pa) y en presencia de heptanal ($1.5 \cdot 10^4$ Pa). Condiciones de reacción: ver Figura 4.17.

2. Cuando $[\text{H}_2\text{O}]$ es constante, la linealización de la Ec. (17) es:

$$-\frac{1}{r_{\text{RCHO}}} = \frac{m}{[\text{RCHO}]} + b \quad (19)$$

De acuerdo a la Ec. (19), al graficar el inverso de la formación de la cetona $-\frac{1}{r_{\text{RCHO}}}$ sobre el inverso de la concentración del aldehído $\frac{1}{[\text{RCHO}]}$ se obtiene también una línea recta según la Figura 4.28.

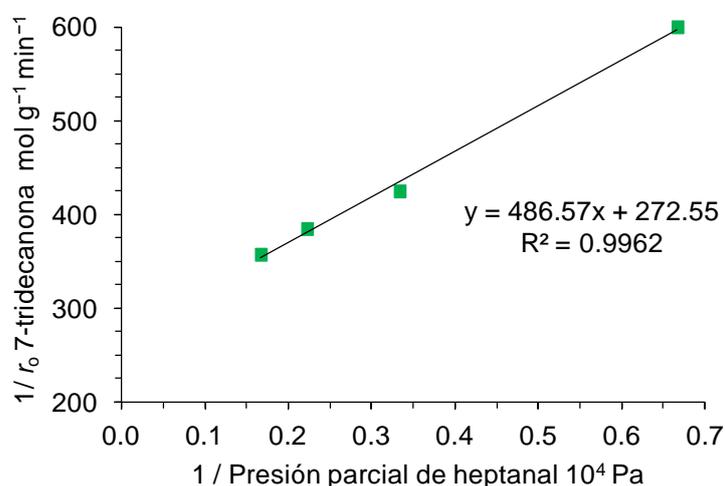


Figura 4.28. El inverso de la velocidad inicial en la reacción de cetonización de heptanal catalizada con $m\text{-ZrO}_2$ en función del inverso de la presión parcial de heptanal ($1.5, 3, 4.5$ y $6 \cdot 10^4$ Pa) y en presencia de agua ($1.5 \cdot 10^4$ Pa). Condiciones de reacción: ver Figura 4.26.

Como se observa en la Figura 4.27 y Figura 4.28, ambas gráficas originan una línea recta y un coeficiente de correlación superior a 0.99. La linealización de la ecuación corrobora que la ecuación del modelo cinético es correcta.

En conclusión, el ajuste de la ecuación cinética a los datos experimentales de velocidades iniciales, respalda la hipótesis de que la deshidrogenación del aldehído coordinado a un grupo hidroxilo de la superficie, es la etapa limitante de la reacción, tal como se ha descrito en el Esquema 4.20.

4.3.4 Estudio cinético para el óxido de cerio

4.3.4.1 Energía de activación de la reacción de cetonización de heptanal y ácido heptanoico sobre CeO₂-11nm

Con el fin de determinar la energía de activación del heptanal y del ácido heptanoico sobre CeO₂-11nm, se llevaron a cabo reacciones de cetonización en presencia y en ausencia de agua, a temperaturas de 390, 400, 410, 420, 430, 440 y 450 °C. Las reacciones se diseñaron para obtener conversiones inferiores al 15%. La reacción del heptanal se realizó en ausencia de agua y la del ácido heptanoico en ausencia y en presencia de agua, con una relación molar heptanal : agua 1 : 1.

La energía de activación aparente de heptanal sobre CeO₂-11nm fue de 110 kJ mol⁻¹ (Figura 4.29). Para la descarboxilación cetónica del ácido heptanoico en ausencia de agua fue de 144 kJ mol⁻¹ (Figura 4.30, a) y en presencia de agua de 146 kJ mol⁻¹ (Figura 4.30, b). En este último caso, se comprobó que la presencia de agua no tenía un efecto en la energía de activación de la reacción de cetonización del ácido heptanoico.

Cómo se ha visto antes, la cetonización del aldehído conlleva dos pasos: el primero es la transferencia de hidruro para formar el ácido y el segundo es la reacción del ácido para formar la cetona. Al medir la energía de activación sobre CeO₂-11nm del proceso global a partir del aldehído, y posteriormente, la energía del segundo paso a través del ácido carboxílico, parece que la energía de activación del segundo paso es más alta que la energía del proceso global. En el caso de la energía de activación medida sobre *m*-ZrO₂, se observó que la energía de activación del proceso global era mayor que la energía del segundo paso. A primera vista estos resultados indicarían que los pasos determinantes para la velocidad de la reacción serían diferentes.

Sin embargo, cuando se representa la energía vs el avance de la reacción como se hizo también para el caso del ZrO₂, el resultado cambia. Como se mencionó en el apartado 4.3.3.1, se tuvieron en cuenta las energías de activación obtenidas experimentalmente y los diferentes calores de formación de los reactivos y productos (ver sección 6.7.3.3). En la Figura 4.31 se observa que el primer paso de

energía de activación es ligeramente más alto que el segundo, con lo cual se corrobora que la etapa limitante de la reacción continúa siendo la primera parte del proceso, que implica la transferencia de hidruro del aldehído a la superficie.

Al comparar las energías de activación del proceso global para transformar el aldehído en cetona, se obtiene que sobre $m\text{-ZrO}_2$ se requiere una energía de 198 kJ mol^{-1} y sobre $\text{CeO}_2\text{-11}$ de 110 kJ mol^{-1} , por tanto, se puede concluir que esa primera etapa se ve más favorecida sobre el material $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ que sobre $m\text{-ZrO}_2$. Sin embargo, ese paso sigue siendo la etapa limitante sobre ambos catalizadores. No obstante, una vez se forma el ácido carboxílico, la reacción se lleva a cabo más rápidamente con el $m\text{-ZrO}_2$ que con $\text{CeO}_2\text{-11nm}$, ya que la energía de activación del ácido sobre $m\text{-ZrO}_2$ es de 110 kJ mol^{-1} comparado con 144 kJ mol^{-1} sobre $\text{CeO}_2\text{-11nm}$. Comparativamente, $m\text{-ZrO}_2$ favorece más la reacción de cetonización de ácidos y $\text{CeO}_2\text{-11nm}$ beneficia la reacción de cetonización de aldehídos al favorecer el proceso de deshidrogenación para formar el ácido.

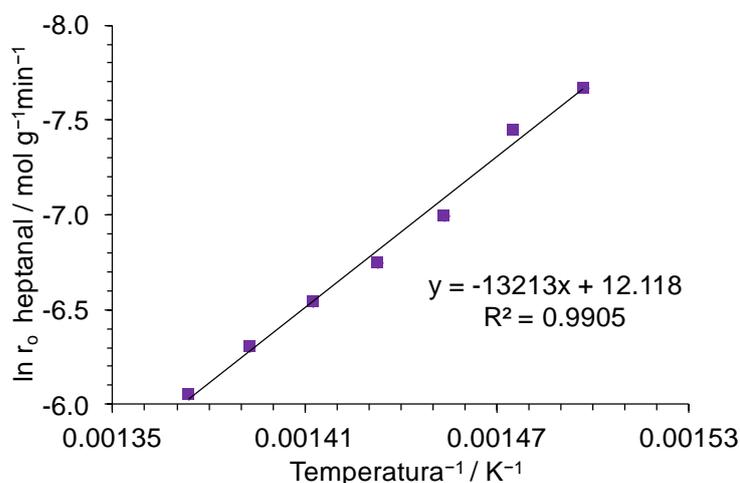


Figura 4.29. Logaritmo neperiano de la velocidad inicial de formación de la cetona a partir de heptanal sobre el inverso de la temperatura para calcular la energía de activación experimental. Condiciones de reacción: heptanal (5 mL, $0.147 \text{ mL min}^{-1}$, presión parcial de heptanal $1.5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$), $144 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, 23 mg de $\text{CeO}_2\text{-11nm}$.

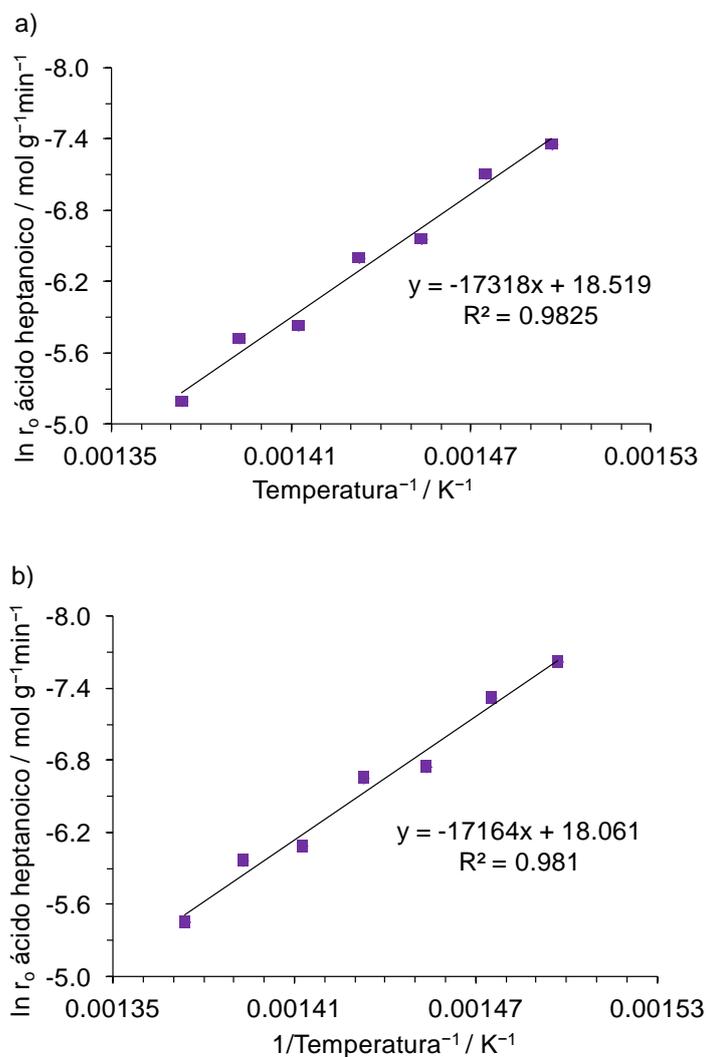


Figura 4.30. Logaritmo neperiano de la velocidad inicial de formación de la cetona a partir del ácido heptanoico sobre el inverso de la temperatura para calcular la energía de activación experimental. Condiciones de reacción: se emplearon 25 mg CeO_2 -11nm para cada reacción, temperaturas de 390, 400, 410, 420, 430, 440 y 450 °C, ácido heptanoico (5 mL, $0.147 \text{ mL min}^{-1}$, presión parcial $1.5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$); reacción en ausencia de agua a) $144 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$; reacción en presencia de agua b) relación molar ácido : agua 1 : 1, $118 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$, agua (0.638 mL , $0.019 \text{ mL min}^{-1}$, $1.5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ presión parcial).

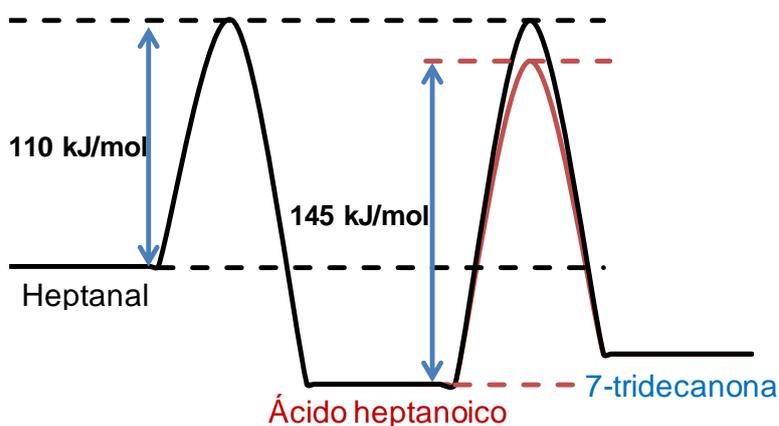


Figura 4.31. Energía de activación aparente para la cetonización de heptanal sobre CeO_2 -11nm. La energía de activación aparente para el segundo paso, la descarboxilación cetónica del ácido heptanoico se determinó también experimentalmente. Los diferentes calores de formación de reactivos y productos se explican en la leyenda de la Figura 4.24.

Al igual que en el caso del óxido de circonio, la etapa controlante de la reacción sobre el óxido de cerio es la deshidrogenación del aldehído, con lo cual, se plantea a continuación un modelo mecanístico que describe esta reacción.

4.3.4.2 Modelo mecanístico de reacción para el óxido de cerio a nivel molecular

Con la determinación de las energías de activación para ambos pasos y su relación con las energías de formación de los compuestos implicados en la Figura 4.31, se confirma que en las reacciones sobre el óxido de circonio y el óxido de cerio el paso determinante para la velocidad de reacción es el mismo, el primero. Como los productos formados en el primer paso de reacción, ácido carboxílico e hidrógeno molecular, son los mismos para ambos óxidos metálicos, se asume que se forman los mismos intermedios de reacción en la superficie tanto para el $m\text{-ZrO}_2$ como para CeO_2 -6nm. Por lo tanto, se infiere que al producirse los mismos estados de transición, el hidrógeno se debe formar a partir de un hidrato aldehídico estabilizado en la superficie (Esquema 4.11).

Como se mencionó en la sección 4.3.3.2, después de la formación de hidrógeno, el carboxilato formado está preparado para reaccionar con otra molécula a través de la descarboxilación cetónica, o puede desorberse como ácido carboxílico, pero, en ambos casos se requiere una molécula de agua. En el primer caso, es necesario recuperar los hidroxilos empleados en la cetonización de los ácidos, por lo cual, se requiere una molécula de agua para sustituirlos. De igual manera, en el segundo caso también es necesario usar una molécula de agua para protonar el carboxilato y regenerar la superficie con un hidroxilo. Se supone que es en esta etapa donde radica la diferencia entre el óxido de cerio y el óxido de circonio.

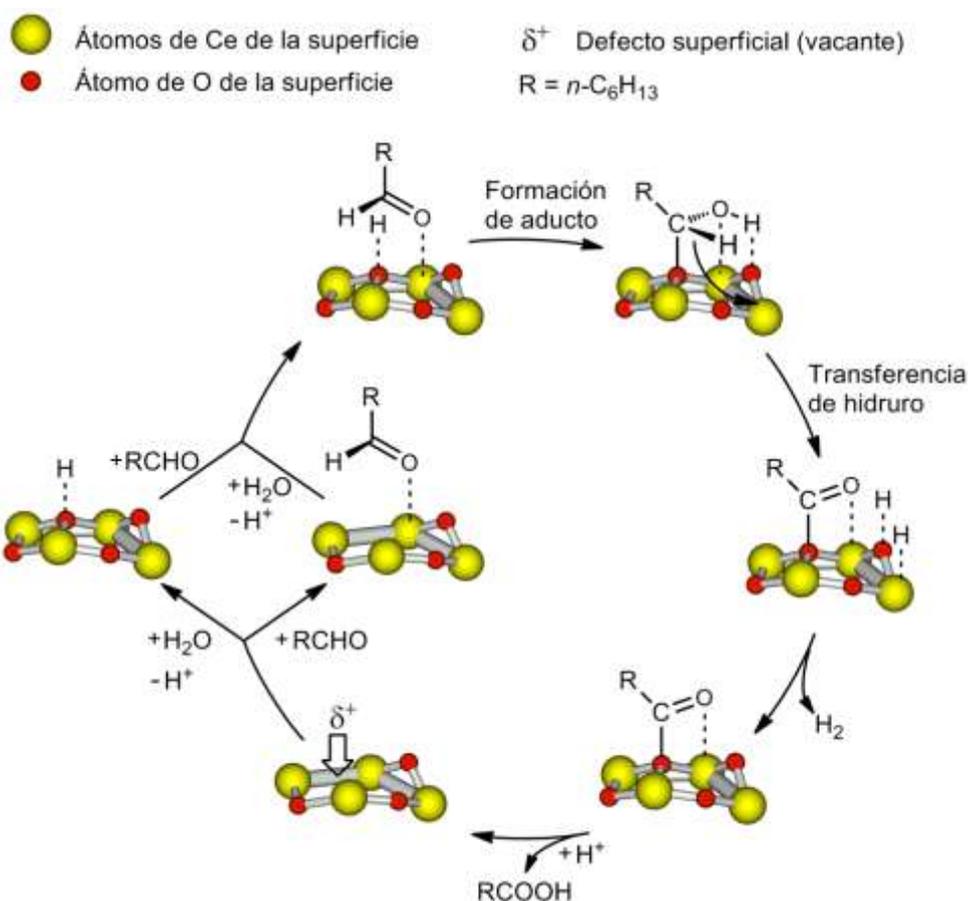
En el caso del óxido de circonio, el agua en la superficie es abundante y el ácido carboxílico puede ser reemplazado directamente por una molécula de agua, protonando el carboxilato formado y regenerando la superficie con un hidroxilo. Al regenerar la superficie se puede adsorber una nueva molécula de aldehído. En contraposición con el óxido de cerio el agua es escasa en la reacción de cetonización al formarse una cantidad más baja de producto de condensación.

Respecto a la adsorción sobre la superficie del catalizador, se pueden crear defectos de oxígeno como se demostró en los estudios de infrarrojo (Figura 3.9). Estos sitios se comportan como un centro bi-funcional al que se adsorben una molécula de aldehído (en un átomo cerio adyacente) y una de agua. Una vez ambos sustratos son coordinados, se puede formar un hidrato del aldehído, a través de un ataque nucleofílico al grupo carbonilo por parte del grupo hidroxilo. Sin embargo, el hecho de que ambas moléculas se deban incorporar de la fase gas provoca una dependencia en la concentración de ambos sustratos para formar el hidrato aldehídico estabilizado por la superficie. Estos cambios en el modelo mecanístico del $m\text{-ZrO}_2$ tendrán que ser considerados en el modelo cinético del $\text{CeO}_2\text{-6nm}$.

De acuerdo al Esquema 4.11, se observa que en la vecindad de la vacante de oxígeno (parte izquierda inferior), el agua y el aldehído se adsorben sobre dos sitios diferentes. Cuando la superficie está altamente deshidratada, a partir de una molécula de agua se forma un hidroxilo que llena una vacante de oxígeno, y el protón restante se transfiere a la superficie del óxido. Por otro lado, el oxígeno del aldehído se coordina con un átomo de cerio. Una vez que ambos sustratos se

CAPÍTULO 4: CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

adsorben sobre la superficie, se forma un aducto que puede transferir una especie hidruro a la superficie. El hidruro se puede combinar con un protón y desorber como hidrógeno molecular. Posteriormente, el carboxilato se protona con un hidrógeno de la superficie (formado a partir de la adsorción de agua) para desorber como ácido carboxílico. De esta manera, se restablecen los centros activos libres para iniciar nuevamente el ciclo catalítico. Se ha demostrado por IR con D₂O como molécula sonda, que a la temperatura de reacción (450 °C) la superficie se deshidrata y crea vacantes de oxígeno (ver sección 3.2.9), que pueden ser ocupadas por moléculas de agua para restituir los hidroxilos.



Esquema 4.11. Mecanismo propuesto para la oxidación de heptanal a ácido heptanoico en presencia de CeO₂-6nm.

4.3.4.3 Deducción del modelo cinético sobre CeO₂-6nm

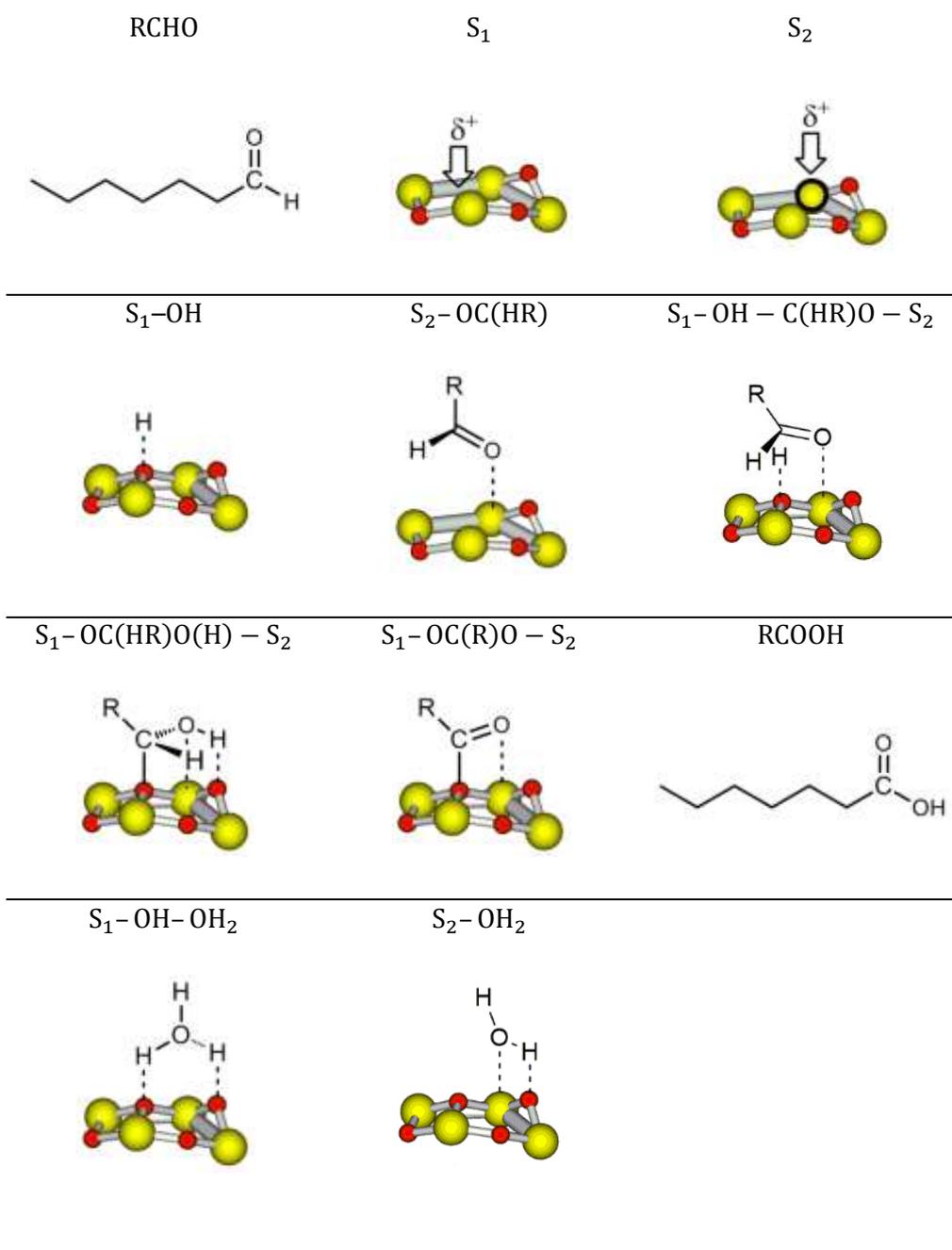
Al comparar las velocidades de formación de la cetona (Figura 4.19 y Figura 4.17), se observa, que en el caso del óxido de cerio la dependencia de la concentración de agua, es una diferencia clara respecto al óxido de circonio. Esta diferencia debe reflejarse en la ecuación de velocidad para el CeO₂-6nm.

En este sentido, se evaluó la influencia de cada una de las etapas individuales sobre la velocidad de reacción, teniendo en cuenta que en este caso es importante considerar la concentración del agua en la fase gas.

En la Tabla 4.8, se muestran los términos usados en el modelo cinético sobre CeO₂-6nm, y la correspondiente representación esquemática de cada uno de los pasos del mecanismo de formación del ácido carboxílico.

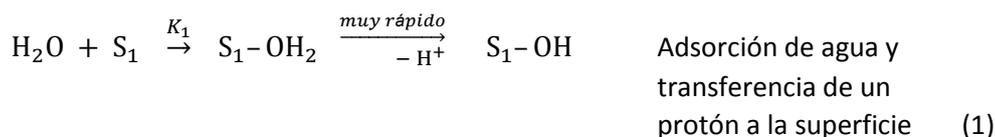
CAPÍTULO 4: CETONIZACIÓN CATALÍTICA DE ALDEHÍDOS

Tabla 4.8. Representación esquemática de los términos usados en las etapas del modelo cinético del óxido de cerio



Se consideran a continuación las etapas para la deshidrogenación del aldehído al ácido carboxílico sobre la superficie de CeO₂-6nm, visualizadas en Esquema 4.11.

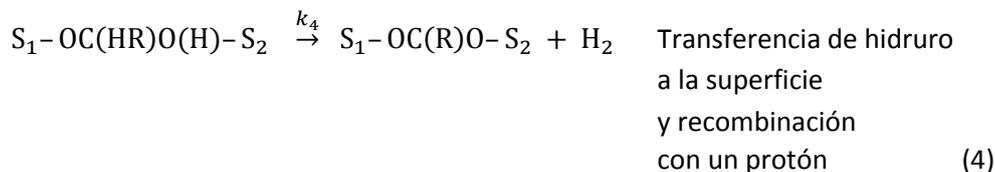
Etapas de adsorción:



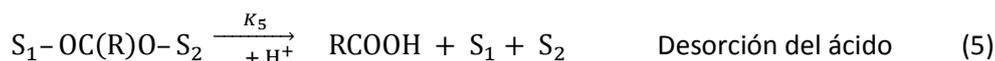
Formación del aducto:



Transferencia de hidruro y desorción de hidrógeno:



Desorción del ácido carboxílico:



En vista de que se observó que las velocidades iniciales disminuían con el aumento de la concentración de agua, se consideraron dos ecuaciones para plantear la adsorción del agua sobre los centros activos.

Bloqueo de los centros por agua:



Todas las etapas de adsorción y desorción (etapa (1), etapa (2) y etapa (5)) en el ciclo catalítico sobre el óxido de cerio, incluyendo el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo de la superficie al grupo carbonilo (etapa (3)) son etapas rápidas, por lo que la etapa determinante de la velocidad de reacción debe ser la transferencia del hidruro del aldehído a la superficie (etapa (4)). Para que esta especie se forme se deben ocupar dos centros activos, por lo cual, la concentración de estos dos centros ocupados debe ser proporcional a la concentración de ambos sustratos en la fase gas (aldehído y agua).

Por tanto, se ha asumido que la transferencia del hidruro del aldehído (seguido por una rápida recombinación con un protón de la superficie para formar hidrógeno molecular) coordinado a un grupo hidroxilo de la superficie es la etapa limitante y por tanto a partir de la etapa (4), se deduce la siguiente ecuación de velocidad:

$$-r_{\text{RCHO}} = k_4[S_1\text{-OC(HR)O(H)}-S_2] \quad (8)$$

La transferencia de hidruro a partir del aldehído depende de la concentración de $S_1\text{-OH}$ y $S_2\text{-OC(HR)}$ de la etapa (3), por tanto, la Ec. (8) se puede escribir de la siguiente manera:

$$-r_{\text{RCHO}} = k_3k_4[S_2\text{-OC(HR)}][S_1\text{-OH}] \quad (9)$$

El planteamiento de ecuaciones en equilibrio es el siguiente:

De Ec. 1:

$$K_1 = \frac{[S_1\text{-OH}]}{[H_2O][S_1]}$$

⇒

$$[S_1\text{-OH}] = K_1[H_2O][S_1] \quad (10)$$

De Ec. 2:

$$K_2 = \frac{[S_2\text{-OC(HR)}]}{[RCHO][S_2]}$$

⇒

$$[S_2-OC(HR)] = K_2[RCHO][S_2] \quad (11)$$

De Ec. 5:

$$K_5 = \frac{[RCOOH][S_1][S_2]}{[S_1-OC(R)O-S_2]}$$

⇒

$$[S_1-OC(R)O-S_2] = \frac{[RCOOH][S_1][S_2]}{K_5} \quad (12)$$

De Ec. 6:

$$K_6 = \frac{[S_1-OH-OH_2]}{[S_1-OH][H_2O]}$$

⇒

$$[S_1-OH-OH_2] = K_6[S_1-OH][H_2O]$$

Sustituyendo Ec. (10) en la ecuación anterior, la Ec. (13) queda:

$$[S_1-OH-OH_2] = K_1K_6[H_2O]^2[S_1] \quad (13)$$

De Ec. 7:

$$K_7 = \frac{[S_2-OH_2]}{[H_2O][S_2]}$$

⇒

$$[S_2-OH_2] = K_7[H_2O][S_2] \quad (14)$$

Sustituyendo Ec. (10) y Ec. (11) en Ec. (9), la ecuación de velocidad queda de la siguiente manera:

$$-r_{RCHO} = k_3k_4K_1K_2[RCHO][H_2O][S_1][S_2] \quad (15)$$

Haciendo un balance para los centros activos $[S_1]$ se obtiene:

$$[S_1]_0 = [S_1] + [S_1-OH] + [S_1-OC(R)O-S_2] + [S_1-OH-OH_2] \quad (16)$$

Al sustituir los centros ocupados por diferentes moléculas en la ecuación del balance de centros activos Ec. (16), es decir; las ecuaciones de equilibrio de adsorción/desorción Ec. (10), Ec. (12) y Ec. (13), la ecuación Ec. (17) queda de la siguiente manera:

$$[S_1]_0 = [S_1] + K_1[H_2O][S_1] + \frac{[RCOOH][S_1][S_2]}{K_5[H_2O]} + K_1K_6[H_2O]^2[S_1] \quad (17)$$

$$[S_1]_0 = [S_1] \left[1 + K_1[H_2O] + \frac{[RCOOH][S_2]}{K_5[H_2O]} + K_1K_6[H_2O]^2 \right] \quad (18)$$

$$[S_1] = \frac{[S_1]_0}{1 + K_1[H_2O] + \frac{[RCOOH][S_2]}{K_5[H_2O]} + K_1K_6[H_2O]^2} \quad (19)$$

A baja conversión, la concentración del producto ácido carboxílico $[RCOOH]$ es cero. Entonces, la Ec. (19), se transforma en la Ec. (20):

$$[S_1] = \frac{[S_1]_0}{1 + K_1[H_2O] + K_1K_6[H_2O]^2} \quad (20)$$

Balance de los centros activos $[S_2]$:

$$[S_2]_0 = [S_2] + [S_2-OC(HR)] + [S_1-OC(R)O-S_2] + [S_2-OH_2] \quad (21)$$

Sustituyendo los centros ocupados por diferentes moléculas en la ecuación del balance de centros activos Ec. (21), por las ecuaciones de equilibrio Ec. (11), Ec. (12) y Ec. (14), la Ec. (22) queda:

$$[S_2]_0 = [S_2] + K_2[RCHO][S_2] + \frac{[RCOOH][S_1][S_2]}{K_5} + K_7[H_2O][S_2] \quad (22)$$

$$[S_2]_0 = [S_2] \left[1 + K_2[RCHO] + \frac{[RCOOH][S_1]}{K_5} + K_7[H_2O] \right] \quad (23)$$

$$[S_2] = \frac{[S_2]_0}{1 + K_2[RCHO] + \frac{[RCOOH][S_1]}{K_5} + K_7[H_2O]} \quad (24)$$

A baja conversión la concentración del producto ácido carboxílico $[RCOOH]$ es cero. Entonces, la Ec. (24) se transforma en la Ec. (25):

$$[S_2] = \frac{[S_2]_0}{1 + K_2[RCHO] + K_7[H_2O]} \quad (25)$$

Sustituyendo $[S_1]$ y $[S_2]$ a partir de la Ec. (20) y Ec. (25) en la Ec. (15) se obtiene la ecuación de velocidad, Ec. (26):

$$-r_{RCHO} = \frac{k_3 k_4 K_1 K_2 [RCHO][H_2O][S_1]_0 [S_2]_0}{(1 + K_1[H_2O] + K_1 K_6 [H_2O]^2)(1 + K_2[RCHO] + K_7[H_2O])} \quad (26)$$

Reemplazando las constantes cinéticas y de equilibrio, y las concentraciones de los centros ocupados por constantes a, b, c, d y e la ecuación de velocidad Ec. (26) se transforma en la siguiente ecuación:

$$-r_{RCHO} = \frac{a[RCHO][H_2O]}{(1 + b[H_2O] + c[H_2O]^2)(1 + d[RCHO] + e[H_2O])} \quad (27)$$

La Ec. (27) demuestra que la velocidad de reacción depende tanto de la concentración del aldehído como del agua, según se indica en el numerador de esta ecuación.

El denominador de la Ec. (27) refleja dos centros activos, uno de ellos adsorbiendo agua y el otro el aldehído. Sin embargo, se puede observar que ambos centros pueden estar bloqueados por el agua.

Esta ecuación de velocidad, Ec. (27), fue evaluada empleando los datos de velocidades iniciales obtenidas experimentalmente (Figura 4.32 y Figura 4.33) en función de la concentración del aldehído [RCHO] y del [H₂O] a bajas concentraciones. Se empleó el software Origin para ajustar la ecuación de velocidad Ec. (27) a los datos experimentales. Se empleó un ajuste no lineal de datos y algoritmo de iteraciones Lavenberg-Marquard. Se obtuvo un coeficiente de correlación $R^2 = 0.998$. Los valores de los parámetros estimados a partir del ajuste no lineal son:

$$a = 0.072, \quad b = 10.224 \quad c = 0.895 \quad d = 0.922 \quad e = 0.203$$

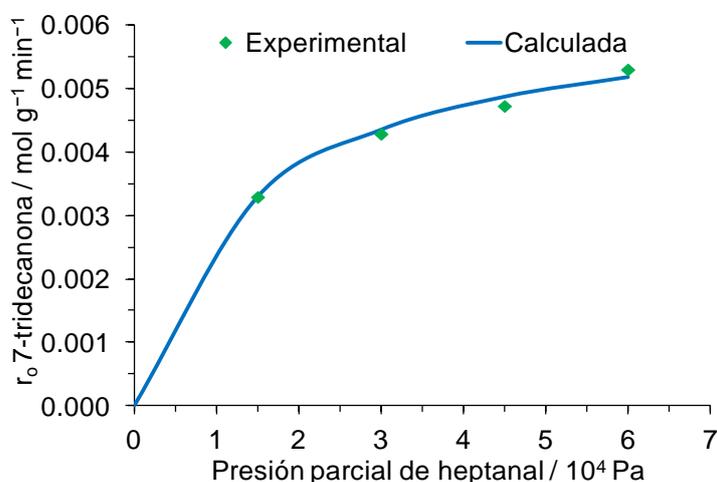


Figura 4.32. Comparación entre las velocidades iniciales experimentales y calculadas en la cetonización de heptanal catalizada sobre CeO₂-6nm en presencia de una cantidad constante de agua (1.5 10⁴ Pa), como función de la presión parcial de heptanal (1.5, 3, 4.5 y 6 10⁴ Pa). La gráfica se obtuvo a partir de los datos calculados usando el programa ORIGIN. Ver condiciones de reacción para CeO₂-6nm en Figura 4.20.

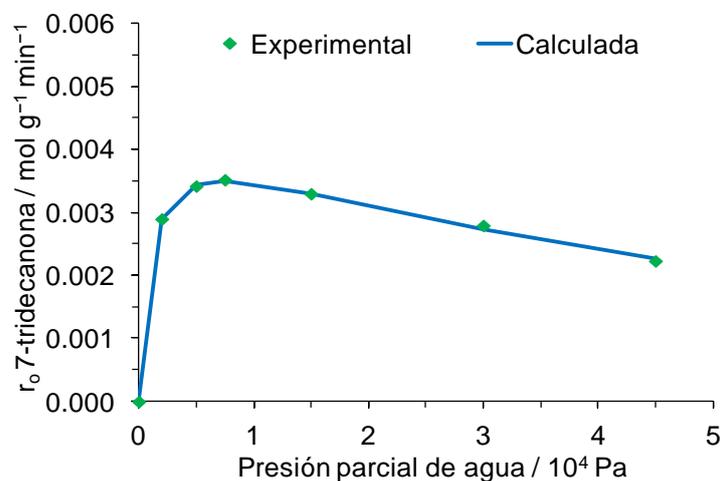


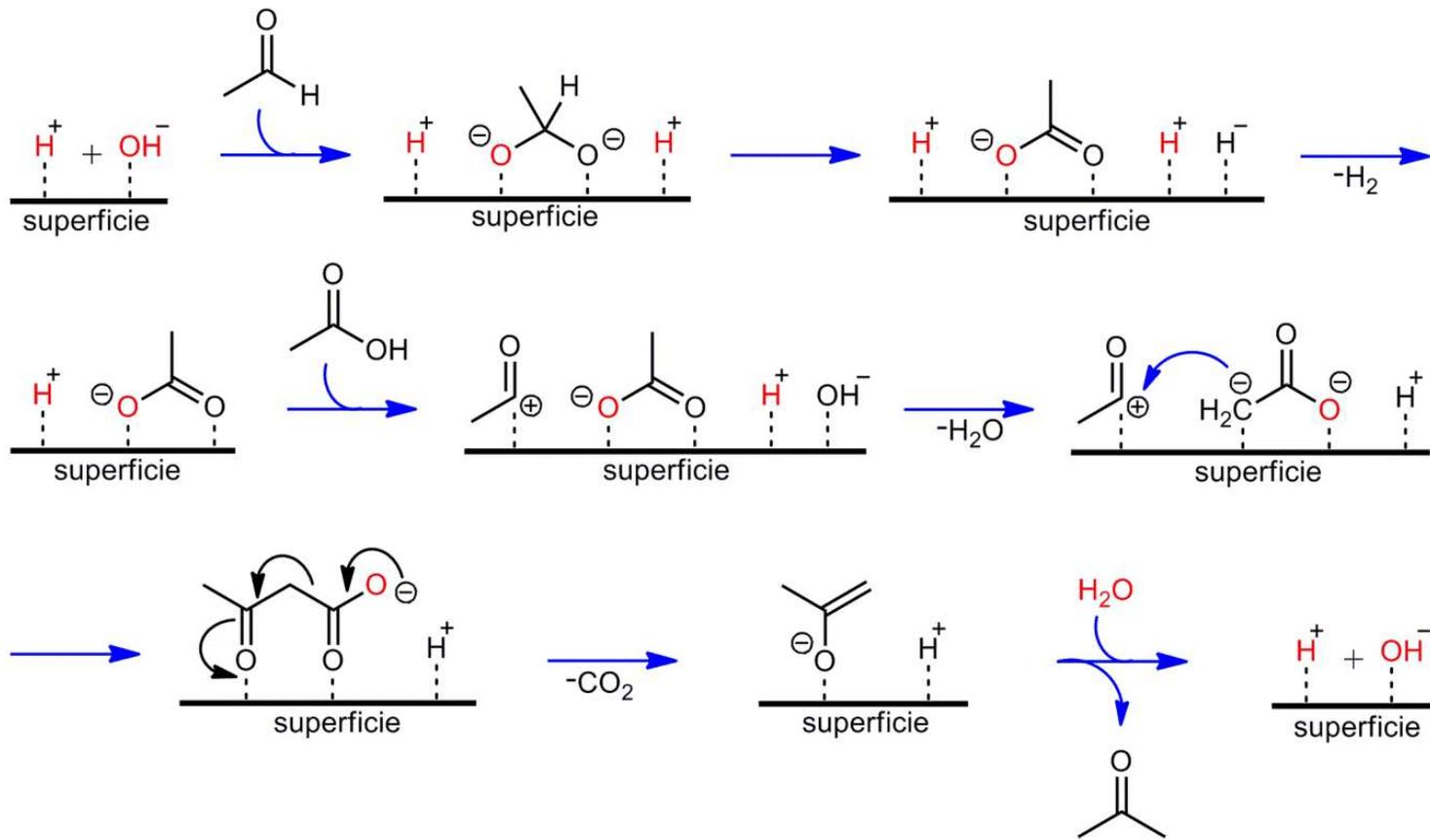
Figura 4.33. Comparación entre las velocidades iniciales experimentales y calculadas en la cetonización de heptanal catalizada sobre CeO₂-6nm en presencia de una cantidad constante de heptanal (1.5 10⁴ Pa), como función de la presión parcial de agua (0.2, 0.5, 0.8, 1.5, 3 y 4.5 10⁴ Pa). La gráfica se obtuvo a partir de los datos calculados usando el programa ORIGIN. Ver condiciones de reacción en Figura 4.19.

4.4 MECANISMO GENERAL DE CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS

En los apartados anteriores se confirmó, a través de experimentos cruzados (Esquema 4.3) que el ácido carboxílico es el intermedio de reacción en la formación de cetonas a partir de aldehídos. Otros experimentos excluyeron el producto de condensación aldólica como posible intermedio (Esquema 4.4). La formación del ácido proviene de la deshidrogenación oxidativa del aldehído al consumir una molécula de agua, con la consiguiente formación de hidrógeno molecular, cuya cantidad se cuantificó con la correcta estequiometría (Ec. 4.2).

En las etapas de reacción, se ha observado que se deben consumir dos moléculas de agua para que dos aldehídos se transformen en ácidos carboxílicos y formen la cetona. Una de las moléculas de agua necesaria para la oxidación, se produce en la etapa de descarboxilación cetónica de los ácidos formados. La otra molécula de agua, en el caso del CeO_2 , se debe suministrar externamente, mientras que sobre el $m\text{-ZrO}_2$, ésta se obtiene de la reacción paralela de condensación aldólica. Se detectó además que se forma un equivalente de dióxido de carbono, que es consistente con la descarboxilación cetónica de ácidos carboxílicos.

En general, se ha planteado como mecanismo de reacción sobre los catalizadores de ZrO_2 y CeO_2 , la oxidación de un aldehído por deshidrogenación, seguido de la descarboxilación cetónica del ácido carboxílico correspondiente, tal como se muestra en el Esquema 4.12. Una molécula de aldehído se coordina a un grupo hidroxilo de la superficie y cambia la geometría del carbono carbonílico de trigonal planar a tetraédrica. En esta configuración, se propone que una especie hidruro se transfiere a la superficie, se combina con un protón y se desorbe como hidrógeno molecular. El carboxilato remanente, puede entonces reaccionar con una segunda molécula de ácido a través del mecanismo establecido para la cetonización de ácidos carboxílicos. De tal forma que, el ácido se activa por deshidroxilación y el carboxilato sufre una segunda desprotonación. El enlace carbono-carbono se forma por un ataque nucleofílico del carboxilato desprotonado al carbono carbonílico del ácido deshidroxilado. El beta-cetoácido formado se descarboxila, y los productos, la cetona y el dióxido de carbono se desorben. Finalmente el grupo hidroxilo de la superficie se regenera por adsorción de una molécula de agua (Esquema 4.12).



Esquema 4.12. Mecanismo propuesto para la cetonización de aldehídos sobre ZrO_2 y CeO_2 .

4.5 REACCIONES SECUNDARIAS EN LA CETONIZACIÓN DEL HEPTANAL SOBRE ÓXIDO DE CIRCONIO Y DE CERIO

Una vez que se ha establecido el ácido heptanoico como intermedio en la cetonzación de heptanal, y la descarboxilación cetónica como segundo paso de reacción, se construyó una red de reacciones secundarias y se estudió el origen de los sub-productos. Está claro que en paralelo ocurre la condensación aldólica que también puede ser fuente de otros sub-productos secundarios. Entre los diferentes sub-productos se observaron varias cetonas con cadena alquílica de diferente longitud, productos de condensación aldólica isomerizados, hexano, 1-heptanol y un compuesto derivado de la hidrogenación del producto de condensación aldólica.

4.5.1 Formación de cetonas C₈ – C₁₇

En las reacciones de cetonzación de heptanal sobre CeO₂-11nm y *m*-ZrO₂ en ausencia y en presencia de agua, se detectaron por GC-MS diferentes cetonas con 8 a 17 átomos de carbono (C₈ – C₁₇, Tabla 4.4). En la Figura 4.34 se expone la distribución de cetonas para ambos catalizadores en presencia y en ausencia de agua. Principalmente se han detectado las siguientes cetonas: C₈H₁₆O: 2-octanona, C₉H₁₈O: 3-nonanona, C₁₁H₂₂O: 5-undecanona, C₁₅H₃₀O: 7-pentadecanona, (5-pentadecanona también se observó en muy baja cantidad) y C₁₇H₃₄O: 9-heptadecanona.

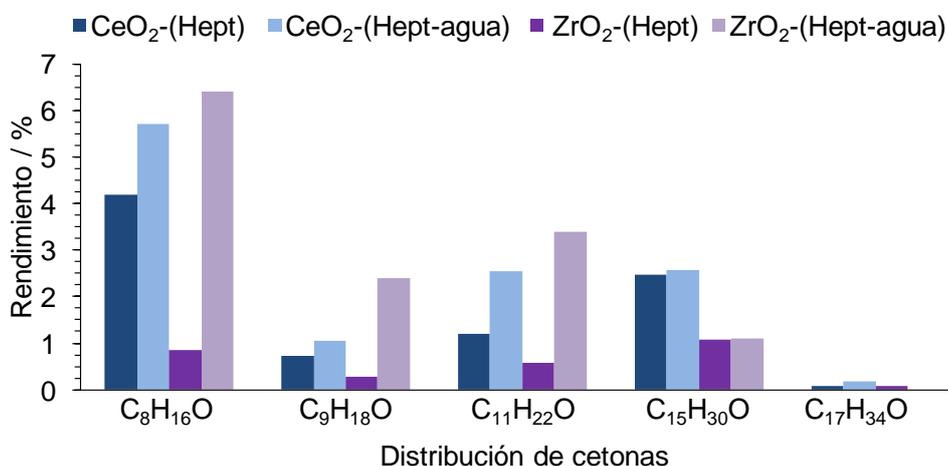
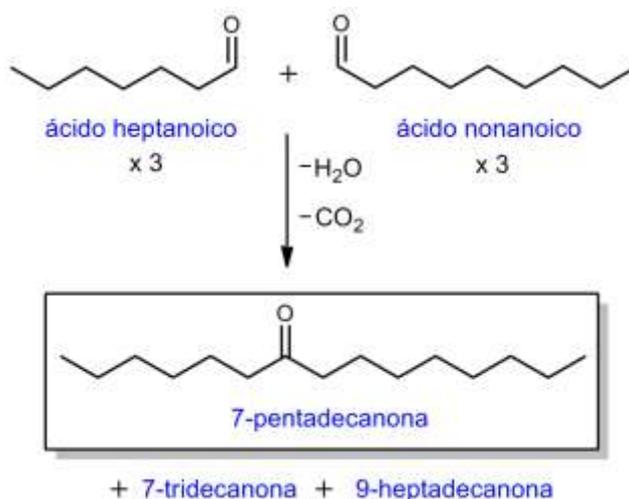


Figura 4.34. . Rendimiento de cetonas de las reacciones sobre CeO₂-11nm y *m*-ZrO₂ en ausencia y en presencia de agua, con relaciones molares heptanal : agua 1 : 8 (Tabla 4.4). C₈H₁₆O: 2-octanona, C₉H₁₈O: 3-nonanona, C₁₁H₂₂O: 5-undecanona, C₁₅H₃₀O: 7-pentadecanona, C₁₇H₃₄O: 9-heptadecanona.

La cetona 7-pentadecanona, no puede provenir de la fragmentación del producto principal porque el número de carbonos de esta molécula es superior al de la cetona 7-tridecanona. Para confirmar la identidad inequívoca de esta cetona, se sintetizó la 7-pentadecanona a través de la descarboxilación cetónica de ácido heptanoico y ácido nonanoico sobre *m*-ZrO₂ (Esquema 4.13). El espectro de masas y el tiempo de retención en GC de la cetona detectada en la mezcla de reacción y de la muestra auténtica fueron idénticos. De esta forma, surgió la hipótesis de que esta cetona se podía producir en la mezcla de reacción de la misma manera en que se sintetizó la 7-pentadecanona, es decir; por descarboxilación cetónica de ácido nonanoico y ácido heptanoico. Por consiguiente, el ácido nonanoico se debería formar bajo las condiciones de reacción establecidas.



Esquema 4.13. Reacción de ácido heptanoico y ácido nonanoico para formar 7-pentadecanona, 7-tridecanona y 9-heptadecanona sobre $m\text{-ZrO}_2$. Condiciones de reacción: ácido heptanoico (1.82 g) y ácido nonanoico (1.5 g) se alimentaron juntos con un flujo de $0.147 \text{ mL min}^{-1}$ sobre 0.500 g de $m\text{-ZrO}_2$ a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo flujo de nitrógeno (144 mL min^{-1}). Relación molar ácido heptanoico : ácido nonanoico 1 : 1.

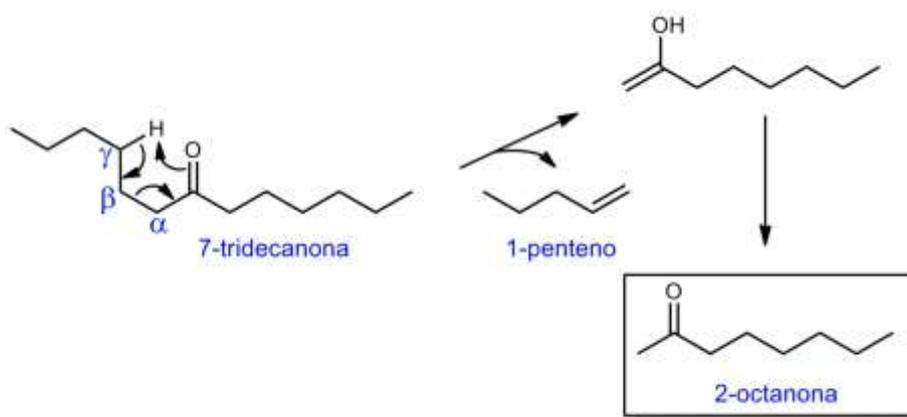
Al comparar las cetonas formadas para un mismo catalizador, se observa que el rendimiento aumenta cuando se alimenta agua a la reacción. Por esto, se propone como hipótesis de trabajo que la mayoría de estas cetonas se forman por isomerización del producto de condensación aldólica y reversión del equilibrio, seguido por la reacción de cetonización de los aldehídos isomerizados o a través del rearrreglo del McLafferty. Los detalles se explican en la siguiente sección.

4.5.1.1 Rearreglo de McLafferty

Del grupo de cetonas observadas como sub-productos, la cetona que se forma en mayor cantidad es la 2-octanona (Figura 4.34). A partir de la distribución de productos se puede asumir que su formación es diferente de todas las demás porque es la única con un número par de átomos de carbono. Su formación se puede explicar de la siguiente manera:

Las cetonas alifáticas que tienen hidrógenos en sus átomos de carbono γ experimentan una ruptura característica llamada rearrreglo de McLafferty donde

el átomo de hidrógeno pasa del carbono γ al oxígeno del carbonilo, se rompe el enlace entre los carbonos α y β beta y se produce un alqueno y una cetona. Esta fragmentación para producir 2-alcanonas se observa comúnmente cuando se producen cetonas con cadena carbonada larga bajo severas condiciones de reacción, como por ejemplo en la pirólisis de decanoato de calcio.^[110] Este tipo de reacción secundaria es la que se produce a partir del producto principal 7-tridecanona para formar la 2-octanona (Esquema 4.14).



Esquema 4.14. Rearreglo de McLafferty de 7-tridecanona para producir 2-octanona.

4.5.1.2 Formación de cetonas de diferente longitud de cadena después de una isomerización del producto de condensación aldólica

En la sección 4.2.1.2, se estudió la reacción del producto de condensación 2-pentil-2-nonal en presencia de agua sobre $\text{CeO}_2\text{-6nm}$. Se obtuvo 40% de conversión y selectividad a la 7-tridecanona de 13%, a otras cetonas $\text{C}_8\text{-C}_{19}$ de 9% y a los isómeros del 2-pentil-2-nonal de 32%. Estos isómeros detectados en la mezcla de reacción se han identificado como recurso potencial de ácido nonanoico.

En el Esquema 4.15 se describe la isomerización del doble enlace del producto de condensación aldólica, 2-pentil-2-nonal, sobre el óxido de cerio. Es importante mencionar, que el doble enlace se encuentra en resonancia con el grupo carbonilo

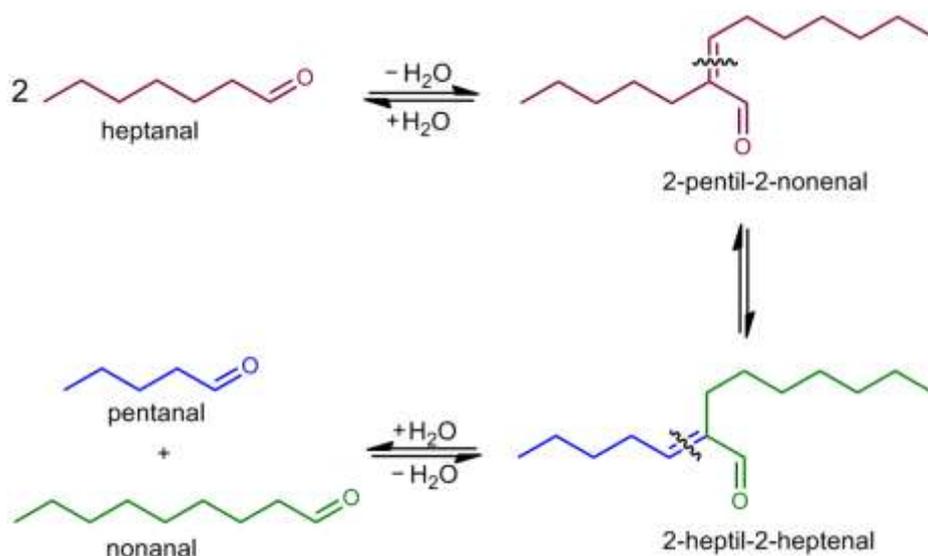
en ambos isómeros. Esto indica que la entalpía de formación de ambos isómeros es similar, con lo cual se puede esperar una distribución estadística 1 : 1 para las dos posibles posiciones del doble enlace.

Al verse favorecido el equilibrio entre ambos isómeros, en presencia de agua se puede revertir el equilibrio aldólico del producto de condensación hacia los aldehídos, formando dos moléculas de heptanal o una molécula de pentanal y otra de nonanal, según la posición del doble enlace (Esquema 4.15). Posteriormente, la oxidación de los aldehídos isomerizados a los correspondientes ácidos carboxílicos, debe ocurrir de manera análoga a la oxidación de heptanal.

Cuando se llevó a cabo la reacción del producto de condensación aldólica en presencia de agua (Esquema 4.4), se observó que el equilibrio aldólico se revierte, formando los aldehídos correspondientes y posteriormente los ácidos que reaccionan para formar cetonas. Se obtuvo que el valor de selectividad de otras cetonas (9%) es comparable con el rendimiento obtenido para la 7-tridecanona (13%) Esta observación experimental apoyó la hipótesis de que la formación de ambos isómeros se favorece en igual medida sobre el óxido de cerio.

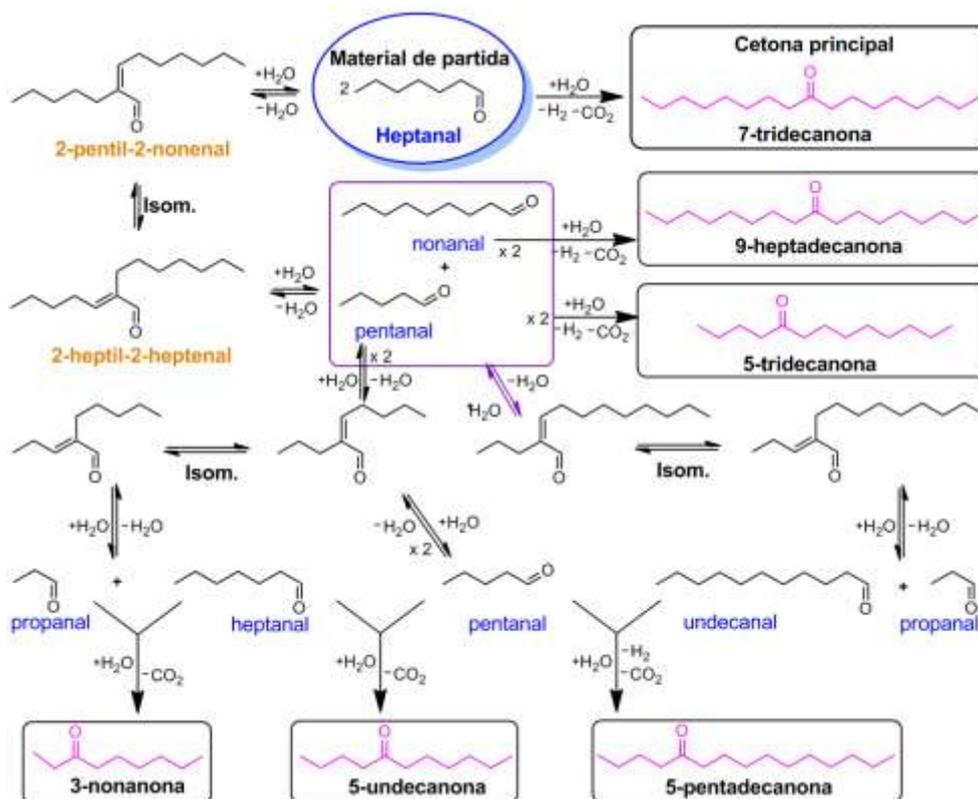
Si la isomerización se lleva a cabo como se ha descrito en el Esquema 4.15, los productos derivados del pentanal y nonanal se deberían detectar en la mezcla de reacción. Además, los aldehídos de segunda generación tales como propanal y undecanal se podrían observar también en concentración más baja o incluso algunos productos derivados de éste. Los aldehídos no se detectaron por GC-MS, pero se observaron las siguientes cetonas: 3-nonanona, 5-undecanona, 5-pentadecanona, 7-pentadecanona y 9-heptadecanona. Estas cetonas se deben haber formado a partir de la cetonización de aldehídos con diferente longitud de cadena.

En el Esquema 4.16, se muestra una secuencia de pasos que apoya claramente el camino de formación de los sub-productos cetónicos, a través de la isomerización del producto de condensación y de la reacción retro-aldólica.



Esquema 4.15. Mecanismo propuesto para la formación de aldehídos de diferente longitud de cadena a partir de la isomerización del doble enlace del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal. Dos moléculas de aldehído forman el producto de condensación aldólica, en el que el doble enlace puede equilibrarse en dos posiciones alternativas en resonancia con el grupo carbonilo. Con la reacción retro-aldólica del producto isomerizado se obtienen dos moléculas de aldehído con $n+2$ y $n-2$ átomos de carbono.

El material de partida, heptanal, tiene dos opciones principales de reacción; por un lado forma la 7-tridecanona a través de la reacción de cetonicación y por el otro, forma el producto de condensación 2-pentil-2-nonenal. Este producto de condensación isomeriza a 2-heptil-2-heptenal, el cual, en presencia de agua se transforma en los aldehídos pentanal y nonanal. Estos aldehídos de segunda generación reaccionan entre sí para formar la 5-tridecanona y dos moléculas de nonanal forman la 9-heptadecanona (ambas observadas en trazas). Por otra parte, dos moléculas de pentanal forman el correspondiente producto de condensación, e igualmente, una molécula de pentanal y otra de nonanal. El doble enlace de estos productos de condensación isomeriza, y en presencia de agua se forman los correspondientes aldehídos: propanal, pentanal, heptanal, y undecanal. Estos aldehídos reaccionan a través del camino de cetonicación y forman las cetonas 3-nonanona (propanal + heptanal), 5-undecanona (heptanal + pentanal) y 5-pentadecanona (pentanal + undecanal) (Esquema 4.16).



Esquema 4.16. Mecanismo propuesto para la formación de cetonas de diferente longitud de cadena a partir del aldehído heptanal. Los diferentes aldehídos se forman a través de la reversión del equilibrio aldólico a partir del producto de condensación isomerizado.

Con la secuencia de reacciones de condensación aldólica, la isomerización del doble enlace y la reacción retro-aldólica del Esquema 4.16, se muestra un camino plausible para isomerizar productos de condensación y obtener nuevos aldehídos con diferente longitud de cadena que pueden oxidarse a ácidos carboxílicos y seguir el camino de la cetonización.

Esta reacción de isomerización del producto de condensación para formar diferentes aldehídos, se podría ver como una reacción análoga a la isomerización de olefinas por metátesis, la cual produce una distribución regular de olefinas de diferente longitud de cadena.^[111] Sin embargo, en la realización de este trabajo no se encontró información bibliográfica que reportara este tipo de reacción para

aldehídos o productos de condensación sobre óxido de cerio o de circonio. Los centros ácidos y/o básicos de los catalizadores podrían ser los responsables de esta reacción de isomerización del doble enlace.

Aunque el rendimiento de los productos de la reacción de isomerización es inferior al 15%, es un concepto importante que se podría desarrollar en un trabajo futuro.

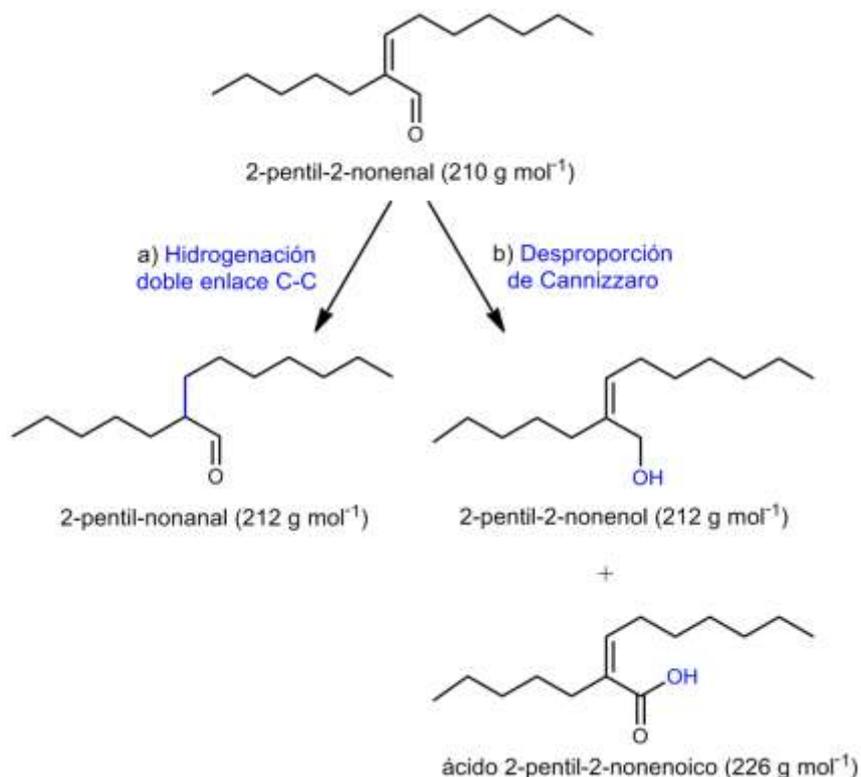
Una vez explicado el origen de las cetonas con diferente longitud de cadena, se identifica a continuación el compuesto con peso molecular de 212 g mol^{-1} , derivado probablemente del producto de condensación aldólica.

4.5.2 Hidrogenación del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal

Se estudió el origen del compuesto con peso molecular 212 g mol^{-1} , masa que corresponde al producto hidrogenado de condensación aldólica. Este compuesto se ha detectado en la reacción de cetonización de heptanal sobre *m*-ZrO₂-A con rendimientos de 3 a 6% (Tabla 4.2, entrada 2) y sobre catalizadores de CeO₂ con rendimientos de 1 a 5% (Tabla 4.3). También se observó el compuesto en la reacción de 2-pentil-2-nonenal en presencia de agua con un rendimiento de 12% (Esquema 4.4). Hay dos posibles isómeros del aldehído insaturado hidrogenado: el alcohol alílico producido por la reducción del aldehído o el aldehído saturado formado por la hidrogenación del doble enlace C-C.

Como primera hipótesis, se estudió la hidrogenación del enlace C-C del producto de condensación aldólica. Se hidrogenó el doble enlace de 2-pentil-2-nonenal con un catalizador de Pd/C, bajo flujo y presión de hidrógeno. El tiempo de retención en GC y el espectro de masa obtenido por GC-MS confirmaron que el compuesto con una masa de 212 g mol^{-1} es el producto de condensación aldólica con el doble enlace hidrogenado, el 2-pentil-nonanal (Esquema 4.17, a). La capacidad de hidrogenación del catalizador de óxido de cerio, que se demostró con este resultado, concuerda con estudios reportados en la bibliografía de que el óxido de cerio cataliza reacciones de hidrogenación, como la reducción de triples enlaces en presencia de hidrógeno.^[112,113]

Una reacción adicional que podría producirse en el medio de reacción para formar otro compuesto reducido es la desproporción de Cannizzaro del producto de condensación aldólica. Esta reacción formaría un alcohol alílico junto con el ácido carboxílico correspondiente (Esquema 4.17, b). Para averiguar si esta reacción ocurre, se sintetizó el alcohol alílico por reducción del producto de condensación aldólica con NaBH_4 y el ácido carboxílico insaturado por oxidación con oxígeno. Sin embargo, ninguno de estos dos compuestos se detectó en la mezcla de productos de reacción. Este resultado excluye la reducción del producto de condensación por desproporción de Cannizzaro, y confirma inequívocamente la reducción del doble enlace de 2-pentil-2-nonenal bajo las condiciones de reacción.



Esquema 4.17. Mecanismo propuesto para la formación de compuestos hidrogenados del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal con peso molecular de 212 g mol^{-1} . El alcohol insaturado se puede producir junto con el ácido carboxílico insaturado a través de la desproporción de Cannizzaro. El aldehído saturado con el mismo peso molecular se puede formar por la hidrogenación del doble enlace C-C.

4.5.3 Reacción de descarbonilación de heptanal

Sobre la base de que los aldehídos a alta temperatura pueden descarbonilar, se monitorizó la presencia de *n*-hexano en la mezcla de “otros” productos de reacción sobre los catalizadores de CeO₂ de la Tabla 4.3. Aunque la descarbonilación de un aldehído requiere en general un metal que catalice esta reacción,^[114–116] no se puede descartar la idea de que la alta temperatura empleada en la reacción de cetonización pueda facilitar esta reacción (Ec. 4.9). Por tanto, en la Figura 4.35 se puede observar que el rendimiento de este producto en todas las reacciones sobre CeO₂ es inferior al 2%. Con lo cual se puede concluir que la descarbonilación no es una reacción importante en la reacción de heptanal sobre CeO₂. La selectividad a *n*-hexano se encuentra incluido en “total otros” en la Figura 4.35.



Ec. 4.9

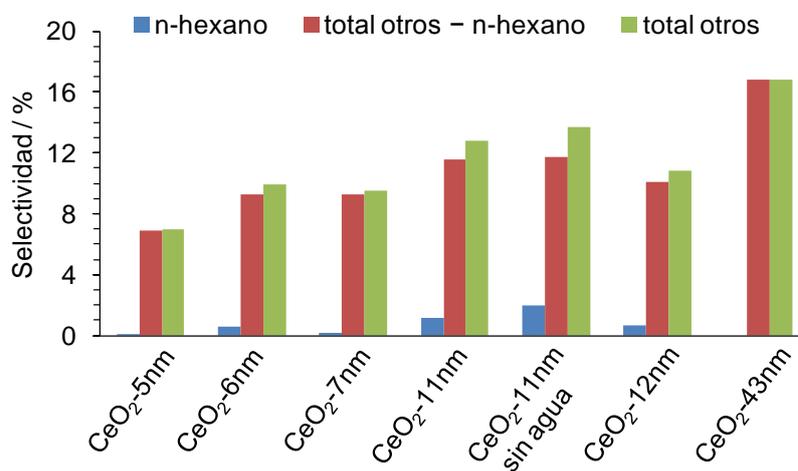


Figura 4.35. Contribución de *n*-hexano al grupo de “otros” productos de la Tabla 4.3. “Total otros” representa los valores de la Tabla 4.3 y corresponde a la suma de las columnas: “*n*-hexano” y “total otros - *n*-hexano”.

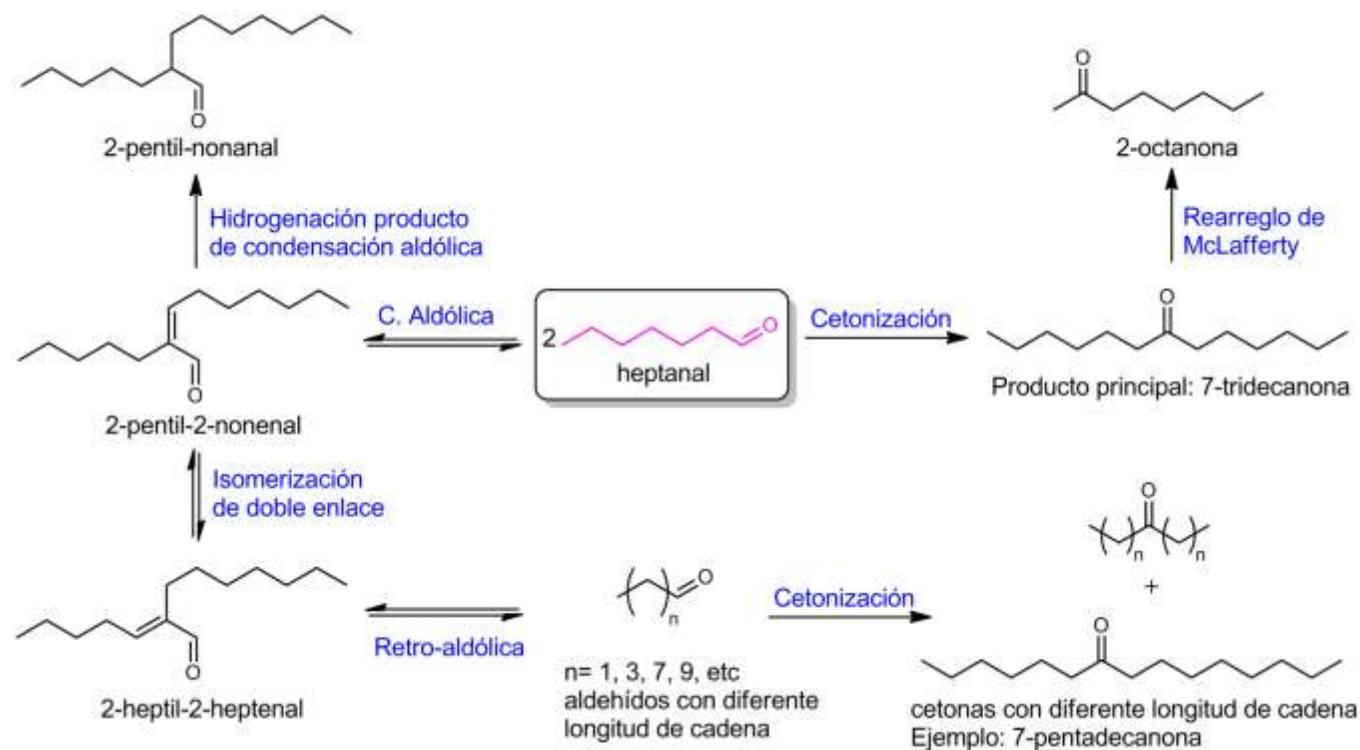
4.5.4 Formación de 1-heptanol – Reacción de Cannizzaro

En la reacción de heptanal en presencia de agua sobre CeO_2 -43nm, se detectó 1-heptanol como subproducto, con un rendimiento de 3.6% (sección 4.1.4.1). Es posible que éste se forme a través de la reacción de Cannizzaro, la cual se lleva a cabo a partir de dos aldehídos que desproporcionan para formar un alcohol primario y el ácido carboxílico correspondiente (Ec. 4.10). Esta reacción se favorece con aldehídos no enolizables (sin hidrógeno α), lo cual puede explicar el bajo rendimiento de este subproducto a partir de heptanal sobre este catalizador de baja superficie. Considerando que es probable la formación de 1-hepteno, se monitorizó este compuesto pero no se detectó como producto de reacción.



Ec. 4.10

En conclusión, la selectividad al producto de condensación aldólica y sus isómeros en presencia de agua es baja para la reacción de cetonización de heptanal (<5%, Tabla 4.3, entrada 1 a 4). Los isómeros de 2-pentil-2-nonenal se observan con alta selectividad cuando el producto de condensación aldólica se alimenta directamente (32 %, Esquema 4.4). La formación de cetonas derivadas de la reacción de McLafferty de 7-tridecanona y de la isomerización del producto de condensación aldólica seguida de una reacción retro-aldólica y cetonización, se pueden disminuir empleando catalizadores de tamaño de cristal pequeño (<10 nm). La selectividad de estos productos se limita a 10% sobre estos catalizadores (Tabla 4.3, entrada 1 a 3). Finalmente, el aldehído saturado, el 2-pentil-nonanal, se forma sobre CeO_2 en la reacción del producto de condensación aldólica en presencia de agua. Teniendo en cuenta estos resultados, y las reacciones de control mencionadas anteriormente, se puede establecer una red completa de reacciones, como se muestra en el Esquema 4.18.

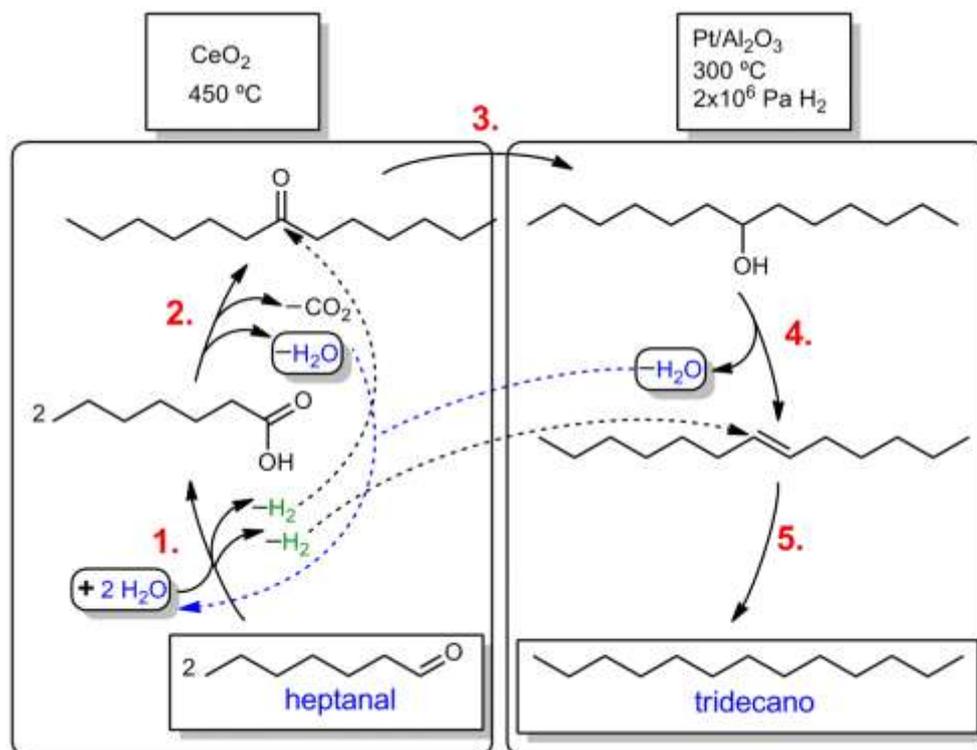


Esquema 4.18. Red completa de reacciones para la transformación de heptanal sobre óxido de cerio y de circonio. Durante la reacción de cetonización el heptanal se oxida a ácido heptanoico y posteriormente reacciona para formar la cetona simétrica 7-tridecanona. Esta cetona puede sufrir un reordenamiento de McLafferty que causa una fragmentación de la cetona formando 2-octanona. De manera paralela al camino de cetonización, el aldehído puede estar en equilibrio con su producto de condensación aldólica. Este producto de condensación aldólica puede sufrir una isomerización del doble enlace y/o hidrogenarse para formar el aldehído saturado. Los productos de condensación aldólica isomerizados pueden sufrir una reversión del equilibrio aldólico y producir aldehídos con diferente longitud de cadena. La cetonización de estos aldehídos forma cetona con diferente longitud de cadena o con diferente posición del grupo carbonilo.

4.6 REACCIÓN EN CASCADA DE LA CETONIZACIÓN DEL ALDEHÍDO E HIDRODESOXIGENACIÓN DE LA CETONA

Una aplicación importante de la cetonización de aldehídos, es el aumento de la calidad de las mezclas derivadas de la biomasa para ser usadas como biocombustibles. Consecuentemente, en la reacción de cetonización de heptanal es necesario realizar algunos pasos adicionales para hidrogenar los productos formados, que son: convertir la cetona en alcohol, el alcohol en una olefina y finalmente en un alcano.

La reacción en cascada de la hidrogenación de cetonas se ha reportado en la bibliografía a partir de ácidos carboxílicos,^[117-119] pero no a partir de aldehídos. Sin embargo, cuando se emplean aldehídos, la reacción genera un interés especial porque durante la oxidación del aldehído se producen dos equivalentes de hidrógeno por molécula de cetona, y esta cantidad es exactamente la requerida para convertir la cetona en un alcano. Además, en el proceso de hidroduesoxigenación se produce una molécula de agua que puede reemplazar la molécula consumida en la oxidación de los aldehídos. En resumen, en el balance general de los cinco pasos de la reacción de aldehídos en hidrocarburos, dos moléculas de aldehído con n átomos de carbono son convertidas en un alcano lineal con $2n-1$ átomos de carbono y una molécula de dióxido de carbono (Esquema 4.19, Figura 4.36).



Esquema 4.19. Reacción en cascada de heptanal a tridecano. En el primer paso el aldehído se deshidrogena sobre CeO_2 -11nm a $450\text{ }^\circ\text{C}$; por cada dos moléculas de aldehído se consumen dos moléculas de agua y se producen dos moléculas de hidrógeno y de ácidos carboxílicos. En el segundo paso, sobre el mismo lecho catalítico dos moléculas de ácido heptanoico reaccionan para formar la 7-tridecanona co-producendo una molécula de agua y otra de dióxido de carbono. En el tercer paso, sobre un lecho de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de $2 \times 10^6\text{ Pa}$, la cetona formada se reduce al alcohol correspondiente, el 7-tridecanol. En el cuarto paso el alcohol se deshidrata bajo las mismas condiciones de reacción y finalmente en el quinto paso la olefina se hidrogena para formar un alcano lineal.

El proceso catalítico de cetonización seguida por una hidrodeshidrogenación para convertir dos aldehídos en un alcano se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo alimentando separadamente heptanal y agua, con relación molar heptanal : agua 1 : 1, con presión de hidrógeno de $2 \cdot 10^6$ Pa y flujo de H_2 de 220 mL min^{-1} . El reactor estaba formado por dos lechos catalíticos conectados verticalmente. El lecho superior fue empaquetado con 1 g de CeO_2 -11nm y calentado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, y el inferior con 1.5 g de un catalizador de platino al 2% soportado sobre alúmina (Pt/Al_2O_3) y calentado a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Las condiciones empleadas en el segundo lecho fueron adaptadas de la bibliografía para la hidrogenación de cetonas sintetizadas por cetonización de ácidos carboxílicos.^[117] Estas condiciones producían los mejores resultados catalíticos.

Las reacciones preliminares se realizaron a presión atmosférica bajo flujo de nitrógeno o de hidrógeno, pero el rendimiento al alcano fue muy bajo. A presiones de $5 \cdot 10^5$ o $1 \cdot 10^6$ Pa aumentaba la conversión, pero la cetona no se hidrogenaba completamente. Por tanto, la reacción se llevó a cabo a $2 \cdot 10^6$ Pa de presión de hidrógeno y se observó que la conversión aumentó por encima del 95% (Figura 4.36). A partir de la hidrogenación de 7-tridecanona se obtuvo el alcano lineal tridecano con un rendimiento del 60% y otros alcanos con un rendimiento de 30%. Estos alcanos provienen de la hidrodeshidrogenación de otras cetonas (C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{11}H_{24}$, $C_{15}H_{32}$ y $C_{17}H_{36}$) y también de los productos derivados de la condensación aldólica ($C_{14}H_{30}$, Esquema 4.20). Se obtuvieron alquenos con un rendimiento del 5% aproximadamente que cubren el rango entre C_6 a C_{20} átomos de carbono. Además se observaron compuestos carbonílicos que fueron principalmente 7-tridecanona, 2-octanona y el producto de condensación hidrogenado. Adicionalmente, se observó heptano que proviene probablemente del heptanal no convertido. La Figura 4.36 también indica que la actividad catalítica de ambos lechos (CeO_2 -11nm y 2% de Pt/Al_2O_3) permanece estable a lo largo del tiempo de reacción estudiado. El balance de masa de la fase orgánica fue del 95% aproximadamente para cada reacción (calculado con respecto al rendimiento teórico, restando el peso de una molécula de dióxido de carbono). La composición exacta de la fracción de alcanos se observa en la Figura 4.37.

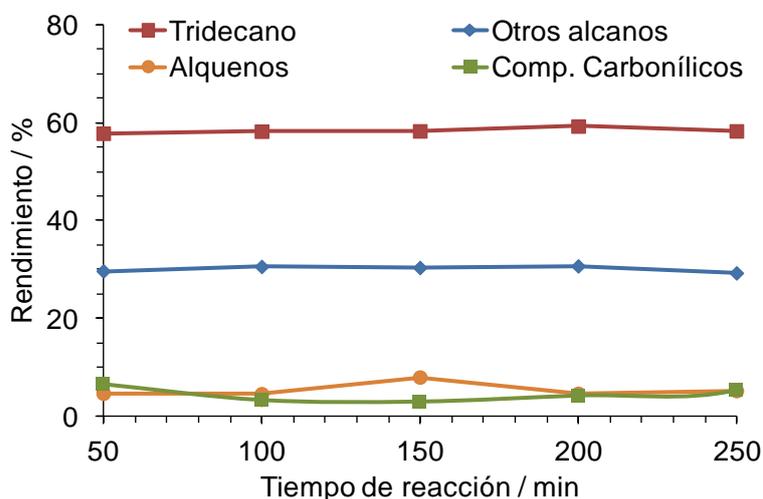
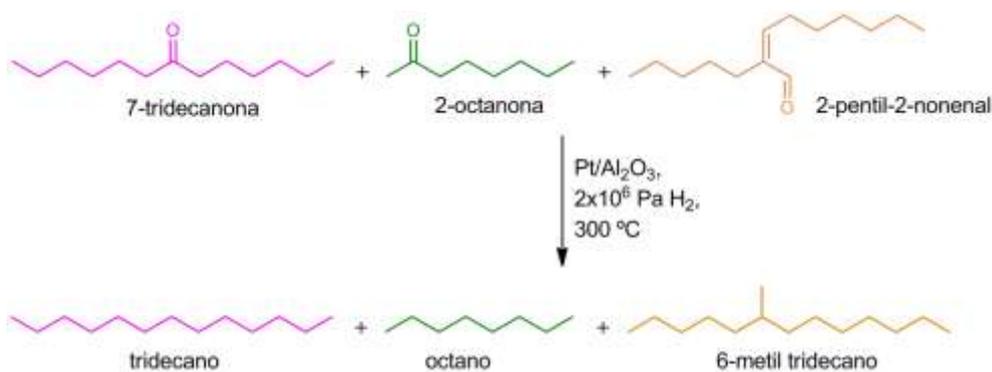


Figura 4.36. Rendimiento a los productos de la reacción en cascada de heptanal a tridecano. Los alquenos cubren el rango entre C₆ a C₂₀ átomos de carbono y los compuestos carbonílicos son principalmente 7-tridecanona, 2-octanona y el producto de condensación aldólica hidrogenado. Condiciones de reacción: la cetonización de heptanal y la hidrogenación de 7-tridecanona se llevaron a cabo en dos reactores de lecho fijo conectados verticalmente que contenían 1 g de CeO₂-11nm y 1.5 g de Pt/Al₂O₃ respectivamente y que fueron calentados a 450 °C y 300 °C respectivamente. Heptanal (5 mL, 0.1 mL min⁻¹) y agua (0.638 mL, 0.013 mL min⁻¹) se alimentaron separadamente con una relación molar heptanal : agua 1 : 1, flujo de hidrógeno de 220 mL min⁻¹ y presión de 2 · 10⁶ Pa.



Esquema 4.20. Hidrodesoxigenación de los productos principales: 7-tridecanona se transforma en tridecano, 2-octanona en octano y 2-pentil-2-nonenal en 6-metiltridecano.

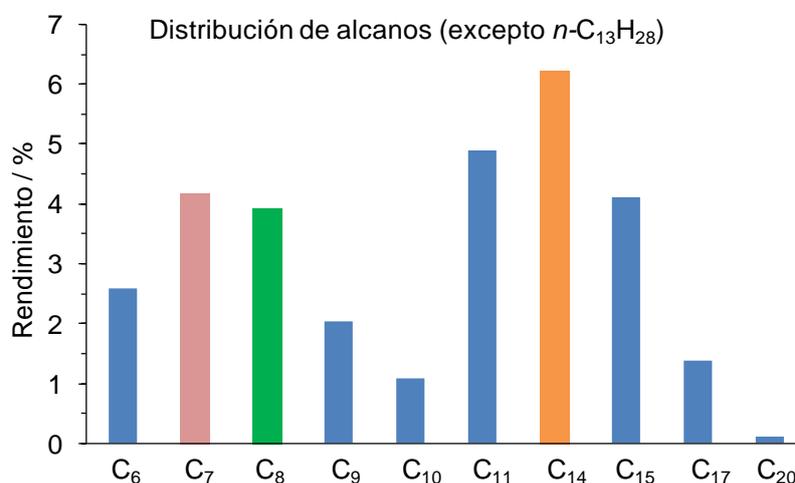


Figura 4.37. Distribución de los alcanos producidos en la reacción en cascada de heptanal a tridecano (excepto el rendimiento de tridecano). Se puede asumir que el alcano C₁₄ se produce a partir del producto de condensación aldólica, el octano a partir de 2-octanona y el heptano a partir del heptanal no convertido.

4.6.1 Destilación simulada de los productos hidrogenados de la reacción en cascada

El producto de la reacción de hidrogenación se evaluó por destilación simulada para determinar si la mezcla de hidrocarburos se encuentra en el intervalo de ebullición de los bio-combustibles. La posibilidad de que este producto tenga propiedades de bio-combustible es interesante porque el material de partida heptanal, se produce durante el tratamiento térmico de metil ricinoleato o aceite de ricino.^[50]

El análisis indicó que casi el 90% de la mezcla del producto crudo formado a través de la reacción en cascada de 5 pasos cae dentro del rango del punto de ebullición de la fracción de diesel (Figura 4.38). Adicionalmente, debido al alto contenido de alcanos lineales y mono-metil alcanos, la calidad como combustible diésel es excelente. Por tanto, se puede concluir que combinando la cetonización de aldehídos sobre óxido de cerio con un posterior paso de hidrodesoxigenación, los aldehídos se pueden transformar en un combustible diésel de alta calidad. Lo más

interesante de esta transformación es que no se consume hidrógeno adicional al producido *in-situ* en la reacción de deshidrogenación del aldehído.

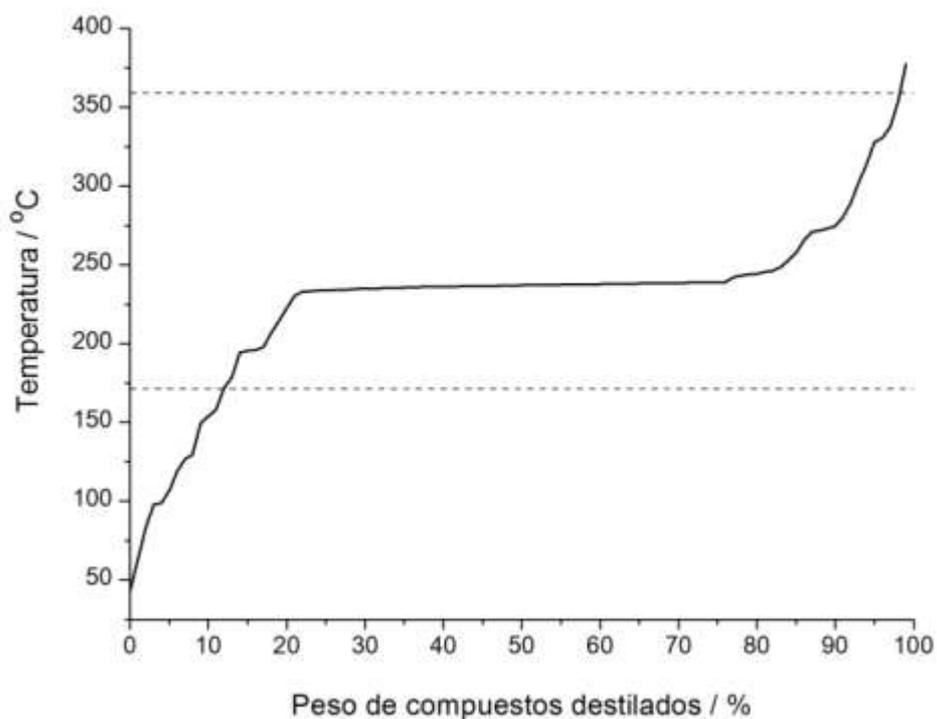


Figura 4.38. Destilación simulada de la mezcla de productos de las reacciones de heptanal sobre CeO_2 -11nm para producir 7-tridecanona como compuesto principal, seguido por la hidrogenación sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para producir tridecano y otros alcanos. Las líneas horizontales indican límites de temperatura para el combustible diésel (171–359 °C)

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

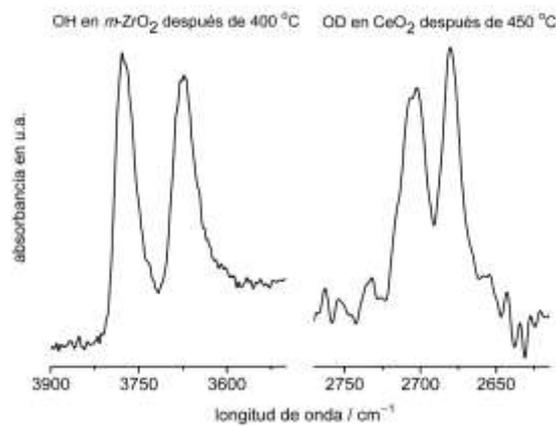
Se estudiaron las principales características texturales de los catalizadores con centros de circonio y de los óxidos de cerio comerciales y sintetizados en este trabajo. Se identificó la fase cristalina y el tamaño de cristal de cada material por difracción de rayos-X. El tamaño de cristal de algunos materiales de óxido de cerio se verificó por microscopía electrónica (TEM).

El análisis por termogravimetría (TG) entre 400 – 500 °C demostró que la pérdida de peso de los catalizadores de óxido de cerio varía en relación con el área superficial, e inversamente con el tamaño de cristal de los materiales. Estas pérdidas de peso se atribuyeron a la deshidroxilación de la superficie con la consiguiente pérdida de agua.

Se utilizaron técnicas de desorción a temperatura programada para estudiar el efecto de la temperatura sobre la superficie de los catalizadores. Se empleó la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃) para caracterizar los centros ácidos de los principales catalizadores de óxido de cerio y de circonio, obteniéndose que los materiales *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂ y CeO₂-11nm presentan centros ácidos de carácter débil. Adicionalmente, ésta técnica permitió monitorizar la desorción de agua entre 200 – 500 °C. Por otro lado, la reducción a temperatura programada (TPR) se usó para medir la reducibilidad de los catalizadores. La técnica demostró que los catalizadores de óxido de circonio empleados no son reducibles, mientras que los catalizadores de óxido de cerio presentan importantes propiedades redox. Estos materiales mostraron perfiles de reducibilidad de la superficie que se pueden relacionar con el área superficial.

La técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR) permitió la detección de los grupos hidroxilo superficiales de los catalizadores de óxido de circonio (*m*-ZrO₂ y *t*-ZrO₂) y de CeO₂-11nm, aún después del tratamiento a vacío y a alta temperatura. Adicionalmente, la adsorción de D₂O sobre CeO₂-11nm permitió detectar los tipos de deuteróxilos presentes a temperatura ambiente y después de calentar la

muestra a 350 y 450 °C en vacío. Se observó que los grupos deuteróxido coordinados a dos átomos de cerio sin vacante de oxígeno están presentes en el material en todas las medidas. Los grupos deuteróxido doblemente coordinados pero con una vacante adyacente en uno de los átomos de cerio, se detectan a partir del tratamiento a 350 °C y también están presentes aún después del tratamiento a 450 °C.



5.2 CONCLUSIONES CETONIZACIÓN DE ALDEHÍDOS

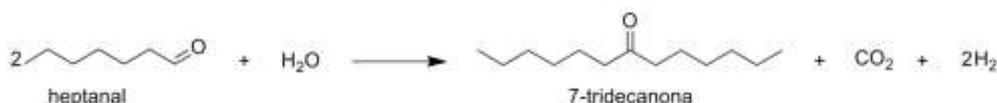
Se llevó a cabo la reacción de cetonización de heptanal y se optimizaron las condiciones de reacción sobre los catalizadores de óxido de circonio y de cerio. Se estableció 450 °C como temperatura óptima de reacción y los mejores resultados de selectividad se obtuvieron empleando una relación molar heptanal : agua de 1 : 8 para *m*-ZrO₂ y de 1 : 1 para CeO₂.

Los resultados catalíticos sobre diferentes materiales de circonio mostraron que se requieren centros de Zr cercanos, con un arreglo geométrico bien definido para una actividad catalítica alta. En esta reacción, la fase cristalográfica activa es la *monoclínica* y no la *tetragonal*. Adicionalmente, los resultados mostraron que un área superficial alta mejora la actividad catalítica.

Entre los catalizadores con centros de circonio, el material que presenta la mejor actividad catalítica es el $m\text{-ZrO}_2$, con conversiones cercanas al 90% y selectividades a 7-tridecanona de 39% en ausencia de agua y de 74% en presencia de agua. La presencia de agua aumentó la selectividad a las cetonas totales de un 43% a un 88%, además redujo la selectividad de 2-pentil-2-nonenal del 24% al 1%.

Se observó que los catalizadores de óxido de cerio con tamaño de cristal < 15 nm empleados en presencia de agua, producen entre el 66 – 79% de selectividad a 7-tridecanona y una selectividad cercana al 90% para el total de cetonas observadas. En ausencia de agua, la reacción sobre CeO_2 -11nm produjo una selectividad a la cetona del 56% y al total de cetonas del 66%, mientras que el 2-pentil-2-nonenal se observó con una selectividad de solamente un 3%.

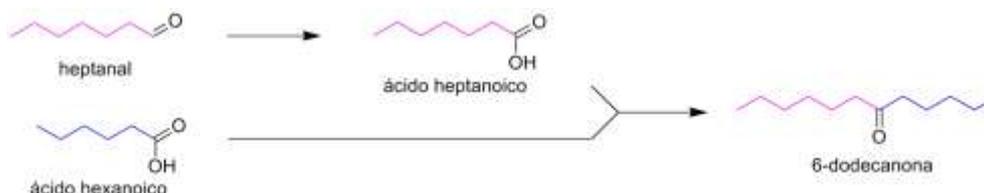
Se demostró que la estequiometría de la reacción sobre los óxidos de circonio y de cerio corresponde a la reacción de dos moléculas de aldehído y una de agua, para formar una molécula de cetona, una de dióxido de carbono y dos moléculas de hidrógeno. En presencia de agua se convirtieron aproximadamente 110 g de sustrato sobre 1 g de $m\text{-ZrO}_2$ sin presentar cambios en la actividad catalítica, y sobre CeO_2 se produce una disminución en la conversión alrededor del 18%. Se demostró que en la reacción sobre óxido de cerio, la adición de agua además de aumentar la selectividad al producto deseado, contribuye a la estabilidad del catalizador durante un tiempo de reacción prolongado.



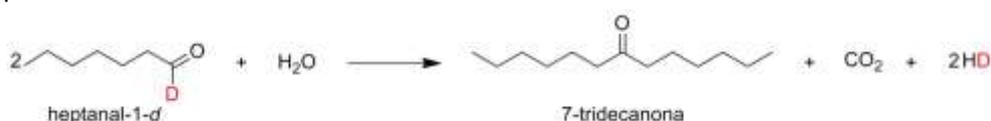
El producto de condensación aldólica se excluyó como intermedio en la cetonización de aldehídos. Cuando se llevó a cabo la reacción del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal (de heptanal) y hexanal, se produjo mayor rendimiento de la cetona 6-dodecanona, formada por el acoplamiento cruzado entre heptanal y hexanal, que de la cetona 7-tridecanona (de heptanal). La formación de 6-dodecanona indicó que el producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal no se transforma directamente en 7-tridecanona, lo que ocurre es que se revierte el equilibrio aldólico de este producto formándose heptanal, el cual reacciona posteriormente con hexanal para formar la cetona cruzada. Si el

producto de condensación aldólica se transformara directamente en la cetona, se produciría mayor rendimiento de 7-tridecanona que de 6-dodecanona.

Se comprobó por un experimento cruzado entre un aldehído y un ácido de diferente longitud de cadena, que el ácido carboxílico es un intermedio de reacción en la cetonización de aldehídos. Cuando reaccionó heptanal en presencia del ácido hexanoico se formó, aparte de los productos del homo-acoplamiento, el producto cruzado de cetonización 6-dodecanona. La detección de este producto indicó que el aldehído heptanal debe transformarse en el ácido correspondiente para reaccionar con el ácido hexanoico y formar la cetona.



La deshidrogenación directa del aldehído se demostró con un experimento con marcaje isotópico que consistió en la reacción del aldehído deuterado en la posición 1 sobre el óxido de circonio *monoclínico*. Los productos formados fueron 7-tridecanona, dióxido de carbono e hidrógeno molecular. La detección del deuterio del aldehído en el hidrógeno molecular corroboró que el aldehído se deshidrogena sobre el catalizador y forma un intermedio que se transforma posteriormente en la cetona.



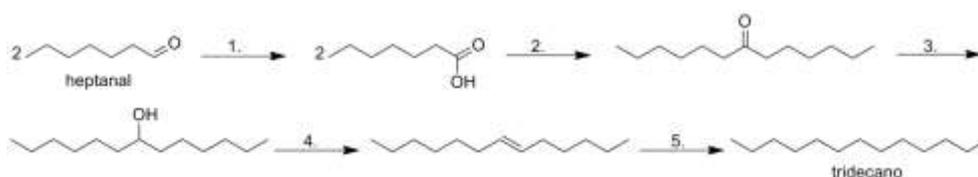
Se comprobó que la energía de activación del proceso global es menor para CeO_2 que para $m\text{-ZrO}_2$, con valores de 198 y de 110 kJ mol^{-1} respectivamente. Este resultado indicó que la reacción se favorece energéticamente mucho más sobre el óxido de cerio que sobre el circonio. Por otro lado, los perfiles de energía de activación para la cetonización de heptanal y del ácido heptanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 indicaron que la descarboxilación cetónica de un ácido carboxílico es más rápida que la oxidación de un aldehído al ácido correspondiente.

En conclusión, el análisis de los perfiles de energía de activación corroboró que la velocidad de descarboxilación cetónica de un ácido es mayor que la de un aldehído. Por lo tanto, se planteó que la etapa limitante sobre ambos óxidos es la oxidación del aldehído, específicamente la transferencia de hidruro del aldehído a la superficie. Esta hipótesis se confirmó a través del ajuste del modelo cinético propuesto a los datos experimentales de velocidades iniciales, teniendo en cuenta la etapa limitante mencionada previamente.

Se observó que la ecuación de velocidad para el óxido de cerio depende de la concentración del aldehído y del agua en la fase gas, mientras que la ecuación para el óxido de circonio depende solamente de la concentración del aldehído. Adicionalmente, se demostró que el agua es un competidor de los sitios de adsorción del aldehído, es decir de los grupos hidroxilo de la superficie.

Se observaron cetonas con diferente longitud de cadena como sub-productos principales. Se propuso que estas cetonas se forman por isomerización del producto de condensación aldólica, seguido por la reversión del equilibrio aldólico y la formación de aldehídos con diferente número de átomos de carbono que siguen el camino de la cetonización. Se detectaron también isómeros del producto de condensación aldólica, que apoyaron esta hipótesis y un producto derivado de la hidrogenación del doble enlace de este compuesto.

Se realizó una reacción en cascada de cinco pasos a partir del heptanal para formar alcanos. El hidrógeno producido en la reacción de cetonización, se consumió en la hidrogenación de la 7-tridecanona formada en la reacción. Este proceso formó diferentes alcanos, mayoritariamente tridecano. El análisis por destilación simulada de la mezcla obtenida indicó que casi el 90% del producto tiene el punto de ebullición en el rango del combustible diésel.



CAPÍTULO 6

PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

6. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

6.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

6.1.1 Difracción de rayos-X – Determinación de la fase cristalina y del tamaño de cristal por el método de Debye-Scherrer

Las medidas de difracción de rayos-X de los diferentes materiales fueron llevadas a cabo para confirmar la cristalinidad de las fases activas y para medir el tamaño promedio de cristal de los catalizadores. Las medidas fueron adquiridas sobre muestras en polvo, en geometría de Bragg-Bretano en la que la fuente de radiación y el detector se ubican a igual distancia de la muestra, y el ángulo del detector respecto a la muestra varía continuamente para interceptar la difracción en todas las direcciones.^[120] Se empleó un difractómetro CUBIX-PRO de PANalytical equipado con un goniómetro PW3050 (radiación Cu K α) provisto con un rejilla variable divergente. El rango de medida fue de 2° a 90° (2 θ), con un paso de 0.020° (2 θ) y un tiempo de medida de 35 segundos de paso. La medición se realizó a 298 K.

La determinación del tamaño de cristal se basa en el ensanchamiento que sufren los picos cuando el dominio cristalino es muy pequeño, resultando una relación inversamente proporcional entre ambos parámetros. Mediante difracción de rayos X se pueden determinar tamaños de dominio cristalino entre 3 y 100 nm.

El método más habitual y sencillo para estimar el tamaño de cristal a partir de las anchuras de sus picos de difracción de rayos X, es el desarrollado por Debye-Scherrer en 1918,^[121] basado en la ecuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D es el tamaño de cristal en nm que corresponde la anchura del pico a la mitad de la altura máxima, K la constante de Scherrer con un valor cercano a la unidad que depende de los perfiles de los cristales presentes en la muestra (0.8 < K < 1.1), λ la longitud de onda monocromática de la radiación X empleada, y

β es la anchura del pico medido a media altura en radianes (valor *FWHM*, Full Width at Half Maximum).

El valor *FWHM* se corrige teniendo en cuenta la contribución instrumental a la anchura del pico empleando un patrón externo como material de referencia, en este caso se usó LaB₆, obteniendo un valor de 0.165 mm. Y la longitud de onda usada es de 0.1542 nm⁻¹. La ecuación empleada para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción es:

$$FWHM_{muestra} = FWHM_{medido} - FWHM_{instrumental}$$

Donde:

$FWHM_{muestra}$ = es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

$FWHM_{medido}$ = es el ancho a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro.

$FWHM_{instrumental}$ = es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento empleando el patrón de referencia de LaB₆.

A través del método de Scherrer, se midió el tamaño promedio de cristal de todos los catalizadores empleados en este trabajo.

6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) – Medición del tamaño de cristal

Un microscopio electrónico de transmisión produce imágenes con resolución atómica de diferentes materiales, junto con datos espectroscópicos y patrones de difracción en regiones nanométricas. Estas características pueden ser observadas porque la muestra a analizar se ilumina con un haz de electrones que proviene generalmente de un filamento de tungsteno. Estos electrones pasan a través de una gran diferencia de potencial y adquieren una energía cinética que se puede relacionar con una longitud de onda gracias a la dualidad onda-partícula de la mecánica cuántica. Cuando los electrones abandonan la muestra, pasan a través de una lente que colecta los electrones dispersados, los enfoca en un solo punto y se genera la imagen.

Las imágenes de los catalizadores analizados se adquirieron en un microscopio electrónico de transmisión, con cañón de emisión de campo de alta resolución (HRTEM JEOL JEM-2100F) operado a 200 kV. Las muestras para los análisis TEM se prepararon de la siguiente manera: una pequeña muestra de catalizador se suspendió en diclorometano, se sonicó durante 30 minutos, y posteriormente se depositó una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre (300 μm) recubierta con carbono. Cuando se había evaporado el disolvente de la rejilla, se llevó a cabo el análisis de la muestra.

Las imágenes obtenidas por microscopía TEM de campo claro de los catalizadores de óxido de cerio; CeO₂-5nm, CeO₂-6nm y CeO₂-11nm permitieron medir el tamaño promedio de cristal de las muestras.

6.1.3 Determinación del área superficial por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La adsorción de gases se usa ampliamente para determinar el área superficial de un material finamente dividido o poroso.

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases es hallar el valor de la monocapa a partir de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para describir la isoterma. La superficie del sólido se considera como el adsorbente, con una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico, en el que la velocidad de condensación de las moléculas sobre lugares vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas de lugares ocupados. La ecuación que describe este estado se expresa como:

$$\frac{p}{V(p^\circ - p)} = \frac{1 + (c - 1) p}{V_m c p^\circ}$$

donde:

V_m = Volumen de la monocapa

c = Constante

p = Presión de equilibrio

p° = Presión de saturación del vapor a la temperatura de trabajo

V = Volumen de gas adsorbido a una presión relativa $\frac{p}{p^\circ}$

V_m y c se obtienen de la representación de los datos experimentales $\frac{p}{V(p^\circ-p)}$ frente a $\frac{p}{p^\circ}$

Al obtener el valor de la monocapa V_m , expresada como volumen de gas en condiciones normales, el área superficial de sólido se obtiene multiplicando el valor del número de moléculas necesarias para formar la monocapa, por el área de una molécula de adsorbato (gas, especie adsorbida), según la ecuación:

$$A = \frac{V_m a_m N}{V_{gas}} m^2 g^{-1}$$

Donde:

A = Área superficial del sólido

V_m = Volumen de la monocapa en cm^3 (STP) g^{-1}

a_m = Área de la molécula de adsorbato en m^2

N = Número de Avogadro en moléculas mol^{-1}

V_{gas} = Volumen molar de un mol de un gas ideal en condiciones normales en $cm^3 mol^{-1}$

Para calcular la superficie específica es necesario conocer el área que ocupa cada molécula de adsorbato sobre la superficie del catalizador. En el caso del nitrógeno es de 0.162 nm^2 .

Sobre la base del fundamento anterior, el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) fue usado para calcular el área superficial de todos los catalizadores estudiados en este trabajo, en el rango de presiones relativas entre 1 y 20 Pa. Las isotermas de fisisorción de nitrógeno fueron obtenidas usando un analizador Micromeritics ASAP 2420 con un baño de nitrógeno. El catalizador fue previamente evacuado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta que la presión estática permaneció constante por debajo de 70 Pa.

6.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA) – Determinación de pérdida de peso

La termogravimetría es una técnica de análisis térmico que determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. Se pueden definir tres tipos de análisis termogravimétricos:

- Isotermo: los cambios de masa se registran a una temperatura constante.
- Cuasi-isotermo: la muestra se calienta mientras la masa es constante y cuando se empiezan a producir cambios de masa se estabiliza la temperatura.
- Análisis dinámico: la muestra se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de temperatura controlada.

Con cada uno de estos tipos de análisis es posible generar una curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura o del tiempo, la cual suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original.

Para el análisis termogravimétrico dinámico de los catalizadores estudiados, se empleó un equipo Mettler Toledo TGA/SDTD 851e, midiendo en un rango de temperatura entre 50 y 900 °C, con flujo de aire de 35 mL min⁻¹ y rampa de calentamiento de 10 K min⁻¹.

6.1.5 Análisis químico por espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) – Cuantificación de elementos

Esta técnica está basada en el uso de un plasma de argón de alta temperatura en el que se inyecta una muestra líquida con el fin de ionizar los analitos presentes. Los átomos ionizados decaen a su estado fundamental mediante la emisión de fotones de energía característica de cada átomo. La intensidad de la emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, por lo que es posible obtener información cualitativa y cuantitativa empleando una recta de calibrado con patrones de diferentes elementos.^[122]

La cantidad de metal (Zr o Pt) incorporado en los catalizadores de ZrO-MCM-41 y Pt/Al₂O₃ se determinó por análisis químico de disoluciones ácidas de los catalizadores. Las disoluciones se prepararon disgregando 30 – 40 mg de catalizador en una mezcla de ácidos (HCl, HNO₃, HF) en proporciones volumétricas 3/1/1. La medición se realizó en un Espectrómetro de Emisión Varian 715-ES ICP-Optical 50.

6.1.6 Análisis por temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD-NH₃)

Esta técnica se basa en la capacidad que tiene un material para adsorber diferentes reactivos. La adsorción puede ser física y/o química. La forma e intensidad del pico de desorción térmica que se obtiene al calentar la muestra saturada del adsorbato, dan una idea de la capacidad de adsorción y la temperatura de desorción está relacionada con la fuerza de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. La capacidad de adsorción del material se cuantifica indirectamente mediante la medición de la cantidad de adsorbato que desorbe cuando la muestra se calienta.

En este caso, la acidez Lewis de los diferentes catalizadores fue medida a través de la desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃). El análisis fue llevado a cabo usando un analizador de quimisorción, Autochem II. El catalizador (0.1 g) fue pretratado en flujo de oxígeno a 450 °C por 30 min. Posteriormente, la muestra fue enfriada a 176 °C en flujo de Ar y saturada con NH₃ en He a un flujo de 10 ml min⁻¹. Finalmente, la desorción fue llevada a cabo calentando la muestra a 10 K min⁻¹ desde 176 hasta 600 °C. Los perfiles de TPD de los catalizadores fueron adquiridos usando un detector TCD y los compuestos desorbidos fueron identificados empleando un espectrómetro de masas OmniStar, Balzers instruments.

6.1.7 Análisis por temperatura programada de reducción (TPR)

Esta técnica se basa en la detección de los gases desprendidos después de una reacción química, en este caso, el gas que se detecta es el H₂ que no ha reaccionado al pasar a través de la muestra. A partir de su concentración es

posible determinar la cantidad de hidrógeno consumido y determinar el grado de reducibilidad de las especies metálicas o reducibles del material.

La reducción de los catalizadores fue llevada a cabo en un equipo Autochem 2910, Micromeritics. Una muestra de aproximadamente 0.3 g fue pretratada en flujo de O₂ (2%)/He a 550 °C por 1 hora y enfriada en flujo de helio hasta temperatura ambiente, seguido de una purga con argón. La muestra fue posteriormente reducida en flujo de H₂ (10%)/Ar. La temperatura se aumentó hasta 950 °C con una rampa constante de 10 K min⁻¹ y se mantuvo a la temperatura final durante 5 min. El agua producida durante la reducción fue eliminada burbujeando el gas por *n*-propanol y la cantidad de H₂ no consumido fue monitorizado por un detector de conductividad térmica (TCD).

6.1.8 Análisis por espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1000 μm. La característica principal de la espectroscopía IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de onda) a la que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra.

Las mediciones de IR de los catalizadores de circonio y de cerio se llevaron a cabo empleando un espectrómetro Nicolet iS10 de Thermo Fisher (32 scans), equipado con un detector DTGS (Sulfato de Tri-Glicina Deuterado), con resolución de 4 cm⁻¹ y provisto de una celda de vacío. Los experimentos se realizaron de la siguiente manera:

Para realizar el tratamiento térmico de los catalizadores de *m*-ZrO₂ y *t*-ZrO₂, se preparó una pastilla de 1 cm de diámetro usando 15–35 mg de cada catalizador. La pastilla se depositó en la celda y se aplicó vacío (10⁻¹ a 1 Pa) durante 1 hora a temperatura ambiente. Los espectros IR fueron adquiridos a temperatura ambiente, previo tratamiento en vacío a 300 y 400 °C.

En los experimentos de adsorción de agua deuterada (D₂O) como molécula sonda, sobre el catalizador CeO₂-11nm, se hizo un pretratamiento del material durante 1.5 h a 120 °C y 1 h a 450 °C en vacío (8.6 10⁻² Pa). Después de la activación, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente, se adicionaron sucesivas cantidades de D₂O (1.55 mL en fase gas con una presión de 1 Pa) y se adquirió un espectro IR después de cada dosis. La adición de D₂O se realizó hasta saturación de la superficie, indicada por fisisorción. Finalmente la presión en la celda fue equilibrada a 227 Pa con D₂O y el exceso de agua fue removido aplicando alto vacío a temperatura ambiente. La fortaleza de los centros activos se midió de acuerdo a la capacidad de evacuación de D₂O con una presión de vacío de 8.6 10⁻² Pa a temperaturas de 150, 350 y 450 °C. Se adquirió un espectro IR después de cada tratamiento de desorción a la temperatura respectiva.

La acidez Lewis de Zr-MCM-41 y ZrO-MCM-41 se determinó por adsorción – desorción de ciclohexanona monitorizada por espectroscopia IR. Los experimentos se llevaron a cabo empleando una pastilla auto-soportada de 10 mg cm⁻² del catalizador, la cual fue evacuada entre 10⁻² y 10⁻³ Pa a 400 °C durante una noche. A temperatura ambiente se registró el espectro inicial y se adicionó ciclohexanona a la celda. La desorción de ciclohexanona se realizó a vacío incrementando la temperatura a 50, 100 y 200 °C. Se adquirieron espectros IR a temperatura ambiente después de cada desorción de la muestra.

6.1.9 Cromatografía de gases (GC) y cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa (GC–MS)

Las muestras líquidas se analizaron por GC usando un equipo Agilent 7890A, equipado con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm) y un detector de ionización de llama (FID). La identidad de los compuestos analizados por GC se determinó por GC–MS usando un cromatógrafo de gases Agilent 6890N equipado con una columna HP-5 (30 m, 0.32 mm, 0.25 μm) y acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N. Se empleó *n*-dodecano como estándar externo a la reacción.

Los productos gaseosos fueron atrapados en una bureta de gases y analizados por cromatografía de gases en un equipo Varian 450 con configuración de analizador

de gases de refinería provisto de 3 canales. El hidrógeno fue analizado en una columna de 2 m con tamiz molecular de 0.5 nm empleando un detector de conductividad térmica (TCD). Los gases permanentes tales como CO y CO₂ fueron separados en una columna de tamiz molecular 13X y cuantificados con un detector de ionización de llama. Los hidrocarburos de bajo peso molecular fueron separados en una columna de 50 m Plot/Al₂O₃ (plot: porous layer open tubular) y cuantificados con un detector de ionización de llama (FID).

Los productos gaseosos de la reacción de cetonización de heptanal-1-*d* sobre *m*-ZrO₂ se analizaron en un espectrómetro de masas OmniStar/ThermoStar (Software Quadera QMG220 versión 4.40).

La destilación simulada se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC equipado con una columna Agilent J&W CP-SimDist (10 m, 0.53 mm, 2.65 μm) equipado con un detector de ionización de llama (FID).

6.1.10 Resonancia magnética nuclear (NMR) de protón (¹H), de carbono-13 (¹³C) y con mejora sin distorsión por transferencia de polarización (DEPT).

Con la finalidad de confirmar la identidad de los compuestos sintetizados: 7-tridecanona, 2-pentil-2-nonenal, heptanoato de heptilo, 2-pentil-nonanal, 2-pentil-2-nonenol, ácido 2-pentil-2-nonenoico y para verificar el grado de deuteración del heptanal-1-*d*, se realizó un espectro de ¹H y ¹³C. Para los compuestos 2-pentil-nonanal, 2-pentil-2-nonenol, ácido 2-pentil-2-nonenoico se realizó un experimento adicional de DEPT.

Los experimentos de NMR se realizaron en un equipo Bruker 300 / 54 mm Ultrashield (300 MHz para ¹H, 75 MHz para ¹³C y DEPT). Los desplazamientos químicos ¹H y ¹³C se reportaron en ppm respecto al tetrametil-silano (Si(CH₃)₄ – TMS).

6.2 REACTIVOS Y CATALIZADORES COMERCIALES

Heptanal fue adquirido de Sigma-Aldrich y destilado antes de cada reacción a una temperatura de baño de 100 °C, a presión reducida (1.5 10³ Pa) y con temperatura

de vapor de 75 °C. Se empleó agua desionizada en las reacciones y agua ultrapura en la síntesis de los catalizadores.

Las sustancias *n*-dodecano, heptanol, tolueno, diclorometano, ácido heptanoico, ácido *p*-toluensulfónico monohidratado (*p*-TSA), ácido cloroplatínico hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), borohidruro de sodio (NaBH_4), deuteruro de litio y aluminio (LiAlD_4), paladio al 5% sobre carbón activado (5% Pd/C), disulfuro de carbono (CS_2) y una mezcla estándar para destilación simulada 2887 con *n*-alcanos en el rango $\text{C}_5 - \text{C}_{60}$ fueron obtenidos de Sigma-Aldrich.

El óxido de circonio *monoclínico* (*m*- ZrO_2), el óxido de circonio *tetragonal* (*t*- ZrO_2) y el óxido de aluminio (Al_2O_3) fueron adquiridos de Chempur, Alemania, en forma de pellets. El óxido de circonio *monoclínico* (*m*- ZrO_2 -A) fue obtenido de Aldrich en forma de polvo.

El silicato de circonio (ZrSiO_4) fue obtenido de Chempur, Alemania en forma de esferas de 6.35 mm de diámetro.

El Zr-MCM-41 fue sintetizado en el Instituto de Tecnología Química (ITQ) por síntesis directa según el procedimiento reportado por Corma et al.

El óxido de cerio (CeO_2 -6nm y CeO_2 -11nm) marca Rhodia provenía de Solvay y CeO_2 -43nm fue adquirido de Sigma-Aldrich en forma de polvo.

6.3 SÍNTESIS DE CATALIZADORES Y DE REACTIVOS

6.3.1 Tratamiento de calcinación de óxido de circonio *monoclínico* para obtener *m*- ZrO_2 -B y *m*- ZrO_2 -C

La reducción del área superficial del catalizador *m*- ZrO_2 , se realizó calcinando por separado dos muestras de este material a temperatura final de 550 °C y 650 °C durante 6 h, empleando una rampa de calentamiento de 3 K min^{-1} bajo flujo de N_2 . Los materiales calcinados a 550 °C y 650 °C se nombraron como *m*- ZrO_2 -B y *m*- ZrO_2 -C respectivamente.

6.3.2 Síntesis de 1.6% ZrO-MCM-41 por el método de anclaje de circonio sobre MCM-41

Para la síntesis de ZrO-MCM-41, se empleó MCM-41 pura sílice. La sílice MCM-41 se calcinó previamente a 540 °C (alcanzado con una rampa de 3 K min⁻¹) en flujo de nitrógeno durante 1 h y en flujo de aire por 6 h. Como precursor de circonio se empleó el oxinitrato de circonio heptahidratado (ZrO(NO₃)₂ · 7H₂O).

Para preparar el catalizador 1.6% ZrO-MCM-41 se realizó la impregnación a volumen de poro de una solución acuosa del precursor metálico ZrO(NO₃)₂ · 7H₂O (115 mg, 0.31 mmol) sobre 1 g de MCM-41. La muestra se secó a 100 °C durante 3 h y finalmente se calcinó en flujo de aire a 300 °C durante 3 h.

6.3.3 Síntesis de catalizadores de óxido de cerio con diferente tamaño de cristal por el método hidrotérmal

Para sintetizar nanopartículas de óxido de cerio, se empleó nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O) como precursor metálico, siguiendo el procedimiento reportado en la literatura.

Para obtener cristales de tamaño promedio de 5 nm (CeO₂-5nm) y 7 nm (CeO₂-7nm) se realizaron dos síntesis siguiendo este procedimiento: se disolvieron 13.4 g de Ce(NO₃)₃ · 6H₂O y 221.6 g NaOH en 76 y 540 mL de agua desionizada respectivamente. Se mezclaron ambas soluciones y se agitó la mezcla resultante durante 30 min formando una suspensión blanca. Posteriormente, se vertió la mezcla en una botella de vidrio de 1 L y se cerró herméticamente. Finalmente, la botella se calentó en modo estático en un horno a 100 °C durante 24 h. Después del tratamiento hidrotérmal, el precipitado blanco se separó por filtración y se lavó varias veces con agua desionizada hasta pH neutro. Se secó a 100 °C en horno durante una noche y finalmente se calcinó a 450 °C durante 4 h.

Para obtener CeO₂-12nm, se empleó el mismo procedimiento mencionado arriba, pero la mezcla se preparó usando diferentes cantidades de precursor: se disolvieron 3.34 g de Ce(NO₃)₃ · 6H₂O y 55.4 g NaOH en 19 y 135 mL de agua desionizada respectivamente. La reacción se llevó a cabo en una autoclave de

acero inoxidable con revestimiento interno de teflón. Este procedimiento también se llevó a cabo para obtener los catalizadores CeO₂-29nm y CeO₂-277nm, pero el tratamiento hidrotermal se llevó a cabo a 150 °C y 200 °C respectivamente. En el caso de la síntesis de CeO₂-29nm, se emplearon 0.062 g de NaOH. En la Tabla 6.1 se muestran las condiciones de reacción y se especifican los rendimientos obtenidos.

Tabla 6.1. Condiciones de reacción para la síntesis de catalizadores de óxido de cerio con diferente tamaño de cristal

Catalizador	NaOH /g	Ce(NO ₃) ₃ /g	Temp /°C	Rendimiento /%
CeO ₂ -5nm	13.4	221.6	100	40
CeO ₂ -7nm	13.4	221.6	100	40
CeO ₂ -12nm	3.34	55.4	100	36
CeO ₂ -29nm	0.062	55.4	150	11
CeO ₂ -277nm	3.34	55.4	200	29

6.3.4 Síntesis de 2% de Pt/Al₂O₃ por el método de impregnación por humedad incipiente

El catalizador metálico se preparó por el método de humedad incipiente empleando como precursor de platino el ácido cloroplatínico hexahidratado (H₂PtCl₆ · 6H₂O), y Al₂O₃ (pellets 0.4 – 0.8 mm) como soporte. La disolución acuosa del precursor H₂PtCl₆ · 6H₂O (0.081 g, 0.2 mmol Pt) se impregnó gota a gota sobre 1.5 g de Al₂O₃. El catalizador preparado se secó en un horno a 100 °C durante una noche y se redujo *in-situ* en flujo de hidrógeno a 400 °C durante 2 horas.

6.4 SÍNTESIS DE REACTIVOS

6.4.1 Síntesis del producto de condensación 2-pentil-2-nonenal

Heptanal (128 g, 1.12 mol) y el catalizador 1.6% ZrO-MCM-41 (1.7 g) fueron introducidos en un matraz de 250 mL equipado con un agitador mecánico y una trampa Dean Stark adaptada a un condensador. La mezcla fue calentada a 140 °C (temperatura de baño) durante 14 h y el progreso de la reacción fue seguida por GC. El catalizador fue eliminado por filtración, el líquido secado sobre MgSO₄ y destilado bajo presión reducida. El producto fue verificado por GC-MS.

6.4.2 Síntesis del éster heptanoato de heptilo

La síntesis del éster se llevó a cabo mezclando ácido heptanoico (36 g, 0.28 mol), heptanol (32 g, 0.28 mol), tolueno (25 mL) y ácido *p*-toluensulfónico (*p*-TSA; 8.3 g, 0.044 mol). La mezcla fue introducida en un matraz de 250 mL equipado con un agitador mecánico, un termómetro y una trampa Dean Stark con condensador. La mezcla fue calentada a reflujo por 22 h a 110 °C y el progreso de la reacción fue seguida por GC. El producto fue extraído tres veces con 100 mL de una solución acuosa al 5% de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), secado sobre sulfato de magnesio (MgSO₄) y destilado bajo presión reducida. El producto fue verificado por GC-MS.

6.4.3 Síntesis de heptanol-1,1-*d*₂

El heptanol-1,1-*d*₂ se sintetizó por reducción de heptanoato de metilo con deuteruro de litio y aluminio (LiAlD₄).^[123] En un matraz seco de fondo redondo de 250 mL, equipado con un condensador de reflujo unido a un burbujeador de N₂ para proteger de la humedad y una barra magnética de agitación, se adicionaron 2.94 g (0.07 mol) de LiAlD₄ y 130 mL de dietil éter anhidro. A esta mezcla, se adicionaron lentamente 9.11 g (0.06 mol) de heptanoato de metilo. La mezcla de reacción se sometió a reflujo suave por 1 h con agitación vigorosa. El análisis de una alícuota usando *n*-dodecano como estándar externo indicó un rendimiento de heptanol-1,1-*d*₂ del 99%. Para descomponer el exceso del deuteruro (reacción

exotérmica), se enfrió el matraz en un baño de hielo y se añadió cuidadosamente agua a la disolución. La mezcla se filtró y se adicionaron 200 mL de agua. La fase orgánica fue separada, lavada con cloruro de sodio y secada sobre MgSO₄. El producto obtenido después de evaporación del éter fue destilado a temperatura de baño de 120 °C y bajo presión reducida (1.5 10³ Pa) para dar 5.9 g (40 mmol, 65% de rendimiento) de heptanol-1,1-*d*₂. La muestra se caracterizó por GC-MS, por ¹H NMR y por ¹³C NMR. Los espectros de NMR obtenidos concuerdan con la literatura.^[124]

Heptanol-1,1-*d*₂ ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.50–1.46 (3H, m), 1.25–1.22 (8H, m), 0.88 (3H, t, *J* = 6.7 Hz). - ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 62.3 (CD₂, dt, *J* = 43.2, 21.5 Hz), 32.6 (CH₂), 31.8 (CH₂), 29.1 (CH₂), 25.6 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.0 (CH₃).

6.4.4 Síntesis de heptanal-1-*d*

El heptanal deuterado (heptanal-1-*d*) se sintetizó a través de la oxidación de heptanol-1,1-*d*₂ con el reactivo periodinano de Dess-Martin (DMP).^[125] Heptanol-1,1-*d*₂ (5.7 g, 48.3 mmol) fue tratado bajo atmósfera de N₂ con DMP (20.5 g, 48.3 mmol) en 100 mL de diclorometano (CH₂Cl₂), a temperatura ambiente. El progreso de la reacción fue monitorizado por GC con *n*-dodecano (10 – 20 μL) como estándar externo. Después de 1 h se obtuvo conversión completa. Se añadieron 100 mL de una solución acuosa de NaOH 1.3 M a la mezcla de reacción y se realizó una extracción con dietil éter (300 mL). La fase orgánica fue lavada con una solución de NaCl (100 mL) y secada sobre MgSO₄. El producto obtenido después de evaporación del dietil éter fue destilado bajo presión reducida para dar 1.9 g (16.5 mmol, 33% de rendimiento) de heptanal-1-*d*. La muestra se caracterizó por GC-MS, ¹H NMR y ¹³C NMR. Los espectros de NMR obtenidos, se compararon con los de heptanal no deuterado.^[126]

Heptanal-1-*d*: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 (2H, t, *J* = 7.3 Hz), 1.62 (2H, dt, *J* = 14.9, 7.3 Hz), 1.37–1.24 (6H, m), 0.88 (3H, t, *J* = 6.7 Hz). - ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 202.7 (CD, t, *J* = 25.6 Hz), 43.7 (CH₂, t, *J* = 3 Hz), 31.5 (CH₂), 28.8 (CH₂), 22.4 (CH₂), 22.0 (CH₂), 14.0 (CH₃).

6.4.5 Síntesis de 2-pentil-nonanal

El aldehído saturado 2-pentil-nonanal, se sintetizó a través de la hidrogenación del doble enlace carbono-carbono del producto de condensación aldólica. Una disolución de 2-pentil-2-nonenal (0.10 g, 0.50 mmol) en pentano (0.65 g), se hidrogenó a temperatura ambiente en un reactor de 2 mL de vidrio Pyrex equipado con un agitador magnético, usando 5 mg de 5% Pd/C y presión de H₂ de 5 10⁵ Pa. Después de 5 minutos la conversión fue casi completa. La mezcla se centrifugó para acumular el catalizador en el fondo del vial, se separó el sobrenadante y el disolvente se evaporó bajo presión reducida para caracterizar el compuesto por GC-MS, ¹H NMR y ¹³C NMR.

2-pentil-nonanal: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.56 (1H, d, *J* = 3.2 Hz), 2.28–2.20 (1H, m), 1.66–1.59 (4H, m), 1.37–1.21 (16H, m), 0.90–0.87 (6H, m). - ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 205.7 (CH), 52.0 (CH), 31.9 (CH₂), 31.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 28.9 (CH₂), 28.9 (CH₂), 27.1 (CH₂), 26.7 (CH₂), 22.6 (CH₂), 22.4 (CH₂), 14.0 (CH₃), 13.9 (CH₃). - MS: *m/z* (%) = 212 (0.4) [M⁺], 57 (100), 96 (80), 41 (59), 43 (57), 81 (56).

6.4.6 Síntesis de 2-pentil-2-nonen-1-ol

El alcohol alílico 2-pentil-2-nonen-1-ol se sintetizó a través de la hidrogenación del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonenal con borohidruro de sodio (NaBH₄). En un matraz seco de fondo redondo de 5 mL, equipado con una barra magnética de agitación, se adicionaron 0.036 g (1 mmol) de NaBH₄ y 2 mL de metanol. A esta mezcla en agitación, se adicionaron 0.1 g (0.5 mmol) de 2-pentil-2-nonenal. La reacción se llevó a cabo durante 5 min bajo agitación vigorosa. Se adicionó agua (1.5 mL) lentamente hasta que no se formó más cantidad de precipitado blanco, y entonces, se filtró la mezcla y se adicionaron 2 mL de éter dietílico. La fase orgánica fue separada, se lavó con una solución saturada de cloruro de sodio, y finalmente se secó sobre MgSO₄ para ser destilada bajo presión reducida. El producto obtenido después de evaporación se caracterizó por GC-MS, ¹H NMR y ¹³C NMR.

2-pentil-2-nonen-1-ol: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 5.42 (1H, t, J = 7.2 Hz), 4.04 (2H, s), 2.12-2.01 (4H, m), 1.42–1.30 (14H, m), 0.93–0.88 (6H, m). - ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 139.1 (C), 127.1 (CH), 67.3 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 28.3 (CH_2), 28.0 (CH_2), 27.4 (CH_2), 22.6 (CH_2), 22.5 (CH_2), 14.1 (CH_3), 14.0 (CH_3). - MS: m/z (%) = 212 (27) [M^+], 71 (100), 55 (85), 57 (84), 81 (84), 69 (71).

6.4.7 Síntesis del ácido 2-pentil-2-nonenoico

El ácido 2-pentil-2-nonenoico se preparó por autooxidación del producto de condensación aldólica. La oxidación de 2-pentil-2-nonenal (0.05 g, 0.2 mmol) en metanol (1 mL) se llevó a cabo en un matraz de 5 mL bajo presión atmosférica con flujo continuo de oxígeno a temperatura ambiente durante 12 h. El producto obtenido después de evaporación se caracterizó por GC-MS, ^1H NMR y ^{13}C NMR.

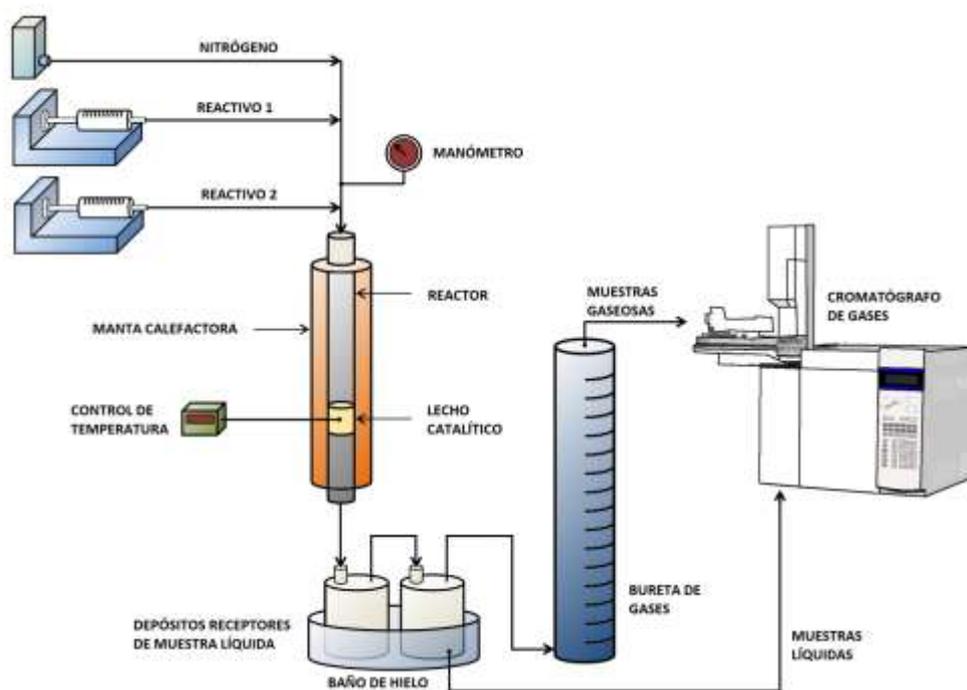
Ácido 2-pentil-2-nonenoico: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.91 (1H, t, J = 7.5 Hz), 2.40–2.18 (4H, m), 1.46–1.31 (14H, m), 0.93–0.88 (6H, m). - ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 172.8 (C), 145.5 (CH), 131.7 (C), 31.8 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 28.9 (CH_2), 28.7 (CH_2), 28.6 (CH_2), 26.4 (CH_2), 22.5 (CH_2), 22.4 (CH_2), 14.0 (CH_3), 14.0 (CH_3). - MS: m/z (%) = 226 (17) [M^+], 141 (100), 143 (69), 55 (65), 41 (64), 169 (56).

6.5 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR DE LECHO FIJO

El reactor empleado consiste en un reactor tubular de acero inoxidable de 0.4 cm de diámetro interior y 20 cm de longitud. Dentro de éste, se coloca el catalizador mezclado con carburo de silicio (SiC). Este lecho de catalizador se cubre en cada extremo con una capa de SiC y se ubica sobre un disco de malla fina de acero inoxidable que contiene una capa delgada de lana de vidrio. En la parte superior, se ubica otro tubo de igual longitud para proveer mayor superficie de precalentamiento de la muestra. Alrededor de cada tubo se ubica un termopar y una manta de calentamiento conectada a un controlador de temperatura.

En la parte superior del sistema de precalentamiento se ubica una conexión con tres entradas para conectar tres tubos de acero de $\frac{1}{4}$ de pulgada, una de ellas es la entrada del gas de arrastre y dos entradas para los reactivos líquidos.

Adicionalmente, se ubica un manómetro para controlar la pérdida de carga de las reacciones. En la parte inferior del reactor se ubican dos depósitos conectados en serie para recoger muestras líquidas, enfriados en baño de hielo o en una mezcla de dióxido de carbono sólido y acetona. A través de estos depósitos, los gases producidos se conducen hacia una bureta, donde son atrapados para ser analizados por GC (Esquema 6.1). Los productos líquidos y gaseosos se analizan en cromatógrafos de gases (no se encuentran en línea con el reactor).



Esquema 6.1. Diseño experimental del reactor en lecho fijo

6.6 ENSAYOS CATALÍTICOS

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo mencionado en la sección anterior. Las cantidades usadas del catalizador de óxido de cerio o de circonio se modificaron de acuerdo al tipo de reacción. Para altas conversiones se emplearon generalmente 0.5 o 1 g de catalizador (tamaño de partícula 0.4 – 0.8 mm) y para bajas conversiones se emplearon entre 6 y 60 mg

de catalizador (tamaño de partícula 0.2 – 0.4 mm), tal como se especifica en cada figura. En cada reacción el catalizador fue empaquetado con dos porciones de aproximadamente 1 g de SiC en la parte inferior y superior del lecho catalítico, y posteriormente calcinado durante 2 horas en flujo de aire. Las reacciones se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, empleando nitrógeno o hidrógeno como gas de arrastre y alimentando generalmente 5 mL de reactivo. Los productos líquidos fueron condensados con un baño de hielo y posteriormente analizados por GC y GC-MS. Los productos gaseosos fueron atrapados en una bureta de gases y analizados por GC, como se mencionó en la sección 6.1.9.

6.6.1 Cálculo de conversión, selectividad y tiempo de contacto (W/F)

El cálculo de los parámetros de conversión y selectividad se realizaron teniendo en cuenta las áreas de los compuestos registrados por GC y los factores de respuesta del detector calculados con relación a los analitos ($FR_{GC_{analito}}$). Se tuvieron en cuenta tres definiciones principales:

$$masa_{analito} (reac. o pro.) = \frac{(área_{GC_{analito}}) \times (FR_{GC_{analito}}) \times (masa_{patrón})}{(área_{GC_{patrón}})}$$

$$\%^m_{analito} (reac. o pro.) = \frac{masa_{analito}}{\sum masa_{reactivo y productos}} \times 100$$

$$moles\ de\ producto = \frac{(masa_{analito})}{(peso\ molecular_{producto})}$$

La conversión se definió como:

$$\% Conversion = \frac{100 - \%^{mol}_{reactivo\ no\ convertido}}{100} \times 100$$

La selectividad se definió como:

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\text{moles}_{\text{producto}}}{\sum \text{moles}_{\text{productos}}} \times 100$$

El tiempo de contacto $W/F = \frac{\text{catalyst weight}}{\text{feed flow rate}}$ está definido como:

$$W/F = \frac{\text{masa de catalizador}}{\text{flujo molar de reactivo}}$$

6.6.2 Reacciones sobre catalizadores de óxido de circonio y de cerio

6.6.2.1 Optimización de las condiciones de reacción de cetonización sobre $m\text{-ZrO}_2$

Para optimizar las condiciones de reacción de heptanal sobre $m\text{-ZrO}_2$, se alimentó heptanal (5 mL, 0.2 mL min^{-1}) en presencia y en ausencia de agua, con relación molar heptanal : agua de 1 : 8 ($0.204 \text{ mL min}^{-1}$ de agua). La reacción se llevó a cabo sobre 1 g de catalizador, a presión atmosférica y con flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . La temperatura del reactor se aumentó entre 300 y $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

6.6.2.2 Reacción de cetonización sobre $m\text{-ZrO}_2$ en presencia de agua

Se realizaron diferentes reacciones de heptanal (5 mL , 0.15 mL min^{-1}) en presencia de agua, con relaciones molares heptanal : agua de 1 : 1, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 8, y 1 : 10, las cuales corresponden a flujos de agua de 0.019 , 0.076 y 0.114 , 0.150 y $0.191 \text{ mL min}^{-1}$ respectivamente. Las reacciones se llevaron a cabo sobre 1 g de catalizador a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, presión atmosférica y con flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} .

6.6.2.3 Reacción de cetonización sobre diferentes catalizadores de circonio

Con los materiales *m*-ZrO₂, *m*-ZrO₂-A, ZrO-MCM-41, Zr-MCM-41, *t*-ZrO₂ y ZrSiO₄, se hicieron reacciones de cetonización bajo las mismas condiciones experimentales. Heptanal (5 mL, 0.2 mL min⁻¹) fue vaporizado en presencia de agua a 450 °C sobre 1.00 g de catalizador y flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Relación molar heptanal : agua de 1 : 8 (0.204 mL min⁻¹ de agua).

6.6.2.4 Estabilidad del catalizador *m*-ZrO₂

Para evaluar la estabilidad catalítica de la reacción de heptanal sobre *m*-ZrO₂, se hicieron 15 reacciones consecutivas de heptanal (0.200 mL min⁻¹, 7.33 g) y agua (0.204 mL min⁻¹, 9.20 g) sobre 1.00 g de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo sin calcinaciones intermedias, en flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹), a 450 °C y con una relación molar de heptanal : agua de 1 : 8. En total reaccionaron 110 g de heptanal sobre 1.00 g de catalizador.

6.6.2.5 Reacciones de cetonización de heptanal sobre diferentes catalizadores de óxido de cerio

Las reacciones de heptanal sobre los catalizadores de óxido de cerio se llevaron a cabo a presión atmosférica y a 450 °C. Para algunos materiales de óxido de cerio se emplearon 0.500 g y para otros 1.00 g de catalizador, por lo tanto, para mantener constante el tiempo de contacto W/F de 706 g min mol⁻¹, se escalaron las cantidades de reactivos.

Para los catalizadores de CeO₂-6nm, CeO₂-11nm y CeO₂-43nm, se llevó a cabo la reacción alimentando 5 mL de reactivo (0.200 mL min⁻¹) y N₂ como gas de arrastre (198 mL min⁻¹). En presencia de agua, la reacción se llevó a cabo con una relación molar heptanal : agua de 1 : 1, con flujo de agua de 0.026 mL min⁻¹ y de N₂ de 163 mL min⁻¹. Se empleó 1.00 g de cada catalizador.

Sobre los catalizadores de CeO₂-5nm, CeO₂-7nm y CeO₂-12nm, la reacción se llevó a cabo alimentando 5.00 mL de reactivo (0.1 mL min⁻¹) y N₂ como gas de arrastre

(98 mL min⁻¹). En presencia de agua la reacción se llevó a cabo con relación molar heptanal : agua de 1 : 1, con flujo de agua de 0.013 mL min⁻¹ y de N₂ de 80 mL min⁻¹. Se empleó 0.500 g de cada catalizador.

6.6.2.6 Comparación de los resultados catalíticos de cetonización sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂-11nm

Para comparar los resultados catalíticos de *m*-ZrO₂ y CeO₂-11nm bajo las mismas condiciones de reacción, se empleó 1.00 g de catalizador, heptanal (5.00 mL, 0.200 mL min⁻¹) y agua (5.04 mL, 0.204 mL min⁻¹) fueron alimentados y vaporizados a 450 °C con flujo de nitrógeno (50 mL min⁻¹). Relación molar heptanal : agua de 1 : 8.

6.6.2.7 Estudio de la estabilidad catalítica de CeO₂-11nm en presencia y en ausencia de agua

Para evaluar la estabilidad catalítica de la reacción sobre óxido de cerio en ausencia de agua, se empleó 1.00 g de CeO₂-11nm y se alimentó heptanal al reactor a 450 °C, en porciones de 10.0 mL, con flujo de reactivo de 0.200 mL min⁻¹ y flujo de N₂ de 198 mL min⁻¹. La reacción se llevó a cabo hasta la desactivación completa del lecho. En total se alimentaron 65 g de heptanal, sin calcinaciones intermedias de catalizador.

En otro ensayo, empleando 1.00 g de catalizador fresco de CeO₂-11nm, se alimentaron 109 g de heptanal a 450 °C, en porciones de 5.00 o de 10.0 mL de heptanal (0.200 mL min⁻¹), en presencia de agua (0.026 mL min⁻¹) y con un flujo de N₂ (163 mL min⁻¹). Se utilizó una relación molar heptanal : agua de 1 : 1, sin calcinaciones intermedias de catalizador.

6.6.2.8 Reacción hexanal – producto de condensación aldólica y hexanal – heptanal sobre *m*-ZrO₂

Los experimentos cruzados se llevaron a cabo alimentando 5.00 mL de mezcla sobre 1.00 g de *m*-ZrO₂ a 450 °C y a presión atmosférica.

Condiciones de reacción I: mezcla de reacción con relación molar hexanal : 2-pentil-2-nonal : agua de 4 : 1 : 8. Se alimentó la mezcla de los dos compuestos con flujo de $0.167 \text{ mL min}^{-1}$, flujo de agua de $0.041 \text{ mL min}^{-1}$ y de N_2 de 185 mL min^{-1} .

Condiciones de reacción II: mezcla de reacción con relación molar hexanal : heptanal : agua de 8 : 1 : 9. Se alimentó la mezcla de los dos aldehídos con flujo de $0.140 \text{ mL min}^{-1}$, flujo de agua de $0.021 \text{ mL min}^{-1}$ y de N_2 de 213 mL min^{-1} .

6.6.2.9 Reacción 2-pentil-2-nonal sobre CeO_2 -6nm

La prueba de estabilidad del producto de condensación aldólica 2-pentil-2-nonal en las condiciones de reacción se llevó a cabo a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, alimentando separadamente 5 mL de reactivo y 2.9 mL de agua, con flujos de 0.147 y $0.085 \text{ mL min}^{-1}$ respectivamente. Se empleó 1.00 g de catalizador, una relación molar 2-pentil-2-nonal : agua de 1 : 8 y flujo de N_2 de 29 mL min^{-1} .

6.6.2.10 Reacción de baja a alta conversión de heptanal variando la cantidad de $m\text{-ZrO}_2$ – ácido carboxílico como intermedio de reacción

El desarrollo catalítico de la reacción de cetonización de heptanal se llevó a cabo empleando diferentes cantidades de catalizador. Se alimentó al reactor heptanal (5.00 mL , $0.147 \text{ mL min}^{-1}$) y agua (3.20 mL , $0.094 \text{ mL min}^{-1}$), con flujo de N_2 (16 mL min^{-1}) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Se empleó una relación molar heptanal : agua de 1 : 5 y cada reacción se realizó con una cantidad diferente de catalizador, con 0.100 , 0.200 , 0.400 , 0.600 , 0.800 y 1.00 g de $m\text{-ZrO}_2$.

6.6.2.11 Reacción heptanal – ácido hexanoico y ácido heptanoico – ácido hexanoico sobre $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 -11nm

Las reacciones de control de heptanal – ácido hexanoico y ácido heptanoico – ácido hexanoico se realizaron sobre 1.00 g de los catalizadores $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2 -11nm a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada mezcla de reacción (5.00 mL , $0.147 \text{ mL min}^{-1}$) se alimentó en presencia de agua (0.675 mL , $0.020 \text{ mL min}^{-1}$) y con flujo de N_2 (122 mL min^{-1}). La

relación molar de las mezclas fue heptanal : ácido hexanoico : agua de 1 : 1 : 1 y ácido heptanoico : ácido hexanoico : agua de 1 : 1 : 1.

6.6.2.12 Reacción heptanoato de heptilo sobre *m*-ZrO₂

La reacción del heptanoato de heptilo (5.00 mL, 0.200 mL min⁻¹) se llevó a cabo a 450 °C, empleando 1.00 g de catalizador y con un flujo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

6.6.2.13 Reacción de heptanol sobre *m*-ZrO₂

La reacción del heptanol (5.00 mL, 0.200 mL min⁻¹) se llevó a cabo a 450 °C, empleado 1.00 g de catalizador y flujo de N₂ de 50 mL min⁻¹.

6.6.2.14 Reacción de ácido heptanoico y ácido nonanoico sobre *m*-ZrO₂ para formar la 7-pentadecanona

Para sintetizar la cetona 7-pentadecanona, junto con 7-tridecanona y 9-heptadecanona, se llevó a cabo la reacción sobre 0.500 g de *m*-ZrO₂ y a 450 °C. Se alimentó al reactor una mezcla de ácido heptanoico (11.5 mmol, 1.82 g) y ácido nonanoico (11.5 mmol, 1.5 g) con un flujo de la mezcla de 0.147 mL min⁻¹ y bajo flujo de nitrógeno (144 mL min⁻¹). Relación molar ácido heptanoico : ácido nonanoico 1 : 1. La conversión del ácido heptanoico y del ácido nonanoico fue de 69 y 62 % respectivamente, y se obtuvo un rendimiento a la 7-pentadecanona de 33%.

6.6.2.15 Reacción heptanal-1-*d* sobre *m*-ZrO₂

La transformación de heptanal-1-*d* fue llevada a cabo sobre 1.00 g de *m*-ZrO₂, a 450 °C y a presión atmosférica. Heptanal-1-*d* (2.00 mL, 0.090 mL min⁻¹) y agua (1.28 mL, 0.057 mL min⁻¹) fueron alimentados separadamente en el reactor, con una relación molar de 1 : 5 y un flujo de nitrógeno de 10.0 mL min⁻¹.

6.6.2.16 Reacción de intercambio H₂ y D₂O sobre *m*-ZrO₂ y SiC

Con la finalidad de probar el intercambio H/D (Hidrógeno/Deuterio) sobre *m*-ZrO₂, se alimentó al reactor H₂ (14 mL min⁻¹) y D₂O (1.40 mL, 0.057 mL min⁻¹) en presencia de N₂ (10.0 mL min⁻¹).

Adicionalmente, este mismo experimento se llevó a cabo sobre SiC (carburo de silicio).

6.7 ESTUDIO CINÉTICO DE VELOCIDADES INICIALES DE REACCIÓN EN UN REACTOR CONTINUO DE LECHO FIJO

Los experimentos cinéticos fueron llevados a cabo en un reactor tubular de acero inoxidable a 450 °C y presión atmosférica, usando *m*-ZrO₂, CeO₂-11nm y CeO₂-6nm con tamaño de partícula de 0.2 – 0.4 mm.

6.7.1 Evaluación de los efectos difusionales de transferencia de masa y calor

Los experimentos para evaluar el posible efecto de la difusión interna o externa se llevaron a cabo manteniendo constante el tiempo de contacto, empleando diferentes cantidades de catalizador, de flujo de nitrógeno y de heptanal. Cuando se realizaron las pruebas de difusión externa para *m*-ZrO₂ se emplearon las condiciones experimentales de la Tabla 6.2, para cada una de las cuales el tiempo de contacto (W/F) permanece constante en 33 g min mol⁻¹. Los experimentos de difusión externa para CeO₂-6nm se muestran en la Tabla 6.3 y permanece constante W/F con un valor de 24 g min mol⁻¹.

En los experimentos para comprobar una posible influencia de la difusión interna en la velocidad de reacción se evaluó la influencia del tamaño de partícula de cada catalizador, empleando rangos de 0.2 – 0.4, 0.4 – 0.8 y 0.8 – 1.2 mm. Las reacciones sobre los catalizadores de *m*-ZrO₂ y CeO₂-6nm con diferente tamaño de partícula se llevaron a cabo manteniendo constante el flujo de nitrógeno, la cantidad de catalizador y el flujo de reactivo, según las condiciones de la Tabla 6.4.

CAPÍTULO 6: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Tabla 6.2. Condiciones experimentales para evaluar una posible influencia de difusión externa en la velocidad de la reacción de cetonización de heptanal sobre *m*-ZrO₂ (tamaño de partícula 0.2 – 0.4 mm).

Reacción	<i>m</i> -ZrO ₂ / mg	Heptanal / mL min ⁻¹	N ₂ / mL min ⁻¹
1	4	0.017	29
2	7	0.030	51
3	15	0.065	109
4	23	0.100	168
5	30	0.130	219
6	40	0.174	292
7	45	0.195	328
8	50	0.217	365

Tabla 6.3. Condiciones experimentales para evaluar una posible influencia de la difusión externa en la velocidad de la reacción de cetonización de heptanal sobre CeO₂-6nm (tamaño de partícula 0.2 – 0.4 mm).

Reacción	CeO ₂ -6nm / mg	Heptanal / mL min ⁻¹	N ₂ / mL min ⁻¹
1	8	0.049	48
2	15	0.086	85
3	25	0.147	144
4	31	0.184	180
5	50	0.294	288

Tabla 6.4. Condiciones experimentales para evaluar una posible influencia de la difusión interna en la velocidad de reacción de cetonización de heptanal sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂-6nm (tamaño de partícula 0.2 – 0.4, 0.4 – 0.8 y 0.8 – 1.2).

	<i>m</i> -ZrO ₂	CeO ₂ -6nm
Catalizador / mg	15	25
Flujo de heptanal / mL min ⁻¹	0.098	0.147
Flujo de N ₂ / mL min ⁻¹	96	144

6.7.2 Velocidades de reacción sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂-6nm

Las medidas cinéticas se llevaron a cabo en el reactor de lecho fijo mencionado anteriormente, alimentando 5.00 mL de heptanal a 450 °C, usando un tamaño de partícula de 0.2 – 0.4 mm de los catalizadores de *m*-ZrO₂, CeO₂-6nm y CeO₂-11nm.

Con la finalidad de determinar la expresión cinética de la reacción, se calcularon las velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona. Las velocidades se hallaron realizando dos tipos de experimentos; en unas reacciones se dejó constante la presión parcial de agua mientras cambiaba la presión parcial de aldehído y en otras, se dejó constante la presión parcial de aldehído, mientras variaba la presión parcial de agua. En cada una de estas reacciones se emplearon diferentes cantidades de catalizador para variar el tiempo de contacto (W/F). Los valores de conversión de heptanal no fueron superiores al 15%. Cada valor de velocidad, se representó en función de la presión parcial de agua o de aldehído para encontrar un modelo cinético que se ajustara a los datos experimentales.

6.7.2.1 Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de aldehído sobre *m*-ZrO₂ y CeO₂-6nm

Para evaluar el efecto de la velocidad inicial de formación de la 7-tridecanona al adicionar agua a la reacción, se mantuvo constante la presión parcial de heptanal en 1.5 10⁴ Pa, mientras aumentaba la concentración de agua en la reacción. En la

CAPÍTULO 6: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Tabla 6.5 y Tabla 6.6, se muestran las condiciones de reacción para hallar los valores de velocidades iniciales para $m\text{-ZrO}_2$ y $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ respectivamente. Las reacciones sobre ambos catalizadores se llevaron a cabo a 450 °C, alimentando 5.00 mL de heptanal con un flujo de 0.147 mL min⁻¹. Para cada presión parcial de agua se hicieron tres reacciones con diferente cantidad de catalizador.

Para obtener el valor de velocidad inicial en ausencia de agua, el catalizador $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ se calcinó a 500 °C en flujo de aire para eliminar los grupos hidroxilos.

Tabla 6.5. Condiciones de reacción para medir velocidades iniciales de 7-tridecanona sobre $m\text{-ZrO}_2$ a partir de heptanal (5.00 mL, 0.147 mL min⁻¹, 1.5 10⁴ Pa).

Condiciones	Presión parcial de agua / Pa			
	0	1.5 10 ⁴	4.5 10 ⁴	7.5 10 ⁴
$m\text{-ZrO}_2$ / mg	5, 16 y 22	6, 15, 23	8, 15, 23	15, 30, 50
R. molar Hept : agua	1 : 0	1 : 1	1 : 3	1 : 5
Agua / mL	0	0.019	0.056	0.094
Flujo N ₂ / mL min ⁻¹	144	118	67	16

Tabla 6.6. Condiciones de reacción para determinar las velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona sobre $\text{CeO}_2\text{-6nm}$ a partir de heptanal (5.00 mL, 0.147 mL min⁻¹, 1.5 10⁴ Pa). Para cada presión parcial de heptanal se llevaron a cabo reacciones con 10, 25 y 40 mg de catalizador.

Condiciones	Presión parcial de agua / Pa						
	0	0.3 10 ⁴	0.5 10 ⁴	0.8 10 ⁴	1.5 10 ⁴	3.0 10 ⁴	4.5 10 ⁴
R. molar Hept : agua	1 : 0	1 : 0.2	1 : 0.3	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 3
agua / mL	0	0.004	0.005	0.009	0.019	0.038	0.056
N ₂ / mL min ⁻¹	144	138	135	130	118	92	67

6.7.2.2 Velocidades iniciales de reacción con concentración constante de agua sobre *m*-ZrO₂, CeO₂-6nm y CeO₂-11nm

Se realizaron experimentos para determinar las velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona sobre *m*-ZrO₂, CeO₂-6nm y CeO₂-11nm, manteniendo constante la presión parcial de agua en 1.5 10⁴ Pa y variando la presión parcial de aldehído. Para cada presión parcial de heptanal se hicieron tres reacciones con diferente cantidad de catalizador (ver condiciones experimentales en Tabla 6.7 y Tabla 6.8).

Tabla 6.7. Condiciones de reacción para determinar velocidades iniciales de 7-tridecanona sobre CeO₂-6nm y CeO₂-11nm, con 5.00 mL de heptanal, flujo de agua de 0.019 mL min⁻¹ y presión parcial 1.5 10⁴ Pa. Para cada presión parcial de heptanal se usaron 10, 25 y 40 mg de catalizador.

Condiciones	Presión parcial de heptanal / Pa			
	1.5 10 ⁴	3.0 10 ⁴	4.5 10 ⁴	6.0 10 ⁴
Hept / mL min ⁻¹	0.147	0.293	0.440	0.587
Agua / mL	0.638	0.319	0.213	0.159
Flujo N ₂ / mL min ⁻¹	118	93	68	42

Tabla 6.8. Condiciones de reacción para determinar las velocidades iniciales de formación de la 7-tridecanona sobre *m*-ZrO₂, con flujo de agua de 0.022 mL min⁻¹ y presión parcial de 1.5 10⁴ Pa.

Condiciones	Presión parcial de heptanal / Pa			
	1.5 10 ⁴ Pa	3.0 10 ⁴ Pa	4.5 10 ⁴ Pa	6.0 10 ⁴ Pa
<i>m</i> -ZrO ₂ / mg	6, 15, 23	12, 25, 40	15, 25, 40	20, 30, 45
Hept / mL min ⁻¹	0.169	0.350	0.518	0.690
Agua / mL	0.638	0.319	0.213	0.159
flujo N ₂ / mL min ⁻¹	136	110	80	50

El modelo cinético para ajustar la expresión de velocidad propuesta a los datos experimentales, fue llevado a cabo usando la aplicación Solver del programa Excel. Una vez se propone la expresión de velocidad, se evalúan las concentraciones de las especies reactivas y las presiones parciales respectivas para obtener los datos de velocidades iniciales calculadas. Si estas velocidades calculadas se corresponden con las velocidades medidas experimentalmente, se puede considerar como un modelo cinético plausible de la reacción estudiada.

6.7.2.3 Velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona a partir del ácido heptanoico

Las velocidades iniciales de formación de 7-tridecanona a partir del ácido heptanoico sobre *m*-ZrO₂ se realizaron en ausencia y en presencia de agua. Las reacciones se llevaron a cabo a 450 °C, alimentando 5.00 mL ácido heptanoico con presión parcial de 1.5 10⁴ Pa y 15 mg de catalizador.

En las reacciones de ácido heptanoico en ausencia de agua, se emplearon flujos de reactivo de 0.041, 0.064, 0.128 y 0.213 mL min⁻¹ y de N₂ de 71, 111, 222 y 365 mL min⁻¹ respectivamente. En presencia de agua, se utilizaron los mismos flujos de ácido heptanoico mencionados arriba. Se usó una relación molar ácido heptanoico : agua de 1 : 8, flujo de agua de 0.041, 0.065, 0.130 y 0.216 mL min⁻¹ y flujo de N₂ de 15, 23, 46 y 77 mL min⁻¹ respectivamente.

6.7.2.4 Comparación a velocidades iniciales de actividad catalítica de catalizadores de óxido de cerio

Para comparar las actividades catalíticas de los catalizadores CeO₂-6nm, CeO₂-11nm, CeO₂-12nm, CeO₂-29nm y CeO₂-277nm se realizaron reacciones con heptanal en presencia de agua con una relación molar heptanal : agua de 1 : 1. Se alimentó al reactor de lecho fijo heptanal (5.00 mL, 0.147 mL min⁻¹) y agua (0.638 mL, 0.147 mL min⁻¹) con flujo de N₂ de 118 mL min⁻¹ y 25 mg de catalizador.

6.7.3 Determinación de energía de activación para $m\text{-ZrO}_2$ y CeO_2

Para muchas reacciones, en particular las elementales, la expresión de velocidad puede escribirse como el producto de un término dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$r = f_1(\text{temperatura})f_2(\text{composición})$$

$$r = k f_2(\text{composición})$$

En el caso de estas reacciones, se ha encontrado que en prácticamente todos los casos el término dependiente de la temperatura, la constante de velocidad de la reacción, está representado por la ley de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Donde k_0 se denomina factor pre-exponencial o factor de frecuencia, E es la energía de activación de la reacción y R es la constante de los gases. Esta expresión se ajusta bien a los datos experimentales en un amplio rango de temperaturas y se considera como una buena aproximación a la verdadera dependencia de la temperatura.

A la misma concentración, pero a diferentes temperaturas, la ley de Arrhenius indica que:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Empleando datos de velocidades iniciales a diferentes temperaturas se puede graficar el logaritmo neperiano de la velocidad inicial ($\ln r$) contra el inverso de la temperatura ($\frac{1}{T}$) para obtener la pendiente de la ecuación de una línea recta, que corresponde a la energía de activación de la reacción.^[127]

6.7.3.1 Energía de activación para las reacciones de cetonización de heptanal y de ácido heptanoico sobre *m*-ZrO₂

La energía de activación de la reacción de cetonización de heptanal y de ácido heptanoico sobre *m*-ZrO₂ se determinó en ausencia de agua, con conversiones inferiores al 15%. Para ello se llevaron a cabo reacciones a diferentes temperaturas. Se empleó un flujo de reactivo de 0.147 mL min⁻¹, que resulta en una presión parcial de 1.5 10⁴ Pa, con un flujo de nitrógeno de 144 mL min⁻¹ y con 23 mg de catalizador. Las reacciones de heptanal se realizaron a 410, 420, 430, 440 y 450 °C y las reacciones de ácido heptanoico a 410, 430 y 450 °C.

6.7.3.2 Energía de activación de las reacciones de cetonización con heptanal y con ácido heptanoico sobre CeO₂-11nm

Las reacciones para determinar la energía de activación de heptanal y de ácido heptanoico sobre CeO₂-11nm se diseñaron para obtener conversiones inferiores al 15%. Las reacciones con el heptanal se realizaron en presencia de agua y la del ácido heptanoico en ausencia y en presencia de agua, y para ambos sustratos a temperaturas de 390, 400, 410, 420, 430, 440 y 450 °C. Todas las reacciones se llevaron a cabo alimentando 5.00 mL de reactivo y con una presión parcial de sustrato de 1.5 10⁴ Pa y 25 mg de catalizador

La energía de activación del ácido heptanoico en ausencia de agua se determinó usando un flujo de ácido heptanoico de 0.147 mL min⁻¹ y un flujo de N₂ de 144 mL min⁻¹.

Las reacciones de heptanal y de ácido heptanoico en presencia de agua se llevaron a cabo con una relación molar heptanal : agua de 1 : 1, con una velocidad de alimentación del sustrato de 0.147 mL min⁻¹, con flujo de agua de 0.019 mL min⁻¹ y con un flujo de N₂ de 118 mL min⁻¹.

6.7.3.3 Cálculo de entalpía de reacción y de formación de productos

La entalpía de reactivos ($\Delta H_{\text{reactivos}}$) y productos ($\Delta H_{\text{productos}}$) se calculó para elaborar un esquema de energía frente al avance de la reacción desde reactivos hasta productos

La entalpía de reacción ($\Delta H_{\text{reacción}}$) se define como:

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

Donde:

$$\Delta H_{\text{productos}} = \sum \Delta H_{\text{formación de productos}}$$

$$\Delta H_{\text{reactivos}} = \sum \Delta H_{\text{formación de reactivos}}$$

Los valores de $\Delta H_{\text{formación}}$ de reactivos y productos se obtiene de la bibliografía.

6.7.4 Cetonización de heptanal e hidrodeshidrogenación de 7-tridecanona en dos reactores catalíticos de lecho fijo

El proceso catalítico de cetonización de heptanal y hidrodeshidrogenación de 7-tridecanona se llevó a cabo en una reacción en cascada empleando dos reactores de lecho fijo, siendo ambos un tubo de acero inoxidable (cada uno con 20 cm de longitud y 0.4 cm de diámetro interno) y conectados verticalmente entre sí. A la salida del segundo reactor se incorporó una válvula (*BPR, back pressure regulator*) para mantener constante la presión en el sistema. El lecho del primer reactor, que contenía 1.00 g de CeO₂-11nm, fue empaquetado con 2.00 g de SiC (1 g en la parte superior y el resto en la parte inferior) y el segundo reactor se empaquetó con 1.50 g de 2% Pt/Al₂O₃ y 1 g de SiC (0.5 g en la parte superior y el resto en la parte inferior). El tamaño de partícula de los catalizadores y de SiC fue de 0.4 – 0.8 mm.

El catalizador de 2% Pt/Al₂O₃ se redujo *in-situ* a 400 °C, con un flujo de hidrógeno de 220 mL min⁻¹ y una presión de 2 · 10⁶ Pa durante 2 h. Después de la reducción del catalizador, se calentó el lecho de CeO₂-11nm a 450 °C y el de Pt/Al₂O₃ a 300 °C. Posteriormente se alimentó separadamente al reactor heptanal (5.00 mL, 0.100 mL min⁻¹) y agua (0.638 mL, 0.013 mL min⁻¹), con una relación molar de 1 : 1, junto con un flujo de hidrógeno de 220 mL min⁻¹, manteniendo constante la presión total en 2 · 10⁶ Pa. A la salida del reactor el producto líquido fue condensado y analizado por GC y GC-MS. Los productos gaseosos fueron atrapados en una bureta de gases y analizados por GC como se mencionó previamente.

6.7.4.1 Destilación simulada de la mezcla de producto de cetonización de heptanal e hidrogenación

Se llevó a cabo una destilación simulada en un cromatógrafo de gases de acuerdo al procedimiento ASTM-2887-D86, el cual es apropiado para la destilación de componentes del crudo de aceites con temperaturas de ebullición inferiores a 400 °C. El producto de reacción de la hidrogenación se disolvió en 1.8 g disulfuro de carbono (CSi) y se analizó bajo las condiciones cromatográficas descritas en la sección 6.1.9. Para poder relacionar la composición de la mezcla con los puntos de ebullición de los compuestos, se calibró el método de integración de GC con una mezcla comercial de *n*-alcanos C₅ – C₆₀.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. M. Jones, *Ind. Eng. Chem.* **1916**, *42*, 1–3.
 - [2] R. L. Burwell, *Heterog. Catal.* **1983**, *3*, 3–12.
 - [3] J. N. Armor, *Catal. Today* **2011**, *163*, 3–9.
 - [4] J. F. Roth, *Chemtech* **1991**, *6*, 357.
 - [5] J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye, *Environ. Impact Assess. Rev.* **2004**, *24*, 775–799.
 - [6] B. Monomers, M. Acs, S. Series, A. C. Society, **2012**, *1105*, DOI 10.1021/bk-2012-1105.
 - [7] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
 - [8] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 301.
 - [9] R. a. Sheldon, *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2000**, *3*, 541–551.
 - [10] H. Röper, *Starch-Stärke* **2002**, *54*, 89–99.
 - [11] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *252*, 399–410.
 - [12] D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, Y. Solantausta, *Energy & Fuels* **1991**, *5*, 399–410.
 - [13] J. C. Serrano-Ruiz, J. a. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
 - [14] D. C. Elliott, *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 1792–1815.
 - [15] E. Furimsky, *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *199*, 147–190.
 - [16] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi, *Energy & Fuels* **1993**, *7*, 306–314.
 - [17] R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610–626.
 - [18] M. Renz, *European J. Org. Chem.* **2005**, 979–988.
 - [19] K. M. Dooley, A. K. Bhat, C. P. Plaisance, A. D. Roy, *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *320*, 122–133.
 - [20] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2014**, *16*, 516–547.
 - [21] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164–7183.
 - [22] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, J. A. Dumesic, *Science (80-.)* **2010**, *327*, 1110–1114.
 - [23] M. Gliński, G. Zalewski, E. Burno, A. Jerzak, *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *470*, 278–284.
 - [24] T. N. Pham, T. Sooknoi, S. P. Crossley, D. E. Resasco, *Am. Chem. Soc. Catal.* **2013**, *3*, 2456–2473.
 - [25] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1995**, *151*, 60–66.
-

-
- [26] M. Fukui et al., *Chisso Corporation Patent*, **1973**, 48–409.
- [27] A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D. E. Resasco, R. G. Mallinson, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *385*, 80–91.
- [28] I. L. Simakova, D. Y. Murzin, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 208–224.
- [29] A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D. E. Resasco, R. G. Mallinson, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *385*, 80–91.
- [30] J. M. Vohs, M. A. Barteau, **1989**, 965–972.
- [31] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, M. A. Barteau, *J. Catal.* **1995**, *155*, 219–237.
- [32] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, T. Akashi, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *252*, 399–410.
- [33] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1089–1094.
- [34] W. W. Wendlandx, A. Chem, W. W. Wendlandt, A. Chem, W. Wendlandt, *Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*.
- [35] E. Donath, *Chem. Ztg.* **1889**, *12*, 1191.
- [36] H. Teterycz, R. Klimkiewicz, B. . Licznerski, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *214*, 243–249.
- [37] N. Plint, D. Ghalalas, T. Vally, V. D. Sokolovski, N. J. Coville, *Catal. Today* **1999**, *49*, 71–77.
- [38] H. Idriss, E. G. Seebauer, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *152*, 201–212.
- [39] R. N. Hayes, R. P. Grese, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8336–8341.
- [40] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornés, R. Guil-López, S. Iborra, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1090–1096.
- [41] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K. Matsumoto, Y. Kamimura, *J. Catal.* **1999**, *184*, 180–188.
- [42] Y. Kamimura, S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, M. Fukui, *Chem. Lett.* **2000**, 2–3.
- [43] M. Kobune, S. Sato, R. Takahashi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *279*, 10–19.
- [44] H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537–558.
- [45] M. Ya. Kagan, I. A. Sobolev, G. D. Lubarskii, *Ber Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, *68B*, 1140.
- [46] J. Wrzyszczy, H. Grabowska, R. Klimkiewicz, L. Syper, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *185*, 153–156.
- [47] S. M. Kim, M. E. Lee, J. W. Choi, D. J. Suh, Y. W. Suh, *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 108–113.
- [48] T. Yokoyama, N. Fujita, T. Maki, *Appl. Catal. A, Gen.* **1995**, *125*, 159–167.
- [49] C. A. Mullen, A. A. Boateng, *Energy and Fuels* **2008**, *22*, 2104–2109.
-

-
- [50] H.-B. Hu, K.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-S. Hong, W.-H. Kim, B.-K. Hur, J.-W. Yang, *J. Ind. Eng. Chem.* **2000**, *6*, 238–241.
- [51] T. J. Farmer, M. Mascal, in *Introd. to Chem. from Biomass*, John Wiley & Sons, Ltd, **2015**, pp. 89–155.
- [52] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, *20*, 185–197.
- [53] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catal. Today* **1994**, *20*, 185–197.
- [54] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov, *J. Mol. Struct.* **1973**, *19*, 579–589.
- [55] C. Morterra, E. Giamello, L. Orío, M. Volante, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3111–3116.
- [56] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 461–487.
- [57] D. K. Smith, W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 983–991.
- [58] Y. Zhao, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 239–245.
- [59] D. K. Smith, H. W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 983–991.
- [60] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *112*, 4428–4436.
- [61] D. Martin, D. Duprez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9429–9438.
- [62] K. T. Jung, Y. G. Shul, A. T. Bell, *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 992–999.
- [63] K. Pokrowski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Langmuir* **2001**, *17*, 4297–4303.
- [64] M. C. Deibert, R. Kahraman, *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 327–336.
- [65] P. A. Agron, E. L. Fuller Jr, H. F. Holmes, E. L. Fuller, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *52*, 553–561.
- [66] G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera, C. Morterra, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *115*, 53–65.
- [67] C. Morterra, L. Orío, V. Bolis, P. Ugliengo, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 457–466.
- [68] P. A. Agron, E. L. Fuller Jr, H. F. Holmes, E. L. Fuller, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *52*, 553–561.
- [69] T. Merle-Méjean, P. Barberis, P. E. Quintarda, S. Ben Othmane, F. Nardoua, C. De Recherches, A. P. Girod, F.- UGINE, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *2219*, 1579–1586.
- [70] C. Copéret, D. P. Estes, K. Larmier, K. Searles, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8463–8505.
- [71] J. Kondo, Y. Sakata, K. Domen, K. I. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 397–401.
- [72] K. R. Reddy, T. Bhaskar, K. V. R. Chary, **2003**, 10795–10802.
- [73] L. Kundakovic, D. R. Mullins, S. H. Overbury, *Surf. Sci.* **2000**, *457*, 51–62.
- [74] B. Ouyang, W. Tan, B. Liu, *Catal. Commun.* **2017**, *95*, 36–39.
- [75] D. R. Mullins, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 42–85.
- [76] Y. Ren, C. Zhang, X. Liu, Z. Bian, Y. Yin, *Comput. Mater. Sci.* **2015**, *98*, 459–
-

-
- 465.
- [77] J. Zhang, Z. C. Kang, L. Eyring, *J. Alloys Compd.* **1993**, *192*, 57–63.
- [78] Y. Madier, C. Descorme, a M. Le Govic, D. Duprez, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10999–11006.
- [79] J. Guo, Z. Shi, D. Wu, H. Yin, M. Gong, Y. Chen, *J. Alloys Compd.* **2015**, *621*, 104–115.
- [80] H. C. Yao, Y. F. Y. Yao, *J. Catal.* **1984**, *86*, 254–265.
- [81] I. Heo, D. Y. Yoon, B. K. Cho, I. S. Nam, J. W. Choung, S. Yoo, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *121–122*, 75–87.
- [82] L. Vivier, D. Duprez, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 654–678.
- [83] M. García-Melchor, N. López, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10921–10926.
- [84] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, T.-L. Chen, F. C. Calaza, M. D. Biegalski, H. M. Christen, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19419–19428.
- [85] V. Matolín, I. Matolínová, F. Dvořák, V. Johánek, J. Mysliveček, K. C. Prince, T. Skála, O. Stetsovych, N. Tsud, M. Václavů, et al., *Catal. Today* **2012**, *181*, 124–132.
- [86] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, *J. Catal.* **1983**, *79*, 493–496.
- [87] A. Corma, Q. Kan, F. Rey, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1998**, 579–580.
- [88] T. Kittiauchawal, A. Mungchamnanakit, S. Sujinnapram, J. Kaewkhao, P. Limsuwan, *Procedia Eng.* **2012**, *32*, 706–713.
- [89] V. Uvarov, I. Popov, *Mater. Charact.* **2013**, *85*, 111–123.
- [90] J. Nawrocki, M. Rigney, A. McCormick, P. W. Carr, *J. Chromatogr. A* **1993**, *657*, 229–282.
- [91] J. R. Kim, W. J. Myeong, S. K. Ihm, *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *71*, 57–63.
- [92] A. Badri, C. Binet, J. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4669–4673.
- [93] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature* **2001**, *412*, 423–425.
- [94] O. De La Torre, M. Renz, A. Corma, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *380*, 165–171.
- [95] A. Gangadharan, M. Shen, T. Sooknoi, D. E. Resasco, R. G. Mallinson, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *385*, 80–91.
- [96] M. Kobune, S. Sato, R. Takahashi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *279*, 10–19.
- [97] G. Silva, C. Kim, J. W. Bozzelli, **2006**, 7925–7934.
- [98] J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. E. York, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1089–1094.
- [99] F. Hayashi, M. Tanaka, D. Lin, M. Iwamoto, *J. Catal.* **2014**, *316*, 112–120.
- [100] S. Y. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, M. Shiro, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4291–4302.
- [101] S. Ananthan, N. Venkatasubramanian, C. N. Pillai, *J. Catal.* **1984**, *89*, 489–497.
-

-
- [102] V. I. Komarewsky, J. R. Coley, *Adv. Catal.* **1956**, *8*, 207–217.
- [103] T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki, K. Fujii, *Appl. Catal. A Gen.* **1992**, *88*, 149–161.
- [104] G. da Silva, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13058–67.
- [105] S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 953–960.
- [106] D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*. **1945**, *34*, 143–161.
- [107] K. G. Joback, R. C. Reid, *Chem. Eng. Commun.* **1987**, *57*, 233–243.
- [108] C. Battilocchio, J. M. Hawkins, S. V. Ley, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2278–2281.
- [109] T. Komanoya, K. Nakajima, M. Kitano, M. Hara, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 26540–26546.
- [110] R. A. Hites, K. Biemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5772–5777.
- [111] D. M. Ohlmann, N. Tschauer, J.-P. Stockis, K. Gooßen, M. Dierker, L. J. Gooßen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13716–13729.
- [112] J. Carrasco, G. Vilé, D. Fernández-Torre, R. Pérez, J. Pérez-Ramírez, M. V. Ganduglia-Pirovano, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5352–5360.
- [113] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 8620–8623.
- [114] E. I. Gurbuz, D. D. Hibbitts, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11984–11995.
- [115] P. Malcho, E. J. Garcia-Suarez, U. V. Mentzel, C. Engelbrekt, A. Riisager, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17230–5.
- [116] S. Reddy Yenumala, S. K. Maity, D. Shee, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3156.
- [117] A. Corma, B. Oliver-Tomas, M. Renz, I. L. Simakova, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *388–389*, 116–122.
- [118] J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 574–577.
- [119] A. Corma, M. Renz, C. Schaverien, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 739–741.
- [120] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79–83.
- [121] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978–982.
- [122] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, Boston, **2000**.
- [123] H. I. S. A. E. Finholt, A. C. Bond Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199–1203.
- [124] J. K. MacDougall, M. C. Simpson, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3061–3065.
- [125] J. C. M. D. B. Dess, *J. Org. Chem.* **1983**, 4155–4156.
- [126] K. A. M. Craig J. Cymerman, Ekwurire Nnochiri N, Fu Cherg C, Walker, *Synthesis (Stuttg)*. **1981**, *4*, 303–305.
- [127] O. Levenspiel, *Ingeniería de Las Reacciones Químicas*, Limusa Wiley, **2015**.
-