



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

# “Estudio de Reacciones de Oxidación Empleando la Técnica de DRIFT”

Sofia Huggias

Director: Dr. José F. Ruggera

Co-director: Dr. Pablo J. Peruzzo

2017



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Licenciatura en Química

---

“ESTUDIO DE REACCIONES DE OXIDACIÓN EMPLEANDO LA  
TÉCNICA DE DRIFT”

---

Sofía Huggias

Director: Dr. José F. Ruggera

Co-director: Dr. Pablo J. Peruzzo

La Plata, marzo de 2017.-

---

El presente trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), para obtener el grado académico de Licenciada en Química, bajo la dirección del Dr. José F. Ruggera y la co-dirección del Dr. Pablo J. Peruzzo.



## AGRADECIMIENTOS

En la realización de este trabajo culmina para mí un trayecto recorrido, el cual no hubiera sido posible sin instituciones y personas que me acompañaron, a las que quiero mencionar en forma de agradecimiento:

*A la Universidad Nacional de La Plata y a la Facultad de Ciencias Exactas, por brindarme de forma gratuita las herramientas necesarias para el desarrollo de mis estudios.*

*A todos aquellos docentes, que me enseñaron con dedicación, y me guiaron con cariño durante estos años en la facultad, y a mis profesores del colegio por el cariño con el que me acompañaron tantos años, y por haberme brindado las herramientas necesarias para decidir mi destino.*

*A mi director, Cutu, por acompañarme en la realización de este trabajo con vocación, por el valioso tiempo dedicado tanto en el laboratorio como durante la redacción, por trasmitirme siempre confianza y optimismo. Por el apoyo, y el ánimo.*

*A mi codirector, Pablo, por la confianza, la voluntad y la predisposición durante este tiempo, por la dedicación en todas las etapas y por permitirme formar un grupo de trabajo en el que crecí académica y personalmente.*

*Al grupo de investigación, Laboratorio de Catálisis por Vía de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales, (LaCQOMS), que en mi paso por el CINDECA, me brindaron con amabilidad, su espacio laboral, permitiéndome desarrollar este trabajo con total libertad.*

*A mi familia, por el amor y apoyo incondicional. En especial a mi mamá, por darme la posibilidad de elegir mi camino y por sus esfuerzos para que pueda realizar mis estudios universitarios lejos de casa, a mi hermano, mi tía y primo, por el cariño, la confianza y por la compañía a distancia durante todos estos años. A mis abuelos.*

*A mis compañeros de trabajo, por confiar en mí, por acompañarme estos años, y ayudarme a crecer y formarme en todos los aspectos. Por el compañerismo, las enseñanzas, las risas y la complicidad de todos los días.*

*A mi querida Pato, por haber confiado en mí hace unos años, por dejarme formar parte de un grupo tan lindo, y sobre todo, por haber sido, y serlo todavía, la mejor confidente, consejera, compañera y cómplice que podría pedir. Por guiarme y ayudarme siempre con tanto cariño.*

*A mis amigos, por el aguante, y las risas infinitas. Muy especialmente a mis hermanas de la vida, Maca, Coti y Mili, por compartir conmigo tantos años, por ser tan incondicionales en los momentos felices y en los más duros, por los consejos, las charlas, y por haber recorrido todo este camino al lado mío.*

*A mis compañeros de la facultad, a las de siempre, por estar desde el primer día y ser tan cómplices desde entonces, y a los químicos, por haber amenizado el camino cada vez que se volvió cuesta arriba, por compartir los días y volverlos más cortos y felices, por los mates, la compañía, por compartir festejos y minimizar los llantos. Por haber llenado mi historia en esta ciudad, de recuerdos geniales y experiencias que voy a guardar siempre.*

## RESUMEN

La búsqueda de nuevos combustibles sostenibles tanto ecológica como económicamente, que puedan reemplazar a los derivados del petróleo, ha llevado al desarrollo de nuevas fuentes de energía y procesos que logren satisfacer las demandas y desafíos del mundo actual.

En la actualidad, la única fuente de energía que promete ser competente respecto a requisitos energéticos y rendimiento económico y ambiental es la biomasa. Pero no solo el descubrimiento de nuevas fuentes alcanza para considerarlas aplicables: se busca también generar un valor agregado sobre los subproductos del proceso para lograr la aprobación general de las fuentes propuestas. Una de estas sustancias es el metanol, uno de los alcoholes considerados de interés por su rol en la síntesis de biocombustibles además de las potenciales aplicaciones de productos que puedan obtenerse a partir de este.

En el presente trabajo se aborda el estudio de la reacción de oxidación catalítica de metanol con oxígeno molecular (combustión catalítica). La reacción bajo estudio se llevó a cabo empleando  $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina como catalizadores, realizando el seguimiento *in situ* de la misma mediante la técnica DRIFT.

La primera parte de este trabajo presenta una breve introducción teórica donde se aborda la problemática energética actual y se comentan aspectos generales de la oxidación de alcoholes y del metanol en particular. A continuación se presentan los fundamentos teóricos de la técnica FTIR empleada y algunos antecedentes de esta técnica en el estudio de esta reacción.

La siguiente parte se dedica a la sección experimental, donde se describen los procedimientos realizados para el seguimiento de las reacciones.

Posteriormente se presentan y discuten los resultados obtenidos, para presentar por último las conclusiones generales.

## INDICE

<b>1- INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1- Fundamentos teóricos. Aspectos generales	2
1.2- Reacciones de oxidación de alcoholes	5
1.3- Introducción a la catálisis	5
1.4- Oxidación catalítica del metanol	6
1.5- Productos derivados del metanol	10
1.5.1- Formaldehido	10
1.5.2- Dimetiléter	11
1.6- DRIFT	12
1.6.1 -Fundamentos de la técnica	12
1.6.2- Técnicas en Espectroscopia Infrarroja	13
1.7- Antecedentes	14
<b>2- OBJETIVOS E HIPOTESIS</b>	<b>16</b>
2.1- Objetivos generales y específicos	17
2.2- Hipótesis	17
<b>3- PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
3.1- Materiales	19
3.1.1-Reactivos	19
3.1.2-Catalizadores empleados	19
3.2- Montaje de un sistema de tren de gases adosado a un equipo DRIFT	19
3.2.1- Equipos	19
3.2.2- Montaje	21
3.2.3- Puesta a punto: ensayo adsorción-desorción de metanol	23
3.3- Ensayos catalíticos de la oxidación de metanol	24
<b>4- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>25</b>
4.1- Adsorción-desorción de metanol sobre KBr.	26
4.2-Oxidación catalítica de metanol	29
4.2.1- Adsorción-oxidación de metanol sobre $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/alúmina	29
4.2.2- Discusión	34
<b>5- CONCLUSIONES</b>	<b>37</b>
<b>6- APENDICES</b>	<b>39</b>
6.1- Gráficos de la adsorción-desorción de metanol sobre los catalizadores	40
6.2- Gráficos adicionales de la adsorción-oxidación de metanol	41
<b>7- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>42</b>

# 1. Introducción

## 1- INTRODUCCION

### 1.1- Fundamentos teóricos. Aspectos generales

Antes del descubrimiento de los combustibles fósiles, nuestra sociedad dependía de la biomasa vegetal para satisfacer sus demandas energéticas. El descubrimiento de petróleo crudo, en el siglo IX, creó una fuente de combustible líquido de bajo costo, ayudando a industrializar el mundo y mejorar los niveles de vida.

El petróleo, o crudo, es una compleja mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos, entre los que se encuentran presentes los pertenecientes a las familias de las parafinas, nafténicos y aromáticos. Los hidrocarburos olefínicos no se encuentran naturalmente en la composición del petróleo debido a que su formación se dio en un ambiente reductor y anaeróbico. Dichos hidrocarburos tienen luego su aparición producto del proceso de refinamiento.

El refinamiento o refino, es un conjunto de operaciones básicas llevadas a cabo sobre el crudo, ya que este no tiene aplicaciones prácticas como tal, luego del cual se obtiene un conjunto de productos de uso energético directo, y otros de diferentes aplicaciones utilizados como materia prima en la industria química, en síntesis orgánica y petroquímica. Estos son clasificados luego según el número de átomos de carbono que posean, lo cual condiciona su punto de ebullición, propiedad que rige la separación de las fracciones en las torres de destilación [Urpi J.L., 2008].

En la actualidad, con la disminución de los recursos del petróleo y el aumento de su demanda por parte de las economías emergentes, sumado a las preocupaciones políticas y ambientales sobre el uso de los combustibles fósiles, es imperativo desarrollar procesos para la producción sostenible de combustibles y productos químicos, eficientes tanto económica como energéticamente. La biomasa vegetal es la única actual fuente sostenible de carbono orgánico, y biocombustibles, generando estos una cantidad significativamente menor de emisiones de gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles [Huber et al, 2006]. Es así como en los años 90 se acuña el término "biorrefinería", que se refiere a instalaciones industriales de transformación de biomasa como materia prima para producir una amplia gama de productos incluyendo combustibles, productos químicos de base y derivados y energía renovable [Kamm et al, 2006]. El desarrollo de este tipo de biorrefinerías favorecería el paulatino crecimiento de una bioeconomía, basada en recursos renovables de origen biológico, y por lo tanto sustentable [Jenkins, 2008]. Así, si bien es cierto que la presión más grande recae en encontrar fuentes alternativas para combustibles, también es cierto que para hacer económicamente viable la producción de dichos biocombustibles, es necesario darle valor agregado a los subproductos que de esta actividad se generen. La mejor manera de hacer esto es convirtiendo esos subproductos en productos químicos novedosos (con nuevas aplicaciones) y en productos químicos de plataforma o base (Bloques básicos de los que se desprenden cadenas de producción de muchos otros productos químicos). Teniendo en cuenta lo expuesto, es importante el desarrollo de estudios vinculados con las biorrefinerías y el uso de nuevos combustibles.

En este sentido, el glicerol es el principal subproducto de la generación de biodiesel y se considera que desempeñará un papel central en las biorrefinerías del futuro [Van Gerpen, 2005; da Silva et al, 2009; de Rezende et al, 2008]. Se lo utiliza con frecuencia como compuesto modelo para la conversión de polioles derivados de la lignocelulosa. Mediante el proceso de reformado en fase acuosa (APR) se lo convierte en una materia prima esencial para la generación de energías renovables, como lo es el H<sub>2</sub> [Tanksale et al, 2010], mientras que reacciones como la oxidación, reducción, halogenación y eterificación permiten obtener productos químicos valiosos [Carrettin et al, 2004; Prati et al, 2004].

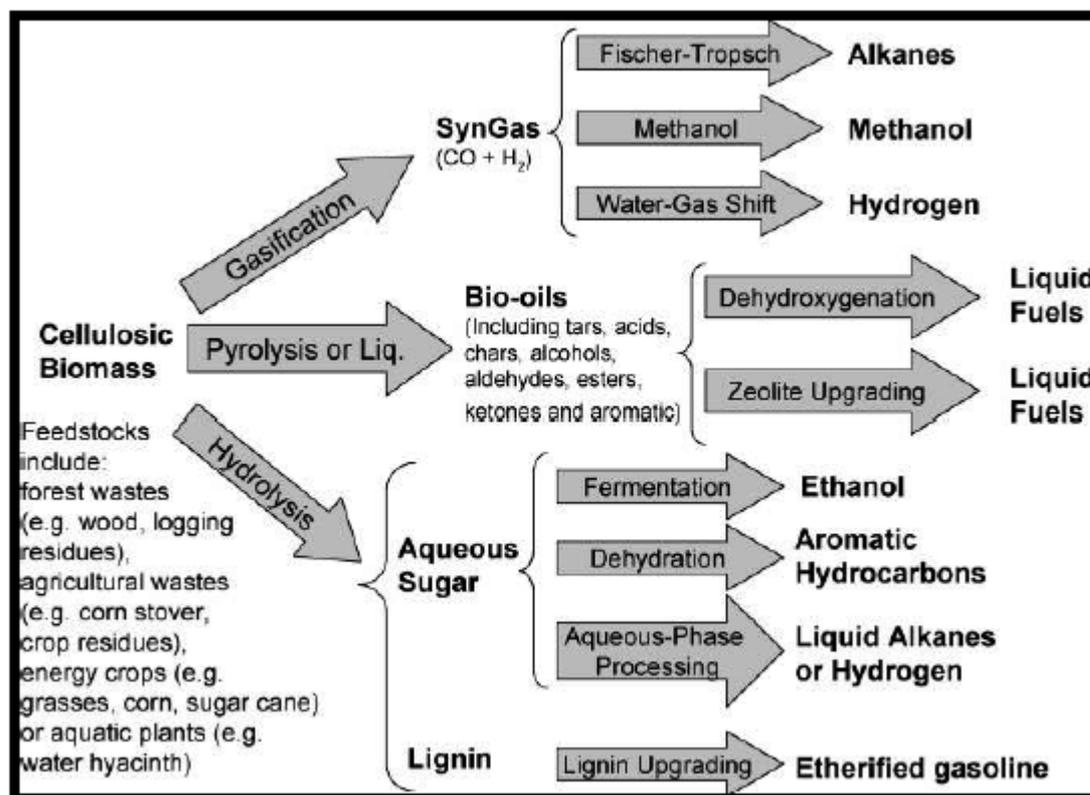


Figura 1.1.a- rutas de conversión de biomasa celulósica.

Por otro lado, como vemos en la figura 1.1.a el material lignocelulósico puede convertirse en combustibles líquidos por tres rutas primarias:

- Producción por gasificación, con generación de gas de síntesis, el cual puede utilizarse para producir hidrocarburos (diesel o gasolina), metanol y otros combustibles.
- Pirólisis o licuefacción
- Por hidrólisis de biomasa para producir unidades de monómero de azúcar.

La gasificación es un proceso en el cual los materiales carbonosos sólidos o líquidos, como la biomasa, el carbón o el petróleo, reaccionan con el aire, oxígeno y / o vapor para producir gas de síntesis (que contiene CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>) [Huber et al, 2016].

Otra opción para la producción de gas de síntesis de metanol es el uso de carbonatos alcalinos impregnados o mezclados en seco con la biomasa [Mudge, 1985].

La gasificación puede ser atmosférica o presurizada, directa o indirectamente, dando como resultado composiciones de gases muy diferentes. Hay distintas opciones disponibles para la limpieza, procesamiento y purificación de gas; la generación de energía es opcional. [Hamelinck, 2002].

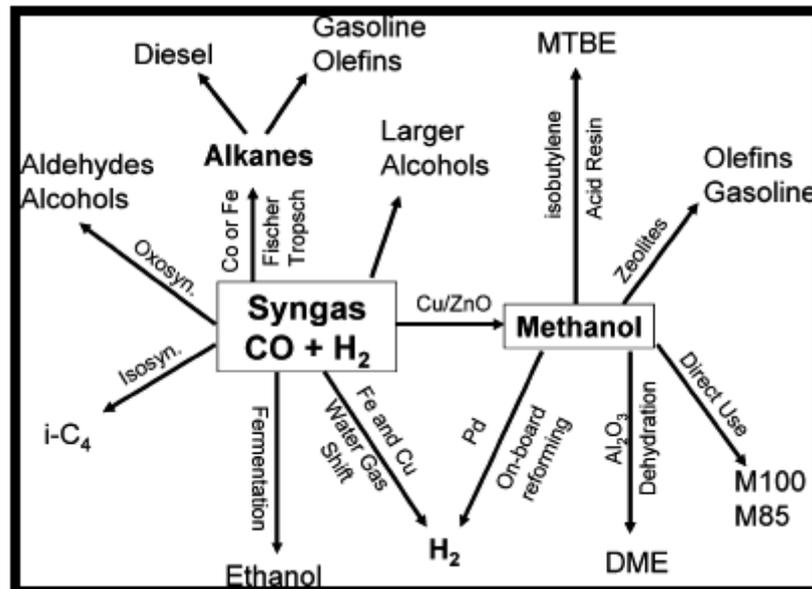


Figura 1.1.b- Productos obtenidos vía syn-gas

En la figura 1.1.b se muestran las posibles rutas para obtener combustibles de transporte y productos químicos mediante gas de síntesis (syn-gas). Los combustibles producidos incluyen hidrógeno por la reacción de Water Gas Shift, metanol, alcanos por Fischer-Tropsch, isobutano por isosíntesis, etanol por fermentación, o con catalizadores homogéneos y aldehídos o alcoholes por oxosíntesis.

De todos ellos, el metanol es una sustancia química precursora de una gran gama de productos químicos y combustibles, olefinas, gasolina, dimetiléter, éter metil t-butílico, ácido acético y formaldehído.

El metanol puede convertirse en  $H_2$  por reformado con vapor de agua, o por oxidación parcial de metanol. El reformado en fase acuosa (APR) de metanol, donde el agua líquida reacciona con metanol líquido, también se puede utilizar para producir  $H_2$ . Usualmente ocurre a temperatura entre 150-350 ° C y genera  $H_2$  con niveles bajos de CO. Se han utilizado varios catalizadores para esta reacción incluyendo Pd / ZnO, Pt / ZnO y Cu / ZnO. El empleo de metanol directo en las celdas de combustible también parece ser prometedor; sin embargo, según [Dillon et al, 2004], la mayor limitación es que ellas tienen bajas tasas cinéticas de oxidación de metanol [Huber et al, 2016].

En este sentido, el desarrollo de nuevos procedimientos que permitan realizar la oxidación selectiva tanto de metanol como glicerol ha cobrado gran relevancia en la actualidad, por lo cual es de gran interés en el estudio de estas reacciones. La reacción de oxidación del metanol ha sido empleada en este trabajo, no solo por su importancia industrial, sino también por el interés petroquímico que existe sobre los posibles productos de reacción.

## 1.2- Reacciones de oxidación de los alcoholes

Los alcoholes son comúnmente oxidados a aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Para dicho fin se emplean múltiples agentes oxidantes dependiendo del tipo de alcohol y de su estado. Los metales de transición tienen un lugar relevante en la familia de oxidantes, se utilizan normalmente compuestos de Cromo (VI), como el  $\text{CrO}_3$ , o el  $\{\text{Cr}_2\text{O}_7\}^{2-}$  y ácido crómico, todos en medio acuoso. Existen también aductos Cr-piridina, y compuestos de Cromo (III) como el  $\text{CrO}_2$ . Otros metales de transición forman parte de los agentes oxidantes más usados, por ejemplo  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ .

El desarrollo del campo de los oxidantes, en miras de obtener mayor selectividad y control sobre la reacción, dio origen a otros reactivos, más complejos del tipo iodados (Reactivo de Dess Martin) y derivados del catión piridinio (TEMPO).

En su mayoría, requieren condiciones específicas de reacción complejas para su correcto funcionamiento, son tóxicos y de manipulación compleja, y requieren aditivos que actúen regenerando el oxidante (isotiocianato, o hipoclorito de sodio) debido al alto costo de los mismos, lo cual complejiza el medio de reacción. Estos operan a elevadas temperaturas, presiones, o necesitando solventes orgánicos (diclorometano, acetona, acetato de etilo, etc.), los cuales sumados a los residuos conteniendo metales pesados hacen su uso poco sustentable ecológicamente hablando.

Además, una de las grandes problemáticas de este campo aun no resuelta en su totalidad, ni mucho menos para todos los reactivos nombrados, es la baja selectividad en las oxidaciones, debido a que en la mayor parte de los casos los aldehídos presentan una reactividad superior frente a los oxidantes, volviendo prácticamente imposible frenar la reacción en dicha etapa, sino que la conversión hacia los ácidos carboxílicos es inevitable [Carey F, 2007].

Los catalizadores, prometen ser una variable a considerar entre las posibles soluciones a los problemas de selectividad, rendimiento, condiciones de reacción, y manipulación antes planteados.

## 1.3- Introducción a la catálisis

Hoy en día, la catálisis juega un papel importante en nuestra sociedad, y la mayoría de los productos químicos y combustibles producidos dentro de la industria han estado en contacto con uno o más catalizadores.

La reacción catalítica heterogénea comienza con la adsorción del gas reactivo sobre la superficie del catalizador, en donde los enlaces intramoleculares están rotos o debilitados. A continuación, las especies adsorbidas reaccionan en la superficie, a menudo en varios pasos consecutivos. Finalmente, los productos se desorben de la superficie a la fase gaseosa, regenerando de este modo los sitios activos. La función del catalizador es proporcionar una vía favorable energéticamente para la reacción deseada, en la que las barreras de activación de todos los pasos intermedios son bajos comparados con la energía de activación de la reacción en fase gas.

Los catalizadores pueden ser metales, óxidos, zeolitas, sulfuros, carburos, complejos organometálicos y enzimas. Las principales propiedades de un catalizador son su actividad, su selectividad, y su estabilidad.

Debido a que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, estos consisten preferiblemente en pequeñas partículas con una alta fracción de átomos en la superficie. A menudo, esto se logra mediante la dispersión de partículas sobre soportes porosos tales como sílice, alúmina, titanio o carbono. La importancia del pequeño tamaño de las partículas, tanto para catalizadores soportados, como no soportados y radica en la necesidad de saber cuánto material, reactivo, se expone a la fase gaseosa. Esto, está condicionado por una propiedad denominada área específica, la cual se ve incrementada con la disminución del tamaño de partícula [Niemantsverdriet, 2007].

#### 1.4- Oxidación catalítica de metanol

La oxidación del metanol puede generar múltiples productos, dependiendo la temperatura, presión parcial de reactivos, catalizadores y porcentaje de conversión. El producto de reacción más citado en la bibliografía por sus usos industriales es el formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), aunque también se obtienen dimetiléter ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), formiato de metilo ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), dimetoximetano ( $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$ ) y óxidos de carbono. Raramente se observa la formación de ácido fórmico ( $\text{CHO}_2\text{H}$ ), se lo considera un intermediario en la formación de formiato de metilo, y óxidos de carbono.

Estas reacciones se pueden dividir en dos vías principales según el esquema presentado en la Figura 1.4.a:

- Reacciones de oxidación que requieren oxígeno (molecular o suministrado por el catalizador)
- Reacciones de deshidratación que no necesitan oxígeno.

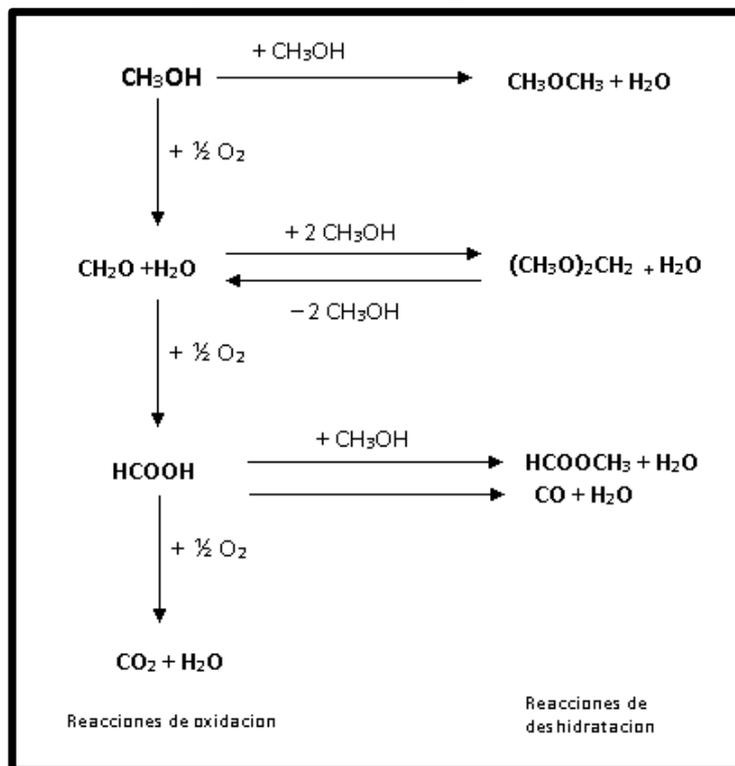


Figura 1.4.a- Esquema de reacción de oxidación de metanol

De acuerdo con este esquema, y con excepción de dimetiléter que se obtiene directamente por la deshidratación bimolecular de metanol, la formación de todos los productos necesita por lo menos una etapa de oxidación.

La selectividad por el dimetiléter describe la capacidad pura de deshidratación de un catalizador, que está generalmente relacionada con su carácter ácido. Uno de los mecanismos propuestos para la deshidratación del metanol se esquematiza en la Figura 1.4.b. Involucra una especie metoxilo protonada, situada sobre la superficie del catalizador, la cual sufre un ataque nucleofílico por parte de una molécula de metanol para generar dimetiléter y agua [Bustos Rojas y Gomez Herrera, 2014].

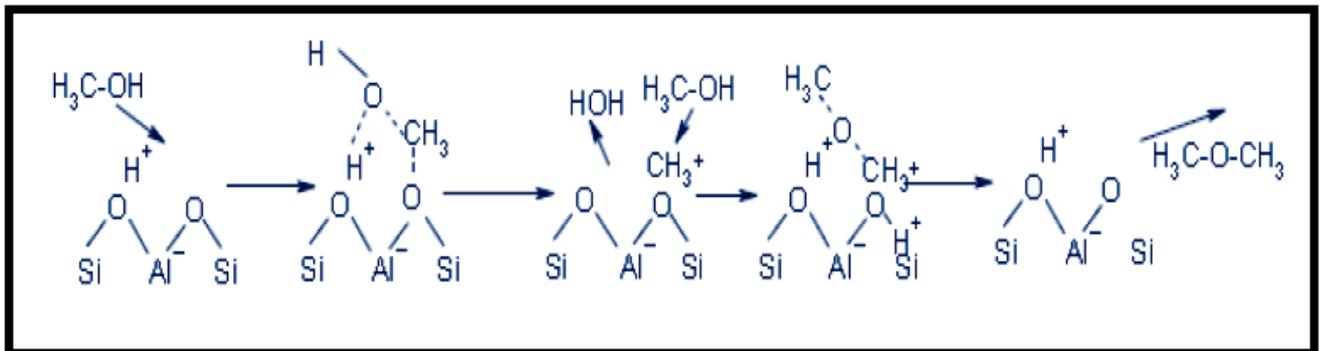


Figura 1.4.b- Esquema del mecanismo de oxidación catalítica de metanol a dimetiléter.

El mecanismo de la oxidación catalítica del metanol se investigó usando  $\text{MoO}_3$ , y en V-Ti-O. El primer paso de reacción que se ha encontrado, es la formación de grupos metoxi, por adsorción disociativa de metanol en un sitio ácido base doble, formado por un catión accesible y un ion oxígeno superficial. Luego la transformación del grupo metoxi adsorbido, dependerá de la fuerza ácida del sitio en el que se adsorbe, y la naturaleza de los centros activos en estrecha proximidad.

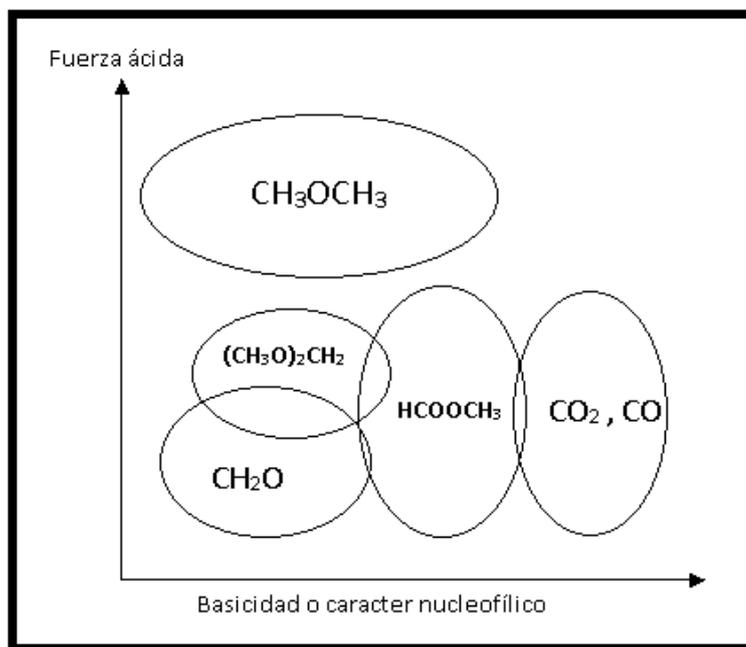
La ruptura del enlace C-H, se determinó como la etapa determinante de la velocidad (PLV), esta dependerá del carácter nucleofílico o básico de las especies de oxígeno cercanas al grupo metoxi. Por otra parte, la desorción de los productos de reacción será más favorecida por un sitio ácido débil que por uno fuerte.

La formación selectiva de formaldehído requerirá sitios ácido débil como básicos para limitar la abstracción del H y evitar una adsorción demasiado fuerte de formaldehído, respectivamente. Si los sitios ácidos son demasiado fuertes, el tiempo de residencia de las especies de formaldehído se volverá lo suficientemente largo como para que reaccione con grupos metoxi o metanol adsorbido y forme dimetoximetano. Esta reacción no ocurre a altas temperaturas, ya que se favorece la desorción del formaldehído frente a la reacción para dar dimetoximetano.

Si tanto los sitios ácidos como los básicos son más fuertes que los necesarios para formar el dimetoximetano, este se oxida en especies de formiato que reaccionan rápidamente con metanol para formar formiato de metilo o se oxidan adicionalmente a óxidos de carbono.

La formación de estos diferentes productos se puede resumir en diagrama de fuerza ácido-base (Figura 1.4.b). Se pueden distinguir tres zonas principales que corresponden a:

- \*La formación de dimetiléter (alta acidez)
- \*La formación de óxidos de carbono (Alto carácter básico)
- \*Oxidación suave (Carácter bifuncional ácido-base).



**Figura 1.4.b-** Esquema de reacción de oxidación de metanol.

En la tabla 1.4.a se presenta un resumen de los catalizadores metálicos y óxidos metálicos comúnmente empleados para llevar adelante la combustión catalítica de metanol. Por otra parte, algunos de los catalizadores ácidos utilizados son los siguientes:

- \* Aluminosilicatos (Zeolitas)
- \* Sílico Aluminio Fosfatos
- \* Alúminas (Gamma)
- \* Óxidos metálicos
  - $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$
  - $\text{Nb}_2\text{O}_5$
  - $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$
- \* Heteropoliácidos

Los materiales zeolíticos, presentan una acidez de Brønsted de elevada fortaleza, siendo este punto el responsable de que luego de la deshidratación esquematizada antes, se lleve a cabo otra deshidratación originando hidrocarburos como subproductos (Olefinas) y materiales carbonosos depositados que desactivan los catalizadores rápidamente.

Los silicoaluminofosfatos, tienen una acidez de sitio menor, por lo que presentan menos subproductos y mayor rendimiento en DME, sin embargo la actividad de transformación del metanol es menor.

Si el catalizador cuenta con sitios activos muy ácidos, y sitios débilmente básicos, se observa solo la formación de dimetiléter (Como se ve en el esquema de fuerza ácido-base) [Tatibougt, 1997].

La alúmina como sólido ácido para la deshidratación de metanol es ventajosa debido su bajo costo y a la baja generación de subproductos. Sin embargo, la acidez no es lo suficientemente alta como para llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas (200-250°C). Además, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene tendencia a adsorber agua en su superficie, provocando un descenso en la actividad catalítica debido al bloqueo de los centros activos.

Los heteropoliácidos presentan una elevada acidez Brønsted que los hace muy activos en la reacción de deshidratación de metanol a bajas temperaturas (< 220°C). Sin embargo, a temperaturas superiores, se ve favorecida la descomposición del DME hacia coque, provocando la desactivación del catalizador. Además, la baja área superficial y pobre estabilidad térmica, dificulta su uso [Gallardo L, 2013].

De los productos, de interés, obtenidos industrialmente a partir del metanol, centraremos el interés, en dos de ellos, el formaldehído y el dimetiléter (DME).

**Tabla 1.4.a-** Catalizadores metálicos y óxidos de metales empleados para la oxidación catalítica de metanol (extraída de [Tatibougt, 1997])

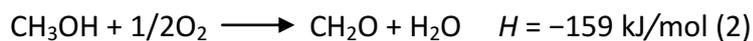
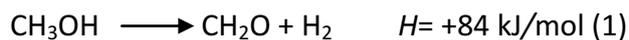
Catalizador	Producto principal
Ag	CH <sub>3</sub> O
Fe-Mo-O	CH <sub>2</sub> O
V-Ti-O	HCOOCH <sub>3</sub>
Sn-Mo-O	HCOOCH <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> (Ortorrómico)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
MoO <sub>3</sub> ( Cristal individual ortorrómico)	Cara (010): CH <sub>2</sub> O Cara (100): (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cara (001+101) : CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub> (Hexagonal)	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
Mo/TiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Polvo)	Baja conversión: (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> 50% conversión: CH <sub>2</sub> O alta conversión: HCOOCH <sub>3</sub> conversión total: CO,CO <sub>2</sub>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( Cristal individual)	Cara (001): (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
Mo-V-O	Baja conversión: (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Alta conversión: CH <sub>2</sub> O
V/TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub>
V/TiO <sub>2</sub> (Rutilo)	CH <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
Mo/SiO <sub>2</sub>	Insertado: HCOOCH <sub>3</sub> Impregnado: CH <sub>2</sub> O, HCOOCH <sub>3</sub>
H <sub>4</sub> SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (Sin soporte o soportado en sílica)	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
H <sub>3+n</sub> PV <sub>n</sub> Mo <sub>12-n</sub> O <sub>40</sub>	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Baja conversión: CH <sub>2</sub> O Alta conversión: CO <sub>2</sub>
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
CeO <sub>2</sub>	CO , CO <sub>2</sub>

## 1.5- Productos derivados del metanol: formaldehído y dimetiléter

### 1.5.1- Formaldehído

El formaldehído es una base química de principal importancia industrial. A pesar de las fluctuaciones en la economía mundial, el crecimiento de la producción de formaldehído ha sido notablemente estable y se espera que continúe. El principal uso industrial del formaldehído es en la producción de urea-fenólica y resinas de melamina, que se utilizan en la fabricación de tableros de partículas (madera comprimida) y la madera contrachapada. Otra aplicación se encuentra en la producción de pinturas, cosmética, explosiva, fertilizante, colorante, textiles y papeles [Deshmukh et al, 2005].

Actualmente, en la industria, el formaldehído se obtiene por las siguientes dos reacciones. En primer lugar, ocurre la de-hidrogenación del metanol, seguida por la oxidación, parcial para dar el producto final [Min-Qian et al, 2003].



Toda la producción industrial de formaldehído utiliza metanol y aire como materias primas. Existen en la actualidad dos tecnologías disponibles para llevar adelante este proceso: una en la cual se emplean catalizadores de plata, y otra en la que los catalizadores empleados son óxidos metálicos como molibdato de hierro [Andersson et al, 2016].

La oxidación de metanol catalizada con plata, es empleada en gran escala industrialmente. La reacción es llevada a cabo a presión atmosférica en un reactor adiabático por pasaje de un gas mezcla conteniendo el metanol a través de una lamina del catalizador, a 627- 680 °C, con un exceso estequiométrico de metanol respecto al oxígeno. La conversión de metanol es casi completa y con una selectividad del 90-92% en formaldehído, los procesos que compiten son la formación de CO<sub>2</sub> formiato de metilo y ácido fórmico [Waterhouse et al, 2004].

La mayoría de las plantas de formaldehído de nueva construcción (más de 70%) se basan en el catalizador de óxido de metal (Fe-Mo) debido a la conversión casi completa de metanol (superior al 99%), así como a la muy alta selectividad en formaldehído (95%) y, sobre todo, a las estrictas regulaciones ambientales impuestas [Deshmukh et al, 2005].

En comparación con otros procesos, los datos muestran que el sistema MoO<sub>3</sub> / Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en la oxidación de metanol presenta una excepcional selectividad (92-95%), y una alta conversión (99%).

Se han utilizado también otros catalizadores, como MoO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Formox KH44L) con una selectividad del 93-95%. También con una conversión del 50% (AlVO<sub>4</sub>, FeVO<sub>4</sub>, Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) y con

una selectividad de 76-87% ( $Ce_2(MoO_4)_3$ ). Tanto los molibdatos como los vanadatos se desactivan en el tiempo por descomposición en especies volátiles de Mo y V [Andersson et al, 2006].

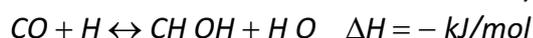
### 1.5.2- Dimetiléter

El DME es un gas incoloro, fácil de transportar y licuar. Es un compuesto miscible con la mayoría de los solventes orgánicos y presenta alta solubilidad en agua. Ha sido utilizado como propelente y como aditivo para el gasóleo debido a su alta volatilidad y a su elevado índice de octanos [Chica Perez, 2008]. Recientemente atrajo una amplia atención en el mundo gracias a su potencial aplicación como fuente de energía alternativa. Al tener características físicas similares al gas licuado de petróleo (GLP), puede ser distribuido y almacenado una tecnología similar. Con algunas modificaciones, los motores diesel logran quemar DME, generando menores emisiones de material particulado (hollín) y NOx. Otra aplicación analiza la posibilidad de usar DME para generar hidrógeno para las celdas de combustible y centrales termoeléctricas, además de ser empleado como materia prima aplicable para la industria química.

El proceso de obtención del DME se puede realizar por dos rutas diferentes: a) luego de la producción de metanol, seguida del proceso de deshidratación; b) directamente a partir del gas de síntesis [de Oliveira et al, 2004].

El primer paso de la producción de DME directa, es la conversión del material de alimentación en gas de síntesis, comúnmente por el reformado con vapor, cuando se trata de gas natural y de carbón, mientras que los residuos de hidrocarburos y biomasa se oxidan parcialmente a través de la gasificación con oxígeno puro.

El segundo paso es la ruta directa de síntesis de metanol a partir de este gas ( $CO/CO_2/H_2$ ) es un proceso catalítico exotérmico que se realiza a presiones entre 40 y 50 bar, y temperaturas entre 200 y 350 °C, usando un catalizador a base de cobre ( $CuO/ZnO/Al_2O_3$ )



Mientras la tercer etapa es la deshidrogenación de metanol para dar DME utilizando catalizadores de alúmina o a base de zeolita. El paso final es la purificación del producto bruto, que puede contener algo de metanol y agua [Arcoumanis et al, 2008].



Debido a su gran demanda como combustible alternativo, se ha acelerado el desarrollo de catalizadores bifuncionales (compuestos de cobre, con dos tipos de centros activos uno para la formación del metanol y otro para la deshidratación del mismo), para producir DME en un solo paso en fase gaseosa o el uso de suspensiones [Huber et al, 2006]. El primer paso en este proceso es la deshidratación de metanol a 300° C y 27 atm para producir una mezcla en equilibrio de metanol,

dimetiléter y el agua, que luego se introduce en el reactor que contiene el catalizador a 350 ° C y 20 atm para producir hidrocarburos y agua.

## 1.6- DRIFT

La espectroscopía molecular es especialmente útil para investigar los mecanismos de las reacciones. Sin embargo, la dificultad radica en el desarrollo de técnicas espectroscópicas capaces de emplear mediciones *in situ*. Además, muchas técnicas útiles de caracterización, como Auger, XPS, EELS, LEED, requieren un alto vacío.

La espectroscopia infrarroja ofrece un potencial significativo para el estudio *in situ* de reacciones. En primer lugar, es posible llevar adelante las mismas a altas presiones. En segundo lugar, las señales IR de varias superficies e intermediarios, tales como CO, formiato, formaldehído, e hidroxilos, tienen bandas de absorción bien definidas cuando son adsorbidos sobre catalizadores de metales nobles. Por último, la espectroscopía infrarroja es especialmente adecuada para el estudio de intermediarios catalíticos y mecanismos de reacción debido a que las iteraciones adsorbato-catalizador pueden ser específicamente observadas [Cao C, 2008].

### 1.6.1- Fundamentos de la técnica FTIR

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético abarca la zona comprendida entre los 12500 y los 200  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la más utilizada en la práctica la región IR media comprendida entre los 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Producto de la interacción de las moléculas con la radiación IR se generan espectros que son característicos de cada estructura molecular. La absorción infrarroja se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias entre los distintos estados vibracionales y rotacionales en una molécula. Para absorber en el IR, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Solo así, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y causar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular. Como consecuencia se absorbe la radiación. Del análisis de la intensidad de la radiación absorbida a cada número de onda se obtiene como resultado un espectro IR. Esto ha permitido la creación de bases de datos, empleados para la identificación estructural, determinación de mecanismos de reacción y otras múltiples aplicaciones cualitativas. Además, gracias a la aplicación de la Ley de Lambert-Beer la técnica puede ser empleada cuantitativamente [Skoog y Leary, 1994].

Los equipos actualmente empleados son denominados FT-IR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier), los cuales trabajan basados en el interferómetro de Michelson y el método matemático de Fourier, permitiendo convertir los interferogramas obtenidos en espectros. El sistema que da nombre a la técnica, consta de dos espejos planos, uno fijo y otro móvil, y un separador de haces o *beam splitter*. La radiación proveniente de la fuente incide en el separador de haces,

dirigiéndose cada uno de los dos nuevos haces generados a un espejo, los haces reflejados se dirigen nuevamente al separador de haces y de allí al detector. Dependiendo de la posición respectiva de los espejos, se dan distintas combinaciones de los haces en el *beam splitter*, generando así un patrón de interferencias.

Al emplear una fuente policromática, para cada longitud de onda utilizada se genera un interferograma, que responde a una función de tipo coseno. Luego de la aplicación de la transformada de Fourier sobre dicho interferograma, la cual se emplea con el fin de averiguar la variación de la intensidad de la señal respecto al número de onda o longitud de onda, se obtiene una señal. De la sumatoria de las señales en cada longitud de onda se obtiene el espectro IR final. El interferograma policromático poseerá un máximo cuando las componentes coseno se hallan en fase, es decir al darse una interferencia constructiva. De lo contrario, cuando la interferencia es destructiva, se generara un mínimo.

### 1.6.2- Técnicas en espectroscopia Infrarroja.

Al incidir la radiación electromagnética sobre una superficie se pueden dar distintas interacciones. En una primera clasificación, la radiación podría ser transmitida o reflejada. A su vez, la reflexión puede ser especular o difusa, es decir sobre un área amplia (Figura 1.6.a).

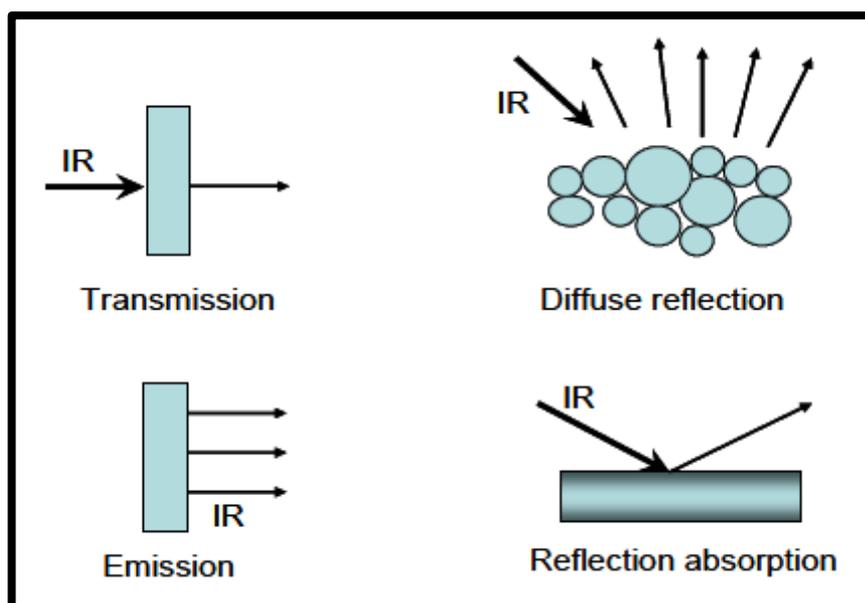


Figura 1.6.a- Varias formas de espectroscopia infrarroja que son comúnmente usadas.

La forma más común es la espectroscopia infrarroja de transmisión, donde el haz incidente atraviesa la muestra. Se suelen prensar 10-100 mg de muestra en un soporte autoportante en forma de disco (pastilla). Con el fin de garantizar una penetración más profunda del rayo incidente y una menor reflexión especular, la muestra se diluye en KBr antes de ser presionado en un disco de unas pocas décimas de milímetro de espesor. Sin embargo, en este modo no es posible la determinación de muestras que no sean transparentes al haz incidente, o la preparación de muestras a partir de sólidos difíciles de disolver o moler.

En este sentido, la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) aparece como una técnica versátil para la obtención de espectros IR de sólidos, ya que es una técnica que recolecta y analiza la energía IR dispersa. Se utiliza para la medición de partículas finas y polvos, así como la superficie rugosa. Entre alguna de sus ventajas, se destaca la poca o nula preparación de la muestra. Contrariamente a lo que sucede en el modo de transmisión, DRIFT no requiere de dilución. Esta es una gran ventaja al intentar analizar muestras bajo condiciones de reacción, donde se prefieren las muestras no diluidas. Además, los espectros se pueden registrar y los cambios pueden ser analizados a temperatura elevada y/o bajo presión. Para estudiar la oxidación parcial catalítica sobre catalizadores soportados in situ, DRIFT es una buena opción.

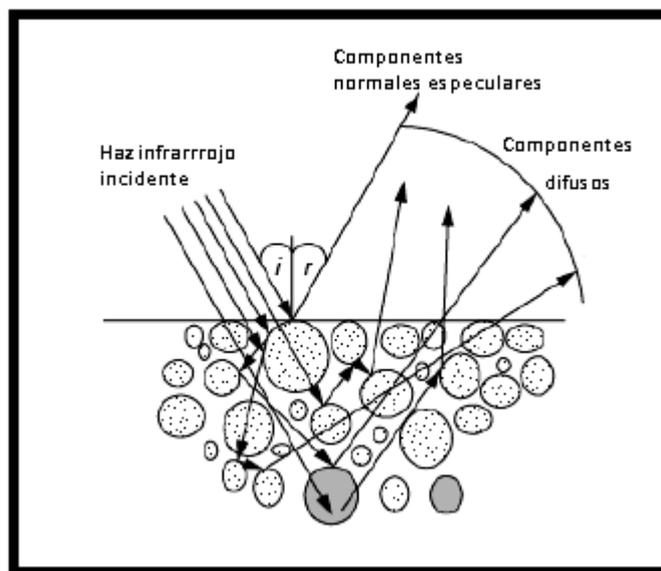


Figura 1.6.b- Esquema de la reflectancia difusa.

En la Figura 1.6.b se muestra el mecanismo mediante el cual se origina la señal IR dispersa luego de interactuar con la muestra (polvo). Cuando el haz IR incide en la muestra, puede ser reflejado de la superficie de una partícula o puede ser transmitido a través de la misma. La energía de IR que se refleja fuera de la superficie se pierde. El haz IR que pasa a través de una partícula puede reflejarse en la siguiente partícula o ser transmitido nuevamente a través de la misma. Este evento de transmisión-reflectancia puede ocurrir muchas veces en una muestra, lo que aumenta la longitud de la trayectoria recorrida por el haz. Por último, dicha energía dispersa IR se recoge mediante un espejo esférico que se centra en el detector. La luz IR detectada es parcialmente absorbida por las partículas de la muestra, trayendo la información de la misma [Cao C, 2008].

## 1.7- ANTECEDENTES

A continuación se resume algunas de las últimas contribuciones en el uso de catalizadores metálicos y ácidos empleados en la oxidación y deshidratación del metanol, seguidas mediante la técnica de DRIFT.

- Korhonen y colaboradores, determinaron la temperatura óptima para el depósito de una monocapa de metanol en catalizadores de zirconia y alúmina, siendo esta de 100°C

empleando 2000 ppm de metanol en nitrógeno gaseoso. La adsorción fue estudiada mediante el seguimiento de la señal de los grupos metoxilo. Cuando la temperatura asciende a 200°C observan desaparición de las bandas propias del metanol y formación de dimetiléter. La finalidad del análisis era la caracterización superficial del catalizador [Korhonen et al, 2007]

- Lin y colaboradores estudiaron la oxidación del metanol, empleando como agente oxidante el oxígeno de la red del catalizador (Cu/ZnO). Durante la adsorción del metanol llevada a cabo a 120°C, observaron la formación de agua. Al elevar la temperatura a 160°C reportaron la formación de CO<sub>2</sub> y de carbonatos por lo que el oxígeno en la red del catalizador actuaría como agente oxidante [Lin et al, 2011].
- McInroy y colaboradores estudiaron la deshidratación del metanol sobre  $\eta$  –alúmina a altas temperaturas (superiores a 127°C). Emplearon catalizadores calcinados a 350°C por 150 minutos. Encontraron que la adsorción de metanol en la superficie del catalizador se da vía metoxilos, y al subir la temperatura hasta los 200°C observaron la pérdida total de la señal de oxhidrilos quimisorbidos dando por desorbido el metanol. En los experimentos que realizaron a 300°C, observaron desorción con formación de dimetiléter, mientras que a 400°C señalaron la formación de formiatos [McInroy et al, 2005]
- Whiting y colaboradores emplearon catalizadores de Au-Pd/TiO<sub>2</sub> para reacciones de oxidación del metanol a baja temperatura. Evaluaron el rendimiento de la reacción para la obtención de formiato de metilo en función de distintos pretratamientos de los catalizadores. En este trabajo emplearon un gas reactivo compuesto por 5% de Metanol, 2,5% de O<sub>2</sub> y 92,5% de He, la reacción fue llevada a cabo entre 20 y 220 °C [Whiting et al, 2015].
- Wojcieszak y colaboradores utilizaron catalizadores de paladio soportado en nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, calcinados a 400°C y un gas reactivo compuesto por 5% de metanol y 2,5% de oxígeno. Siguió la adsorción del metanol con la banda asociada a la especie metoxilo. Reportaron la formación mayoritaria de formaldehído cuando el procedimiento fue realizado a 25°C, y de formiato de metilo entre 50 y 80°C [Wojcieszak et al, 2014].

## 2. Objetivos e Hipótesis

## 2. OBJETIVOS E HIPOTESIS

### 2.1- Objetivos generales y específicos

Como objetivo general, en el presente trabajo se propone estudiar la posibilidad de emplear catalizadores, tanto ácidos como metálicos, en la oxidación heterogénea de alcoholes.

Los objetivos específicos del presente trabajo son los que a continuación se detallan:

- Montar un tren de gases adecuado para llevar a cabo reacciones diversas.
- Poner a punto un tren de gases adosado a un equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) equipado con un accesorio de Reflectancia Difusa (DRIFT).
- Estudiar la posibilidad de emplear  $\gamma$ -alúmina (catalizador ácido) y Paladio-Plomo soportados sobre alúmina (catalizador bimetalico) para la reacción de oxidación heterogénea de metanol empleando oxígeno molecular a través de la técnica DRIFT.
- Proponer en base a los resultados obtenidos distintas vías de reacción y su relación con el catalizador utilizado.

### 2.2- Hipótesis

Como resultado de la oxidación catalizada de metanol, se espera la obtención de dimetiléter al emplear la  $\gamma$ -alúmina como catalizador, mientras que el uso de los catalizadores bimetalicos dirigirá la reacción hacia la formación selectiva de formaldehído u otro producto parcial de oxidación.

# 3. Parte Experimental

### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1-Materiales

##### 3.1.1- Reactivos

- Nitrógeno (N<sub>2</sub>) ALPHAGAZ, lote # 3739216, nitrógeno 50.
- Oxígeno (O<sub>2</sub>) ALPHAGAZ, envase #5922, aire cromatográfico.
- Metanol (MeOH) J.T. Baker, lote # L13C06, para uso en espectrofotometría.
- Bromuro de Potasio (KBr) Thermo, lote#7758-02-03, grado espectroscópico (>99%).

##### 3.1.2- Catalizadores empleados

A continuación se describen los catalizadores empleados en este trabajo.

-*γ*-alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): Air Products and Chemical & Gas SRL, S<sub>BET</sub>= 180 m<sup>2</sup>/g.

-*Paladio-Plomo/Alúmina (Pd-Pb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-2%)*: El catalizador metálico ensayado en este trabajo fue provisto por la Farm. Ma. Laura Faroppa perteneciente al CIBA - Centro de Investigaciones Básicas y Aplicadas (CIT UNNOBA - CONICET). El mismo está compuesto por un 1%p/p de Pd y un 2% de Pb soportados sobre *γ*-alúmina [Faroppa et al, 2016].

Previo a ser empleados, los catalizadores fueron reservados en estufa a 90° C, 24 hs antes de ser utilizados.

#### 3.2- Montaje de un sistema de tren de gases adosado a un equipo DRIFT

##### 3.2.1- Equipos

Los componentes primarios del equipo montado son:

- Componentes del tren de gases: válvulas esféricas, reguladores de línea (15 Bar); caudalímetros máxicos de amplio rango (0-325 ml/min - BROOKS 4800 Series); caño de cobre de 1/8 pulgadas; material aislante para las vías; saturador de 250 ml de capacidad; baño de inmersión (LAUDA A100).



**Figura 3.2.a-** Reguladores de línea, caudalímetro másico y baño termostático.

- Un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (Thermo, NICOLET Avatar 370 DTGS) equipado con un accesorio para Reflectancia Difusa (Smart Collector). El mismo fue operado desde una pc mediante el software EzOMNIC (Versión 7.4.0.127)



**Figura 3.2.b-** Equipo FTIR Nicolet370 (izq) y su accesorio de DRIFT Smart Collector (der).

- Una celda DRIFT (Thermo) apta para altas temperaturas, la cual se utiliza como celda de reacción. La celda posee una copa cerámica de 2 mm de profundidad y 5 mm de diámetro en de aproximadamente 50 mg de capacidad de solido molido. La celda está equipada con dos unidades para ingreso y egreso de gases. Una tercera unidad, permite adosar la celda a una línea de vacío. Además, la misma cuenta con un sistema de calentamiento y un sistema de circulación de líquido refrigerante. En la Figura 3.2.c se muestra un esquema de la misma.

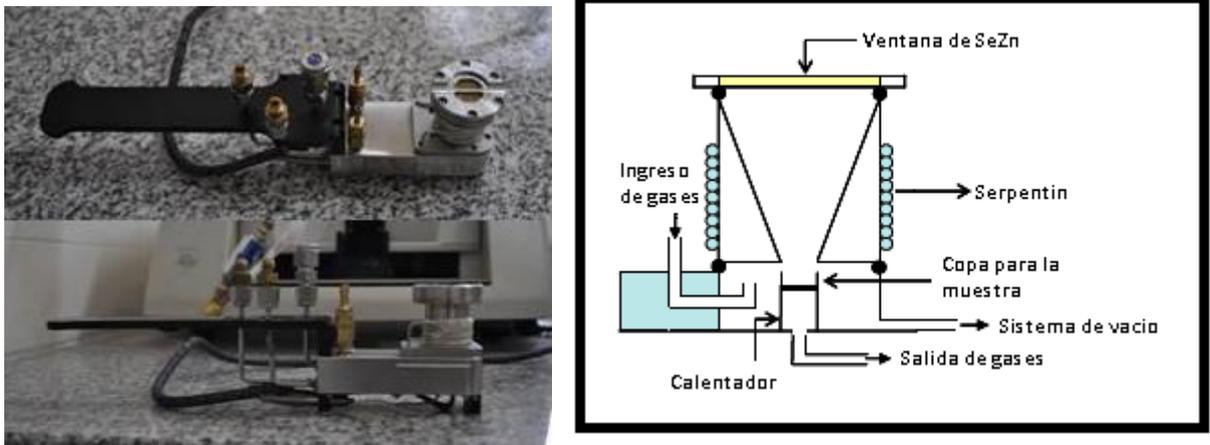


Figura 3.2.c- Fotos (izq) y esquema (der) de la celda de DRIFT empleada.

### 3.2.2- Montaje

Para la construcción del tren de gases, se montaron tres vías de gases independientes empleando tubos de cobre, cada una equipada con un regulador de línea y un caudalímetro másico para la regulación fina del caudal circulante de los gases. En la Figura 3.2.d se presenta un esquema del tren de gases montado para realizar este trabajo.

Las tres vías montadas fueron:

- vías de pasaje de oxígeno (agente oxidante empleado en este trabajo) - vía **A** en la Figura 3.2.d;
- vía de pasaje de nitrógeno - vía **B** en la Figura 3.2.d: la cual se utiliza con la finalidad de purgar el equipo así como para diluir la concentración de la sustancia a oxidar proveniente de la vía de alimentación de reactivo.
- vía de alimentación de reactivo - vía **C** en la Figura 3.2.d: esta vía contiene en su recorrido el saturador termostatzado conteniendo la sustancia a oxidar en estado liquido, la cual es arrastrada en estado gaseoso hacia la celda de reacción empleando nitrógeno como *carrier*;

Las vías descritas, con origen en los tubos de los respectivos gases, confluyen a una última vía en común la cual se conecta a la celda de reacción (celda DRIFT). Todas las vías fueron controladas para verificar la ausencia de fugas en cada uno de los trayectos de las mismas. Una vista general del montaje utilizado puede verse en la Figura 3.2.e.

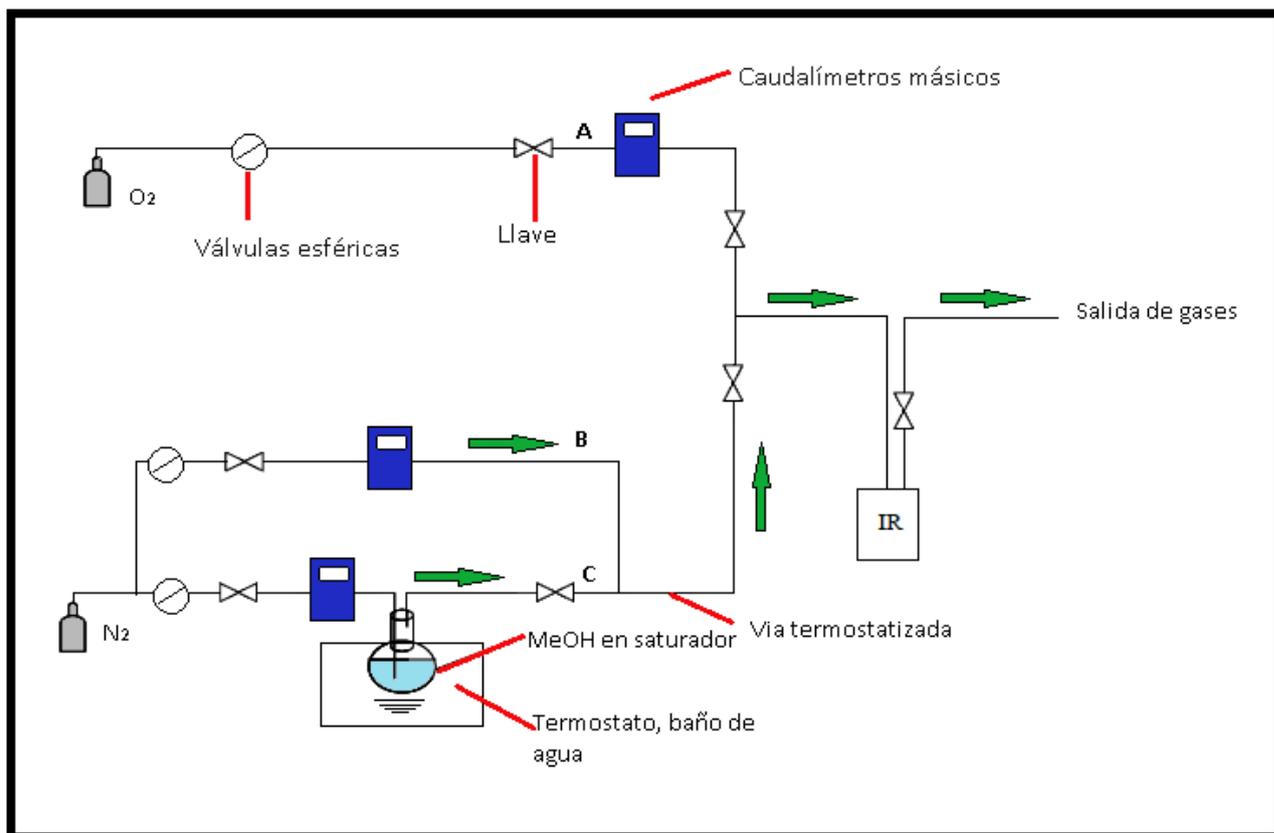


Figura 3.2.d- Esquema del tren de gases montando y su conexión a los tubos de gases y la celda de reacción.



Figura 3.2.e- Vista fotográfica del montaje general del equipamiento, con vistas de detalles del mismo.

### 3.2.3- Puesta a punto: ensayo adsorción-desorción de metanol

Una vez montado y acoplado el tren de gases a la celda de DRIFT, se procedió a realizar una prueba de adsorción-desorción de metanol para evaluar el correcto funcionamiento del sistema completo y así realizar su puesta a punto. Estas determinaciones fueron realizadas empleando KBr en la celda de reacción y a temperatura ambiente. Para esto, 50 mg del sólido molido fueron colocados dentro de la copa cerámica de la celda de reacción procurando su distribución uniforme y una superficie plana dentro de la misma (ver Figura 3.2.f). Una vez cargado el sólido y cerrada la celda, se procedió a conectar la misma a la línea de ingreso de gases y ubicarla dentro del accesorio DRIFT del equipo FTIR. Una vez montado el sistema, se pasó una corriente de metanol empleando nitrógeno como *carrier* a un caudal de 30 ml/min (temperatura del saturador: 20 °C). Para el seguimiento de la adsorción de metanol sobre el soporte cargado en la celda, se procedió a adquirir espectros en forma periódica durante el pasaje de la corriente de metanol. Los espectros fueron colectados entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 30 barridos, tomando como tiempo inicial ( $t=0$ ) el momento de apertura de la vía C. Una vez que no se observaron cambios en los espectros adquiridos (seguimiento de las bandas características del metanol - ver sección Resultados y Discusión), se procedió a cerrar la vía C y a purgar la celda de reacción mediante el pasaje de nitrógeno (30 ml/min) por la vía de purga (vía B) hasta observar la completa desaparición de las señales características del reactivo.



Figura 3.2.f- Detalle de la celda de DRIFT.

### 3.3- Ensayos catalíticos de la oxidación de metanol

Para estos ensayos, 50 mg del catalizador ( $\gamma$ -alúmina o Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina) finamente dividido fueron colocados dentro de la copa cerámica de la celda de reacción. Una vez montado el equipo como se indicó en el apartado 3.2, se procedió a purgar el sistema con nitrógeno (apertura de la vía B) durante 15 min empleando un caudal de 30 ml/min con la finalidad de eliminar las trazas de agua y dióxido de carbono. Posteriormente, se pasó una corriente de metanol empleando nitrógeno como *carrier* a un caudal de 30 ml/min (vía C; temperatura del saturador: 20 °C). Una vez que no se observaron cambios en los espectros adquiridos (seguimiento de las bandas características del metanol - ver sección Resultados y Discusión), se procedió a cerrar la vía C y a purgar la celda de reacción mediante el pasaje de nitrógeno (30 ml/min) por la vía de purga (vía B) durante 15 minutos con el objeto de eliminar los restos de metanol gaseoso no adsorbido. Una vez completado esto, se procedió a pasar una corriente de oxígeno (30 ml/min; vía A) hasta no observar cambios en los espectros adquiridos. En los dos casos se utilizó como blanco el espectro adquirido para el catalizador luego de la purga inicial con nitrógeno.

Para el seguimiento de la adsorción-oxidación de metanol sobre los catalizadores, se procedió a adquirir espectros en forma periódica (condiciones: entre 4000 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 30 barridos), tomando como tiempo inicial ( $t=0$ ) el momento de apertura de la vía C - vía de alimentación.

La cinética de adsorción se llevo a cabo tomando espectros periódicamente según:

- los primeros 5 minutos, cada un minuto;
- los siguientes 10 minutos, cada dos minutos;
- y a continuación, cada 5 minutos.

Para el caso del seguimiento de la oxidación, la adquisición de los espectros se realizó según:

- los primeros 5 minutos, cada 1 minuto;
- los 15 minutos siguientes cada 2 minutos;
- posteriormente cada 5 minutos hasta finalizar el ensayo.

Por último, se procedió a purgar el equipo nuevamente con nitrógeno (300 ml/min) para luego desmontar y remover el catalizador empleado, limpiando la superficie cerámica de la copa de reacción.

Cabe destacar que, previamente a la realización de los ensayos de adsorción-oxidación empleando ambos catalizadores, también se realizaron ensayos de adsorción-desorción en iguales condiciones a los realizados sobre KBr.

**4.**

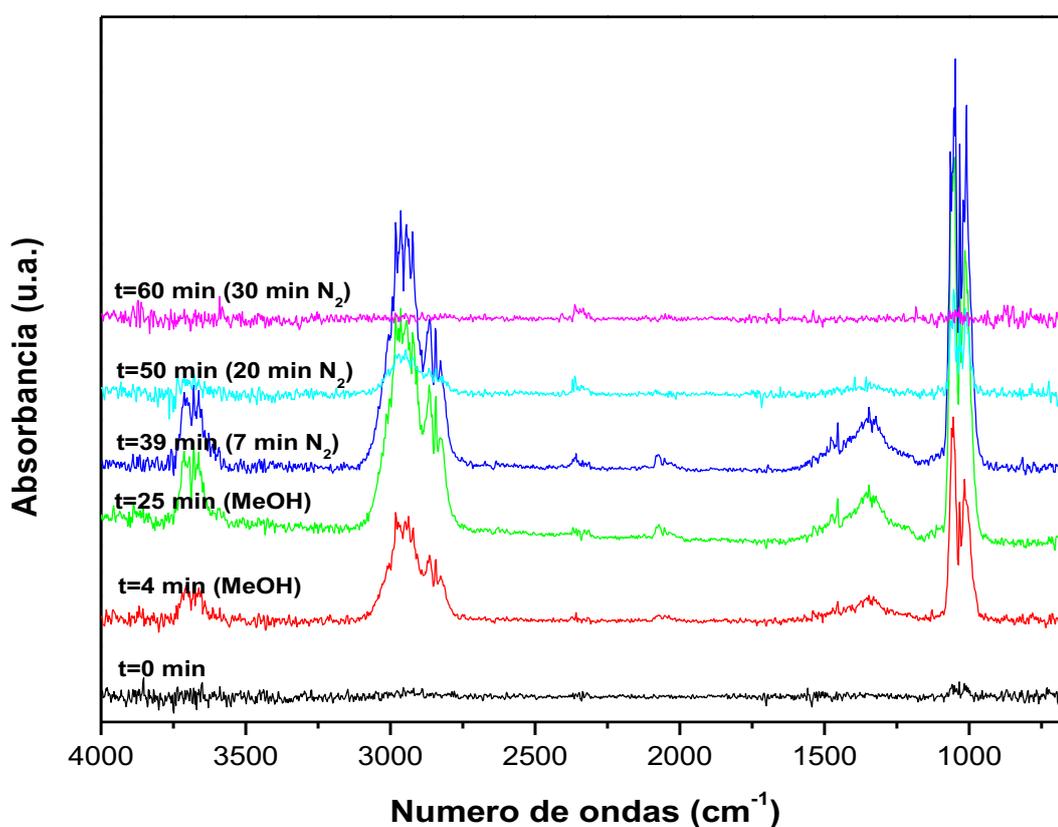
# **Resultados y Discusión**

## 4- RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1- Adsorción-desorción de metanol sobre KBr

En la *Figura 4.a* se muestran algunos espectros DRIFT seleccionados adquiridos durante el ensayo de adsorción-desorción de metanol sobre KBr. En la misma se puede observar el cambio gradual de los espectros FTIR a medida que se realiza el pasaje de metanol (ver espectros  $t=0$ ,  $t=4$  min y  $t=25$  min en *Figura 4.1.a*), encontrándose un aumento de las bandas típicas de este compuesto.

Así mismo, como se ve en la *Figura 4.1.a*, se observó la disminución paulatina de estas señales hasta la desaparición total de las mismas, cuando se procedió a arrastrar el metanol empleando una corriente de nitrógeno (ver espectros  $t=39$  min,  $t=50$  min,  $t=60$  min).



**Figura 4.1.a-** Espectros FTIR obtenidos durante el ensayo de adsorción-desorción de metanol sobre KBr.

Como se muestra en la *Figura 4.1.b*, las señales observadas pueden asignarse a los modos vibracionales del estiramiento del grupo O-H ( $\nu(\text{OH})$  a  $3700 \text{ cm}^{-1}$ ), de los estiramientos simétricos y asimétricos del grupo metilo ( $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$  a  $2940$  y  $2840 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) y estiramiento del grupo C-O ( $\nu(\text{C-O})$  a  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ) [Lin, 2011].

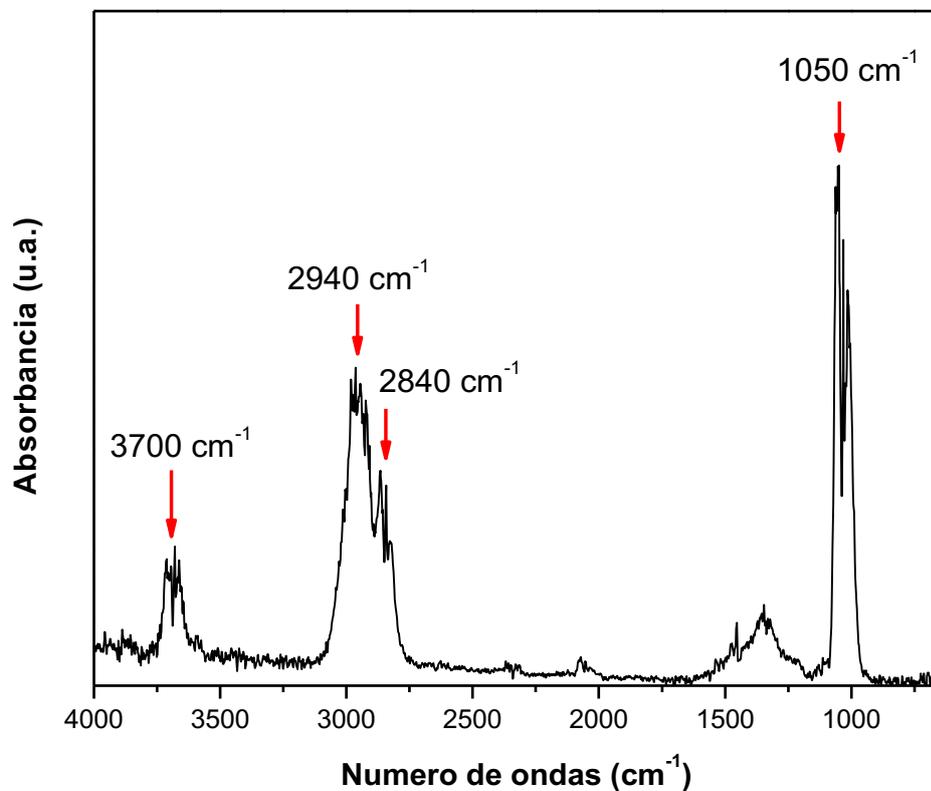
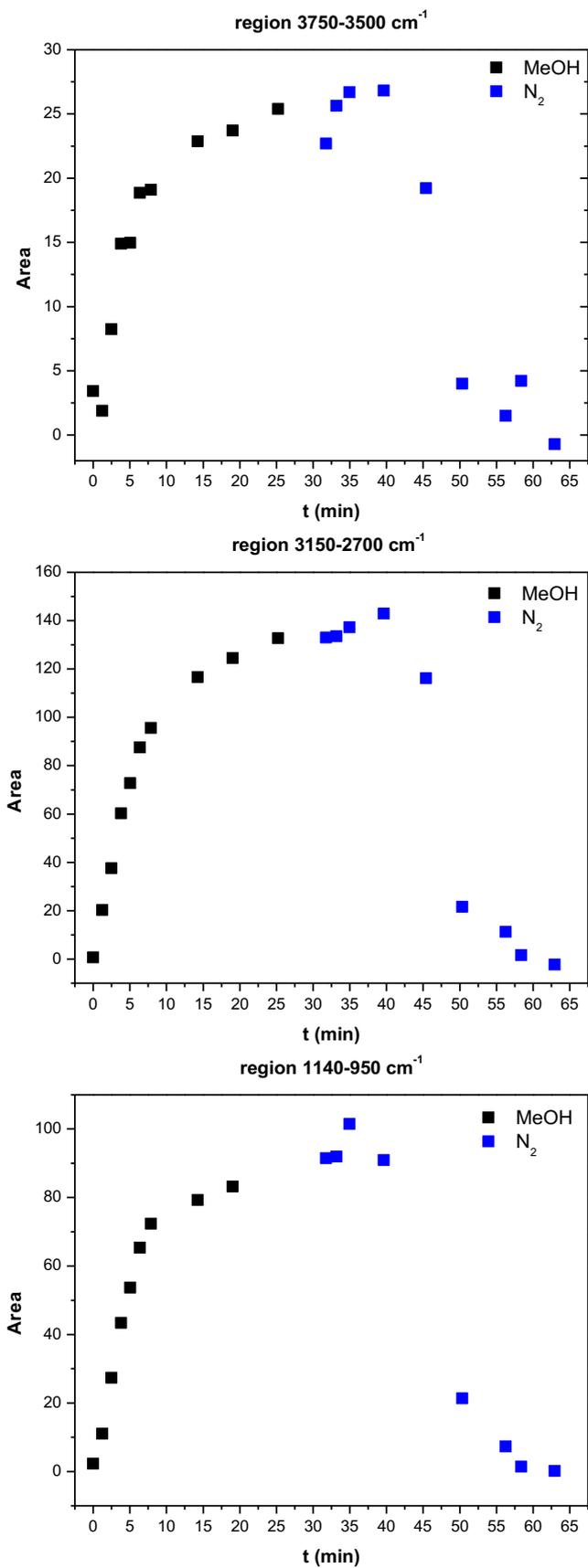


Figura 4.1.b- Asignación de bandas en espectro de metanol.

En base a las señales observadas, se procedió a realizar la determinación del área bajo dichas bandas de manera de evaluar la evolución del ensayo en el tiempo. Para esto, se realizó la integración de los espectros en las siguientes regiones: 3750 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{OH})$ ), 3150 a 2700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_3)$ ) y 1140 a 950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C-O})$ ). Los resultados obtenidos para cada región se presentan en la Figura 4.1.c. En base a estos gráficos es posible observar que dichas regiones son útiles tanto para el seguimiento del proceso de adsorción como el de desorción. Por otra parte, los resultados obtenidos sugieren que el metanol se encuentra adsorbido débilmente sobre KBr, a juzgar en base a la posición en la que aparece la señal correspondiente al estiramiento del grupo O-H (3700  $\text{cm}^{-1}$ ), característica de un grupo OH libre [Korhonen,2016]. Esto está en acuerdo con la rápida desaparición de las bandas características del MeOH como se observa en las figura 4.1.a y 4.1.c, luego de realizar un pasaje de una corriente de  $\text{N}_2$  durante 30 min, donde el espectro colectado coincide con el espectro denominado “t 0” en ausencia de metanol.



**Figura 4.1.c-** Evolución del área bajo la curva de las señales características de MeOH en el ensayo de adsorción-desorción de MeOH sobre KBr.

## 4.2- Oxidación catalítica de metanol

### 4.2.1- Adsorción-oxidación de metanol sobre $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina

En las Figuras 4.2.1 y 4.2.2 se muestran algunos de los espectros DRIFT adquiridos durante los experimentos de adsorción-oxidación sobre  $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina, respectivamente.

Los experimentos de adsorción-desorción de metanol llevados a cabo empleando los catalizadores ( $\gamma$ -alúmina, y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina) como sustrato, arrojaron que durante la etapa de adsorción se observó la aparición de bandas en los espectros FTIR en las mismas regiones descritas en la sección anterior, sin la aparición de ninguna banda nueva. Sin embargo, fue posible observar que la banda asociada al estiramiento del grupo OH ( $\nu$  (OH)) presentó un corrimiento a menor número de onda para ambos catalizadores, encontrándose alrededor de los  $3650\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  para  $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina, respectivamente. La diferencia de la posición observada para dicha banda en comparación a cuando el ensayo fue realizado sobre KBr ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ), está en acuerdo con una interacción más fuerte entre el reactivo y el sustrato. Cuando la adsorción fue seguida de la aplicación de una corriente de nitrógeno (desorción), estas bandas persistieron luego de purgar durante varios minutos (25 a 30 min), observándose luego una disminución paulatina de las mismas indicando la completa remoción del reactivo.

En el caso de los experimentos realizados empleando  $\gamma$ -alúmina como catalizador, al comenzar la oxidación las bandas características asignadas a la presencia de metanol adsorbido desaparecieron rápidamente, prácticamente hasta su totalidad. Sin embargo, realizando un análisis de los espectros fue posible hallar nuevas contribuciones en los mismos. En particular, se observó la aparición de una contribución en la región  $1150\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento C-O asimétrico en éteres alifáticos, como se señala en la Figura 4.2.1 (ver región entre líneas punteadas). Para este catalizador, no se encontraron cambios en las regiones asociadas a las especies  $\text{CO}_2$  ( $2340\text{ cm}^{-1}$ ), formaldehído ( $1646\text{ cm}^{-1}$ ), formiato de metilo ( $1730\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ ), dimetoximetano o dioximetileno.

Por otra parte, en el caso del catalizador Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina, durante la oxidación se observó la aparición de una banda en la región  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento C=O en formaldehído adsorbido, la cual se señala en la Figura 4.2.b (ver región entre líneas punteadas) [Wojcieszak 2014]. En este caso, no se observaron contribuciones en las regiones asociadas a las especies  $\text{CO}_2$  ( $2340\text{ cm}^{-1}$ ), formiato de metilo ( $1730\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ ) ni asociadas a dimetiléter ( $1070\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ ), como tampoco se encontraron indicios de señales asociadas a especies intermediarias dimetoximetano o dioximetileno.

En la tabla 4.2.a se presenta un detalle de las señales observadas para el reactivo adsorbido (metanol) y la de sus potenciales productos de oxidación catalítica. En base a esta información, se procedió a realizar la determinación del área bajo dichas regiones de manera de evaluar la evolución del ensayo en el tiempo. Los resultados obtenidos para los ensayos practicados sobre  $\gamma$ -alúmina y Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina se presentan en la Figura 4.2.c y 4.2.d, respectivamente.

**Tabla 4.2.a-** Señales esperadas para el reactivo (metanol) y los potenciales productos de oxidación.

Asignación	Región (cm <sup>-1</sup> )	Especie asociada
$\nu(\text{OH})$	3722,12 a 3436,69 (Max 3500)	Metanol <sup>1</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3056,77 a 2852,34 (Max 2900)	Metanol <sup>1</sup>
$\nu(\text{C-O})$	1110,85 a 975,85 (Max 1050)	Metanol <sup>1</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$	1191,85 a 1118,56 (Max 1160)	Dimetileter <sup>2</sup>
$\nu(\text{C=O})$	1731,84 a 1600,70 (Max 1646)	Formaldehido <sup>3</sup>
$\nu(\text{C=O})$	1801,27 a 1731,84 (Max 1735)	Formiato de metilo <sup>3</sup>
$\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O})$	2308,48 a 2389,48 (Max 2340)	CO <sub>2</sub> <sup>4</sup>
<sup>1</sup> [Mc Inroy, 2005]. <sup>2</sup> [NIST/EPA database] <sup>3</sup> [Wojcieszak,2014] <sup>4</sup> [Korhonen,2007]		

Para ambos catalizadores se pudo ver el aumento de las áreas de las señales correspondientes al metanol durante el proceso de adsorción (puntos negros, gráficos correspondientes a las regiones 3500 cm<sup>-1</sup>, 2900 cm<sup>-1</sup> y 1050 cm<sup>-1</sup>).

En adición, mediante estas determinaciones se verificaron las observaciones realizadas cualitativamente sobre los espectros, referentes al comportamiento de cada catalizador durante la etapa de oxidación (puntos rojos en los gráficos). Si bien en ambos catalizadores se confirmó la disminución de las señales a 3500 cm<sup>-1</sup> y 2900 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{OH})$  y  $\nu(\text{CH})$ , respectivamente), en el caso de los experimentos llevados a cabo con  $\gamma$ -alúmina se pudo corroborar el incremento de la señal correspondiente a  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  (1050 y 1160 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), sin observarse cambios en las regiones asociadas a los grupos carbonilo durante el ensayo. En cambio, para el catalizador Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina, la región correspondiente al modo vibracional  $\nu(\text{C-O})$  en metanol también disminuyó (al igual que las regiones asociadas a los modos vibracionales ( $\nu(\text{OH})$  y  $\nu(\text{CH})$ ), aunque en este caso fue la región centrada en 1646 cm<sup>-1</sup> (asociada a  $\nu(\text{C=O})$ ) la que registró un aumento, sin observarse cambios en las restantes regiones indicadas en la tabla (para las regiones asociadas a los compuestos formaldehido y dióxido de carbono ver el Apéndice 6.2).

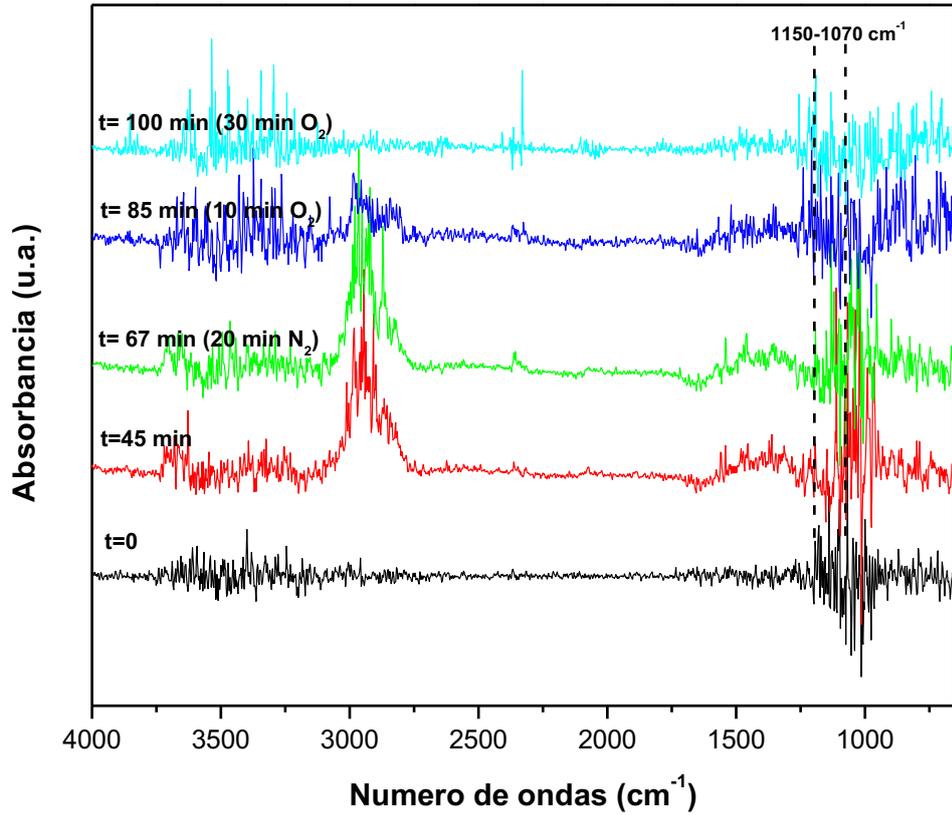


Figura 4.2.a- Espectros FTIR obtenidos durante el ensayo de adsorción-oxidación de metanol sobre  $\gamma$ -alúmina.

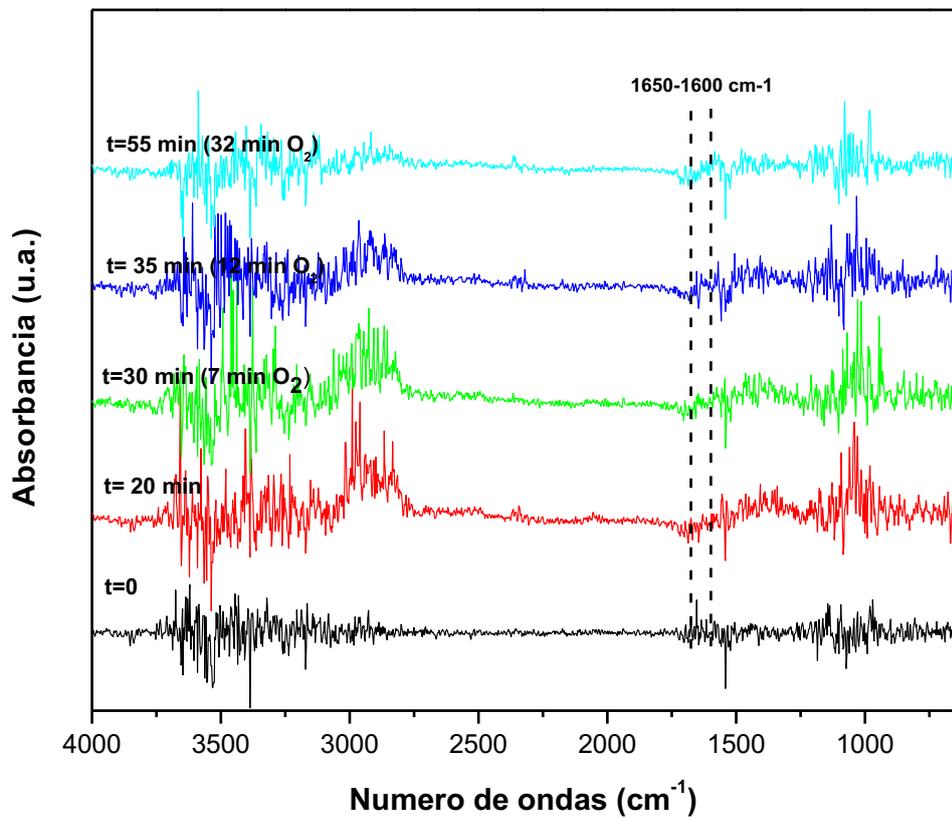
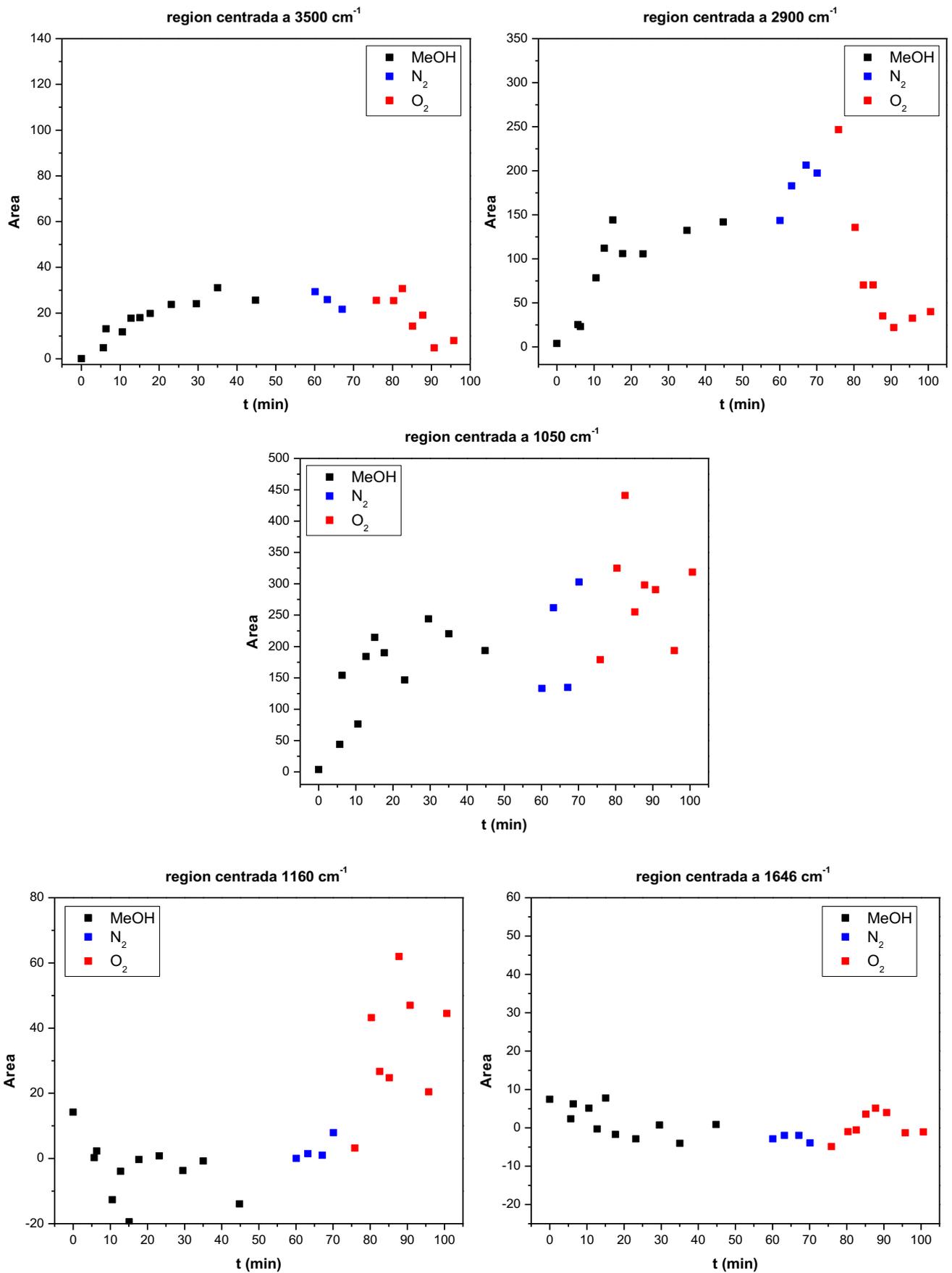
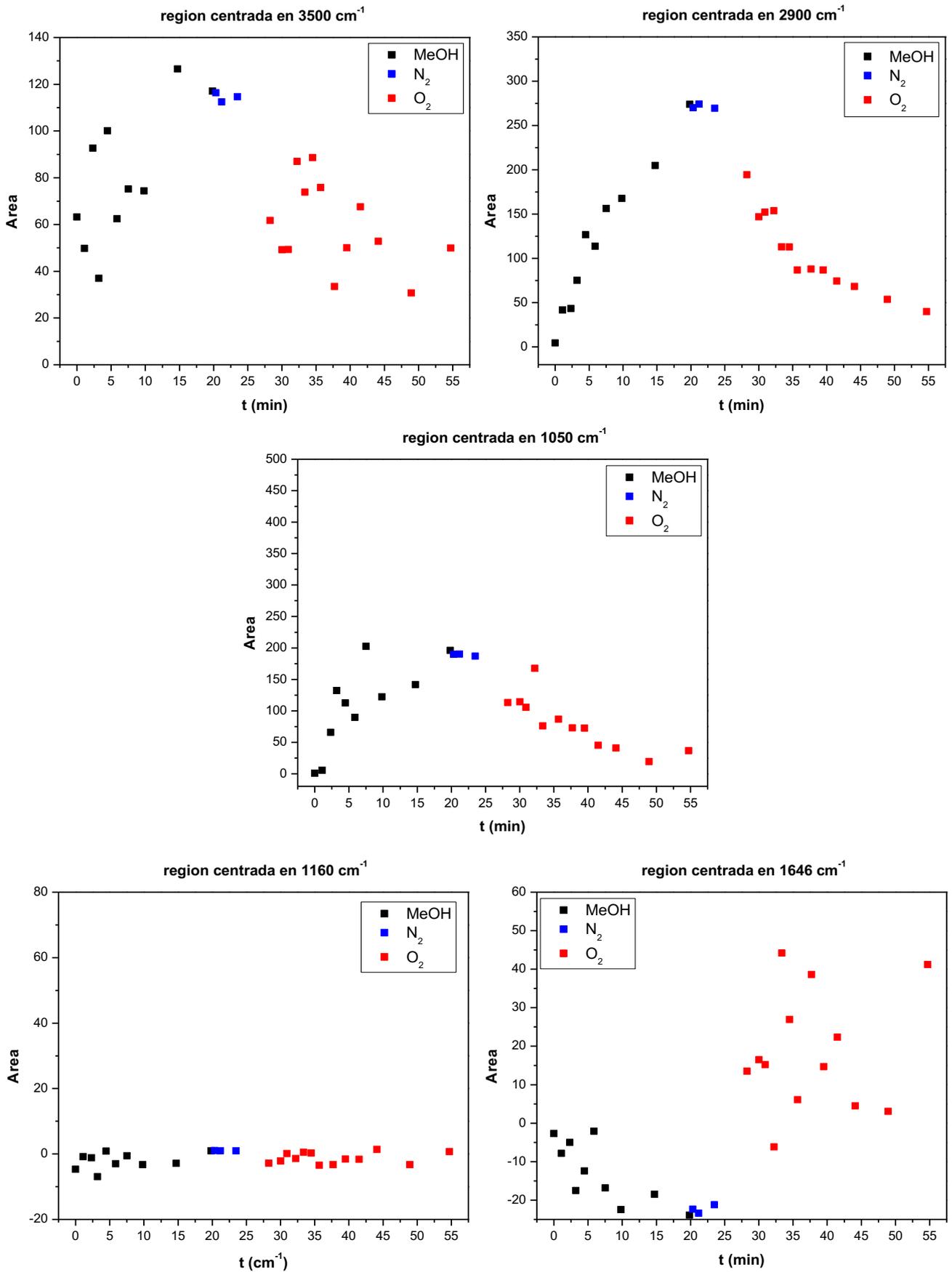


Figura 4.2.b- Espectros FTIR obtenidos durante el ensayo de adsorción-oxidación de metanol sobre Pb-Pd/alúmina.



**Figura 4.2.c-** Áreas bajo la curva de las bandas indicadas en la tabla obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-oxidación de metanol sobre  $\gamma$ -alúmina.



**Figura 4.2.d-** Áreas bajo la curva de las bandas indicadas en la tabla obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-oxidación de metanol sobre Pb-Pd/alúmina.

#### 4.2.2- Discusión

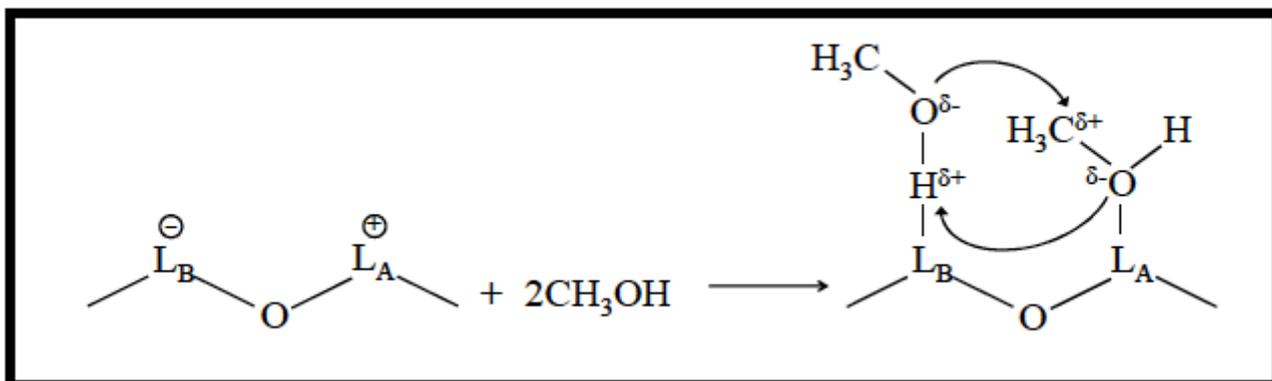
Como se postula en la literatura, la reactividad del metanol está asociada a la fuerza del enlace metal-oxígeno establecido durante la adsorción. Como primer paso para estas reacciones, se ha propuesto la adsorción disociativa que procede con la formación de grupos metoxilos en los sitios activos de los catalizadores. Estas especies metoxilos son las que serán transformadas luego en diferentes productos de reacción dependiendo de la fuerza ácida del sitio o la reactividad de la especie más próxima [Wojcieszak, 2014].

Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción-oxidación de metanol sobre ambos sistemas permitieron establecer que: a) la oxidación en ambos catalizadores procede vía metoxilos, debido a que con el pasaje de oxígeno se ve la desaparición brusca de la banda característica de esta especie ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ), siendo esto un indicativo de que esta especie sería la que participa en el mecanismo de la oxidación; b) en ninguno de los catalizadores se observa la formación de  $\text{CO}_2$  indicando que la oxidación total se vio inhibida, por lo que a temperatura ambiente ambos catalizadores logran la oxidación parcial del metanol; y c) si bien la combustión catalítica del metanol puede proceder con la formación de diversos productos (formaldehído, dimetoximetano, formiato de metilo, dimetiléter y dióxido de carbono), no se observaron bandas que evidencien la presencia de dimetoximetano, ni de formiato de metilo.

Los ensayos realizados sobre  $\gamma$ -alúmina evidenciaron un aumento en las áreas de dos bandas durante la oxidación: a) aumento de la banda en la zona de los  $1050\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento C-O, ya presente en el metanol; b) aparición de una banda en la zona de los  $1160\text{ cm}^{-1}$  asociada al mismo estiramiento en éteres alifáticos. En base a estas observaciones, es posible plantear la formación de dimetiléter durante el experimento. No se observaron bandas en la región de los  $1646\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del carbonilo de aldehídos, por lo que la reacción de metanol con oxígeno en presencia de  $\gamma$ -alúmina sería selectiva para la formación de dimetiléter. Esto concuerda con la información reportada en la bibliografía, según lo expuesto en la introducción, donde la acidez de los sitios activos de la alúmina sería la responsable de la obtención de este producto mayoritariamente.

Nancy Bustos Rojas y Miriam Gomez Herrera [Bustos Rojas, Gomez Herrera, 2014], propusieron la formación de dimetil éter a partir de la deshidratación de una especie metoxilo adsorbida con una especie metanol molecular. Mc Inroy y colaboradores [Mc Inroy, 2005], plantearon la formación de dimetiléter por deshidratación sobre  $\eta$ -alúmina a altas temperaturas ( $127^\circ\text{C}$  en adelante), mediante la combinación de dos especies o unidades metoxilos adsorbidas sobre sitios con acidez de Lewis media-alta. Ladera Gallardo [Ladera Gallardo, 2013] propuso la deshidratación de metanol sobre centros Lewis tanto ácidos como básicos: la reacción bimolecular involucra una adsorción débil de una molécula de metanol sobre un centro básico a través de un enlace de hidrógeno, y una adsorción fuerte de otra molécula de metanol en un centro ácido mediante un enlace de coordinación. Esta adsorción fuerte de  $\text{CH}_3\text{OH}$  polariza el enlace C-O y favorece la separación del grupo hidroxilo. Por otro lado, la adsorción débil de otra molécula en el centro básico aumenta la nucleofilicidad del oxígeno que reacciona con la molécula de metanol

adsorbida en el centro ácido para formar  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}$  según el mecanismo que se muestra en la Figura 4.2.e.



**Figura 4.2.e-** Mecanismo de deshidratación de metanol en centros Lewis ácido-base [Ladera Gallardo, 2013].

Sin embargo, en ninguno de los trabajos indicados se llevó adelante la reacción en presencia del agente oxidante, sino que se refieren a trabajos en los cuales se lleva adelante una reacción de deshidratación de metanol en presencia de alúmina a altas temperaturas, las cuales dan como resultado la formación de DME. Por otra parte, Wang y Ro [Wang et al, 2005] reportaron la formación de dimetiléter durante la oxidación parcial de metanol en presencia de oxígeno utilizando catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Estos autores observaron una disminución de la producción de dimetiléter al remover el oxígeno de la celda de reacción, dando evidencia así de que el oxígeno juega un rol activo durante la reacción de deshidratación sobre estos catalizadores.

Aunque no se reportan datos en la literatura de estudios similares de combustión catalítica empleando  $\gamma$ -alúmina en las condiciones llevadas a cabo en este trabajo, los resultados obtenidos indicarían que la presencia de oxígeno juega un papel preponderante en la formación de dimetiléter durante la combustión catalítica de metanol sobre  $\gamma$ -alúmina llevados a cabo a temperatura ambiente en presencia de oxígeno, en acuerdo con lo reportado por Wang y Ro [Wang et al, 2005].

Los ensayos catalíticos realizados sobre Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina evidenciaron la aparición de una banda en la zona de  $1646\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del enlace carbonilo en formaldehído, sin observarse la aparición de contribuciones en las zonas asignadas a dimetiléter, dimetoximetano, formiato de metilo, ni  $\text{CO}_2$ . En base a los presentes resultados, se puede inferir que la oxidación empleando oxígeno molecular a temperatura ambiente resultó selectiva para la formación de formaldehído. El catalizador metálico permite así el desarrollo de una oxidación parcial, sin evidenciar la formación de  $\text{CO}_2$ . La desaparición brusca de la banda localizada a  $2900\text{ cm}^{-1}$  al comenzar el pasaje de oxígeno nuevamente es una indicación de que la especie metoxilo es la que estaría involucrada en el mecanismo de esta reacción. Según lo propuesto en la literatura [Tatibougt, 1997], la formación selectiva de formaldehído a baja temperatura requiere de la presencia de centros de Lewis, tanto ácidos (débiles) como básicos, con la finalidad de limitar la abstracción de H y prevenir la adsorción demasiado fuerte del formaldehído, respectivamente. Si el tiempo de residencia del formaldehído en el sitio activo es lo suficientemente alto (elevada acidez del sitio activo), la reacción evolucionaría hacia la formación de dimetoximetileno. Y si ambos sitios fueran fuertes, los intermediarios serían

oxidados automáticamente a  $\text{CO}_x$ . Debido a que no se observa la presencia ni de dimetoximetileno ni de  $\text{CO}_x$ , el catalizador de Pb-Pd/ $\gamma$ -alúmina presentaría como característica sitios ácidos débiles y básicos, logrando así catalizar la oxidación selectivamente hacia la formación de formaldehído. Una vez adsorbida la especie metoxilo sobre un sitio ácido débil, un sitio básico catalizaría la abstracción del H del  $-\text{CH}_3$  (siendo la ruptura del enlace C-H el paso limitante de la velocidad) generando la dehidrogenación del metoxilo y formando el formaldehído que queda retenido algún tiempo en el sitio ácido.

# 5. Conclusiones

## 5- CONCLUSIONES

La técnica DRIFT *in situ* es una herramienta útil para el seguimiento de reacciones de oxidación catalítica como las estudiadas en este trabajo.

Si bien los resultados permitieron confirmar que el metanol se adsorbe sobre ambos catalizadores formando la especie metoxilo, estos presentan una marcada diferencia en cuanto a su comportamiento frente a la combustión catalítica de metanol.

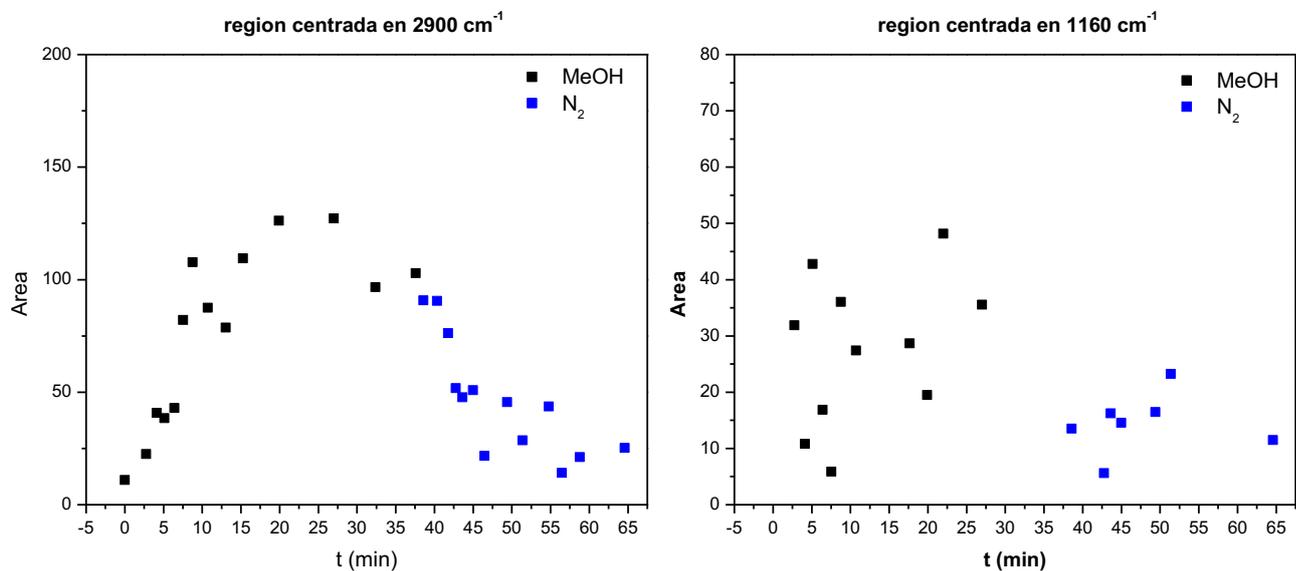
Mientras la reacción de combustión catalítica a temperatura ambiente llevada a cabo en presencia de  $\gamma$ -alúmina da como producto principal dimetiléter (producto de deshidratación), el nuevo catalizador Pd-Pb/ $\gamma$ -alúmina ensayado en este estudio da como resultado la formación selectiva de formaldehído frente a los otros posibles productos.

Así, este nuevo catalizador permite la oxidación parcial selectiva del metanol a temperatura ambiente, sin evidenciar formación de  $\text{CO}_2$  ni productos secundarios, lo cual lo ubica como un buen candidato para este tipo de reacciones.

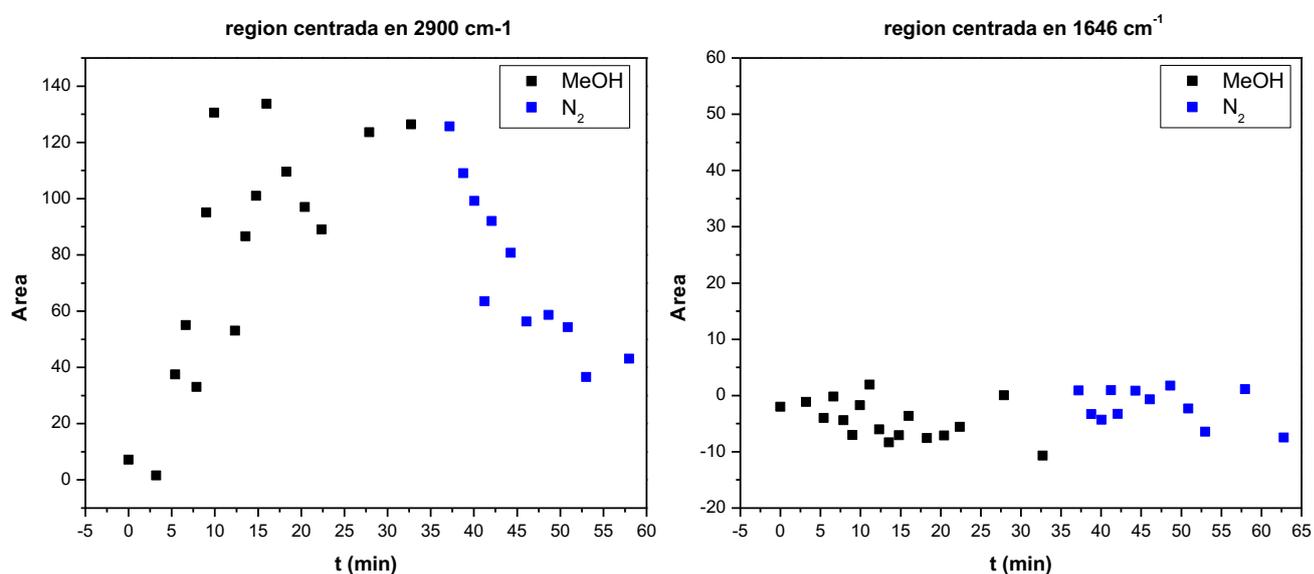
# 6. Apéndices

## 6- APENDICES

### 6.1- Gráficos de la adsorción-desorción de metanol sobre los catalizadores



**Figura 6.1.a-** Áreas bajo la curva de las bandas 2900 y 1160 cm<sup>-1</sup> obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-desorción de metanol sobre  $\gamma$ -alúmina.



**Figura 6.1.b-** Áreas bajo la curva de las bandas 2900 y 1646 cm<sup>-1</sup> obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-desorción de metanol sobre Pb-Pd/alúmina.

## 6.2- Gráficos adicionales de la adsorción-oxidación de metanol sobre los catalizadores

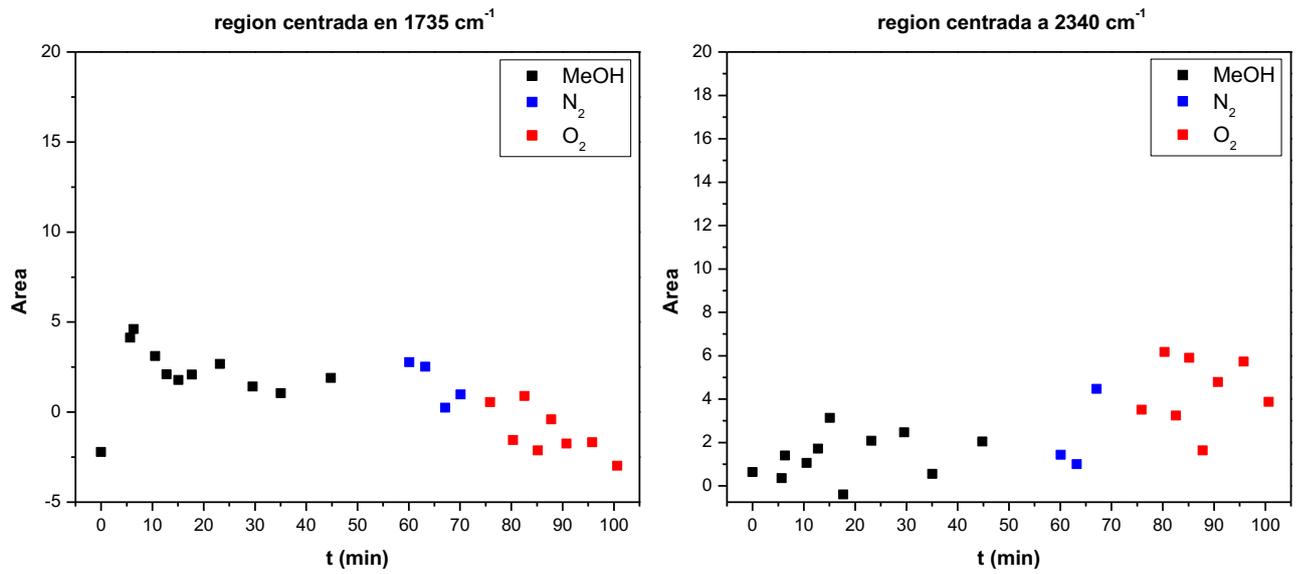


Figura 6.2.a- Áreas bajo la curva de las bandas indicadas en la tabla obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-oxidación de metanol sobre  $\gamma$ -alúmina.

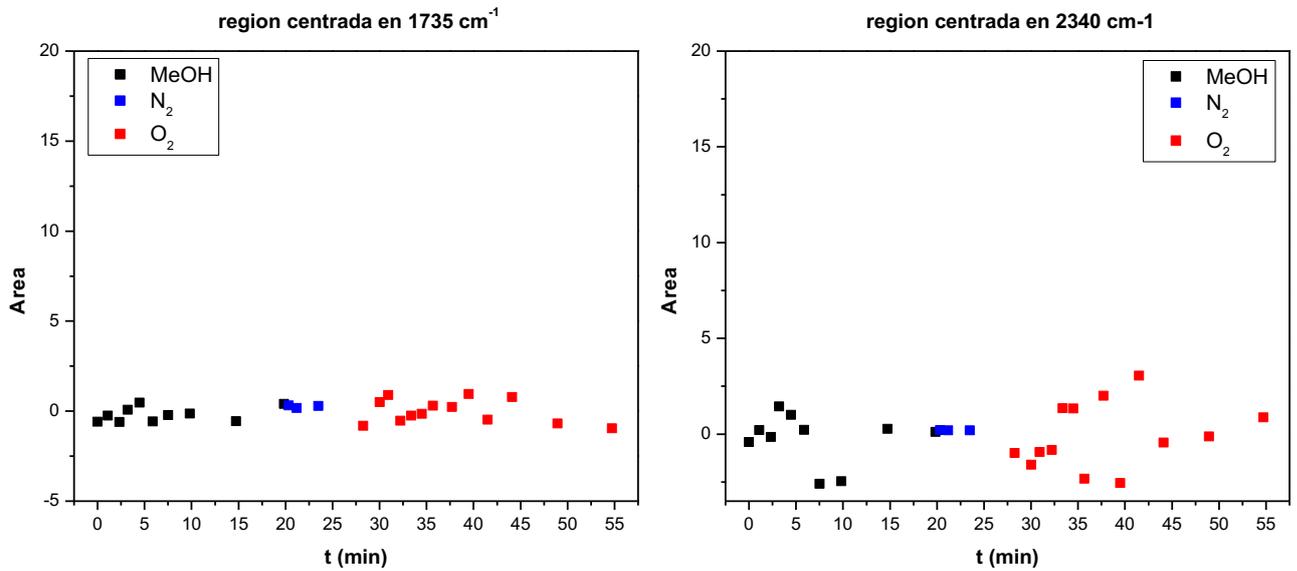


Figura 6.2.b- Áreas bajo la curva de las bandas indicadas en la tabla obtenidas de los espectros FTIR colectados durante los ensayos de de adsorción-oxidación de metanol sobre Pb-Pd/alúmina.

**7.**

# **Referencias Bibliográficas**

## 7- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Andersson A, Hernelind M, Augustsson O, A study of the ageing and deactivation phenomena occurring during operation of an iron molybdate catalyst in formaldehyde production, *Catalysis Today* 112 (2006) 40–44.
2. Andersson A, Holmberg J, Haggblad R, Process Improvements in Methanol Oxidation to Formaldehyde: Application and Catalyst Development, *Top Catal* (2016).
3. Arcoumanis C, Bae C, Crookes R, Kinoshita E , The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review, *Science Direct, Fuel* 87 (2008) 1014–1030.
4. Bustos Rojas N, Gomez Herrera M, Metanol como alternativa para la generacion de combustibles limpios, (2014).
5. Cao C, In situ infrared studies of catalytic partial oxidation (2008).
6. Carey F, *Advanced Organic Chemistry, FIFTH EDITION* (2007).
7. Carrettin S, McMorn P, Ken Griffin J, Kiely C, Attard G, Hutchings G, Oxidation of Glycerol Using Supported Gold Catalysts *Top. Catal.* 27(2004) 131.
8. Chica Perez C, Diseño de reactor catalítico para el proceso de obtención de dimetil éter a partir de metanol, 2008.
9. Da Silva C, Gonçalves V, Lachter E, Mota C, Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol Catalyzed by Solid Acids *Braz. Chem. Soc.* 20 (2009) 201–204.
10. De Oliveira T, Bomtempo JM, Fagundes de Almeida EL, Um Estudo de Prospecção e Estratégias de Inovação: o Caso Oimetil Eter (OME) - um Novo Combustível Oerivado do Gas Natura (2004).
11. De Rezende SM, De M, Castro R, Lachter ER, Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene) *Appl. Catal. A: General* 349 (2008) 198–203.
12. Deshmukh S, van Sint Annaland M, Kuipers J, Kinetics of the partial oxidation of methanol over a Fe-Mo, *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 240–255.
13. Dillon R, Srinivasan S, Aricò AS, Antonucci V, International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications, *Journal of Power Sources* 127 (2004) 112–126
14. Faroppa ML, Musci JJ, Chiosso ME, Caggiano CG, Bideberripe HP, García Fierro JL, Siri GJ, Casella ML. Oxidation of glycerol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Pb-promoted Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *catalysts Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1982–1990.
15. Hamelinck CN, Faaij APC, Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 1–22.
16. Huber GW, Iborra S, Corma A, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering (2006), *Chem. Rev* 4044-4098.
17. Jenkins T, Toward a biobased economy: examples from the UK, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 2 (2008) 133-143.
18. Kamm B, Gruber P, Kamm M, Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions (2006).

19. Korhonen S, Bañares M, Fierro J, Outi Krause A, Krause I, Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia, *Catalysis Today* 126 (2007) 235–247.
20. Ladera Gallardo RM, Desarrollo de catalizadores de Wolframio altamente activos y selectivos para la síntesis de dimetiléter. Efecto de la estructura y de la interacción con el soporte (2013).
21. Lin SD, Cheng H, Hsiao TC, In situ DRIFTS study on the methanol oxidation by lattice oxygen over Cu/ZnO Catalyst *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 35-40 (2011) 342–343.
22. Lluch *Urpí J, Tecnología y margen de refino de petróleo* (Edic. 2008).
23. McInroy AR, Lundie DT, Winfield JM, Dudman CC, Jones P, Lennon D, The Application of Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption To Investigate the Interaction of Methanol on  $\gamma$ -Alumina, *Langmuir* 21 (2005) 11092-11098.
24. Mudge L, Baker EG, Mitchell DH, Brown MD, Catalytic Steam Gasification of Biomass for Methanol and Methane Production, *Journal of Solar Energy Engineering* 107 (1985) 88-92.
25. NIST National Institute of Standards and Technology, NIST/EPA Gas-Phase Infrared Database <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C115106&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>
26. Niemantsverdriet J, *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third Edition (2007).
27. Prati L, Porta F, Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity *J. Catal.* 224 (2004) 397.
28. Qian M, Liauw M, Emig G, Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 211–222.
29. Skoog DA, Leary JJ. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill Interamericana, 4a. edición, 1994.
30. Tanksale A, Beltramini J, Max Lu G, A review of catalytic hydrogen production processes from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 166–182.
31. Tatibouet J, Methanol oxidation as a catalytic surface probe, *Applied Catalysis A: General* 148 (1997) 213-252.
32. Van Gerpen J, Biodiesel processing and production, *Fuel Process Technol.* 86 (2005) 1097–1107.
33. Wang C-T, Ro S-H, Nanocluster iron oxide-silica aerogel catalysts for methanol partial oxidation, *Applied Catalysis A: General* 285 (2005) 196–204.
34. Waterhouse GIN, Bowmaker GA, Metson JB, Influence of catalyst morphology on the performance of electrolytic silver catalysts for the partial oxidation of methanol to formaldehyde, *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 257–273.
35. Whiting GT, Kondrat SA, Hammond C, Dimitratos N, He Q, Morgan DJ, Dummer NF, Bartley JK, Kiely CJ, Taylor SH, Hutchings GJ, Methyl formate formation from methanol oxidation using supported gold-palladium nanoparticles *ACS Catalysis* 5 (2015) 637–644.
36. Wojcieszak R, Karelovic A, Gaigneaux EM, Ruiz P, Oxidation of methanol to methyl formate over supported Pd nanoparticles: insights into the reaction mechanism at low temperature, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 3298-3305.