

ISOMERIZACIÓN DE α -PINENO SOBRE
HETEROPOLICOMPUESTOS

Tesis de Doctorado

LILIANA MYRIAM GRZONA

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la

Universidad Nacional de La Plata

como requisito para la obtención del grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis:

Director: Dr. Guillermo Jorge Siri

Codirectora: Dra. Marta Isabel Ponzi

Jurado de Tesis:

Dra. María Cristina Abello (UNSL – CONICET)

Dra. Graciela Teresita Baronetti (UBA – CONICET)

Dra. María Alicia Volpe (UNS – CONICET)

Fecha de la defensa oral y pública: 09 de noviembre de 2015.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a todas las personas y organismos que me han ayudado y han hecho posible la realización del presente trabajo.

A mis Directores de Tesis Dr. Guillermo Siri y Dra. Marta Ponzi, por su dedicación, confianza y paciencia a lo largo de estos años, aceptando mis tiempos para la realización de este trabajo. Sus sugerencias y correcciones fueron imprescindibles para poder sacar adelante esta investigación.

A mis compañeros del Grupo de Investigación por su amistad, ayuda y apoyo recibidos durante la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional de San Luis, CONICET y ANCyT por el soporte económico facilitado, sin el cual esta investigación no hubiera sido posible.

A la Universidad Nacional de La Plata por brindarme la posibilidad de realizar esta carrera de Postgrado.

A mi esposo, Gustavo Milani; a nuestros hijos María Emilia, Tomás, Agustín y María Paz, que llenan mi vida de amor y alegría, por su comprensión y apoyo incondicional de siempre.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	
1.1. Introducción	4
1.2. Objetivos	6
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	
2.1. Terpenos	9
2.1.1. Polimerización de la unidad de isopreno	13
2.2. Monoterpenos	14
2.3. α -Pineno	17
2.3.1. Isomerización de α -pineno	18
2.4. Sólidos catalíticos para la isomerización de α -pineno	23
2.4.1. Heteropoliácidos tipo Keggin	23
2.4.1.1. Propiedades de heteropoliácidos tipo Keggin	27
2.4.2. Heteropoliácidos soportados	31
2.4.3. Sales de heteropoliácidos	33
2.4.4. Sales de heteropoliácidos soportadas	37
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y METODOLOGÍA	
3.1. Preparación de catalizadores	41
3.1.1. Reactivos y materiales utilizados	41
3.1.2. Preparación de materiales catalíticos	42
3.1.2.1. Ácido tungstofosfórico soportado sobre zirconia	44

3.1.2.2.	Ácido tungstofosfórico soportado sobre óxido de titanio	45
3.1.2.3.	Ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice	45
3.1.2.4.	Sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas	45
3.1.2.5.	Sales de sodio del ácido tungstofosfórico soportadas	46
3.2.	Técnicas de caracterización	47
3.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	48
3.2.2.	Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	53
3.2.3.	Métodos térmicos	56
3.2.4.	Fisisorción de gases: adsorción-desorción de N ₂	57
3.2.5.	Adsorción-Desorción a temperatura programada de piridina y amoníaco.	63
3.2.6.	Titulación potenciométrica	64
3.2.7.	Espectroscopia de absorción atómica	65
3.3.	Experiencias catalíticas	67
3.3.1.	Equipo utilizado	67
3.3.2.	Técnica operativa del reactor de laboratorio	69
3.3.3.	Análisis de reactivo y productos de reacción	69
3.3.3.1.	Procesamiento de datos	74
3.3.3.2.	Análisis cualitativo	74
3.3.3.3.	Análisis cuantitativo	77
3.3.4.	Cálculos generales	79
3.3.4.1.	Conversión y selectividad	79
3.3.4.2.	Parámetros de modelos cinéticos	82
3.3.4.3.	Limitaciones de transporte de masa	84

CAPÍTULO 4: DISCUSIÓN Y RESULTADOS**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

4.1.	Ácido tungstofosfórico soportado	91
4.1.1.	Difracción de rayos X	91
4.1.2.	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	93
4.1.3.	Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida	95
4.1.4.	Análisis termogravimétrico	96
4.1.5.	Adsorción de piridina, α -pineno y limoneno	98
4.1.6.	Análisis textural	100
4.2.	Sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas	102
4.2.1.	Difracción de rayos X	102
4.2.2.	Espectroscopia de infrarrojo	107
4.2.3.	Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida	110
4.2.4.	Análisis termogravimétrico	111
4.2.5.	Adsorción de piridina y α -pineno	112
4.2.6.	Análisis textural	114
4.3.	Sales de sodio del ácido tungstofosfórico soportadas	117
4.3.1.	Difracción de rayos X	117
4.3.2.	Espectroscopia de infrarrojo	119
4.3.3.	Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida	119
4.3.4.	Análisis termogravimétrico	120
4.3.5.	Adsorción de piridina y α -pineno	122
4.4.	Estudio comparativo de catalizadores: caracterización	123

CAPÍTULO 5: DISCUSIÓN Y RESULTADOS**COMPORTAMIENTO CATALÍTICO**

5.1.	Introducción	126
5.2.	Ácido tungstofosfórico soportado	129
5.2.1.	Actividad y Selectividad	129
5.2.1.1.	Efecto de la carga de TPA sobre la actividad y selectividad	135
5.3.	Sales de cesio de ácido tungstofosfórico soportadas	136
5.3.1.	Actividad y selectividad	136
5.3.2.	Reuso y regeneración de catalizadores TPACsx/SiO ₂	145
5.3.3.	Optimización de las condiciones de operación para TPACs2.0/SiO ₂	149
5.3.4.	Optimización de composición de catalizadores TPACsx/SiO ₂	152
5.4.	Sales de sodio de ácido tungstofosfórico soportadas	157
5.5.	Comparación de TPACs2.0/SiO ₂ y TPANa2.0/SiO ₂	159

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN Y RESULTADOS**CINÉTICA DE LA ISOMERIZACIÓN DE α -PINENO**

6.1.	Antecedentes	164
6.2.	Obtención y análisis de los datos experimentales	169
6.3.	Efecto de la velocidad de agitación	171
6.4.	Efecto de la resistencia difusional intrapartícula	173
6.5.	Datos experimentales	176
6.6.	Efecto de la temperatura y cantidad de catalizador.	177
6.7.	Selección del método para la interpretación de resultados	180
6.8.	Tipos de modelos cinéticos	181
6.8.1.	Modelos tipo ley de potencia	182

6.8.2.	Modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson	183
6.8.3.	Expresiones cinéticas con hipótesis simplificantes.	186
6.8.4.	Estimación de parámetros cinéticos	187
6.8.5.	Discriminación entre los modelos cinéticos	187
6.9.	Cinética para la reacción de isomerización de α -pineno	188
6.9.1.	Balances de masas. Resolución numérica y estadística	190
CONCLUSIONES		202
ANEXO A		206
NOMENCLATURA		217
BIBLIOGRAFÍA		220

RESUMEN

La isomerización en fase líquida de α -pineno, conduce a la formación de una mezcla compleja de terpenos mono, bi y tricíclicos, tales como: triciclono, canfeno, limoneno, alfa y gama terpinenos, terpinolenos, p-cimeno, felandrenos y otros compuestos presentes en bajas concentraciones. El producto mayoritario de esta reacción es canfeno, que puede ser utilizado como intermediario para la obtención de acetato de isobornilo, isoborneol, alcanfor y otros derivados. Esta reacción resulta de interés ya que, desde el punto de vista industrial, permite obtener productos de alto valor agregado y desde el punto de vista científico, se trata de una reacción compleja de múltiples productos.

En el presente trabajo de tesis se pretende estudiar la reacción de isomerización de α -pineno en fase líquida sobre catalizadores basados en heteropolicompuestos. En sistemas catalíticos heterogéneos en fase líquida, la distribución de productos obtenida depende fuertemente de las características del catalizador utilizado.

Se estudió el comportamiento de distintos catalizadores de ácido tungstofosfórico soportado sobre diferentes sólidos, tanto comerciales como preparados en el laboratorio.

También se evaluó el comportamiento catalítico de una serie de sales alcalinas de ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice comercial.

Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetría (TGA), análisis térmico diferencial de barrido (DSC), fisisorción de gases (BET), espectroscopía de absorción atómica y estudios de acidez.

Uno de los principales objetivos de este trabajo está orientado a seleccionar el sistema catalítico y las condiciones de proceso más adecuadas para llevar a cabo la reacción de isomerización de α -pineno. Se realizaron ensayos catalíticos en los que se modificaron temperatura de reacción, cantidad de catalizador y tipo de catalizador empleado, se analizó el efecto de estas variables sobre la actividad y selectividad, como así también el reuso de los catalizadores. Se utilizó la metodología de la superficie de respuesta para determinar las condiciones de temperatura y cantidad de catalizador óptimas en la

producción de canfeno; así como el tipo de catalizador a utilizar para maximizar la selectividad en el producto de reacción mayoritario.

Adicionalmente, con uno de los catalizadores estudiados, se estudió la cinética de isomerización en fase líquida. Las experiencias cinéticas se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a escala laboratorio, agitado y termostatzado. En dichas experiencias se utilizaron 20 ml de reactivo con las cantidades adecuadas de catalizador. El rango de temperatura usado fue de 60°C a 80°C y la cantidad de catalizador de 0,5 y 1% (p/v). El tiempo total de reacción para cada experiencia fue de 3 horas y las muestras extraídas a tiempos preestablecidos fueron analizadas por cromatografía en fase gas. Los datos experimentales fueron analizados mediante modelos tipo ley de potencia, similares a los utilizados en reacciones homogéneas y modelos del tipo Hougen-Watson. La discriminación entre modelos rivales se basó en criterios físicoquímicos y estadísticos. Se obtuvo un modelo que representa adecuadamente los datos experimentales.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.Introducción

La industria de la química fina pertenece a un sector que se caracteriza por la especialización, calidad, bajos volúmenes de producción y productos de alto valor agregado. Desde el punto de vista del proceso industrial, una de las etapas más importantes es la síntesis química debido a la complejidad de las moléculas orgánicas involucradas, así como a la generación de una importante cantidad de subproductos con los consiguientes problemas de recuperación del producto final.

Por lo general, y dado los altos puntos de ebullición y limitada estabilidad de este tipo de compuestos, se prefieren reacciones en fase líquida y temperaturas de operación moderadas. Por otro lado, y a diferencia de los productos en gran escala, que utilizan procesos continuos y producto único, los procesos en química fina suelen ser discontinuos y multiproducto, lo cual otorga a esta industria una gran versatilidad y ventajas competitivas. En contrapartida, este sector es muy sensible a consideraciones medioambientales ya que un número elevado de estos compuestos se obtienen mediante reacciones orgánicas en fase líquida que utilizan como catalizadores homogéneos ácidos inorgánicos y sales de ácidos.

En el año 1990, y como consecuencia de la promulgación en los Estados Unidos del Acta de Prevención de la Contaminación, la American Chemical Society desarrolló el concepto de química verde o química sustentable para referirse al “diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana o el medio ambiente”. Se trata de una herramienta imprescindible cuando se hace necesario introducir mejoras tecnológicas ya que se ocupa de estudiar y modificar todos los aspectos de los procesos químicos que generen impactos negativos tanto sobre la salud humana como sobre el ambiente. En este sentido, la catálisis heterogénea persigue los objetivos de la química verde, proporcionando facilidad de separación del catalizador y productos de reacción y eliminando así la necesidad del uso de operaciones de separación posteriores tales como destilación o extracción [1]. De esta manera, los sólidos ácidos se convierten en una interesante opción frente a los ácidos líquidos convencionales, con las ventajas de su facilidad de operación y la posibilidad de reutilización, lo que ofrece grandes beneficios económicos.

Los productos obtenidos de la química fina comprenden los denominados intermediarios (insumos para otros sectores dentro de la industria química) y principios activos, destinados especialmente a la industria farmacéutica, cosmética y alimenticia.

En la Figura 1.1 se muestra una distribución de la química fina por valor de mercado a nivel mundial, elaborado por la Fundación Holandesa para el Desarrollo de una Química Sostenible. [2]:

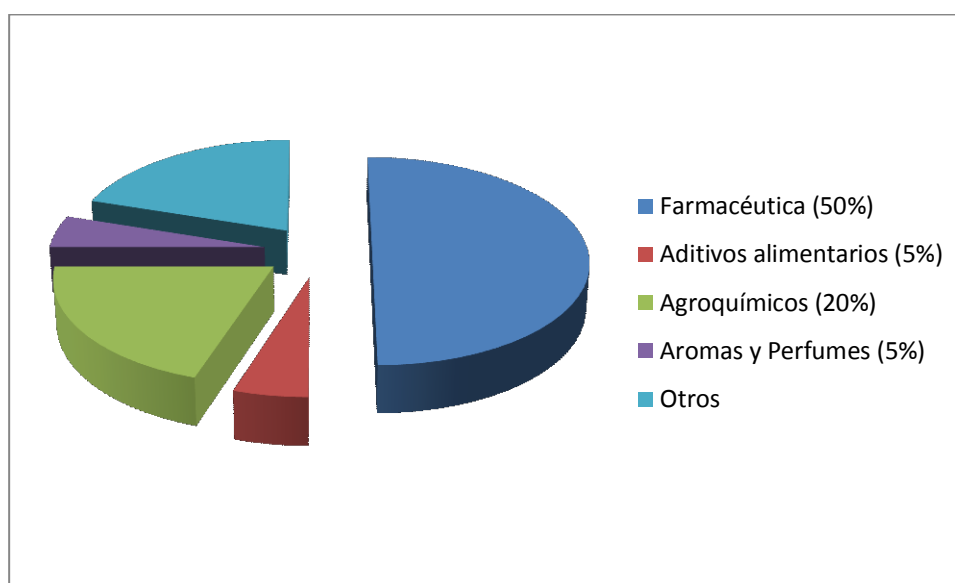


Figura 1.1. Distribución por valor de mercado de la química fina

Los compuestos terpénicos, abundantes en la naturaleza, son una importante fuente de materia prima para la elaboración de productos de la química fina. La isomerización de terpenos constituye un proceso ampliamente utilizado como estrategia de síntesis de compuestos orgánicos. Particularmente, la isomerización en fase líquida de α -pineno, uno de los monoterpenos bicíclicos más abundantes en el reino vegetal, conduce a la formación de una mezcla compleja de terpenos mono, bi y tricíclicos, tales como: triciclono, canfeno, limoneno, terpinenos, terpinolenos, p-cimeno, felandrenos, etc. [3]. El producto mayoritario de esta reacción es canfeno, que puede ser utilizado como intermediario para la obtención de acetato de isobornilo, isoborneol, alcanfor y otros derivados.

La isomerización catalítica heterogénea de α -pineno ha sido motivo de numerosos estudios, [4-16] y se ha comprobado que la selectividad a canfeno y el grado de

conversión logrado dependen de las propiedades del sólido ácido utilizado como catalizador.

En los últimos años, los heteropoliácidos con estructura aniónica Keggin y polioxometalatos relacionados han atraído la atención de distintos grupos de investigación para su aplicación como catalizadores en reacciones químicas, que requieren de sólidos superácidos. Así, estos compuestos tienen ventajas como catalizadores debido a que son atractivos económica y medioambientalmente [17]. Se conoce desde la bibliografía existente, que es posible modificar las propiedades ácidas de los heteropoliácidos modificando su composición atómica [18]; que resulta de interés estudiar las interacciones del heteropolianión con diferentes soportes; que es posible regular el tamaño de los poros catalíticos en las sales de Cs y K del heteropoliácido [19] y que, como se mencionó antes, este tipo de sólidos puede reemplazar a los ácidos convencionales lográndose procesos más limpios desde el punto de vista ambiental.

Estas consideraciones, sumadas a los resultados promisorios en la aplicación de catalizadores preparados con ácido tungstofosfórico (TPA) soportado, en la reacción de isomerización de α -pineno, motivaron el desarrollo del presente proyecto de tesis.

1.2. Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar catalizadores preparados con ácido tungstofosfórico y polioxometalatos relacionados, en la reacción de isomerización de α -pineno en fase líquida.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar catalizadores que contienen ácido tungstofosfórico (TPA) soportado.
- Estudiar el efecto del soporte utilizado en la actividad catalítica.
- Estudiar el efecto del contenido de ácido tungstofosfórico en el comportamiento catalítico de estos sólidos.
- Sintetizar y caracterizar catalizadores de sales alcalinas de ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice.

- Optimizar el proceso de isomerización de α -pineno utilizando catalizadores de heteropoliácidos soportados y sus sales alcalinas ácidas.
- Estudiar la cinética de la reacción de isomerización catalítica heterogénea de α -pineno en fase líquida

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Terpenos.

Los terpenos se encuentran presentes en los aceites esenciales [20], son responsables del aroma de las plantas e importantes en la industria cosmética (perfumes y aromatizantes), alimentaria (condimentos y saborizantes) y farmacéutica (principios activos y saborizantes).

Desde el punto de vista químico se clasifican como lípidos insaponificables que derivan del isopreno (metilbutadieno). El nombre de terpenos surge de ser muy abundantes en el árbol de la trementina (*Pistacia terebinthus*) conocida como *turpen oil* por su riqueza en aceites usados como disolventes (trementina chipriota). Se conocen alrededor de 30.000 compuestos isoprenoides que cumplen variadas funciones y se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza. Algunos son hidrocarburos y un gran número tienen enlaces dobles carbono-carbono, otros contienen oxígeno, algunos son moléculas de cadena abierta y otros contienen anillos.

En la Figura 2.1 se muestran fórmulas estructurales de algunos ejemplos de terpenos.

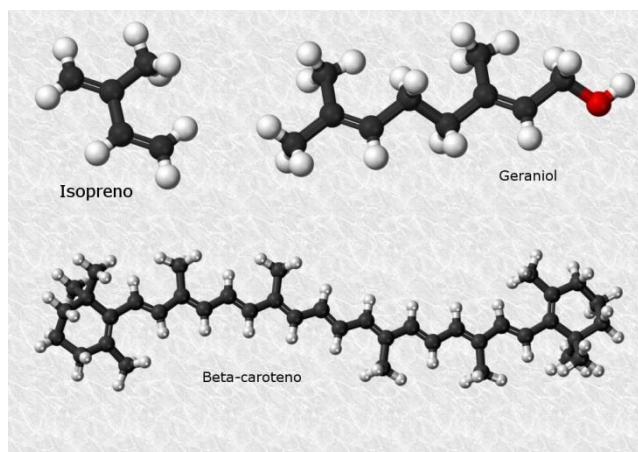


Figura 2.1: Modelos moleculares de algunos terpenos representativos

La nomenclatura de las principales clases refleja el número de unidades de isopreno que contiene, en la Tabla 2.1 se detalla una clasificación típica de terpenos. Todos los terpenos están relacionados, sin importar sus aparentes diferencias estructurales.

Tabla 2.1. Clasificación de terpenos

Clase	Número de carbonos	Compuestos
Monoterpenos	10	Geraniol, limoneno, alcanfor, α -pineno
Sesquiterpenos	15	Cedrol, azulenos, farnesol
Diterpenos	20	Vitamina A, fitol, ácido abiético y giberélico
Triterpenos	30	Escualeno, lanosterol, colesterol
Tetraterpenos	40	Carotenoides
Politerpenos	$(C_{10}H_{16})_n$	Caucho

Al conocerse las estructuras de un mayor número de terpenos, se evidenció que prácticamente todos ellos podían dividirse teóricamente en unidades idénticas de 5 átomos de carbono, con el mismo esqueleto que el hidrocarburo isopreno, C_5H_8 . Otto Wallach, químico alemán y premio Nobel de Química en 1910, determinó las estructuras de muchos terpenos y se le acredita haber establecido la regla del isopreno: los terpenos son ensambles repetitivos de unidades de isopreno, unidas cabeza con cola, en algunas ocasiones hay uniones de cola con cola, en especial en terpenos superiores [21]. Esta polimerización que ofrece la naturaleza, no se produce en exclusiva de una manera lineal, al contrario, la polimerización puede crear estructuras cíclicas, bicíclicas y de ciclos de orden superior de alto peso molecular. Cuando el número de unidades de isopreno es bajo (hasta 15 carbonos), son compuestos volátiles y pueden ser olorosos y servir de intermediarios para la comunicación entre organismos. Otros compuestos son polímeros de diversos tamaños y pueden llegar a ser muy grandes como el caucho (peso molecular promedio $5 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$).

Se han desarrollado numerosos procesos catalíticos para la obtención de productos de alto valor agregado a partir de terpenos, las transformaciones químicas incluyen: hidrogenación, oxidación, isomerización, hidratación, hidroformilación, condensación,

etc. Los principales terpenos utilizados como materia prima en estos procesos son: pinenos, limoneno, careno, geraniol, citronelol, citral y citronelal [22].

Las fuentes más importantes de terpenos, son las oleorresinas de trementina extraídas de coníferas y los aceites esenciales provenientes de los cítricos

La oleorresina de trementina se obtiene a partir de la trementina, la cual está constituida fundamentalmente por mezclas de hidrocarburos terpénicos entre los que predominan α -pineno, β -pineno, silvestreno y dipenteno, y ácidos resínicos, principalmente ácido abiético y menores cantidades de los ácidos α y β pinánicos. El fraccionamiento de la trementina se realiza por arrastre con vapor de agua; la parte arrastrada (aproximadamente 30% del total) constituye la esencia de trementina, aguarrás u oleorresina de trementina. El residuo de la separación es un producto coloreado, constituido por los ácidos resínicos y recibe el nombre de colofonia, ésta mezcla solidifica al enfriarse.

Las oleorresinas de trementina son líquidos viscosos claros o ligeramente coloreados, inflamables, inmiscibles con agua, poseen olor característico agradable. El punto de ebullición varía entre 154-170°C. El rango de densidades comprende 0,854-0,868 g ml⁻¹. Estos aceites no son solubles en agua pero presentan solubilidad en alcoholes, éteres y otros solventes orgánicos. Desde el punto de vista de su composición, es una mezcla de monoterpenos de composición variable, dependiendo en gran medida de la especie de pino de la cual proviene. Sus principales componentes son α y β pinenos y en menor proporción suelen encontrarse limoneno, canfeno, p-cimeno, β -felandreno, β -terpineol entre otros. Alrededor del 55% de la producción mundial de aceite de trementina se destina a la industria de barnices y pinturas, mientras que el resto constituye la materia prima de la industria de sabores y fragancias.

Otra fuente de terpenos son los aceites esenciales provenientes de las plantas. Actualmente se conocen más de doscientos aceites esenciales de valor comercial en los cuales se han identificado más de cuatrocientos compuestos químicos; los terpenos son los componentes mayoritarios en algunos casos, pero también se encuentran alcoholes, cetonas, ésteres y aldehídos. Antiguamente el término terpeno sólo se refería a hidrocarburos, en el uso actual incluye también derivados funcionalmente sustituidos, agrupados todos ellos bajo el nombre de isoprenoides. La Tabla 2.2 muestra los principales terpenos que se encuentran en los aceites esenciales.

Tabla 2.2. Principales terpenos presentes en aceites esenciales.

Aceite Esencial	Nombre botánico	Principal constituyente
Trementina	<i>Pinus spp.</i>	Terpenos (pínenos, canfeno)
Coriandro	<i>Coriandrum sativum</i>	Linalol (65–80%)
Aceite de rosa (Otto of rose)	<i>Rosa spp.</i>	Geraniol, citronelol (>70%)
Geranio	<i>Pelargonium spp.</i>	Geraniol, citronelol
Limón	<i>Citrus limón</i>	Limoneno (90%)
Lemon grass	<i>Cymbopogon spp</i>	Citral, citronelal (75-85%)
Eucalipto	<i>Eucalyptus citriodora</i>	Eucaliptol (70%)
Menta (Hierbabuena)	<i>Mentha spicata y Mentha cardiaca</i>	Carvona (55–70%)
Menta	<i>Mentha piperita</i>	Mentol (45%)
Lavanda	<i>Lavandula officinalis</i>	Linalol, acetato de linalilo, etil pentil cetona
Canela (corteza)	<i>Cinnamomum verum Presl</i>	Aldehído cinámico (60– 75%)
Casia	<i>Cinnamomum cassia</i>	Aldehído cinámico (80%)
Canela	<i>Cinnamomum verum</i>	Eugenol (>80%)

2.1.1. Polimerización de la unidad de isopreno

Los monoterpenos y sesquiterpenos se encuentran principalmente en plantas, pero los terpenos superiores se presentan en plantas y animales. Hoy se sabe que los terpenos no se forman en la naturaleza a partir del isopreno, ya que éste nunca ha sido detectado como producto natural. Leopold Ruzicka del Instituto Federal Suizo de Tecnología, quien compartió el premio Nobel de Química 1939, propuso una regla biológica del isopreno, donde conectó las diversas clases de terpenos de acuerdo con sus precursores

biológicos. Así surgió la idea de la unidad biológica de isopreno, químicamente pirofosfato de isopentilo, hoy se sabe que este compuesto es el precursor de los terpenos. El pirofosfato de isopentilo es sintetizado por dos rutas diferentes. La ruta del mevalonato de la que derivan los isoprenoides mitocondriales y citosólicos (ubiquinona, esteroides, citoquininas y brasinosteroides) que parte de Acetil-CoA y la ruta alternativa que consiste en la condensación de gliceraldehido-3-fosfato e hidroxietilamina, producto de la descarboxilación del piruvato. Esta última ruta es independiente de la primera y ha sido encontrada en eubacterias y en cloroplasto de algas y plantas superiores pero no en hongos ni en animales, produce el pirofosfato de isopentilo plastídico y sus derivados isoprenoides: carotenoides, monoterpenos, la cadena lateral de la clorofila, plastoquinona y tocoferoles, y las hormonas giberelinas y ácido abscísico.

El proceso natural de polimerización de estas unidades de isopreno dentro de las rutas metabólicas de los seres vivos tiene lugar a través de uniones cabeza-cola, dando lugar a derivados acíclicos, bicíclicos y de orden superior de alto peso molecular.

La biosíntesis de terpenos catalizada por enzimas consta de las siguientes etapas:

- a) Generación del carbocatión
- b) Control de la conformación del sustrato.
- c) Ciclación
- d) Estabilización de los carbocationes intermedios
- e) Transformación final con estabilización del carbocatión final, resultante de la ciclación.

Este tipo de mecanismo puede interpretarse mediante la química de carbocationes, a través de ciclaciones y reordenamientos de Wagner-Meerwein. Así puede haber a lo largo de los procesos migraciones de H^+ y/o grupos alquilo, y los cationes finales pueden sufrir procesos de eliminación de H^+ para dar olefinas, o estabilización por nucleófilos presentes en el medio.

Desde el punto de vista químico, el paso controlante es la formación de carbocationes.

La polimerización artificial de isopreno comenzó a estudiarse en el siglo XX, uno de los primeros compuestos obtenido fue *cis*-1,4-poliisopreno que es una réplica casi perfecta de la goma natural. Posteriormente la firma Firestone obtuvo el hule llamado

Coral. Las síntesis artificiales de poliisopreno se diseñan en base a ser lo más similar posible a la reacción metabólica que dan lugar al caucho, buscando la estructura y propiedades similares.

Por otra parte, en el año 1985 se obtuvo limoneno a temperaturas de 250-290°C. En los años siguientes se han encontrado otros productos de dimerización de isopreno.

2.2. Monoterpenos

Constituyen el grupo de los terpenos propiamente dichos; de acuerdo con su estructura pueden clasificarse en tres grupos: acíclicos, monocíclicos y bicíclicos. Los monoterpenos tienen diversos usos en perfumería, en la industria alimenticia como saborizantes y en la farmacéutica relativa a sus propiedades farmacológicas. Son metabolitos lipofílicos, volátiles e incoloros. Sus olores son efectivos atrayentes de polinizadores, mientras que otros compuestos debido a su sabor amargo son disuasores alimentarios. Numerosos terpenos poseen actividad antimicrobiana o son citotóxicos para ciertas plantas, tales como α y β pineno, limoneno y citronelol. Otros monoterpenos con actividad alelopática son el alcanfor, mirtenal (eucalipto) y mentofurano (menta).

Monoterpenos acíclicos

La estructura fundamental de este grupo corresponde al 2,6-dimetiloctano. Se encuentran muy difundidos en especies vegetales diversas, en forma de hidrocarburos, alcoholes y aldehídos. En la Figura 2.2 se muestran estructuras de monoterpenos acíclicos.

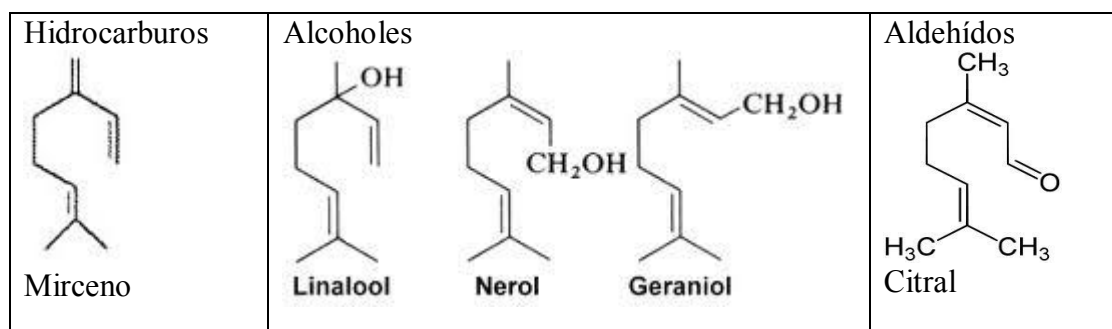


Figura 2.2 Estructuras de monoterpenos acíclicos

Monoterpenos monocíclicos

Los monoterpenos se pueden ciclar de diversas formas al formar un nuevo enlace carbono-carbono, pero la estructura cíclica más común es la correspondiente al p-mentano o p-cimeno.

Los monoterpenos monocíclicos contienen un anillo de seis eslabones con un grupo gem-dialquilo que tiende a hacer inestable el anillo de ciclohexano. Los derivados de esta serie son también importantes y algunos de ellos muy abundantes y difundidos en la naturaleza (hidrocarburos, alcoholes, cetonas, óxidos).

En la Figura 2.3 se muestran estructuras de monoterpenos monocíclicos.

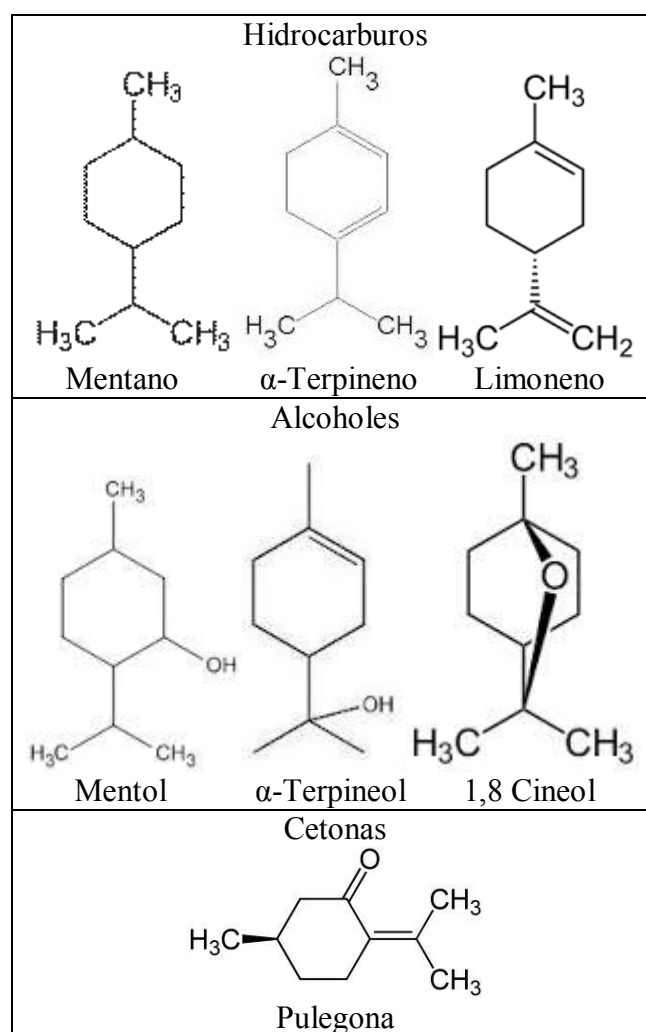


Figura 2.3. Estructuras de monoterpenos monocíclicos.

El limoneno, que tiene un carbono asimétrico en 4, constituye más del 90% del aceite esencial de naranja pero, como hidrocarburo, no contribuye a su aroma, que se debe a componentes oxigenados, principalmente aldehídos.

El α -terpineno se encuentra en la esencia de cedro y de diversas coníferas, posee dos isómeros: β y γ terpinenos.

El metilisopropenilbenceno se ha encontrado en la planta *Cannabis indica*.

En muchas plantas se han encontrado numerosos y variados compuestos oxigenados de estos hidrocarburos: alcoholes, aldehídos, cetonas y éteres internos.

En la esencia de *Menta piperita* abundan el mentol y la mentona. El α -terpineol está presente en cientos de especies vegetales y el cineol abunda en la esencia de eucalipto, de laurel, lavanda, romero y en cerca de 300 especies más. El cineol se llama también eucaliptol. La pulegona se encuentra en el poleo y, por reducción también da mentol.

Monoterpenos bicíclicos.

Los monoterpenos bicíclicos están formados por dos anillos unidos directamente en la posición orto y tienen más de dos átomos de carbono en común entre ambos anillos. Los terpenos bicíclicos poseen la fórmula molecular $C_{10}H_{16}$ y difieren uno de otro sólo en la naturaleza de la construcción de los dos anillos, localización de los grupos metilo y posición del doble enlace. Pueden dividirse en cuatro grupos sobre la base de la forma en la que el segundo anillo se une al anillo de ciclohexano. Estos grupos son: tujano o sabinano, carano, pinano y canfano o bornano. En la Figura 2.4 se muestran estas estructuras. Los derivados principales del pinano son los hidrocarburos insaturados α y β pineno. Lo mismo que en la serie del pinano, son pocas las combinaciones naturales que derivan del canfano, a pesar de lo cual tienen un enorme interés científico e industrial. Los principales compuestos son el alcanfor y los alcoholes derivados del mismo por reducción de los grupos cetónicos, borneol e isoborneol. El canfeno ha sido obtenido a partir de una reacción de isomerización catalizada por ácido. El estudio de esta reacción y sus conversiones relacionadas llevaron a la elucidación del rearrreglo de Wagner–Meerwein.

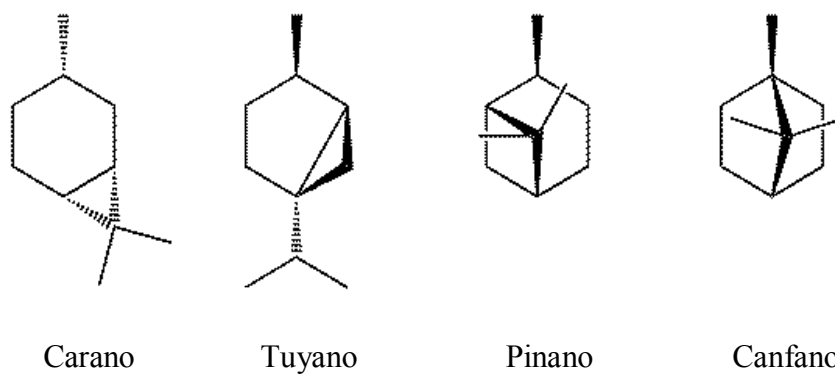
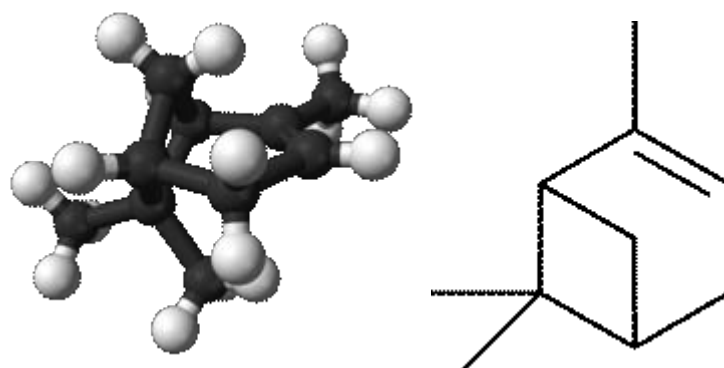


Figura 2.4. Grupos de monoterpenos bicíclicos

2.3. α -Pineno

El α -pineno es el miembro más importante del grupo o serie del pinano. Se encuentra en sus formas (+) y (-) en todas las esencias de trementina y forma parte de los aceites esenciales provenientes de numerosas especies vegetales, por lo tanto es probablemente el terpeno más abundantemente distribuido en la naturaleza y es además un producto de importancia industrial, pues por ser fácilmente asequible y barato, es la base de la mayor parte de las síntesis en la familia de los terpenoides. En la Figura 2.5 se muestra la estructura en forma tridimensional de este compuesto

Figura 2.5. Estructura de α -pineno

Reacciones con α -pineno.

El anillo de cuatro miembros de α -pineno hace que sea un hidrocarburo reactivo, propenso a reordenamientos del esqueleto, tales como la transposición de Wagner-Meerwein. Entre las principales reacciones de interés pueden mencionarse:

- Hidratación de α -pineno mediante catálisis ácida, constituye un método importante de síntesis de alcoholes; desde el punto de vista comercial los derivados más importantes son α , β y γ terpineol.
- Hidrogenación catalítica de α -pineno, es un ejemplo de reacción altamente estereoselectiva, obteniendo como productos los estereoisómeros *cis* y *trans* pinano.
- Conversión de α -pineno en p-cimeno mediante una reacción de deshidrogenación-aromatización.
- Oxidación selectiva de α -pineno que produce importantes materiales destinados a la industria farmacéutica y de fragancias, principalmente verbenona.
- Isomerización catalítica heterogénea de α -pineno, conduce a la formación de canfeno, limoneno y otros isómeros utilizados en la síntesis de productos de alto valor agregado.

2.3.1. Isomerización de α -Pineno.

La isomerización de α -pineno en presencia de catalizadores ácidos ha sido motivo de numerosos estudios, [4-16], principalmente con el objetivo de mejorar los sistemas catalíticos. Como productos de esta reacción se obtiene una mezcla compleja de terpenos mono, bi y tricíclicos tales como β -pineno, triciclono, canfeno, limoneno, p-cimeno, terpinenos, terpinolenos, felandrenos, etc. En la Figura 2.6 se muestran algunos de los productos formados.

En sistemas en fase líquida, los principales productos obtenidos son canfeno y limoneno, con selectividad y conversión que dependen de la naturaleza, fuerza y número de sitios ácidos del catalizador. La isomerización ocurre mediante la protonación del doble enlace de la molécula de α -pineno y la subsecuente formación del ión pinil-carbonio, este puede rearrreglarse siguiendo rutas paralelas e irreversibles para obtener terpenos monocíclicos y tricíclicos. Ebmeyer [23], estudió el mecanismo de la isomerización de α -pineno a canfeno y propuso que dicha reacción, en medio ácido, se iniciaba con la formación del catión pinalilo o pinil carbonio.

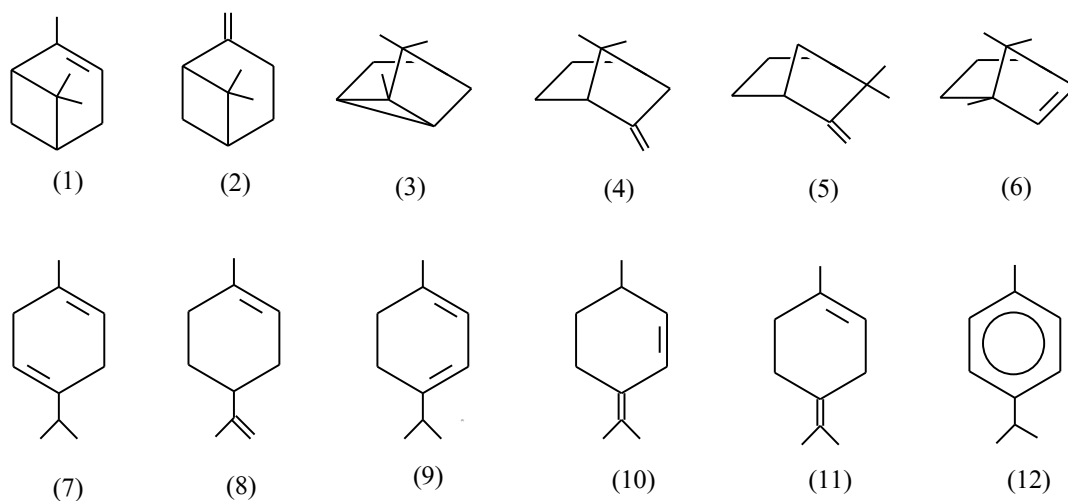


Figura 2.6. Fórmulas estructurales de terpenos: (1) α -pineno; (2) β -pineno; (3) Triciclono; (4) α -fencheno; (5) Canfeno; (6) Bornileno; (7) γ -terpineno; (8) Limoneno; (9) α -terpineno; (10) Isoterpinoleno; (11) Terpinoleno; (12) p-cimeno

Posteriormente, Flores Holguin y col. [24], confirmaron que el ataque electrofílico del protón se produce en el carbono 5 de doble enlace de la molécula de α -pineno (Figura 2.7).

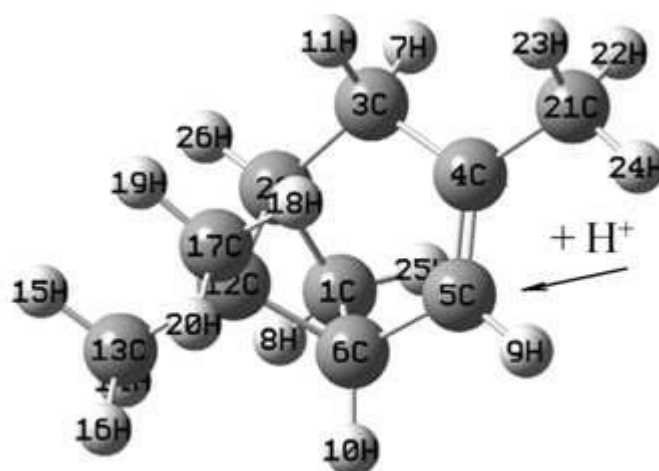


Figura 2.7. Ataque electrofílico en la molécula de α -pineno.

El mecanismo puede describirse del siguiente modo: como consecuencia de la adición electrofílica se forma el carbocatión pinalilo y un segundo carbocatión, que es menos estable que el primero ($13\text{-}20\text{ kcal mol}^{-1}$). A partir del carbocatión pinalilo, se forman dos carbocationes: isobornilo y p-mentenilo, el primero de ellos se logra por un reordenamiento de Wagner-Meerwein y el carbocatión p-mentenilo por apertura del anillo. Diferentes factores afectan la formación preferencial de uno u otro carbocatión, entre los más importantes se pueden mencionar: las propiedades ácidas del catalizador y la temperatura de reacción. Flores Holguin y col. [24], encontraron que el catión isobornilo era más estable que p-mentenilo ($3,93\text{ kcal mol}^{-1}$).

En la Tabla 2.3 se listan los valores de energía libre de Gibbs para los tres carbocationes iniciales de la reacción de isomerización de α -pineno.

Tabla 2.3. Energía libre de Gibbs para los cationes pinalilo, isobornilo y p-mentenilo

Catión	Temperatura (K)	Energía libre Gibbs (kcal mol^{-1}) PBE/DND	Energía libre Gibbs (kcal mol^{-1}) TPSS/TPSS 6- 31+G(d,p)
α -pinalilo	298,15	-244.799,93	-245.158,34
	393,15	-244.809,90	-245.168,20
Isobornilo	298,15	-244.808,22	-245.167,63
	393,15	-244.818,12	-245.177,47
p-mentenilo	298,15	-244.804,29	-245.183,34
	393,15	-244.815,01	-245.193,62

En literatura se reportan datos de energía libre de Gibbs obtenidas por la aplicación de la teoría funcional de la densidad (DFT) utilizando dos funcionales diferentes, los cálculos se realizaron, [24], en Gaussian 03W utilizando el conjunto de bases TPSS/TPSS y 6-31+G(d,p) y PBE/DND con el módulo DMol3 incorporado en Materials Studio 4.1. Los valores de la energía libre de Gibbs sugirieron que la formación del catión isobornilo era más favorable que la del p-mentenilo. Los autores

expresaron que este hecho debería reflejarse en la composición de los productos de reacción dando una mayor concentración de canfeno que de compuestos monocíclicos.

Las etapas de rearrreglo de carbocationes formados continúan de la siguiente manera: el carbocatión isobornilo puede reordenarse según cuatro rutas diferentes. Por un lado, mediante un reordenamiento sigmatrópico 1,2 se forma el carbocatión canfilo, el cual por pérdida de protones conduce a la formación de canfeno, bornileno y tricicleno. Otro producto que se obtiene es α -fencheno a través de la formación de un carbocatión intermediario seguido de una transferencia de protones. El carbocatión p-mentenilo también da lugar a la formación de diversos productos. Por un lado, la desprotonación de un carbocatión en equilibrio con él conduce a la formación de los siguientes compuestos: limoneno, terpinoleno, α -terpineno y γ -terpineno. Otro producto que se obtiene a partir del catión p-mentenilo es p-cimeno.

Principales productos de la reacción de isomerización de α -pineno.

En la Figura 2.8 se muestran los dos grupos de productos formados en la isomerización catalítica heterogénea de α -pineno en fase líquida, los compuestos mayoritarios son canfeno (grupo bicíclicos) y limoneno (grupo monocíclicos).

El canfeno es un monoterpeno bicíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$. Es un sólido incoloro, prácticamente insoluble en agua y soluble en solventes orgánicos tales como éter etílico y etanol. El punto de fusión es $46^{\circ}C$ y el punto de ebullición $159^{\circ}C$. La separación de canfeno de la mezcla de productos de reacción se lleva a cabo mediante destilación a baja presión. Entre las aplicaciones del canfeno como intermediario en la industria química, se puede mencionar: materia prima en la elaboración de productos de perfumería y medicamentos y solvente para pinturas en la industria de automóviles. En el año 1965, el canfeno fue aprobado por FDA de Estados Unidos como aditivo para alimentos, y en 1974 en Europa se lo incluyó como saborizante artificial en alimentos sin peligro para la salud pública (hasta una concentración de 0,5 ppm). El canfeno es también un importante intermediario en la síntesis del alcanfor.

El limoneno es un monoterpeno monocíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, posee dos isómeros ópticos, sus olores son distintos: d-limoneno huele a limón mientras que l-limoneno huele a pino. El punto de fusión es $-74,35^{\circ}C$ y el punto de ebullición $176^{\circ}C$. Es un líquido incoloro a temperatura ambiente, es más reactivo que el canfeno, de modo

que puede transformarse en diferentes terpenos monocíclicos tales como α y γ terpineno y terpinoleno, estos últimos pueden perder un protón para obtener mentenos y cimenos. Su campo de aplicación es muy grande, se lo utiliza en la industria farmacéutica, cosmética, alimentaria, como solvente, repelente para insectos, etc.

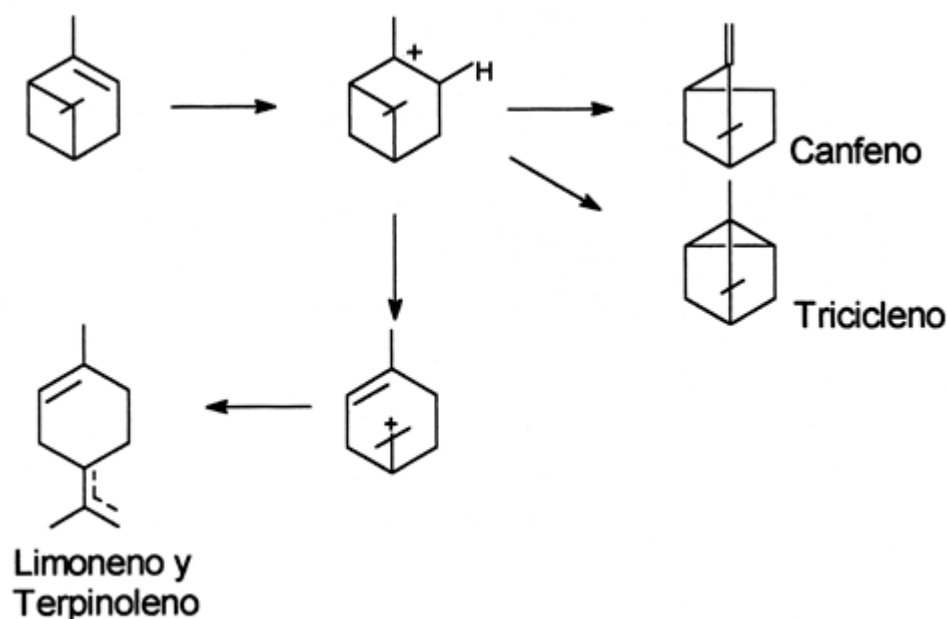


Figura 2.8 Esquema de isomerización catalítica de α -pineno.

Producción de canfeno: proceso industrial

Industrialmente, la isomerización de α -pineno se lleva a cabo sobre catalizadores de TiO_2 a presión atmosférica a temperaturas cercanas a $100^\circ C$ en sistemas discontinuos. La patente 5826202, [25], describe el proceso de obtención de canfeno con este tipo de sólido catalítico. El catalizador utilizado es TiO_2 hidratado y se prepara a partir de una pasta de dióxido de titano acidificada con ácido sulfúrico, la cual posteriormente se trata con hidróxido de sodio, se lava, se agita con ácido acético, se filtra y se seca bajo vacío a $50\text{--}100^\circ C$. La cantidad de catalizador usada es de 0,1 a 2% en peso (basado en α -pineno puro). Cuando se alcanza la temperatura de reflujo, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura hasta que el contenido de α -pineno ha disminuido al 3% en peso, preferentemente 5% en peso. El contenido de reactivo se puede monitorear mediante métodos analíticos disponibles, por ejemplo, cromatografía gaseosa. Cuando

se alcanza esta condición, se disminuye la temperatura de reacción y la misma se completa a menor temperatura. La temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción secundaria depende del punto de ebullición de la mezcla. Generalmente se trabaja 10°C por debajo del punto de ebullición, el cual usualmente varía entre $150\text{-}155^{\circ}\text{C}$. El tiempo de duración de esta reacción depende del contenido residual de α -pineno deseado. Cuando se alcanza este valor de concentración de reactivo, por ejemplo $0,3\%$ en peso, la mezcla se enfría, se filtra el catalizador y el canfeno formado se separa de los subproductos formados mediante destilación.

Debido a la baja velocidad de reacción del proceso industrial, resulta de gran interés encontrar nuevos catalizadores que ofrezcan mayor actividad y selectividad en la obtención de canfeno.

Se han probado diferentes sólidos ácidos tales como zeolitas y arcillas, [4-10]; óxidos tratados con ácidos, [11,12]; ácido tungstofosfórico soportado, [13-16]; con resultados promisorios. Sin embargo, continua persistiendo la necesidad de encontrar un catalizador que provea una combinación adecuada de conversión y selectividad en el producto deseado, facilidad en la separación de la mezcla reaccionante y buen comportamiento en cuanto a la desactivación catalítica.

2.4. Sólidos catalíticos para la isomerización de α -pineno.

2.4.1. Heteropoliácidos tipo Keggin.

En los últimos años, los heteropoliácidos han atraído la atención de distintos grupos de investigación para su aplicación como catalizadores en reacciones químicas que requieren de sólidos superácidos. Un superácido es un ácido que posee fuerza ácida mayor que la correspondiente al H_2SO_4 al 100% , [26]. La fuerza ácida puede medirse utilizando indicadores básicos y puede expresarse cuantitativamente mediante la función de acidez de Hammett, (H_0):

$$H_0 = pK_{BH} - \log\left(\frac{[BH^+]}{[B]}\right) \quad (2.1)$$

Donde [B] es la concentración del indicador B, [BH] es la concentración del ácido conjugado BH y pK_{BH^+} representa $-\log(K_{BH^+})$. K_{BH^+} es la constante de equilibrio de la reacción:



La relación de $[BH^+]/[B]$ puede determinarse experimentalmente por espectroscopía o por titulación con un indicador. La función de Hammett puede aplicarse a ácidos líquidos o sólidos. El valor de H_0 para H_2SO_4 al 100% es de -11,94, de modo que para los superácidos $H_0 \leq -11,94$.

Los sólidos superácidos, desarrollados para la catálisis heterogénea, pueden agruparse del siguiente modo:

- a. Óxidos metálicos y óxidos mixtos con pequeñas cantidades de ion sulfato y modificados con platino.
- b. Óxidos metálicos u óxidos mixtos, grafito, sales metálicas, etc., combinados o tratados con cloruro de aluminio o fluoruro de antimonio.
- c. Óxidos mixtos.
- d. Combinación de sales inorgánicas.
- e. Polímeros de intercambio iónico tratados.
- f. Heteropoliácidos.

Los heteropoliácidos forman parte de una gran familia de compuestos llamados polioxometalatos. En la bibliografía los términos polioxometalatos y polioxoanión se usan indistintamente. En base a su composición los polioxometalatos se pueden dividir en dos categorías, isopolioxometalatos y heteropolioxometalatos.

Los isopolianiones contienen sólo metales de transición. Si aparecen elementos de los grupos principales se consideran ligandos, no formando parte de la estructura. Los isopolianiones pueden tener múltiples estructuras, donde los metales varían de 2 hasta 150, incluyendo V, Nb, Ta, Mo, W y ocasionalmente otros.

Los heteropolianiones están formados por un conjunto de octaedros MO_6 , situados alrededor de un tetraedro que contiene un elemento del grupo principal o un metal de transición. En 1934, Keggin determinó por difracción de rayos X la estructura del anión

$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, por esta causa se le denomina estructura Keggin, en honor a su descubridor. En los años posteriores fueron descubiertas otras estructuras fundamentales, como por ejemplo la del ion de Well-Dawson y la de Anderson-Evans, y se determinó su química así como su potencial aplicación como catalizadores.

Un anión Keggin tiene un diámetro aproximado de 12 nm y se representa mediante la fórmula general $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$, donde X es el átomo central (Si^{4+} , P^{5+} , etc), x es el estado de oxidación y M es el ión metálico (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} , etc). La estructura primaria Keggin consta de octaedros metal-oxígeno como la unidad base estructural [17]. Dicha estructura consiste de un tetraedro central XO_4 rodeado por cuatro grupos M_3O_{13} . Cada grupo está formado por tres octaedros MO_6 que comparten aristas. Los grupos de triadas M_3O_{13} están unidos a los vértices del tetraedro a través de átomos de oxígeno, los que están clasificados en cuatro clases, con simetría equivalente: O_c (internos que se unen al tetraedro central con las cuatro triadas de octaedros de MO_6 , O_{b1} (que unen dichos octaedros a través de las aristas para formar las triadas), O_{b2} (que unen los grupos M_3O_{13} a través de los vértices) y O_t (terminales). Este arreglo compacto constituye lo que se conoce como estructura primaria del polioxometalato. En la Figura 2.9 se muestra un esquema del polianión del ácido tungstofosfórico de estructura Keggin.

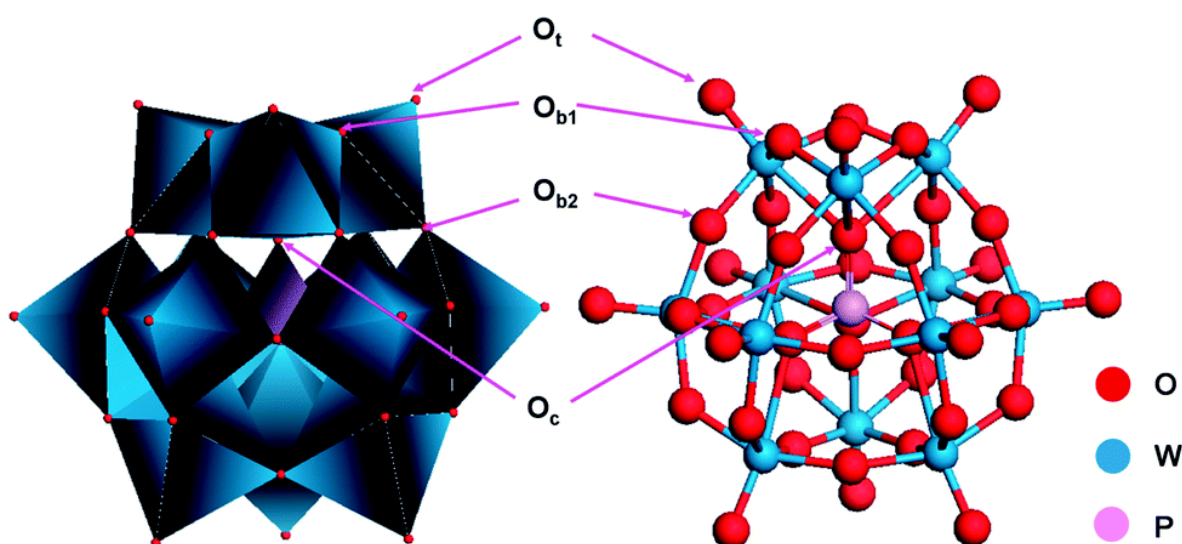


Figura 2.9. Estructura primaria Keggin

Los heteropoliácidos forman cristales iónicos compuestos por heteropolianiones, contracationes y agua de hidratación. La estructura secundaria, conforma un arreglo tridimensional como resultado de la coordinación del heteropolianión (estructura primaria), con protones, cationes y/o moléculas de agua de hidratación. El agua desempeña un papel importante en la estructura secundaria del heteropoliácido, dependiendo del número de moléculas de agua de hidratación, se pueden agrupar en distintos grupos cristalográficos, así por ejemplo, el ácido tungstofosfórico hexahidratado presenta una estructura cristalina centrada en el cuerpo [27]. (Figura 2.10)

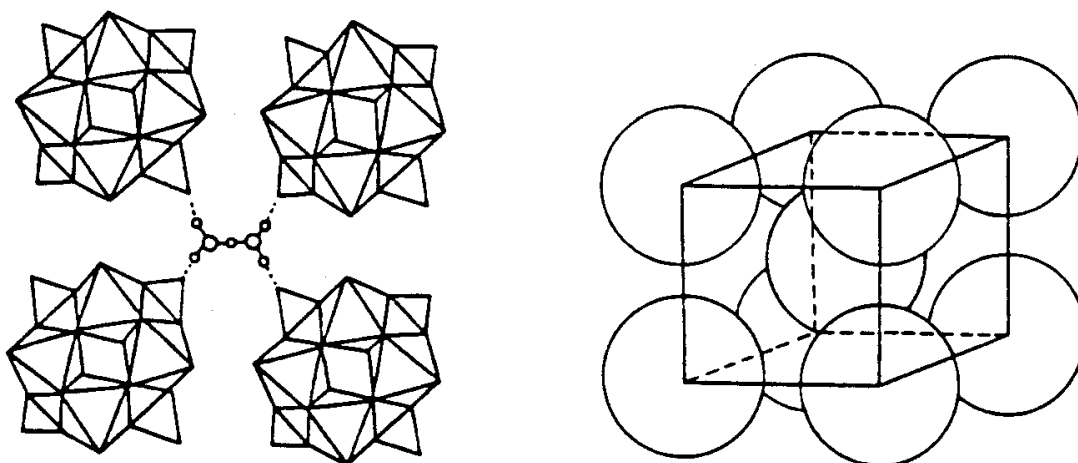


Figura 2.10. Heteropolianión Keggin hidratado, enlace H_5O_2^+ en la estructura secundaria

Los ácidos tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), silicotúngstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) y fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) son los heteropoliácidos más representativos de estructura Keggin. A temperatura ambiente, el ácido tungstofosfórico es estable en forma hidratada, el más conocido es el hexahidrato, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en esta forma cada protón está asociado a dos moléculas de agua formando arreglos tridimensionales, H_5O_2^+ . Para ácido tungstofosfórico hexahidratado, los sitios protónicos están representados por iones H_5O_2^+ , que se unen a los heteropolianiones vecinos formando puentes con los átomos de oxígenos terminales, (Figura 2.10).

En el estado anhidro, los protones ácidos están asociados con átomos de oxígeno de la estructura primaria de la unidad Keggin, por lo que ambas formas, hidratadas o no, pueden ser activas en reacciones catalizadas por ácidos. El ácido silicotúngstico, en cambio, se puede encontrar anhidro aún a temperatura ambiente.

La eliminación de las moléculas de agua de hidratación puede lograrse mediante un aumento de temperatura. Resulta interesante señalar, que dichas moléculas pueden eliminarse más fácilmente de los heteropoliácidos basados en molibdeno que los que contienen tungsteno. Esta diferencia se basa en dos hechos fundamentales, por un lado las diferencias que existen en las cargas atómicas de los átomos de oxígeno externos y por otro lado a factores geométricos de la estructura secundaria de estos ácidos. También se ha demostrado que pueden eliminarse protones a partir de materiales anhidros, pero esta eliminación está asociada con la pérdida de átomos de oxígeno aniónico.

Estudios de dinámica molecular realizados a estructuras tipo Keggin [28], permitieron arribar a las siguientes conclusiones:

- La estructura del polianión Keggin es rígida, debido al fuerte enlace que existe entre el metal y los átomos de oxígeno unidos a él.
- Los constituyentes de la estructura secundaria, específicamente las moléculas de agua presentan mayor dinamismo que los átomos de la estructura primaria.
- Las moléculas de agua en el heteropoliácido son tan dinámicas como las del agua líquida.

2.4.1.1. Propiedades de heteropoliácidos tipo Keggin

Entre las principales propiedades pueden mencionarse: la alta solubilidad en solventes polares tales como agua, alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, etc. Por otro lado, son insolubles en solventes no polares como los hidrocarburos.

A pesar de su carácter fuertemente ácido, los heteropoliácidos presentan la desventaja de su baja área superficial ($1-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y reducida porosidad ($\approx 0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

Las propiedades texturales, la estabilidad térmica y el contenido de agua de cristalización de estos sólidos dependerán de los elementos que los constituyen y de su estructura.

Estabilidad térmica

En general, el agua de cristalización que presentan los heteropolicompuestos es del tipo zeolítico, es decir que forman parte de su estructura cristalina, y se pueden eliminar en forma continua al calentar el compuesto en lugar de perderse a presiones de vapor específicas. Durante la eliminación de este tipo de moléculas de agua no se observan cambios significativos en la estructura del cristal. Sin embargo, en muchos casos también están presentes moléculas de agua que son de tipo no zeolítico, esto quiere decir, que al eliminarse por calentamiento invariablemente se cambia la estructura y se las conoce como agua de constitución. En los heteropoliácidos, el agua puede estar presente de diferentes formas [29], una parte del agua de cristalización desorbe en corriente de helio o nitrógeno desde la temperatura ambiente hasta 150°C. El resto del agua de cristalización, enlazada en la forma de iones H_3O^+ o H_5O_2^+ se eliminan en un rango de temperatura de 150-200°C. El heteropoliácido anhidro pierde agua de constitución (dehidroxilación) a 350-500°C. Para heteropoliácidos basados en tungsteno, esta última pérdida es prácticamente irreversible [30], la cual causa pérdida de actividad catalítica. La descomposición es completa a 610°C, a esta temperatura se descompone la estructura primaria formándose P_2O_5 y WO_3 . La estabilidad térmica de los heteropoliácidos tipo Keggin, definida como la temperatura a la cual se pierden todos los protones ácidos, disminuye en el siguiente orden: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (465°C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (445°C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (375°C) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (350°C), siendo $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ el ácido más estable.

Propiedades de absorción y desorción

Una propiedad importante de los heteropoliácidos es su capacidad para absorber fácilmente una cantidad apreciable de moléculas polares o básicas tales como alcoholes y bases nitrogenadas [31]. La absorción depende de la basicidad y del tamaño de la molécula a absorber, otro factor importante es la rigidez de la estructura secundaria.

Respecto a la desorción de estas moléculas, los alcoholes pueden eliminarse fácilmente, mientras que la desorción de amoníaco o piridina requiere de temperaturas elevadas.

Propiedades ácidas

Los heteropolíácidos presentan dos grupos de protones: (i) protones hidratados $[H(H_2O)_n]^+$ y (ii) no hidratados. De los dos tipos, los protones hidratados presentan mayor movilidad.

Uchida y col. [32] han propuesto diferentes localizaciones para las especies protónicas presentes en los heteropolíácidos en función del grado de hidratación. En la Figura 2.11 se muestra el esquema de ubicación de protones asociados al polianión para diferentes grados de hidratación del ácido tungstofosfórico

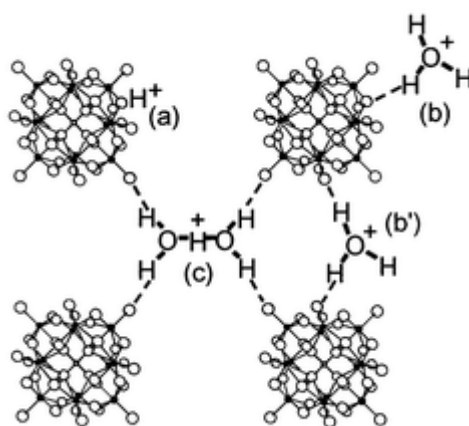


Figura 2.11. Distribución de especies protónicas según el grado de hidratación en $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$. (a) Protones ácidos aislados; (b) H_3O^+ ; (c) $H_5O_2^+$.

Así, para ácido tungstofosfórico anhidro cada polianión interacciona con tres protones aislados; al aumentar la hidratación, se forman especies H_3O^+ y $H_5O_2^+$, este proceso está asociado con la disminución de la cantidad de protones aislados debido a su interacción con las moléculas de agua al formar puentes de hidrógeno.

La fortaleza y densidad de sitios ácidos de los heteropolíácidos dependen del contenido de agua. Micek-Ilnicka [29], ha informado que la fortaleza de los sitios ácidos

desciende significativamente con el grado de hidratación. Los heteropoliácidos sólidos presentan acidez del tipo Brønsted y son más fuertes que los ácidos sólidos convencionales tales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. La fuerza ácida decrece según la serie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \geq \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ [33].

Se ha propuesto también, [17], que los protones migran entre cuatro posiciones $\text{W}=\text{O}\text{---}\text{H}^+\text{---}\text{O}=\text{W}$, manteniendo unidas cuatro unidades Keggin.

En la bibliografía [34-36] se dispone de información acerca de las propiedades ácidas de los heteropoliácidos, incluyendo naturaleza, fuerza cantidad y distribución de sitios ácidos.

Propiedades redox

Los heteropoliácidos tipo Keggin poseen propiedades ácido-base y redox que pueden ser aprovechadas para catalizar diferentes reacciones en química orgánica. Son capaces de promover reacciones en fase líquida en medios orgánicos o en sistemas bifásicos orgánicos/agua, siendo efectivos en oxidaciones de alquenos, alcoholes y sulfuros.

Comportamiento catalítico de heteropoliácidos tipo Keggin

Los heteropolicompuestos son muy utilizados en catálisis ácida y en reacciones de oxidación tanto en estado sólido como en solución. Se ha demostrado que, para el caso de reacciones en fase gas y heteropolicompuestos sólidos, [31,37], existen tres prototipos de catálisis: catálisis superficial, másica tipo I y másica tipo II.

La catálisis tipo superficial comprende las clásicas reacciones catalíticas heterogéneas. La reacción se lleva a cabo en la superficie y poros del catalizador. Por lo tanto la velocidad de reacción es proporcional al área superficial del catalizador. Ejemplos de este tipo de reacciones son la isomerización de alcanos, reacciones de oxidación de aldehídos y CO.

En la catálisis másica tipo I o pseudolíquida las moléculas de reactivo pueden difundir entre los polianiones (no dentro de los polianiones) y reaccionan en la masa o volumen del sólido. Todos los sitios ácidos activos están disponibles para reaccionar y se caracterizan por la uniformidad en la movilidad y localización tridimensional. El

catalizador se encuentra en estado sólido pero se comporta como un líquido. Ejemplos de este tipo de reacciones son las de deshidratación.

El tercer tipo de catálisis es la másica tipo II, en este tipo de reacciones los reactivos sólo pueden adsorberse sobre la superficie del catalizador y existe movilidad de los sitios ácidos dentro de la partícula. Se ha encontrado que reacciones de oxidación a alta temperatura muestran este comportamiento.

Cuando el heteropolicompuesto se utiliza como catalizador en reacciones en fase líquida, el comportamiento dependerá de la solubilidad en el solvente y/o reactivo. Es decir, dependerá de la proporción de catalizador que permanece como sólido en el sistema.

2.4.2. Heteropoliácidos soportados

Los heteropoliácidos presentan propiedades atractivas para ser usados como catalizadores en reacciones químicas heterogéneas, sin embargo poseen áreas superficiales bajas, ($1-10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y por lo tanto sólo una parte de los protones pueden ser utilizados en la reacción catalítica. Con el objeto de mejorar la disponibilidad de los sitios catalíticos activos, se han utilizado diferentes materiales sólidos ácidos o neutros. Uno de los soportes más utilizado es la sílice, [38-45], debido a que interactúa débilmente con el heteropoliácido preservando su estructura. La actividad catalítica no sólo se ve afectada por el tipo de soporte sino también por la forma y condiciones de preparación del catalizador. Factores tales como carga de especie activa, tipo de solvente y metodología de preparación afectan los niveles de conversión final alcanzados así como la pérdida de material activo por lixiviación en reacciones en fase líquida.

Otro soporte utilizado es el carbón activado, en la bibliografía [17] se informa que este sólido presenta ventajas en cuanto a su extraordinaria estabilidad a la lixiviación en reacciones en fase líquida. Sin embargo, como se demuestra por estudios de calorimetría se reduce la fuerza ácida y la fuerte interacción entre el soporte y el heteropoliácido no permite conservar la estructura Keggin para cargas superiores al 5%.

Se ha estudiado el comportamiento catalítico de heteropoliácidos de estructura Keggin soportados sobre sílice mesoporosa [46-51]. Se ha encontrado que, para determinadas cargas, los heteropoliácidos conservan la estructura Keggin, aunque la

misma puede modificarse para ciertos soportes modificados que aumentan su acidez y por lo tanto su afinidad e interacción con el polianión. Para altos valores de carga, no se ha observado la fase cristalina del ácido, estos resultados se han asociado a la modificación de la estructura del anión Keggin ocasionada por el método de preparación (mezclas sin metanol en el método de humedad incipiente y temperaturas altas de calcinación). El comportamiento catalítico de los heteropoliácidos soportados sobre estos materiales ha resultado promisorio para las reacciones químicas estudiadas. Otras sílices mesoporosas ordenadas: SBA-15 y SBA-15 modificadas con lantano, han sido utilizadas recientemente como soporte en reacciones de alquilación de o-xileno con estireno [52] e isomerización de n-hexano [53].

También se han probado diferentes óxidos como soportes de los heteropoliácidos de estructura Keggin. En una publicación reciente [54] se ha mostrado que el ácido tungstofosfórico soportado sobre zirconia y también combinaciones de ella con sílice, se comporta adecuadamente en reacciones de deshidratación de alcoholes secundarios. Se ha confirmado que la interacción soporte–heteropoliácido modifica las propiedades fisicoquímicas del catalizador, demostrando que existe una fuerte interacción entre el heteropolianión y la superficie de zirconia. Como se mencionó antes, las reacciones que involucran moléculas no polares se llevan a cabo sobre la superficie del heteropoliácido, es decir, catálisis superficial y las reacciones de deshidratación de alcoholes proceden mediante reacciones catalíticas del tipo pseudo líquida; en este último caso se aprovechan todos los protones aun los que se localizan dentro de la masa (*bulk*) del catalizador. Cuando se utiliza dióxido de titanio como soporte en reacciones de deshidratación de alcoholes, [55], la estructura cristalina y estabilidad térmica de los ácidos tungstofosfórico y silicotúngstico no se ven comprometidas. Estudios realizados, muestran que los protones del ácido tungstofosfórico son más accesibles a la molécula de amoníaco después que los heteropoliácidos han sido soportados sobre titania.

Se conoce que el ácido tungstofosfórico soportado sobre diferentes soportes porosos por un método simple de impregnación, conduce a pérdidas importantes de material por lixiviado si el medio de reacción es polar. Por lo tanto, los estudios en heteropoliácidos soportados se han orientado al diseño de soportes que permitan preparar catalizadores con tolerancia a los solventes polares. Pizzio y col. [47] han verificado que el uso de SiMCM-41 como soporte, mostró muy baja solubilidad del heteropoliácido en la mezcla de etanol y agua. También se ha informado [56] que la

oclusión del ácido tungstofosfórico en los poros de la sílice por el método de sol-gel previene el lixiviado. En reacciones de oxidación de alcoholes se ha probado un catalizador basado en un heteropoliácido soportado sobre SBA-15 modificada con un líquido iónico funcionalizado con un grupo amino, los resultados experimentales demuestran que no hay lixiviado mostrando un muy buen comportamiento catalítico [57].

2.4.3. Sales de heteropoliácidos

Las sales de heteropoliácidos tipo Keggin, se describen mediante la fórmula general $M^1_x H_{y-x} M^2 M^3_{12} O_{40}$, donde M^1 es el catión, M^2 es P o Si, M^3 es W o Mo, x e y son los números estequiométricos de catión y protón, respectivamente.

La naturaleza del contracción en las sales de heteropoliácidos es crítica en lo que se refiere a la acidez, porosidad, estabilidad térmica y solubilidad [17]. Cuando los contracciones son pequeños, las sales conservan las propiedades semejantes a los ácidos. En la Tabla 2.4 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de sales de heteropoliácidos donde se evidencia la influencia del tamaño del catión que interviene. Estas sales han sido probadas en experiencias catalíticas y han presentado un comportamiento adecuado por lo que se consideran sólidos eficientes en una variedad de reacciones orgánicas, tanto en fase gas como en fase líquida, [17,58-71].

Las sales de los heteropoliácidos pueden clasificarse en dos grupos [62]:

- Grupo A: iones metálicos de tamaño pequeño (por ejemplo: Na^+ , Cu^{2+}), las sales de este grupo presentan las siguientes características:
 - Baja área superficial ($1-15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)
 - Alta solubilidad en agua.
 - Capacidad de absorción de moléculas polares o básicas en la masa global del sólido.
- Grupo B: iones metálicos de mayor tamaño (por ejemplo: Cs^+ , Rb^+), con las siguientes propiedades:
 - Mayor área superficial ($50-200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)
 - Insolubles en agua.
 - Incapacidad de absorber moléculas.

Tabla 2.4. Propiedades fisicoquímicas de sales de heteropoliácidos, [17]

Catión	Radio iónico (Å)	Solubilidad en agua	Área superficial (m ² g ⁻¹)
Li ⁺	0,68	Soluble	<10
Na ⁺	0,97	Soluble	<10
Ag ⁺	1,26	Soluble	<10
Mg ²⁺	0,66	Soluble	<10
Ca ²⁺	0,99	Soluble	<10
Cu ²⁺	0,72	Soluble	<10
Zn ²⁺	0,74	Soluble	<10
Al ³⁺	0,51	Soluble	<10
Fe ³⁺	0,64	Soluble	<10
La ³⁺	1,02	Soluble	<10
Ce ³⁺	1,03	Soluble	<10
K ⁺	1,33	Insoluble	>100
Rb ⁺	1,47	Insoluble	>100
Cs ⁺	1,67	Insoluble	>100
NH ₄ ⁺	1,43	Insoluble	>100

Recientemente se han desarrollado sales orgánicas de heteropoliácidos [72,73] para aplicaciones en la reacción de Mannich y en la producción de diarilmetanos, respectivamente.

Cuando se preparan estequiométricamente sales del grupo B, siguen manteniendo en su estructura una pequeña cantidad de protones, los cuales aparentemente son responsables de su actividad catalítica [17]. Ciertas sales de heteropoliácidos “neutras” son capaces de producir sitios ácidos por interacción con el medio.

Dos son los mecanismos por los cuales se generan protones en estas sales: disociación de la molécula de agua de coordinación (para las sales de cationes tales como Al^{3+} , Zn^{2+} , etc) y reducción del catión metálico (Ag^+ , Cu^{2+} y Pd^{2+}).



Koyano y col. [62] estudiaron las propiedades ácidas de sales del ácido tungstofosfórico. Los cationes utilizados fueron Cs^+ , Ba^{2+} y Ce^{3+} obteniendo sales con diferentes estequiometrías. Los estudios de desorción térmica programada de amoníaco mostraron que las sales de Ba^{2+} y Ce^{3+} poseían sitios ácidos más débiles que los correspondientes al ácido tungstofosfórico, probablemente debido a la hidrólisis parcial que sufren estas sales durante su preparación. Respecto a la sal $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ encontraron que posee una fuerza ácida ligeramente inferior a la de su ácido precursor.

Dentro de las múltiples posibilidades de obtención de heteropolicompuestos, las sales de cesio del ácido tungstofosfórico ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$) han resultado de interés en catálisis ácida ya que se caracterizan por poseer sitios ácidos fuertes y porque tienen la particularidad de poder controlar el tamaño de poros mediante el contenido de cesio. Los estudios estructurales realizados sobre estas sales, permitieron comprender los procesos de catálisis heterogénea en los que se las ha probado.

Misono y col. [31] han distinguido claramente entre las estructuras primaria, secundaria y terciaria de las sales de heteropoliácidos: el anión Keggin constituye la estructura primaria, y la forma que tiene de asociarse y distribuirse en el espacio, el polianión, los cationes y el resto de los componentes se define como estructura secundaria. La estructura terciaria se forma a partir de la estructura secundaria o celdas unitarias que se unen formando agregados o nanopartículas. Del ordenamiento existente entre estas nanopartículas es como se explica la existencia de porosidad en ciertas sales de heteropoliácidos. En la Figura 2.12 se muestran las estructuras definidas por Misono [31].

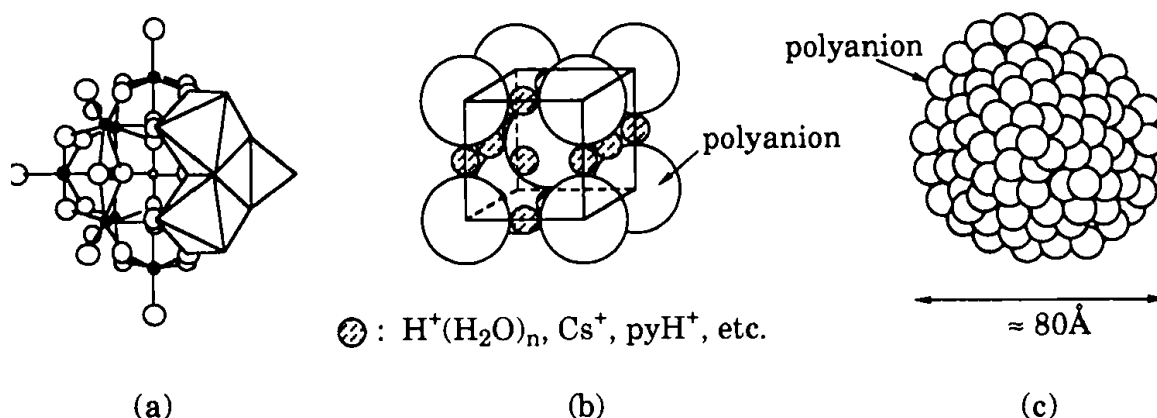
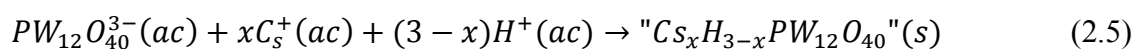


Figura 2.12. Estructuras primaria, secundaria y terciaria. (a) estructura primaria (estructura Keggin, $PW_{12}O_{40}$); (b) estructura secundaria ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$); (c) estructura terciaria (sal del grupo B, Cs^+)

El anión Keggin, estructura primaria, tiene un tamaño aproximado de 1 nm (10 Å), mientras que la estructura terciaria es de aproximadamente 8 nm para la sal de cesio del ácido tungstofosfórico

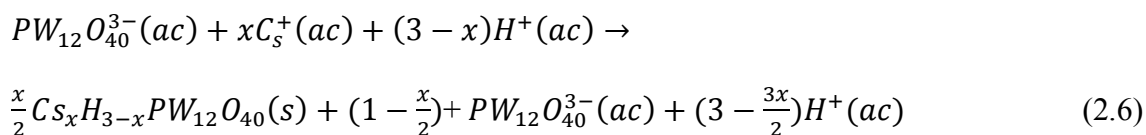
En la literatura existe una discusión acerca de la naturaleza de las sales ácidas de heteropoliácidos. Se ha propuesto que en sales con un número de contraiones (los cuales reemplazan a los iones hidrógeno) menores que dos ($x < 2$), las sales ácidas son una mezcla heterogénea de sal neutra y ácido sin reaccionar; en sales con $x \geq 2$ las sales se componen de partículas con núcleo cristalino de sal neutra recubierta por una película de ácido sin reaccionar [63,74]. El mecanismo propuesto por Okuhara y col. [63], para las sales preparadas con el catión Cs^+ es el siguiente:

- Cuando la sustitución parcial de los H^+ del ácido tungstofosfórico por iones Cs^+ varía entre 2 y 3, ($2 \leq x \leq 3$) la estequiometría del precipitado se describe por la ecuación 2.5



- Para $x = 3$ el producto es la sal estequiométrica y para otros valores del intervalo probablemente el ácido tungstofosfórico se adsorbe epitaxialmente sobre la sal neutra.

- Cuando la sustitución parcial de los H^+ del ácido tungstofosfórico por iones Cs^+ varía entre 1 y 2, ($1 \leq x \leq 2$) la estequiometría del precipitado se describe por la ecuación 2.6



Okuhara y col. [63] postularon que para la formación de la sal $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ se podrían plantear dos opciones:

- El precipitado tiene una composición uniforme de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$.
- El precipitado es una mezcla de $H_3PW_{12}O_{40}$ y $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (relación 1:2 promedio).

Los estudios de difracción de rayos X para ambas sales permitieron verificar que los difractogramas y constantes de red cristalina eran coincidentes mostrando que la fase cristalina era la misma para la sal ácida como para la neutra. A partir de estos hechos propusieron el siguiente modelo: inicialmente se forman cristalitos de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ luego $H_3PW_{12}O_{40}$ se adsorbe formando una monocapa sobre la superficie de la sal neutra durante la etapa final de la titulación y el secado.

Para la sal $Cs_1H_2PW_{12}O_{40}$, aparecen líneas asignadas a la sal neutra y al ácido tungstofosfórico por lo que se propuso que en este caso se forma una mezcla física entre $H_3PW_{12}O_{40}$ y el precipitado " $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ " en una relación molar 1:1. Estos autores estimaron el tamaño de las partículas de las sales ácidas a partir de datos de área superficial, densidad de partícula y las líneas de los difractogramas correspondientes; de este modo para $Cs_1H_2PW_{12}O_{40}$, encontraron dos tamaños de partículas, una de ellas con un valor cercano al de $Cs_2H_1PW_{12}O_{40}$ y la otra con un diámetro mayor más aproximado al de $H_3PW_{12}O_{40}$. Estos resultados experimentales les permitieron confirmar la hipótesis de la existencia de dos fases cristalinas.

2.4.4. Sales de heteropoliácidos soportadas

Uno de los grandes desafíos de la catálisis heterogénea es encontrar la manera de superar áreas superficiales bajas, en el caso de los heteropoliácidos se ha demostrado que la inserción de iones Cs^+ en lugar de protones en la estructura de los ácidos tungstofosfórico y silicotúngstico ha permitido lograr sólidos con mayor área superficial. Sin embargo, la formación de pequeñas partículas en sistemas de reacción sólido-líquido hacen dificultosa la separación de las fases presentes en las suspensiones coloidales que se forman. Por otra parte, cuando se han utilizado estos catalizadores en reactores de lecho fijo se observa un aumento en la caída de presión. A fin de resolver estos inconvenientes, se ha propuesto estabilizar las sales ácidas de heteropoliácidos en diferentes soportes [58,75-82]. Además de la fijación de las sales, el principal esfuerzo en las investigaciones ha sido aumentar la actividad catalítica de la sal de composición óptima, mejorar la estabilidad y disminuir la desactivación.

Una de las primeras investigaciones publicadas, [58], que utilizaba sílice como soporte, proponía resolver dos problemas prácticos: la inserción de la sal dentro de los poros de la sílice y la dispersión de las unidades Keggin sobre el soporte. La técnica consistía en depositar iones Cs^+ sobre la superficie de la sílice, y posteriormente un intercambio de estos con los protones del heteropoliácido disuelto en agua. El proceso propuesto puede resumirse en la siguiente secuencia:

Etapas 1: Impregnación de Cs_2CO_3 , alto pH, secado, calcinado.

Etapas 2: Impregnación con $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, secado, calcinado.

La sílice en forma de polvo mostró mejores resultados de actividad que la sílice extrudada cuando se los probó en una reacción de alquilación en fase líquida, esta disminución de actividad se atribuyó a limitaciones del tipo de transporte de masa, esta diferencia no se manifestó para otra reacción química en fase vapor. En el mismo trabajo se describieron tres técnicas para la preparación de sales de amonio del ácido tungstofosfórico soportadas:

- (i) Reacción en fase gas de NH_3 sobre ácido tungstofosfórico soportado;
- (ii) Síntesis hidrotérmica de precursores solubles;
- (iii) Coimpregnación de una solución de ácido tungstofosfórico con urea.

Posteriormente, Choi y col. [75] prepararon una serie de sales soportadas sobre sílice mesoporosa preparada por el método sol-gel, logrando muy buena dispersión sobre el soporte. Se verificó un aumento en la estabilidad del catalizador y una

reducción en la pérdida de material activo por lixiviación. Los resultados de actividad catalítica en una reacción modelo de alquilación fueron mejores que los obtenidos con catalizadores preparados con el método descrito en [58].

Molnar y col. [76] estudiaron sales ácidas soportadas en sílice amorfa y mesoporosa, los resultados de P-NMR verificaron la presencia de $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Los datos experimentales mostraron que el anión tungstofosfórico interactúa fuertemente con el soporte cuando se trata del sólido mesoporoso ordenado, MCM-41 y que la cantidad relativa de SiOH aumentó del 25% al 36% como producto de la ruptura de los enlaces siloxano cuando estos reaccionan con el heteropoliácido. Sin embargo, esta modificación en la estructura del polianión no se reflejó en el comportamiento catalítico de las reacciones de alquilación.

Como se mencionó anteriormente, el lixiviado es un problema a resolver en el uso de heteropolicompuestos soportados como catalizadores. Yuan y col. [78] prepararon una serie de catalizadores de ácido tungstofosfórico y sus sales de cesio soportados sobre diferentes sólidos porosos, (sílice, SBA-15, USY y DUSY), y evaluaron el comportamiento catalítico de toda la serie en una reacción en fase líquida. Encontraron que los catalizadores de ácido tungstofosfórico soportado mostraron alta actividad durante el primer uso, disminuyendo la conversión en usos posteriores luego de haber sido sometidos a tratamiento con agua. Por el contrario, los catalizadores preparados con sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportados mantuvieron su actividad después de los tratamientos con el solvente y por lo tanto demostraron una muy buena tolerancia al lixiviado.

Recientemente, se ha aplicado una sal ácida de amonio del ácido fosfomolibdico soportada sobre SBA-15 en la eliminación de Cs radiactivo de líquidos residuales. Se ha logrado la inmovilización de la sal sobre el soporte reduciendo el lixiviado en el proceso de sorción, [82]

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 Preparación de catalizadores.

Uno de los objetivos de esta tesis es estudiar catalizadores de heteropolicompuestos soportados, su método de preparación, caracterización y relación de propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica. Los sólidos catalíticos preparados en este estudio pueden asociarse en tres grupos:

- i. Ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice, óxido de zirconio y óxido de titanio.
- ii. Sales del ácido tungstofosfórico de cesio soportadas sobre sílice.
- iii. Sales del ácido tungstofosfórico de sodio soportadas sobre sílice.

3.1.1 Reactivos y materiales utilizados

Gases

- Acetileno
- Aire, calidad industrial
- Hidrógeno (H_2)
- Nitrógeno (N_2)

Reactivos

- Ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$, Fluka-Chemika)
- Alcohol etílico
- Amoníaco, 28%, (Tetrahedron)
- Carbonato de cesio, 99%, (Cs_2CO_3 , Alfa Aesar)
- Carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3 , Ennox)
- Dióxido de titanio
- Oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$, Fluka)
- Sílice comercial amorfa (Aerosil 200)

Estándares cromatográficos

- α -pineno
- α y γ terpinenos
- Canfeno
- Limoneno

- Mirceno
- Terpinoleno

3.1.2. Preparación de materiales catalíticos

Los catalizadores estudiados en este trabajo fueron preparados mediante dos métodos. El grupo (i) correspondiente a ácido tungstofosfórico soportado en distintos materiales fue obtenido por el método de humedad incipiente y los grupos (ii) y (iii) mediante un proceso de mezclado y reacción in situ.

Impregnación a humedad incipiente

El método de impregnación a humedad incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. Este método se emplea para preparar catalizadores donde la fase activa se encuentra altamente dispersa sobre la superficie del soporte.

Los factores más importantes en la elección de la solución impregnante son los siguientes:

- Solubilidad del compuesto precursor empleado: si la solubilidad del compuesto es baja se requerirá una impregnación en etapas sucesivas para obtener la cantidad deseada sobre el soporte.
- Estabilidad de la solución: es importante para evitar que la misma precipite o sufra transformaciones indeseables durante la impregnación.
- Condiciones de impregnación: la facilidad con que se adsorbe el compuesto depende del soporte y también de las condiciones de temperatura y pH.
- Presencia de especies venenosas para el catalizador: evitar el empleo de compuestos que puedan envenenar al catalizador o especies que no puedan eliminarse por lavado o calcinación.

Con el objeto de utilizar la cantidad de solución impregnante suficiente para lograr un mojado completo del soporte, se realiza el siguiente procedimiento:

- a. Pesar una cierta cantidad de soporte (m_0)
- b. Agregar gota a gota solvente (usualmente agua) sobre el soporte, mientras se agita, hasta que el sólido adquiriera una consistencia de pasta. Se obtendrá

así el volumen de solución necesario para mojar completamente el soporte (V_0).

- c. Pesar la masa de soporte que se desea impregnar (m_{sop}) y determinar el volumen de solución impregnante mediante la ecuación:

$$V = \frac{m_{sop} * V_0}{m_0} \quad (3.1)$$

En base a la carga de precursor requerida sobre el soporte (C_{prec} , g precursor/100 g soporte) se determina la masa de precursor (m_{prec}) mediante la ecuación 3-2.

$$m_{prec.} = \frac{m_{sop} * C_{prec}}{100} \quad (3.2)$$

- d. Preparar la solución del precursor de concentración C dada por la ecuación 3-3

$$C = \frac{m_{prec}}{V} \quad (3.3)$$

- e. Agregar gota a gota el volumen V de solución impregnante sobre la masa m_{sop} de soporte.

Sustitución in situ

Este procedimiento fue utilizado para preparar los grupos (ii) y (iii) de catalizadores. Consiste en dos etapas consecutivas: deposición del ácido tungstofosfórico sobre el soporte y sustitución del/los protones por el catión a reemplazar en el heteropoliácido.

Los catalizadores se prepararon con una carga nominal de ácido tungstofosfórico que genera un cubrimiento del 30% de la monocapa. Asumiendo que el diámetro de una unidad Keggin es de 12 Å y que el área específica de la sílice utilizada era de 186 m²g⁻¹, se requiere una carga teórica de ácido tungstofosfórico del 28% (masa de heteropoliácido/ masa total).

- a. En la primera etapa el ácido tungstofosfórico hidratado con seis moléculas de agua (Fluka, Chemika) fue soportado sobre sílice comercial. La cantidad necesaria de ácido tungstofosfórico se disolvió en agua destilada y a esa solución se adicionó la sílice.
- b. La suspensión de sílice en la solución de heteropoliácido se colocó en rotavapor a 100°C con una velocidad de rotación de 100 rpm y se sometió a un vacío de 350 mm de Hg para eliminar el agua.
- c. El sólido obtenido fue secado en estufa durante 24 horas a 120°C.
- d. En la segunda etapa se agregó una cantidad conocida de una solución del catión a intercambiar al heteropoliácido soportado sobre sílice.
- e. La mezcla fue colocada en rotavapor en las mismas condiciones que se operó para obtener el heteropoliácido sobre sílice y el secado se realizó hasta obtener un sólido blanco.

3.1.2.1. Ácido tungstofosfórico soportado sobre zirconia

En la preparación de este catalizador se deben considerar dos etapas: obtención del soporte e impregnación del soporte por el método de humedad incipiente.

Síntesis de zirconia:

- a. Se llevó a cabo la hidrólisis de oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$, Fluka) añadiendo gota a gota una solución de NH_3 acuoso (Tetrahedron 28%) hasta un pH final de 10 mientras se agitó fuertemente.
- b. El gel fue envejecido durante 24 horas a temperatura ambiente.
- c. Posteriormente fue filtrado y lavado con agua hasta no detectar presencia de ion cloruro, el cual fue determinado mediante el agregado de nitrato de plata (test de Volhard-Charpentier).
- d. La zirconia hidratada se secó a 110°C durante 12 horas.

Siguiendo los pasos descritos en el método de humedad incipiente se preparó el catalizador de ácido tungstofosfórico sobre zirconia.

La impregnación se llevó a cabo con la cantidad necesaria de ácido tungstofosfórico disuelto en una mezcla de etanol-agua (50%, v/v) a fin de lograr una carga del 50% (p/p) en el catalizador.

El material sólido se secó a 110°C durante 12 horas y luego se calcinó a 300°C durante 4 horas. Previo a la calcinación los sólidos se llevaron a un tamaño de partícula uniforme de 150 μm

El catalizador fue denominado TPAZr50

3.1.2.2. Ácido tungstofosfórico soportado sobre óxido de titanio

El proceso es similar al anterior. La diferencia fundamental es que, al tratarse de otro soporte se modificó la concentración de la solución de manera de mantener la carga (peso heteropoliácido/ peso soporte).

El material sólido se secó a 110°C durante 12 horas y luego se calcinó a 300°C durante 4 horas. Previo a la calcinación se llevó a un tamaño de partícula uniforme de 150 μm

El catalizador fue denominado TPATi50

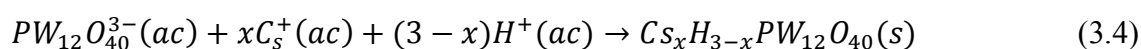
3.1.2.3. Ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice

Se repite el procedimiento anterior con sílice comercial amorfa (Aerosil200).

En este caso se prepararon soluciones impregnantes con dos concentraciones diferentes a efectos de lograr cargas del 28% y 50% de ácido tungstofosfórico sobre sílice. Los catalizadores fueron denominados TPASi28 y TPASi50 respectivamente.

3.1.2.4. Sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas

Para la preparación de estos catalizadores se siguieron las etapas descritas en el método *mezclado y preparación in situ*. Para este grupo de catalizadores se utilizó una solución de carbonato de cesio (Cs_2CO_3 , Alfa Aesar), la composición de la solución dependió de la cantidad estequiométrica requerida de Cs^+ para obtener sales con diferentes niveles de sustitución de protones según la siguiente reacción:



Los sólidos de sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice, abreviadas como TPAC_{sx}/SiO₂, con $x = 0.6$; 1.5 ; 2.4 y 3 respectivamente, fueron calcinadas a 300°C durante 2 horas para obtener los catalizadores. En la Tabla 3.1 se detallan las cantidades utilizadas para preparar aproximadamente 1 g de catalizador.

Tabla 3.1. Catalizadores de sales de cesio de ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice

Denominación	Etapa 1	
	Material	Cantidad (mg)
TPASi28	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .6H ₂ O	408
	SiO ₂	1000
	Etapa 2	
TPACs0.6/SiO ₂	TPASi28	1000
	Cs ₂ CO ₃	9,7
TPACs1.5/SiO ₂	TPASi28	1000
	Cs ₂ CO ₃	24,26
TPACs2.4/SiO ₂	TPASi28	1000
	Cs ₂ CO ₃	38,81
TPACs3.0/SiO ₂	TPASi28	1000
	Cs ₂ CO ₃	48,52

3.1.2.5. Sales de sodio de ácido tungstofosfórico soportadas.

A fin de evaluar la influencia del tamaño del catión utilizado en la preparación de la sal, se preparó una serie de catalizadores con diferente grado de sustitución de protones por ión sodio. En la Tabla 3.2 se detallan las cantidades de materiales utilizados para la preparación de esta serie denominada TPAN_x/SiO₂ con $x = 0.6$, 0.9 , 2 y 3 .

Tabla 3.2. Catalizadores de sales de ácido tungstofosfórico de sodio soportadas sobre sílice

Denominación	Etapa 1	
	Material	Cantidad (mg)
TPASi28	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .6H ₂ O	408
	SiO ₂	1000
	Etapa 2	
TPANa0.6/SiO ₂	TPASi28	1000
	Na ₂ CO ₃	3,15
TPANa0.9/SiO ₂	TPASi28	1000
	Na ₂ CO ₃	4,75
TPANa2.0/SiO ₂	TPASi28	1000
	Na ₂ CO ₃	10,55
TPANa3.0/SiO ₂	TPASi28	1000
	Na ₂ CO ₃	15,80

3.2. Técnicas de Caracterización

El comportamiento de los distintos catalizadores preparados en la reacción de isomerización de α -pineno está determinado por sus propiedades fisicoquímicas: presencia de fases cristalinas, estructura, grupos funcionales, acidez, estado y dispersión de las fases activas, propiedades texturales, composición. En la Tabla 3.3 se listan las técnicas utilizadas en este trabajo. Las técnicas utilizadas para el análisis y caracterización de los materiales preparados en este trabajo son de uso general en el campo de la catálisis. Cabe considerar que cada técnica de análisis, individualmente, demuestra solamente una característica particular de la muestra, y por lo tanto es necesario una combinación de métodos de caracterización para obtener una descripción completa del material.

Tabla 3.3. Técnicas de caracterización utilizadas

Técnica de caracterización	Acrónimo en inglés	Información obtenida
Difracción de rayos X, en polvo.	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	FTIR	Identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares
Termogravimetría y termogravimetría derivada	TGA, DTG	Temperatura de transición de fases
Análisis térmico diferencial de barrido	DSC	Capacidad calorífica, entalpía, entropía y energía de Gibbs de transición de fases.
Fisorción de gases (BET, teoría de funcionales de la densidad)	SBET, DFT	Área superficial específica, tipo de poros, volumen y distribución de poros
Desorción a temperatura programada	TPD	Fuerza de sitios activos
Titulación potenciométrica	PT	Determinación fuerza ácida
Espectroscopia de absorción atómica	AA	Determinación de metales

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de caracterización permite conocer la estructura cristalina del material, la existencia de especies químicas en el catalizador y su estado de dispersión sobre el soporte, además de una estimación del tamaño promedio de los cristales. Cada especie cristalina tiene constantes los espacios entre sus planos de reflexión, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificar de manera inequívoca un material con cierto grado cristalino [83].

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido

partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ .

La ecuación conocida como ley de Bragg, expresa de manera sencilla, las condiciones que deben cumplirse para que se produzca el fenómeno de difracción en los cristales, esta ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo de rayos X difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.5)$$

Siendo n un número entero y (h,k,l) los índices de Miller que permiten identificar una dirección y localización dentro de una celda unitaria. En la Figura 3.1 se muestran los índices de Miller asociados a una celda unitaria correspondiente al sistema cristalino cúbico.

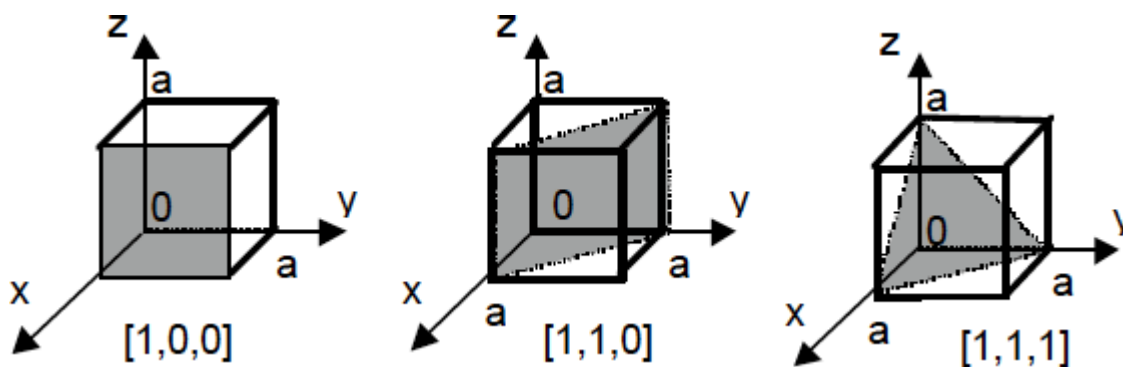


Figura 3.1. Planos de difracción e índices de Miller asociados a una celda unitaria cúbica

La técnica de difracción de rayos X puede usarse con dos dispositivos diferentes, en función del tipo de muestra:

- Difracción de polvo cristalino
- Difracción de monocristal

Dada la naturaleza de las muestras se ha utilizado la difracción de polvo cristalino. La información que puede obtenerse principalmente de un difractograma en polvo es la siguiente:

- Espaciado interplanar
- Índices de Miller de las reflexiones
- Dimensiones de la celda y del tipo de red
- Intensidad relativa de las difracciones
- Identificación cualitativa de los compuestos cristalinos
- Análisis cuantitativo de mezclas cristalinas
- Determinación del tamaño del cristal a partir del ancho del pico de difracción.

En la técnica de difracción de polvo cristalino se utiliza una muestra en polvo con el fin que se produzca una orientación al azar de muchos cristales que asegure que alguna de las partículas esté orientada en el haz de rayos X para satisfacer las condiciones de difracción de la ley de Bragg.

La interpretación de los datos de difracción de rayos X es compleja, sin embargo para el caso de estructuras cúbicas puede simplificarse. Para el sistema cristalino cúbico, se pueden relacionar los parámetros de la celda unidad con la distancia interplanar mediante la ecuación 3.6:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.6)$$

Donde “a” es la longitud del lado de la celda unidad. Si se la combina con la ley de Bragg (ecuación 3.5), se obtiene:

$$\lambda = \frac{2as\sin\theta}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.7)$$

Esta ecuación puede ser utilizada con los datos de difracción de rayos X para determinar si una estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo o cúbica centrada en las caras. En la Figura 3.2 se muestran las opciones.



Figura 3.2. Estructura cristalina cúbica

Para la red cúbica simple son posibles reflexiones desde todos los planos (hkl). Sin embargo, para la estructura cúbica centrada en el cuerpo la difracción ocurre sólo sobre los planos cuyos índices de Miller sumados ($h+k+l$) dan un número par (Tabla 3.3).

Tabla 3.3. Reglas para la determinación de los planos de difracción (hkl) en cristales cúbicos

Redes de Bravais	Reflexiones presentes	Reflexiones ausentes
Cúbica centrada en el cuerpo (en inglés, BCC)	$(h+k+l) = \text{pares}$	$(h+k+l) = \text{impares}$
Cúbica centrada en las caras (en inglés, CCF)	(hkl) todos pares o todos impares	(hkl) no todos pares ni todos impares

Por ello, para la estructura cristalina BCC, los planos principales de difracción son (110), (200), (211), etc., que están numerados en la Tabla 3.4. En el caso de estructuras cristalinas FCC, los planos de difracción principales son aquellos cuyos índices de Miller son todos pares o todos impares (cero es considerado par). Así para la estructura

crystalina FCC los planos difractantes son (111), (200), (220), como se enumera en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Índices de Miller de planos de difracción para redes BCC y FCC.

Planos cúbicos (hkl)	$h^2 + k^2 + l^2$	Suma	Planos cúbicos difractantes (hkl)	
			FCC	BCC
(100)	$1^2 + 0^2 + 0^2$	1		
(110)	$1^2 + 1^2 + 0^2$	2	---	110
(111)	$1^2 + 1^2 + 1^2$	3	111	---
(200)	$2^2 + 0^2 + 0^2$	4	200	200
(210)	$2^2 + 1^2 + 0^2$	5		
(211)	$2^2 + 1^2 + 1^2$	6	---	211
(220)	$2^2 + 2^2 + 0^2$	8	220	220
(221)	$2^2 + 2^2 + 1^2$	9		
(310)	$3^2 + 1^2 + 0^2$	10	---	310

A partir de los datos experimentales de difracción de rayos X se puede diferenciar entre las estructuras FCC y BCC. Elevando al cuadrado ambos miembros de la ecuación 3.7, se obtiene:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (3.8)$$

Puesto que la longitud de onda de la radiación emitida y la constante de red “a” son dos valores constantes se pueden relacionar:

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)_A}{(h^2 + k^2 + l^2)_B} \quad (3.9)$$

Donde θ_A y θ_B son dos ángulos de difracción asociados con los planos de difracción $(hkl)_A$ y $(hkl)_B$ respectivamente.

Para la estructura cristalina BCC las dos primeras series de planos difractantes son los planos (110) y (200) (Tabla 3.4). Sustituyendo los índices de Miller de estos planos en la ecuación 3.9, se obtiene:

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = 0,5 \quad (3.10)$$

De este modo, si la estructura cristalina es BCC la relación será 0,5.

Para la estructura cristalina FCC, las dos primeras series de planos difractantes son los planos (111) y (200) por lo que la relación de la ecuación 3.9 será 0,75.

La estructura cristalina de los catalizadores y soportes se determinó con un difractor marca Rigaku, modelo D_MaxIIC equipado con filtro de Ni y radiación $\text{Cu K}\alpha$. La radiación $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda = 1,5378 \text{ \AA}$), se obtuvo a partir de un tubo de rayos X de cobre a un potencial de 30 kV y 20 mA.

3.2.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de $0,78$ a $1000 \text{ }\mu\text{m}$. Según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 3.5 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros.

Tabla 3.5. Regiones del espectro infrarrojo

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda, cm^{-1}	Intervalo de frecuencias, Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \cdot 10^{14}$ a $1,2 \cdot 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $6,0 \cdot 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \cdot 10^{12}$ a $3,0 \cdot 10^{11}$
La más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $2,0 \cdot 10^{13}$

Para interaccionar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de un movimiento de rotación o de vibración. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interaccionar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados [83].

Dos son los tipos principales de espectrómetros de infrarrojo, los Dispersivos y los Múltiplex o de Transformada de Fourier. Los primeros son espectrofotómetros de doble haz que utilizan redes de reflexión para la dispersión cuyo diseño y construcción son parecidos a los espectrofotómetros ultravioleta/visible. Los de Transformada de Fourier, comúnmente llamados FTIR (Fourier Transform Infrared) son espectrómetros basados en el fenómeno de interferencia, que funcionan con señales en el dominio del tiempo y que presentan grandes ventajas sobre los dispersivos. Las principales ventajas incluyen elevada sensibilidad y rapidez en la obtención de resultados experimentales.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer modelo Spectrum RXI utilizando pastillas preparadas con KBr cuando se estudió la composición y estructura del heteropolicompuesto; y autosoportadas cuando se las preparó para identificar los sitios ácidos presentes en el catalizador. En este último caso se utilizó piridina como molécula base; las muestras de catalizador con piridina adsorbida se mantuvieron 2 horas en flujo de N_2 antes de realizar las mediciones por FTIR.

La porción media del espectro infrarrojo (250 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) puede dividirse en tres zonas, siendo la información que aporta cada una de ellas diferente pero complementaria.

Zona entre 250 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} : En esta zona aparecen las bandas asociadas a vibraciones de la red, que en caso de heteropolicompuestos, permiten obtener información acerca de su estructura y posibles modificaciones en la misma. El ión Keggin presenta cuatro bandas características en la región del espectro comprendida entre 700 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} [84].

Zona entre 1300 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} : En esta zona aparecen, generalmente las bandas correspondientes a vibraciones de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas sobre el material sólido. Cuando se adsorben moléculas orgánicas básicas, la espectroscopía IR puede utilizarse para determinar acidez de catalizadores sólidos (naturaleza, número de sitios y fortaleza de los mismos) a través del estudio de las moléculas adsorbidas sobre la muestra deshidratada y desorbida, posteriormente a distintas temperaturas.

Así, cuando la piridina (Py) que es una molécula básica interacciona con los sitios ácidos de tipo Brønsted da lugar a la formación del ion piridinio HPy^+ , mientras que con los sitios ácidos Lewis se genera la especie $Py:L$, siendo ambos fácilmente distinguibles por espectroscopía IR [85].

De los distintos modos de vibración de la piridina líquida, protonada y coordinada a sitios de Lewis, el modo ν_{19b} (Tabla 3.6) es el que se utiliza para detectar y cuantificar ambos tipos de interacción.

En la Tabla 3.6 se muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Zona entre 2750 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} : En esta región aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilo de los materiales, que son sensibles a variaciones de estructura y de la composición. En un material sólido deshidratado se pueden distinguir varios tipos de grupos hidroxilos [86]:

- OH pertenecientes a grupos silanoles terminales o situados en grandes cavidades, no perturbados por enlaces de puente hidrógeno o por interacción con la especie activa. Las bandas aparecen a 3740 cm^{-1} aproximadamente.
- OH correspondientes a silanoles internos (que interaccionan con la especie activa o con otros silanoles por enlaces de puente hidrógeno). Presentan carácter ácido muy débil y dan lugar a bandas muy anchas alrededor de 3200 cm^{-1} – 3250 cm^{-1} .

Tabla 3.6. Asignación de bandas para la piridina adsorbida sobre sólidos ácidos

Modo vibracional	Piridina fisisorbida (Py), cm^{-1}	Ion piridinio (HPy ⁺), cm^{-1}	Piridina enlazada coordinadamente (Py:L), cm^{-1}
ν_{8a}	1579	1655	1595
ν_{8b}	1572	1627	1575
ν_{19a}	1478	1490	1490
ν_{19b}	1439	1545	1455

3.2.3. Métodos térmicos

El uso de métodos térmicos permite determinar cambios que suceden en la estructura del material como consecuencia del aumento de temperatura. Entre los métodos térmicos que pueden utilizarse para la caracterización de catalizadores sólidos pueden mencionarse: análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DSC).

Análisis termogravimétrico (TGA-DTA)

El análisis termogravimétrico se basa en medir la variación en peso de la muestra sólida conforme se incrementa la temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta valores de 1200°C o más. Una curva de masa versus temperatura permite conocer la estabilidad térmica, velocidades de reacción, procesos de reacción y descomposición de la muestra. Estos procesos pueden provocar una modificación en el peso por alguno de los siguientes motivos:

- Cantidad de moléculas de agua presentes que se evaporan o sustancias volátiles presentes. Se puede así determinar el grado de humedad de la muestra.
- Pérdida de agua de cristalización u otra sustancia como consecuencia de la descomposición de la muestra.
- Descomposición de compuestos orgánicos, los cuales pueden sufrir pirolisis con la consecuente deshidrogenación y/o descarbonización.

En algunos casos puede observarse un aumento en el peso de la muestra y esto ocurre debido a una oxidación en un intervalo de temperatura generalmente alto.

El análisis termogravimétrico de muestras de catalizador (10 mg) se llevó a cabo en una termobalanza Shimadzu modelo DTG 60WS. Durante el análisis, la muestra se calentó hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 15°C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 cm³ min⁻¹.

Análisis térmico diferencial (DSC)

Cuando ocurren cambios estructurales, de fase o reacciones químicas en una muestra durante un proceso de calentamiento, pueden observarse diferencias entre la temperatura del sólido a analizar y un material inerte de referencia. Tanto la muestra como el material inerte se calientan linealmente con la misma fuente de calor. Si en el catalizador se lleva a cabo un proceso endotérmico o exotérmico se observará una diferencia de temperatura la cual puede registrarse. Si la reacción es endotérmica se producirá una disminución de temperatura en la muestra, para el caso de procesos exotérmicos la temperatura se elevará.

Las experiencias de DSC (Calorimetría diferencial de barrido) se llevaron a cabo en un equipo marca Shimadzu, desde temperatura ambiente hasta 300°C en flujo de helio (20 cm³ min⁻¹). Para cada experimento se usaron 10 mg de muestra, con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, como material de referencia se utilizó α -Al₂O₃.

3.2.4. Fisisorción de gases: Adsorción-desorción de N₂.

La adsorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su estructura porosa. La textura de un material se define por diferentes variables, entre las que se destacan:

- Área superficial: superficie por unidad de masa del sólido
- Volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido
- Diámetro de poro: es el diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad, considerando el diámetro de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la distribución de tamaño de poro, que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de diámetro considerado. Los tamaños de poro se han clasificado en tres rangos según su diámetro:

- Microporos 0-2 nm
- Mesoporos 2-50 nm
- Macroporos >50 nm

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-296°C). Las isotermas de adsorción proporcionan la relación (a temperatura constante) entre la cantidad adsorbida expresada en unidades de masa o volumen de vapor y la presión relativa de equilibrio del vapor, del sistema de adsorción. Este proceso se conoce también como fisorción de vapores y es ampliamente utilizado en la caracterización de materiales porosos.

La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase. Cuando las moléculas del adsorbato penetran la capa superficial y entran en la fase volumétrica del sólido, el término adsorción es el indicado para describir dicho proceso. En la mayoría de las veces, es difícil distinguir la ocurrencia de adsorción o absorción, por lo que se recomienda el uso del término sorción para englobar ambos procesos.

Debido a la amplia variedad de materiales porosos, existen diferentes tipos de isotermas, sin embargo se ha encontrado que pueden agruparse en seis tipos principales. En la Figura 3.3 se muestra la clasificación de los tipos de isotermas adoptados por IUPAC.

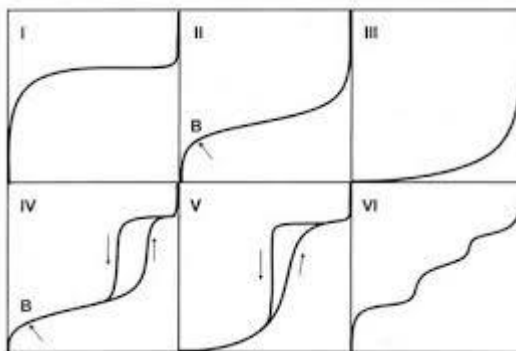


Figura 3.3. Clasificación adoptada por IUPAC para los seis principales tipos de isothermas de adsorción

Las isothermas Tipo I son características de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy altos, de manera que a bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente están llenos de condensado capilar, generalmente el incremento posterior de presión no causa un aumento apreciable en la cantidad adsorbida. Las isothermas reversibles del Tipo II están asociadas con materiales no porosos o macroporosos; la característica principal de este tipo de isothermas es la formación de lo que se denomina monocapa, término asociado con el cubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre la superficie total del adsorbente; el incremento posterior de la presión de vapor conlleva a la formación de lo que se denomina multicapa. Se admite frecuentemente que el punto B (Figura 3.3) al principio de la parte central casi lineal de la isoterma señala el momento aproximado en el que el recubrimiento de la monocapa es completo y comienza la formación de la multicapa. En las isothermas Tipo III, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles. Las isothermas Tipo IV están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilares dentro de los poros del adsorbato. La parte inicial de este tipo de isothermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma que la isoterma del Tipo II. La isoterma Tipo V es poco frecuente, se parece al Tipo III en que la interacción adsorbato-adsorbente es débil. En las isothermas Tipo VI aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogénea y adsorbibles del tipo gas noble. La adsorción escalonada

sobre una superficie uniforme no porosa permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

Así como en el caso de las isotermas, los ciclos de histéresis han sido catalogados. La clasificación propuesta por de Boer (Figura 3.4), está basada en la inferencia de la geometría de los poros a partir de la forma del ciclo de histéresis. Es decir, las configuraciones adoptadas por los meniscos formados en el interior de poros de cierta geometría particular son el reflejo de la isoterma de adsorción resultante.

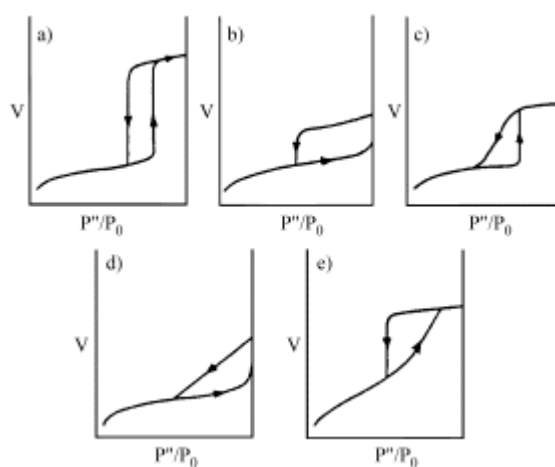


Figura 3.4. Tipos de ciclos de histéresis propuestos por de Boer

A partir de las características (verticalidad, horizontalidad o inclinación) de las curvas de adsorción y desorción se puede adquirir una idea cualitativa muy general acerca de la geometría de los poros que constituyen a un material poroso. De esta clasificación los ciclos a), b) y e) son los más representativos. El ciclo de histéresis a) está delimitado por líneas verticales y paralelas, características de adsorbentes conformados con poros cilíndricos; existe la posibilidad de que este tipo de ciclo se asocie a adsorbentes constituidos por poros cuasi-cilíndricos con áreas de sección transversal variable. El ciclo tipo b) está constituido por curvas límites en donde las cantidades adsorbidas desorbidas presentan variaciones paulatinas respecto a la presión relativa del sistema de adsorción, de manera similar a la adsorción en superficies planas y se relaciona con materiales conformados por poros entre placas paralelas. Por último, en el ciclo tipo e) se aprecia una subida regular a lo largo de la curva límite ascendente y, en contraste con este comportamiento, su curva límite descendente muestra una

bajada abrupta asociada a la percolación del vapor contenido en los poros, es decir con el desalojo repentino del condensado retenido en los huecos de material.

Se han realizado numerosos esfuerzos para modelar matemáticamente las isotermas, la ecuación más aceptada corresponde al modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller). A partir de este método es posible determinar la superficie específica del sólido. La ecuación (3.11) permite estimar la superficie específica:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V_{mol} m_{ads}} \quad (3.11)$$

Donde V_m es el volumen de monocapa, V_{mol} el volumen molar, m_{ads} la masa de muestra de adsorbente empleado, N_A el número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1}) y σ el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa, para N_2 es $0,162 \text{ nm}^2$

El volumen de la monocapa se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m Z} + \frac{Z - 1}{V_m Z} * \frac{P}{P^0} \quad (3.12)$$

Siendo P la presión parcial del gas que se adsorbe, P^0 la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_{ads} el volumen del gas adsorbido a la presión P y Z una constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato.

Considerando la zona de monocapa, la representación del miembro izquierdo de la ecuación 3.12 frente a P/P^0 será una línea recta, desde cuya pendiente se puede calcular Z y V_m , respectivamente.

En cuanto a la distribución de tamaño de poros, las metodologías han sido desarrolladas desde dos puntos de vista: macroscópico y microscópico. Desde el punto de vista macroscópico, la ecuación de Kelvin (ecuación 3.13) representa la base de

prácticamente todos los métodos desarrollados para calcular la función de distribución de tamaño de poros.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{cte}{R} \quad (3.13)$$

La ecuación de Kelvin ha sido utilizada para predecir a que presión relativa, un conjunto de poros de tamaño medio R_m y geometría será invadido o desalojado de manera espontánea por el condensado capilar, durante el proceso de adsorción-desorción de vapores. Esta teoría tiene sus bases en la termodinámica clásica, ha sido corregida con parámetros que permiten ajustar mejor los datos experimentales de ciertos sólidos. Las principales objeciones se han presentado en su aplicación en materiales con tamaño de poros menores a 7 nm.

Desde el punto de vista microscópico, uno de los principales parámetros que describe de manera muy general y completa las propiedades estructurales de los medios porosos es la denominada función de distribución de tamaño de poros y, dentro de los métodos modernos que permiten estimarla se puede mencionar la teoría de la densidad funcional. Esta teoría provee además una descripción más realista de los fenómenos que ocurren a nivel poro; permite estudiar la adsorción sin presuponer un mecanismo en particular, en base a primeros principios como son las interacciones interatómicas y las leyes de la termodinámica estadística. Este método permite calcular los perfiles de densidad del fluido adsorbido tanto en la superficie como en el interior de los poros y por ende se pueden obtener las isothermas de adsorción-desorción, calores de adsorción, etc. Estos perfiles de densidad están basados en los potenciales de interacción molecular fluido-fluido y fluido-sólido usados en las simulaciones. Los parámetros de estos potenciales tipo Lennard Jones, se determinan de forma tal que reproduzcan las propiedades del N_2 a baja temperatura.

El área superficial específica de los sólidos se midió mediante la fisisorción de N_2 a la temperatura de nitrógeno líquido utilizando un equipo marca Micromeritics Accusorb 2100E y el método BET. La función de distribución de tamaño de poros se obtuvo por el método de densidad funcional mediante el software del equipo. Las muestras se desgasaron previamente durante 2 horas a 300°C.

3.2.5. Adsorción-Desorción a temperatura programada de amoníaco y piridina

La técnica de desorción a temperatura programada consiste en la adsorción de un gas sobre una muestra sólida a una dada temperatura hasta lograr la saturación de la superficie del sólido, seguida de una desorción del gas mediante un aumento controlado de temperatura. Durante la etapa de desorción se mide la evolución del gas desorbido en función del tiempo o de la temperatura, empleando un detector adecuado como por ejemplo FID (detector de ionización de llama) o un espectrómetro de masas.

Mediante esta técnica, y dependiendo del tipo de catalizador, se pueden analizar distintas propiedades del sólido variando el adsorbato lo que permite caracterizar los diferentes tipos de sitios activos superficiales. Así, para medir sitios básicos se utiliza la molécula de CO_2 como adsorbato, mientras que para determinar sitios ácidos se utiliza la molécula de NH_3 .

El amoníaco es una molécula básica fuerte, que puede emplearse como molécula sonda ya que puede adsorberse sobre la mayoría de los sitios ácidos, proporcionando una medida de la acidez total de la muestra. Los perfiles de desorción obtenidos mediante esta técnica permiten la cuantificación del número de sitios ácidos en la muestra mediante integración del área bajo la curva.

La temperatura de desorción de amoníaco aporta información acerca de la fortaleza del sitio ácido sobre el que está adsorbido. Mediante esta técnica no es posible diferenciar entre sitios ácidos Brønsted o Lewis.

La piridina es una molécula base que puede utilizarse para evaluar la cantidad y fortaleza de sitios ácidos, sin embargo Hua y col. [87] han demostrado que éste compuesto no es una molécula prueba recomendable para evaluar la acidez de sólidos superácidos debido a que se descompone.

La acidez de los catalizadores se midió por desorción térmica programada de NH_3 y piridina (NH_3 -TPD-TGA y piridina-TPD-TGA) usando una termobalanza Shimadzu modelo TGA 50.

Para NH_3 -TPD-TGA la muestra de catalizador (20 mg) se secó a 50°C en corriente de He ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 1 hora. Se mantuvo la temperatura constante y el NH_3 se adsorbió exponiendo la muestra a una corriente de NH_3 en He 10% durante 1 hora.

La desorción de NH_3 se llevó a cabo en flujo de He ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) isotérmicamente a 50°C , posteriormente se incrementó la temperatura hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, el cambio de peso se midió durante toda la experiencia.

Para la adsorción de piridina, cada muestra de precursor se calentó a 300°C en corriente de He ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 2 h, para preparar el catalizador in-situ y a continuación se enfrió la muestra hasta una temperatura de 100°C. Se inyectaron 2 μl de piridina en una corriente secundaria de He ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y se midió durante 1 hora el cambio de peso generado por la adsorción de la piridina.

3.2.6. Titulación potenciométrica con n-butilamina

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una estimación rápida y comparativa de acidez de catalizadores. El procedimiento consiste en suspender el heteropolicompuesto en un disolvente adecuado e ir registrando en un pHmetro las variaciones del potencial (E) producidas al añadir gota a gota una solución de n-butilamina preparada con el mismo solvente. El punto final de la valoración se obtiene al alcanzarse el potencial del electrodo correspondiente al disolvente puro. La masa de sólido y la cantidad de base utilizada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido utilizado [88].

Se han usado diferentes solventes para dispersar el sólido, el acetonitrilo es el que ha dado mejores resultados en la determinación de acidez de heteropoliácidos. La base utilizada para la titulación potenciométrica es la n-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden de 10^{-6} , por lo que se espera su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir tipo de sitio ácido, titulando así la acidez total del sólido. La medida del potencial del electrodo puede deberse a:

- a) El potencial estándar del electrodo de referencia.
- b) El potencial de junta líquida entre la solución acuosa KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión de acetonitrilo fuera del electrodo.
- c) La diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio que separa la dispersión de acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo.
- d) El potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag-AgCl.

Ya que que a) y d) permanecen sin cambio durante la titulación, el efecto b), si está presente, parece no influir apreciablemente durante la titulación. Por lo tanto, el potencial del electrodo queda determinado primariamente por el efecto c), es decir por

el medio ácido generado en el exterior de la membrana del electrodo de vidrio debido a las partículas ácidas presentes.

El potencial de electrodo inicial indica la máxima fuerza de los sitios superficiales; la cantidad de base utilizada en la valoración N (meq. base/g sólido) indica el número total de sitios ácidos valorados. Conociendo el área específica del sólido, se puede calcular la densidad de sitios ácidos.

La fuerza de sitios ácidos en el sólido, se asigna de acuerdo a los siguientes rangos: $E > 100$ mV corresponde a sitio muy fuerte; $0 < E < 100$ mV a sitio fuerte; $-100 < E < 0$ mV a sitio débil y $E < -100$ mV a sitio muy débil [88].

El método proporciona una medida semicuantitativa del número de centros ácidos fuertes y débiles, que podría relacionarse a los sitios Brønsted y Lewis. Presenta una clara ventaja sobre los restantes métodos por la sencillez del equipo experimental utilizado. Su mayor inconveniente es que no permite evaluar la fuerza ácida a la temperatura real de reacción, a la que la distribución de sitios ácidos puede ser diferente.

Las medidas de acidez utilizando titulación potenciométrica se llevaron a cabo mediante el agregado de 0,2 ml de solución 0,025 N de n-butilamina en acetonitrilo a 100 mg de catalizador, manteniéndolo agitado durante 3 horas. En este punto se determinó el potencial inicial del electrodo (mV). A continuación la suspensión fue titulada potenciométricamente con solución de n-butilamina en acetonitrilo 0,025 N hasta obtener el plateau de la curva.

3.2.7. Espectroscopía de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico.

La emisión de radiación característica de cada elemento y la correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento, forman la base de la absorción atómica de llama.

Una sustancia absorbe radiación electromagnética sólo cuando la energía de dicha radiación corresponde a la necesaria para producir un cambio químico en la molécula. Estos cambios pueden ser electrónicos (cambios en la energía de los electrones distribuidos alrededor de los átomos de la molécula), vibracionales (cambios en la separación promedio de los núcleos de dos o más átomos) y rotacionales (rotación de un

dipolo químico). Se necesita una energía más alta para que se efectúen transiciones electrónicas que la que se necesita para que se efectúen transiciones rotacionales o vibracionales. Por lo tanto, las transiciones electrónicas son ocasionadas por acción de la luz visible y ultravioleta; en tanto que los cambios rotacionales y vibracionales son ocasionados por absorción de radiación infrarroja de mayor longitud de onda.

La ley de Beer establece que “la intensidad de un haz de luz monocromática, que incide perpendicular a una muestra, decrece exponencialmente con la concentración de la muestra”. La relación matemática de la ley de Beer es la siguiente:

$$A = \xi * b * C \quad (3.14)$$

Donde A es la absorbancia de la muestra, ξ la absortividad molar (característica para cada especie absorbente evaluada a una longitud de onda específica), b es el espesor de la celda y C la concentración de la muestra.

Es evidente que si la muestra sigue la ley de Beer, los patrones y la muestra estarán representados por puntos sobre esta recta; y la muestra en blanco, por su patrón de concentración cero, estará representada por un punto del origen de coordenadas.

Esta técnica consiste en la medición de especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra, siendo los distintos procedimientos utilizados para llegar al estado fundamental del átomo lo que diferencia las técnicas y accesorios utilizados. La técnica de atomización más usada es la de absorción atómica con flama o llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado de mayor excitación. La radiación que no es absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector.

La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, lo cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

El contenido de metales Cesio y Sodio en los catalizadores se determinó mediante análisis por emisión con un Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 3110. 100 mg de sólido se disolvieron en una solución de ácido clorhídrico (25 ml), ácido nítrico (3 ml) y ácido fluorhídrico (1 ml), la suspensión se llevó a baño de arena a 120°C hasta su disolución. La muestra tratada se enfrió a temperatura ambiente y luego se la colocó en un matraz de 50 ml con agua tridestilada. La solución se vaporizó en el espectrómetro midiendo la concentración del metal, previa curva de calibrado con soluciones standard de CsCl y NaCl respectivamente.

3.3. Experiencias catalíticas

Considerando que las condiciones en que se lleva a cabo el proceso de reacción influyen en el rendimiento y alcance de la reacción y que, además, se deseaba poder preparar lotes a pequeña escala en condiciones reproducibles, se trabajó especialmente sobre la base de los siguientes factores:

- Temperatura de reactivo y productos. (Calentamiento y posterior control de temperatura)
- Agitación de la suspensión
- Condensación de vapores producidos

3.3.1. Equipo utilizado

En la Figura 3.5 se muestra el reactor y accesorios diseñados que forman parte de las instalaciones del laboratorio donde se llevaron a cabo los ensayos catalíticos.

Las características técnicas del equipo se detallan a continuación:

Reactor de vidrio

- Tubo de vidrio de 35 mm de diámetro. Capacidad útil 40 ml.
- Boca esmerilada 24/29 Figmay

- Dos entradas laterales de 10 mm de diámetro cada una, destinadas a toma de muestras y colocación del dispositivo de medición de temperatura en el interior del reactor.
- Sistema de sujeción con abrazadera metálica.

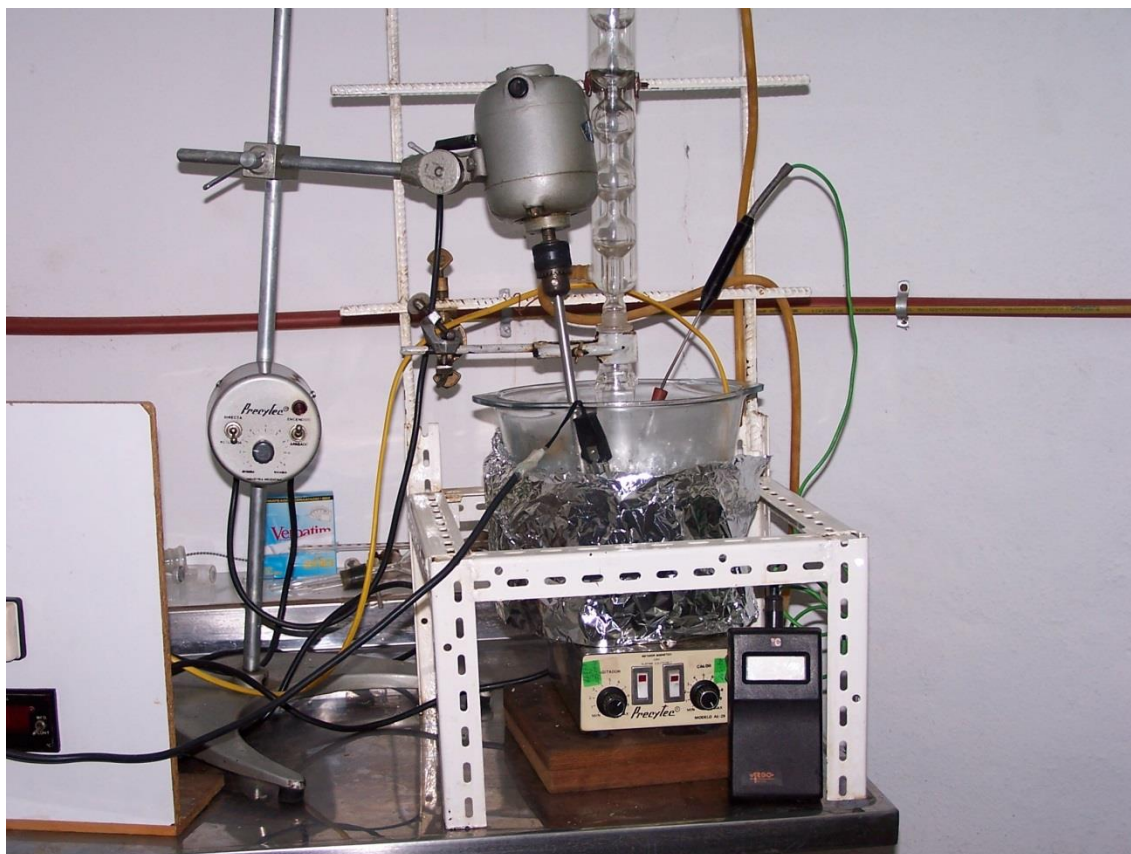


Figura 3.5. Fotografía del reactor utilizado

Sistema de calentamiento y control de temperatura

- Baño termostático de glicerina, constituido por recipiente de vidrio de 2 litros de capacidad, aislado y provisto de soporte adecuado.
- Calentador eléctrico de acero inoxidable.
- Sensor de temperatura e indicador
- Controlador de temperatura.

Agitación interna del reactor

- Agitador magnético con platina calefactora marca Precytec modelo AE-29.

- Núcleo magnético cilíndrico de 18 mm de largo y 5 mm de diámetro.

Sistema de agitación del baño termostático.

- Agitador marca Precytec de velocidad variable
- Rodete de hélice de 40 mm de diámetro.

Sistema de condensación

- Condensador de reflujo: fabricado de vidrio con boca esmerilada que se adapta al reactor.
- Conexiones de entrada y salida del agua de enfriamiento

3.3.2. Técnica Operativa del Reactor de Laboratorio

Una experiencia típica de laboratorio consistió de las siguientes etapas:

1. Se fija la condición de trabajo del controlador de temperatura, por lo que se inicia el calentamiento del baño de glicerina
2. Se conectan los agitadores del baño termostático y del reactor
3. Se abre la llave de paso de agua de enfriamiento del condensador
4. Se espera que el visor indique la temperatura de reacción predeterminada
5. Se carga el reactor con la cantidad de reactivo estipulada. Para estos ensayos se usaron 20 ml de α -pineno
6. Se espera que la temperatura interna llegue al valor la temperatura del baño calefactor
7. Se agrega la cantidad de catalizador necesaria.
8. Se registra a partir de este momento el tiempo de reacción controlando el nivel de agitación y el registro de temperatura en el interior y exterior del reactor
9. Se toman muestras de 100 μ l mediante una micropipeta a tiempos preestablecidos hasta alcanzar el tiempo total de reacción

3.3.3. Análisis de Reactivo y Productos de Reacción

El método seleccionado para la identificación cualitativa y la cuantificación de las especies involucradas fue la cromatografía. Este método tiene como principales ventajas la velocidad, simplicidad, costo relativamente bajo de los análisis. Además, permite trabajar con mezclas de componentes químicos estrechamente relacionados como es el

caso del presente sistema de reacción. Los resultados del análisis se representan mediante un cromatograma. Un cromatograma proporciona información cualitativa acerca de cada especie en una muestra, es decir, su tiempo de retención o su posición en la fase estacionaria después de un cierto período de elusión. Además también puede proporcionar información cuantitativa acerca de las especies separadas.

La decisión más importante en la definición de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

- Información previa acerca de la separación requerida: Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información.
- Selectividad: Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.
- Polaridad: Utilizar la fase estacionaria que provea las separaciones requeridas.
- Límites de temperatura: Compuestos con altos punto de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).
- Actividad de cada compuesto: Las columnas con fases estacionarias no polares generalmente son las más inertes. Con fases polares se pueden experimentar “tailings” importantes en los picos o adsorción.
- Tiempo de análisis: Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo de corrida.

- Capacidad: Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.

Inicialmente las fases estacionarias más utilizadas para el análisis de mezclas volátiles complejas eran fases polares del tipo poliglicólico como Carbowax. Más adelante han tenido una gran difusión las fases estacionarias apolares del tipo siliconas, y sobre todo las débilmente polares del tipo SE 52 y SE 54. Actualmente, y para la mayor parte de las aplicaciones en cromatografía gaseosa, se prefiere utilizar columnas capilares que permiten obtener una resolución muy elevada.

Para este trabajo, el análisis de productos de reacción y reactivo remanente se realizó en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC-17A equipado con detector FID y una columna capilar DB1 de 60 m de longitud y 0,248 mm de diámetro.

Una vez seleccionado el tipo de columna se deben elegir las condiciones de operación del cromatógrafo tales como: temperatura, flujo de gas y tamaño de muestra entre otras.

Temperatura:

La columna se encuentra termostata de modo de obtener una buena separación en un tiempo razonable. Por lo tanto se hace necesario mantener la columna en un amplio rango de temperaturas diferentes, desde temperatura ambiente hasta 360°C. El control de la temperatura de la columna es una de las formas más sencillas y más efectivas de influenciar la separación de los componentes. Además de seleccionar la temperatura de trabajo de la columna se deben definir las temperaturas del detector e inyector del cromatógrafo.

Temperatura del inyector

La temperatura del inyector debe ser suficientemente alta como para vaporizar la muestra en forma rápida, pero lo suficientemente baja como para evitar su descomposición térmica o rearrreglos químicos.

La determinación de los valores óptimos se logra mediante práctica y experiencia.

Temperatura de la columna

La temperatura óptima de la columna depende del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación requerido. Para muestras cuyos componentes presentan un amplio intervalo de temperaturas de ebullición, a menudo es conveniente emplear una programación de temperatura. En muestras con puntos de ebullición similares la

temperatura óptima es ligeramente superior al punto de ebullición medio de los componentes de la muestra. En general, la resolución óptima se asocia con una temperatura mínima, en contrapartida la reducción de temperatura produce un aumento en el tiempo de elución, y por lo tanto el tiempo que se necesita para completar el análisis.

En resumen, las técnicas utilizadas implican el uso de sistemas isotérmicos (donde la temperatura de la columna se mantiene constante) o de temperatura programada (PTGC), donde la columna se somete a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo.

Temperatura del detector

La temperatura del detector depende fundamentalmente del tipo de detector empleado. Sin embargo, como regla general la temperatura del detector y la de su conexión a la salida de la columna, deben ser suficientemente altas como para evitar la condensación de la muestra. Si la temperatura es muy baja y ocurre condensación, se producirá ensanchamiento de los picos o la ausencia total de los mismos.

En el caso del detector de ionización de llama, una temperatura mínima razonable es de 250°C.

Para este trabajo se seleccionaron las siguientes condiciones:

Programa de temperatura en la columna:

- Temperatura inicial 75°C, constante durante 15 minutos.
- Velocidad de calentamiento: 2°C min⁻¹
- Temperatura final 200°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 250°C

Flujo de gas carrier: La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la *fase móvil*, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interactuar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla.

La selección del gas portador (“carrier”) depende fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizados son N₂, H₂, He o Ar. El H₂ tiene la menor

viscosidad de todos, lo que significa que su uso es ventajoso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos.

La medida y control del flujo del gas carrier es esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. La eficiencia de una columna depende de la velocidad lineal del gas, la que se puede determinar fácilmente cambiando la velocidad de flujo hasta lograr el máximo número de platos teóricos (mejor resolución).

Para el análisis cualitativo de mezclas es esencial tener una velocidad de flujo constante y reproducible de forma que los tiempos de retención también sean reproducibles. La comparación de los tiempos de retención es la técnica más rápida y sencilla para la identificación de componentes. Se debe tener en cuenta de que dos o más compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención, pero ningún componente puede presentar dos tiempos de retención diferentes en las mismas condiciones instrumentales. Por lo tanto, el tiempo de retención es una característica de cada soluto, pero no único. Obviamente un buen control de flujo es esencial para este método de identificación.

Las condiciones de trabajo del gas fueron las siguientes:

- Gas carrier: nitrógeno
- Presión: 100 kPa
- Flujo total: 64 ml min^{-1}
- Flujo en la columna: $0,6 \text{ ml min}^{-1}$

Sistema de inyección: La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección más frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (*sistema split*) de flujo, o la eliminación del mismo (*sistema splitless*).

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas, una forma de introducir una pequeña y definida cantidad de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema “split”, es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se

determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20-1:200. Dado que el sistema de “*split-injection*” puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

- La relación “split” utilizada fue de 1:100

Tamaño de la muestra: Idealmente se debería usar la muestra más pequeña que sea fácilmente detectable, ya que un aumento en el tamaño de la misma provoca una pérdida de resolución debido a que la respuesta del detector se torna más ancha.

- El volumen de muestra inyectado en cada análisis fue 0,1 μ l.

3.3.3.1. Procesamiento de Datos

El procesamiento de datos en cromatografía incluye tres objetivos:

- Colectar y procesar la señal proveniente del detector de modo de producir un cromatograma y la información correspondiente como área de los picos, tiempos de retención y ancho de picos
- Colectar y analizar los datos de modo de obtener información cualitativa y cuantitativa y generar los reportes correspondientes
- Optimizar los parámetros cromatográficos

Los datos obtenidos pueden ser procesados mediante un sistema que incluya un registrador e integrador sin ninguna o muy poca capacidad de procesamiento, o a través de sistemas computarizados que incluyen un procesamiento posterior (post-run analysis) más sofisticado y completo mediante el empleo de un ‘software’ apropiado.

3.3.3.2. Análisis cualitativo

- Objetivo: identificar los componentes presentes en la muestra
- Metodología: Comparar los tiempos de retención de los compuestos analizados con los de estándares y complementar información estructural con métodos espectroscópicos (por ej. Espectroscopia de masa, MS)

Correlación entre GC-MS e Índices de retención lineal (Kovats)

Los tiempos de retención o los datos de espectrometría de masa no son información suficiente por si sola para asegurar una identificación positiva en el caso de mezclas

complejas. Una aproximación adicional consiste en combinar la especificidad y/o reproducibilidad de los índices de retención con los patrones de fragmentación obtenidos por espectrometría de masa, para el componente correspondiente al tiempo de retención considerado.

Los índices de retención de Kovats, I , se definen de modo tal de asignar un valor de 100 veces el número de carbonos de cada uno de los hidrocarburos lineales. En este sistema el hexano tiene un valor de 600 y el heptano de 700, en todas las fases líquidas. De esta forma, cuando se realiza un cromatograma de una serie homóloga de n -hidrocarburos, las fuerzas intermoleculares son relativamente constantes y la separación está controlada fundamentalmente por las diferencias en la presión de vapor (relacionada con los puntos de ebullición). El cromatograma que se obtiene muestra una relación logarítmica entre el número de carbonos y los tiempos de retención, reflejando la tendencia en los puntos de ebullición entre los miembros de una serie homóloga. De esta forma, se obtiene una relación lineal cuando se grafica el logaritmo de los tiempos de retención vs. los índices de Kovats. Para encontrar el índice de Kovats para un determinado soluto en una fase estacionaria dada, se requiere cromatografiar y registrar unos pocos miembros de la serie homóloga de hidrocarburos lineales. Luego el soluto se corre en las mismas condiciones y el valor de su índice se determina a partir de la gráfica correspondiente. Para obtener resultados confiables es deseable que los hidrocarburos seleccionados tengan índices de retención menores y mayores que el del soluto de interés. La ecuación resultante para el cálculo de los índices de retención para un soluto x , puede expresarse de la siguiente forma:

$$I_x^s = 100N + 100n \left(\frac{\log t_{R,x} - \log t_{R,N}}{\log t_{R,(N+n)} - \log t_{R,N}} \right) \quad (3.14)$$

I_x^s = índice de retención para el componente "x" en la fase estacionaria "s"

N = número de átomos de carbono del n -alcano menor

n = diferencia en número de átomos de carbono de los n -alcanos entre los que se encuentra el componente

$t_{R,x}$, $t_{R,N}$, $t_{R,(N+n)}$ = tiempos de retención del componente x y los n -alcanos entre los que se encuentra este componente

De esta forma, en condiciones cromatográficas isotérmicas, los tiempos de retención crecen en forma logarítmica con el número de carbonos. Por esta razón, para mezclas con un rango amplio de puntos de ebullición, se prefiere trabajar en condiciones de temperatura programada. En estas condiciones, los tiempos de retención de una serie homóloga aumentan en forma lineal con el número de carbonos y la ecuación que los relaciona tiene la siguiente expresión:

$$I_x^s = 100N + 100n \left(\frac{t_{R,x} - t_{R,N}}{t_{R,(N=n)} - t_{R,N}} \right) \quad (3.15)$$

Los índices de Kovats isotérmicos tienen la ventaja de depender sólo de la fase estacionaria y de la temperatura, lo que simplifica la comparación de valores entre laboratorios. En contraste los índices, en condiciones de temperatura programada, requieren una especificación precisa de las condiciones operativas incluyendo dimensiones de la columna, tipo de gas carrier, velocidad de flujo y programa de temperatura. No obstante ésto, los índices de temperatura programada son los más utilizados. La identificación de los componentes de reacción se realizó por comparación de los tiempos de retención con terpenos patrones e Índices de Kovats y posteriormente verificados por cromatografía gas-masa. En la Figura 3.6 se muestra un cromatograma tipo obtenido en las condiciones previamente mencionadas de una muestra de reacción.

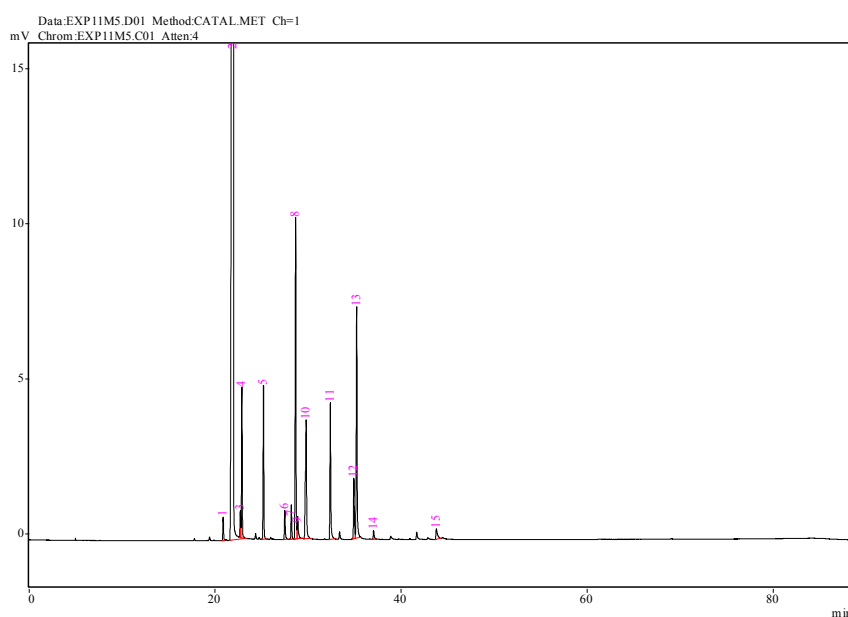


Figura 3.6. Cromatograma de productos de reacción.

En la Tabla 3.7 se listan los compuestos identificados que forman parte de la mezcla de reacción de la isomerización de α -pineno. El número entre paréntesis corresponde al pico mostrado en el cromatograma de la Figura 3.6.

Tabla 3.7. Identificación de compuestos^(*)

Índice de Kovats	Terpeno	Tiempo retención (min)
927	Triciclano (1)	20,802
930	α - tuyeneno	21,131
939	α - pineno (2)	21,854
953	Fencheno (3)	22,668
974	Canfeno (4)	22,948
980	β - pineno (5)	25,585
988	p- menteno	26,00
1003	α - felandreno (7)	28,2
1018	α - terpineno (8)	28,891
1023	p-cimeno (9)	29,798
1031	Limoneno (10)	30,007
1062	γ -terpineno (11)	32,346
1082	m- cimeneno	34,6
1086	Isoterpinoleno (12)	34,8
1088	Terpinoleno (13)	35,6

^(*)Condiciones de trabajo: Columna DB1. 75°C, 15 min., 2°C min⁻¹ hasta 220°C

3.3.3.3. Análisis Cuantitativo

- Objetivo: determinar la concentración de los componentes presentes en la muestra
- Metodología: cálculo por área de pico

Normalización simple de área

$$\%A(p / p) = \frac{Area_A}{Area_t} * 100 \quad (3.16)$$

Donde $Área_A$ es el área del pico A y $Área_t$ es el área total

Este procedimiento normalmente no es válido por las siguientes razones:

- Se asume que cada pico tiene el mismo factor de respuesta en el detector
- Se asume que las áreas de los picos considerados representan el 100 % del área

Normalización de área mediante el cálculo de los factores de respuesta

En este caso se asume que se dispone de los diferentes componentes que deben ser cuantificados, de modo de analizarlos separadamente para determinar sus factores de respuesta. El factor calculado se aplica luego a los resultados de la muestra incógnita.

$$F_{R,A} = \frac{Area}{Concentración} \quad (3.17)$$

Uso de estándar externo

En este caso los factores de respuesta ($F_{R,x}$) se calculan por normalización del área de cada pico con relación al pico utilizado como referencia:

$$F_{R,x} = \frac{Area_x}{Area_{ref}} \quad (3.18)$$

$$Conc._x = F_{R,x} \times Conc._{ref} \quad (3.19)$$

El procedimiento implica trazar una curva de calibración utilizando un estándar de referencia, luego analizar la muestra con el componente de concentración desconocida

Este procedimiento requiere reproducibilidad en la inyección de cada muestra; no es tan usado en cromatografía gaseosa como lo es en HPLC (Cromatografía líquida de alta eficacia).

Uso de estándar interno

El método de estándar interno implica preparar e inyectar muestras del estándar interno y del analito de interés y luego graficar una curva de calibración utilizando el estándar interno. Para ello se debe:

1. Hacer un agregado exacto del estándar interno a la muestra desconocida
2. Cromatografiar la mezcla
3. Calcular la relación de áreas
4. Determinar la relación de concentraciones y los factores de respuesta a partir de la curva de calibración
5. Determinar la concentración del analito problema

Requerimientos:

- El estándar debe ser un compuesto puro
- Los picos deben estar bien resueltos en las condiciones de GC utilizadas
- El compuesto utilizado como estándar nunca debe estar presente en la muestra a analizar
- El compuesto utilizado como estándar debe encontrarse en concentraciones similares a los de los componentes que se desea cuantificar

Los resultados comparativos de los cálculos realizados utilizando el método de normalización de área por factores de respuesta mostraron que, para estas mezclas los índices eran muy cercanos a la unidad y por lo tanto, controlando ciertas variables tales como tamaño de la muestra y operador, se obtuvo buena reproducibilidad considerando solamente los datos proporcionados por el software del equipo.

3.3.4. Cálculos generales

3.3.4.1. Conversión y Selectividad

Los detectores de ionización de llama (FID) producen una señal proporcional a la masa del producto detectado de la muestra analizada, que se refleja en el área del pico cromatográfico determinada por el integrador del cromatógrafo. En general, estas áreas deben corregirse mediante los correspondientes factores de respuesta que dependen de la naturaleza del componente detectado. Tal como se expresó en el apartado anterior, en este caso los índices eran muy cercanos a la unidad, y considerando que se trataba de mezclas de compuestos isómeros, a partir de los datos informados en el reporte del cromatógrafo se obtuvieron las fracciones molares de los compuestos de la mezcla de reacción. De esta manera, una vez conocidos los moles de reactivo iniciales y en cualquier tiempo t de reacción, la conversión de α -pineno (P), se calculan como [90,91]:

$$X_P = \frac{n_{P0} - n_P}{n_{P0}} = \frac{\text{moles de reactivo convertidos}}{\text{moles iniciales de reactivo}} \quad (3.20)$$

La selectividad a los productos de reacción (S_i), se define como:

$$S_i = \frac{n_i}{n_{P0} - n_P} = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles de reactivo convertidos}} \quad (3.21)$$

La relación de moles de productos de reacción respecto al producto principal canfeno (C), se define como:

$$S_{i/C} = \frac{n_i}{n_C} = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles de canfeno}} \quad (3.22)$$

En la mayoría de las reacciones en fase líquida, el cambio de densidad durante la reacción es pequeño y se puede ignorar (es decir, $V = V_0$). Por consiguiente, para reactores discontinuos de volumen constante, el balance de moles:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = r_i \quad (3.23)$$

Se puede escribir en términos de la concentración:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{V_0} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d(n_i/V_0)}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = r_i \quad (3.24)$$

Puesto que la concentración es la variable medida en la mayoría de las reacciones en fase líquida, la ecuación general de balance de moles aplicada a reacciones en las que no hay cambio de volumen se convierte en:

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (3.25)$$

Para este tipo de sistemas se puede definir la conversión como:

$$X_P = \frac{C_{P0} - C_P}{C_{P0}} = \frac{\text{moles de reactivo convertidos}}{\text{moles iniciales de reactivo}} \quad (3.26)$$

A tiempos de reacción cortos la cinética del proceso se considera independiente del orden de reacción y la velocidad inicial puede ajustarse mediante una recta que pasa por el origen. Puede considerarse como tiempo inicial un valor de 5 minutos, en el cual se habrá alcanzado conversiones inferiores al 10%.

$$r_{P0} = \frac{dC_P}{dt} = C_{P0} \frac{dX_P}{dt} \quad (3.27)$$

Para poder comparar la actividad de los diferentes catalizadores, se emplea el concepto de TOF (Turn Over Frecuencie) o actividad por mol de especie activa a un determinado tiempo de reacción. Así, TOF se calcula según la ecuación:

$$TOF = \frac{\text{moles de reactivo convertidos}}{\text{mol heteropoliácido} * \text{tiempo}} \quad (3.28)$$

Cuando el tiempo de reacción corresponde al tiempo inicial de reacción, se puede expresar:

$$TOF = \frac{r_{P0}}{\text{mol heteropoliácido en el catalizador}} \quad (3.29)$$

3.3.4.2. Parámetros de modelos cinéticos

Para la obtención de los modelos cinéticos de las experiencias catalíticas es necesario conocer una serie de conceptos matemáticos y estadísticos, por lo que a continuación se resumen los conceptos básicos utilizados en la etapa de modelado cinético de la reacción catalítica en fase líquida de la isomerización de α -pineno.

El ajuste de datos experimentales a determinadas ecuaciones, mediante técnicas de regresión no lineal considera que la variable independiente (tiempo) adquiere valores exactos (por lo que no tienen error), mientras que las variables dependientes (concentraciones en fase líquida, conversión) poseen un error aleatorio en su medida. La cantidad de parámetros a estimar depende del modelo propuesto en cada caso. Como método de regresión no lineal se puede utilizar el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El algoritmo de regresión minimiza la suma de los residuos al cuadrado de acuerdo a la ecuación:

$$\sum_{i=1}^N (y_{exp} - y_{teor})^2 \rightarrow \text{mínimo} \quad (3.30)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales, considerando un sistema líquido a volumen constante y coeficientes estequiométricos unitarios, se puede expresar mediante expresiones:

$$-r_p = -\frac{dC_p}{dt} = \sum_{i=1}^n r_i \quad (3.31)$$

Donde r_i representa la expresión cinética de formación del producto “i”.

La integración de este sistema de ecuaciones diferenciales que componen los modelos cinéticos se puede integrar en forma numérica, utilizando el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden.

Los parámetros estadísticos más importantes que se consideran en la discriminación de los modelos son los siguientes:

- Número de grados de libertad (NGL).

$$NGL = n - p \quad (3.32)$$

Donde n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros del modelo

- Intervalo de confianza del parámetro p (IC): es el rango numérico donde la estimación central tiene un cierto porcentaje de confianza, generalmente 95%. Si el intervalo de confianza es menor que P , entonces se dice que el parámetro es significativamente diferente de cero.
- Suma del cuadrado de las desviaciones (SCD): es la sumatoria del cuadrado de las diferencias entre las concentraciones reales experimentales y las calculadas con el modelo.

$$SCD = \sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{calc})^2 \quad (3.33)$$

Donde j es cada punto experimental.

- Varianza del error experimental (s^2).

$$s^2 = \frac{SCD}{NGL} = \frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{calc})^2}{n - p} \quad (3.34)$$

- Desviación estándar (S)

$$S = \sqrt{s^2} \quad (3.35)$$

- Coeficiente de determinación (CD, R^2)

$$CD = R^2 = \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{calc} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - \bar{C}_i)^2} \quad (3.36)$$

Donde \bar{C}_i es el valor promedio de las concentraciones de la especie i

- Criterio de selección de modelos (CSM): es un estadístico que describe el ajuste obtenido con cada modelo donde el modelo más significativo es el que da un mayor valor del CSM. Por arriba de un valor de 4 indica que el modelo es bueno.

$$CSM = \ln \left[\frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{calc} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{calc})^2} \right] \quad (3.37)$$

3.3.4.3. Limitaciones de transporte de masa

En las reacciones catalíticas heterogéneas tanto los productos como los reactivos de las reacciones que se llevan a cabo en el sistema deben sobrepasar una serie de etapas de transporte antes o después de producirse las etapas que caracterizan la transformación química [91].

Efecto del transporte intraparticular

En la práctica industrial existen tres tipos generales de condiciones de reacción para las cuales el coeficiente de difusividad molecular es apropiado: reacciones en fase líquida, en fase gas a alta presión o en fase gas a baja presión con catalizador de poros grandes.

El coeficiente de difusión efectiva se obtiene a partir del coeficiente de difusión molecular (D_i), la porosidad de la partícula catalítica (ε) y la tortuosidad (τ).

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i \quad (3.38)$$

La tortuosidad de la partícula describe la desviación de los poros de la estructura lineal ideal.

El coeficiente de difusión molecular (D_i) de un componente simple es básicamente obtenido a partir de los coeficientes de difusión binaria del par molecular en la solución (D_{ik}). La fórmula aproximada de Wilke y Chang (ecuación 3.39) es apropiada para este fin.

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_B v_A^{0,6}} \quad (3.39)$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión de A en el componente B en ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); M_B es el peso molecular del componente B (g mol^{-1}); T la temperatura (K); μ_B la viscosidad del componente B (cP); v_A el volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) y φ el factor de asociación del solvente (adimensional)

El módulo de Thiele se introduce como un parámetro adimensional que describe la importancia relativa del flujo reactivo al flujo difusivo para reacciones químicas heterogéneas que se llevan a cabo sobre la superficie de un poro dentro de una partícula catalítica. En forma general el módulo de Thiele puede definirse según la ecuación:

$$\Phi^2 = \frac{L^2}{D_e} \frac{r_i}{C_i} \quad (3.40)$$

Φ , es el módulo de Thiele, L la longitud de penetración en el poro, D_e es la difusividad molecular efectiva, C_i es la concentración del reactivo i y r_i es la velocidad de reacción (desaparición de i).

El módulo de Thiele es particularmente útil para caracterizar el factor de efectividad (la relación de la extensión de la reacción en presencia de resistencia difusiva al grado de reacción que se lograría sin resistencia difusiva). El cálculo del módulo de Thiele disponible en la bibliografía está limitado a sistemas en estado estacionario.

Para el caso de un reactor batch catalítico con resistencia difusional interna, una de las simplificaciones que se realiza es la suposición de estado quasi-estacionario, es decir se plantea el balance de masa en la fase fluida del reactor en estado no estacionario mientras que el sólido catalítico se considera en estado estacionario.

La velocidad de cambio de la cantidad de reactivo puede expresarse en términos de la concentración de la fase fluida y del factor de efectividad definido para estado estacionario. Sin embargo, se obtiene sólo una solución aproximada.

La ausencia de limitaciones a la transferencia de masa interna fue confirmada aplicando el criterio de Weisz-Prater. Para reacciones de primer orden en condiciones de control químico se debe cumplir la siguiente condición:

$$\Phi_{W-P} = \frac{r_0 R^2}{C_{P0} D_e} \leq 0,1 \quad (3.41)$$

Donde r_0 es la velocidad de reacción inicial máxima; R es el radio medio de poros; C_{P0} es la concentración inicial de α -pineno y D_e es la difusividad efectiva definida por la ecuación (3.38)

En la práctica, se encuentran valores típicos de porosidad en el rango de 0,3-0,6 mientras que la tortuosidad varía de 2 a 5.

Efecto del transporte interfacial

La velocidad de transferencia de masa de α -pineno desde el seno de la fase líquida hasta la superficie externa del catalizador es:

$$J_P = k_{cP} s_p W (C_{P0} - C_P^s) \quad (3.42)$$

Donde k_{cP} es el coeficiente de transferencia de masa del reactivo P en la película líquido-sólido (cm s^{-1}); s_p el área superficial externa de las partículas catalíticas por unidad de masa de catalizador; C_P^s la concentración del reactivo en la superficie externa del gránulo de catalizador; W es la concentración másica del catalizador que también se conoce como carga de catalizador (g cm^{-3}) y C_{P0} la concentración del reactivo en solución (mol P cm^{-3})

En estado estacionario, la velocidad de transferencia de masa será igual a la velocidad de reacción de α -pineno en la superficie catalítica.

$$J_P = r_P \quad (3.43)$$

Dado que la isomerización de α -pineno es una reacción catalítica heterogénea, la velocidad de reacción (r_P), puede describirse mediante alguno de los siguientes modelos:

- a) Modelo tipo ley de potencia, si la adsorción sobre la superficie catalítica de las especies involucradas es muy débil.
- b) Modelo de Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson: el cual contempla que la etapa controlante en una reacción catalizada es la reacción entre especies adsorbidas sobre una superficie catalítica uniforme.
- c) Modelo de Eley-Rideal: el cual considera que en la reacción intervienen sustancias adsorbidas y sustancias no adsorbidas.

Cabe aclarar que, si la resistencia difusional intrapartícula, fuera importante, la expresión de la velocidad de reacción debería corregirse incorporando el factor de efectividad η .

Existen tres posibles mecanismos mediante los cuales puede ocurrir la transferencia de masa a la superficie de partículas sólidas suspendidas: convección forzada, convección natural y difusión radial. La convección forzada está relacionada con la velocidad terminal de los sólidos y se debe a la existencia de una velocidad relativa fluido-partícula. La difusión radial ocurre por causa de la difusión molecular y difusión de remolino producida por remolinos más pequeños que la partícula. La convección libre o natural existe como un mecanismo paralelo a los anteriores.

Para el caso de una esfera única y fija la correlación para la transferencia de masa está dada por la ecuación semiempírica:

$$Sh = 2 + 0,6 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}} \quad (3.44)$$

Esta relación se conoce como correlación de Frössling.

Los dos términos de la derecha de la ecuación (3.44) representan la contribución de la difusión radial y convección forzada.

El primero de ellos, es la expresión para la difusión desde una esfera inmóvil basada en la teoría de la película (Langmuir, 1918).

$$Sh = 2 \quad (3.45)$$

El segundo término, es la relación para la transferencia de masa controlada por la película líquida derivada a partir de la teoría de capa límite (Miller, 1967).

$$Sh = 0,6 * Re^{\frac{1}{2}} * Sc^{\frac{1}{3}} \quad (3.46)$$

Dependiendo de la magnitud de las resistencias involucradas, la resistencia a la transferencia de masa externa no será importante si se cumple que:

$$\frac{1}{r_{P0}} \gg \frac{1}{k_{cP} S_p W_{CP0}} \quad (3.47)$$

CAPITULO 4

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

4.1. Ácido tungstofosfórico soportado

4.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de los distintos soportes utilizados. El difractograma de la sílice, característico de un material de baja cristalinidad, muestra un único pico ancho en $2\theta = 23^\circ$. En forma similar, la zirconia hidratada, otro sólido de baja cristalinidad, presenta picos anchos característicos de zirconia microcristalina hidratada, el de mayor intensidad se observa en la zona de $2\theta = 20^\circ$ - 39° . Por otro lado, el soporte dióxido de titanio comercial, presenta una mezcla de fases cristalinas, se observan líneas características de la estructura rutilo en $2\theta = 27,2^\circ$; $36,2^\circ$; $41,3^\circ$; 44° y 57° y picos correspondientes a la fase anatasa (39° y 54°).

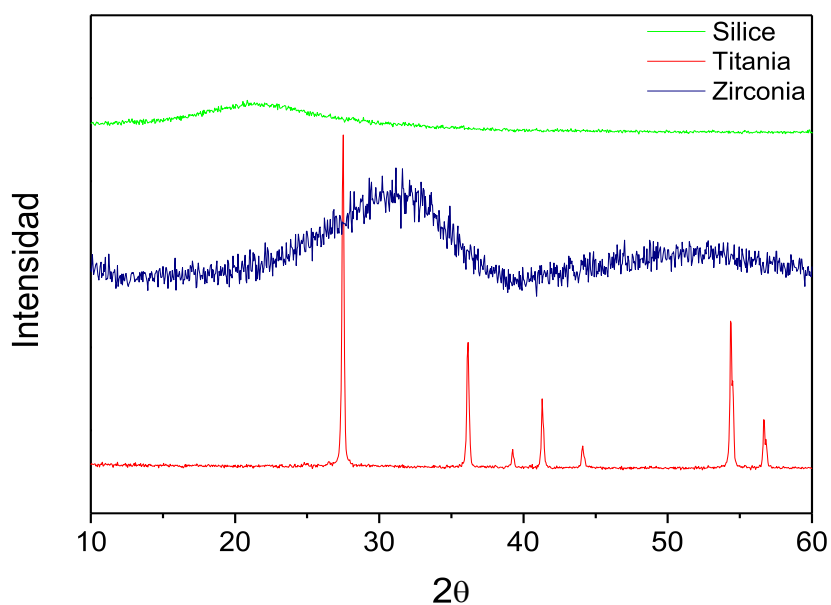


Figura 4.1. Difracción de rayos X de sílice comercial, óxido de titanio y zirconia hidratada.

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de difracción de rayos X del ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice, del óxido de circonio hidratado, y del óxido de titanio en un rango de 2θ de 10° a 60° . Los precursores, con una carga del 50% (p/p) (ácido tungstofosfórico/(ácido tungstofosfórico+soporte)), fueron calcinados a 300°C y se los indicarán como TPATi50 (TPA sobre óxido de titanio), TPAZr50 (TPA sobre óxido de circonio) y TPASi50 (TPA sobre óxido de silicio).

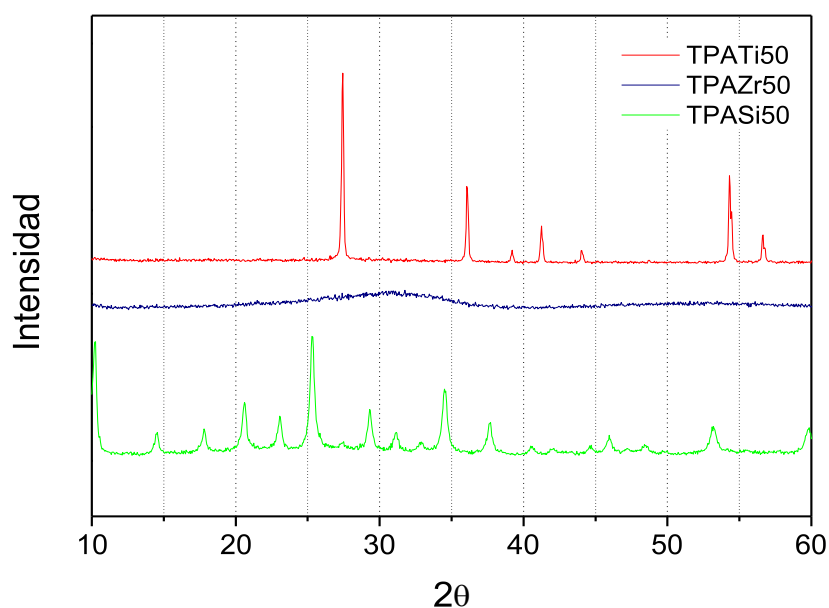


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de ácido tungstofosfórico sin soportar y soportado sobre diferentes óxidos.

Las líneas de difracción características de la estructura Keggin de TPA han sido informadas en la bibliografía, [92], y aparecen en $2\theta = 10,2^\circ$; $20,6^\circ$; $25,3^\circ$; $29,4^\circ$ y $34,6^\circ$.

Para el catalizador TPAZr50 no se observan éstas líneas de difracción atribuidas al heteropoliácido, lo que indicaría que TPA estaría sumamente disperso sobre el soporte u otra posibilidad es que se haya descompuesto durante la preparación del catalizador. El diagrama de difracción del catalizador TPATi50 muestra sólo las líneas de difracción del soporte TiO_2 , no se observan líneas asociadas al heteropoliácido, como sucede con el catalizador soportado sobre zirconia. Sin embargo, para el catalizador TPASi50 aparecen líneas de difracción características del ácido tungstofosfórico.

En la Figura 4.3 se presentan los difractogramas de dos catalizadores con diferentes cargas de ácido tungstofosfórico, 28% y 50% (p/p). Se puede observar que el difractograma de TPASi28 no presenta líneas características de TPA, este comportamiento se atribuye a que el heteropoliácido se encontraría muy disperso sobre la superficie de la sílice, lo cual podría ocasionar que los cristales de heteropoliácido sean muy pequeños, inferiores a 10 \AA , y por lo tanto no se pueden detectar mediante esta técnica. Sin embargo, es evidente que las señales características del TPA se definen

mejor cuando aumenta la carga del heteropoliácido sobre el soporte, estos resultados son coincidentes con otros autores [84].

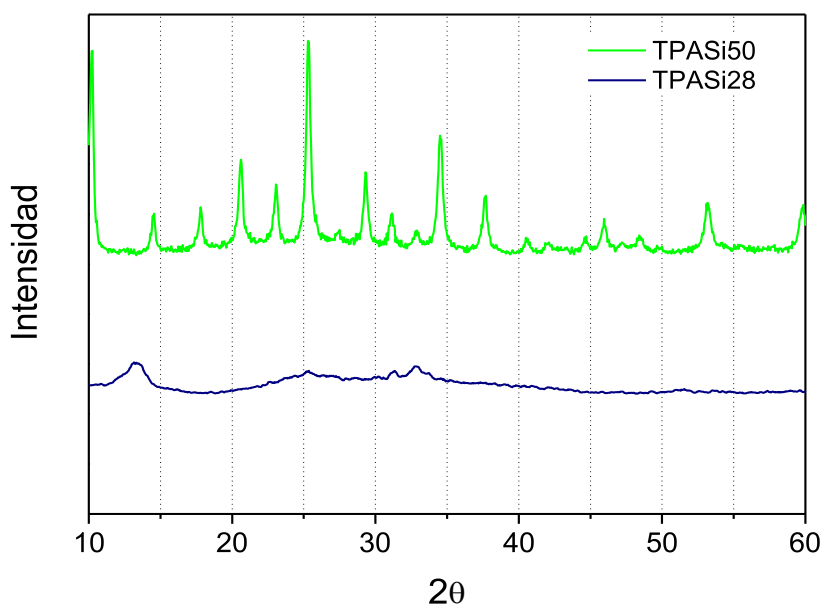


Figura 4.3. Difracción de rayos X de catalizadores con diferentes cargas de ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice comercial.

4.1.2. Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Las estructuras primarias de los catalizadores fueron identificadas comparando sus bandas de absorbancia de FTIR con las correspondientes al anión Keggin obtenidas de la bibliografía, [84]. La estructura de dicho anión consiste en un tetraedro central PO_4 rodeado por doce octaedros WO_6 que comparten aristas. Los grupos de triadas W_3O_{13} están unidos a los vértices del tetraedro a través de átomos de oxígeno, los cuales están clasificados en cuatro clases: O_c (átomos internos que se unen al tetraedro central con las cuatro triadas de octaedros de WO_6 , O_{b1} (átomos que unen dichos octaedros a través de las aristas para formar las triadas), O_{b2} (aquellos que unen los grupos W_3O_{13} a través de los vértices) y O_t (terminales unidos a un átomo de tungsteno).

En la Figura 4.4 se muestran los espectros de IR de TPA y TPA soportado sobre sílice comercial con una carga nominal del 28% (p/p).

El ión Keggin presenta cuatro bandas características en la región del espectro comprendida entre 700 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} , en 1079 cm^{-1} se encuentra la banda asignada a la vibración $\nu_{as}(\text{P}-\text{O}_c)$; en 975 cm^{-1} la correspondiente a la terminal $\nu_{as}(\text{W}-\text{O}_t)$; mientras

que 887 cm^{-1} y 795 cm^{-1} se asignan a ν_{as} ($\text{W-O}_{\text{b1}}\text{-W}$) y ($\text{W-O}_{\text{b2}}\text{-W}$) respectivamente. Absorciones más débiles aparecen en 595 cm^{-1} y 524 cm^{-1} y se deben a vibraciones del tipo $\delta(\text{O}_{\text{c}}\text{-P-O}_{\text{c}})$ y ν_{s} (W-O-W) [93]. La banda de absorción detectada en 1620 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de moléculas de agua no protonada [29].

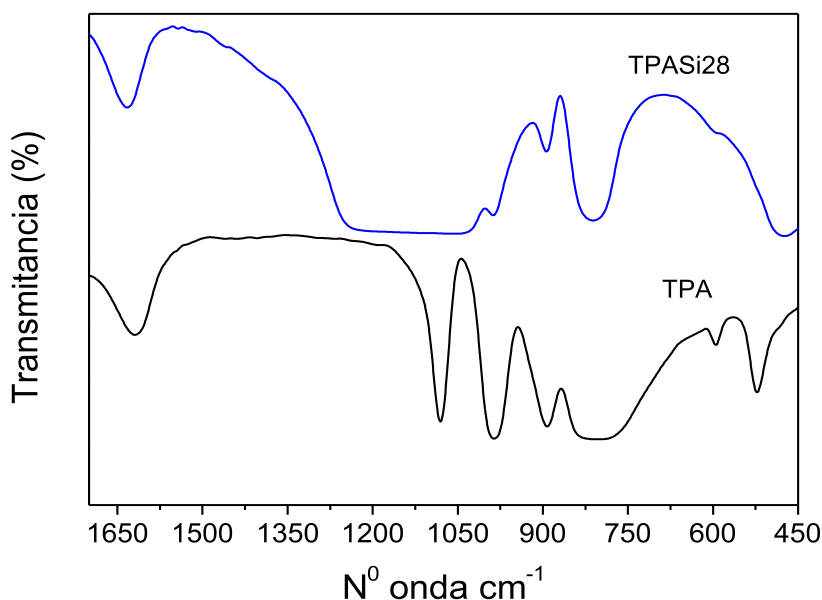


Figura 4.4. FTIR Ácido tungstofosfórico (TPA), Ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice (TPASi28).

Para el caso de ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice, se observó la presencia de dos bandas alrededor de 983 y 892 cm^{-1} , asignadas a las vibraciones W=O_t y $\text{W-O}_{\text{b1}}\text{-W}$ del heteropoliácido puro [93]. Se encontró además una señal en 810 cm^{-1} (ν_{as} $\text{W-O}_{\text{b2}}\text{-W}$). En cuanto a la banda ubicada en 1079 cm^{-1} (ν_{as} P-O), ésta no se distingue claramente; esto puede deberse a un solapamiento con las bandas fuertes de sílice situadas entre 1100 y 806 cm^{-1} , este comportamiento ha sido detectado por otros autores [84]. La ausencia de una señal definida para la vibración (ν_{as} P-O) ha sido relacionada con la baja carga de heteropoliácido cuando se lo soporta sobre sílice en porcentajes menores al 60%. La banda en 460 cm^{-1} puede asignarse a una vibración de modo de balanceo de Si-O-Si [94].

En la bibliografía [41,55] se informa que para catalizadores de TPA soportados en zirconia y titania, preparados con la técnica de humedad incipiente y utilizando etanol como solvente como en este caso, la estructura Keggin se conserva para cargas superiores al 20% y temperaturas de calcinación por debajo de 500°C .

4.1.3. Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida

La quimisorción de piridina seguida por espectroscopia IR es una técnica muy útil para determinar la presencia y naturaleza de sitios ácidos sobre la superficie de los catalizadores. La piridina se enlaza a la superficie de los sólidos en dos modos diferentes: 19b y 8a, dependiendo de la naturaleza de las interacciones moleculares con el par de electrones de nitrógeno. Así, cuando la piridina (Py) interacciona con los sitios ácidos de tipo Brønsted da lugar a la formación del ion piridinio HPy^+ , mientras que con los sitios ácidos Lewis se genera la especie Py:L , siendo ambos fácilmente distinguibles por espectroscopia IR [85].

Las señales esperadas para los diferentes modos de adsorción de piridina son los siguientes:

- Sitios ácidos Brønsted (HPy^+): 1655, 1627, 1490, 1545 cm^{-1}
- Sitios ácidos Lewis (Py:L): 1595, 1575, 1490, 1455 cm^{-1}
- Piridina fisisorbida: 1579, 1572, 1478, 1439 cm^{-1}

En la Figura 4.5 se presentan las curvas de adsorción de piridina sobre las muestras de TPASi50, TPATi50 y TPAZr50 con una carga de ácido tungstofosfórico del 50% (p/p) preparados con el método de humedad incipiente.

Los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores TPASi50 y TPATi50 muestran solo bandas que se asignan a la adsorción de piridina sobre sitios Brønsted.

El catalizador TPAZr50 no muestra señales de acidez Brønsted ni Lewis. Este comportamiento, según algunos autores [95], podría asociarse a la descomposición del heteropoliácido en sus óxidos WO_3 cuando se utilizan altas cargas sobre este tipo de soporte. Devassy y col. [95] estudiaron este efecto y demostraron por estudios de DRX que para cargas superiores al 15%, el heteropoliácido se descompone, al menos parcialmente, en sus óxidos WO_3 y modifica su acidez; sin embargo también sometieron al catalizador a temperaturas altas, y se ha comprobado que a temperaturas cercanas a 700°C la estructura Keggin colapsa. Arias y col. [41] demostraron que el catalizador de TPA soportado sobre zirconia mantiene la estructura del ácido tungstofosfórico sobre el soporte, pero muestra una baja actividad catalítica. Este comportamiento fue asociado al uso de etanol como solvente, ya que estudios de adsorción de amoníaco demostraron una disminución en la acidez total del catalizador. Kozhevnicov y col. [96] han

encontrado que el solvente usado en la etapa de impregnación es determinante en el tipo de estructura del ácido tungstofosfórico soportado.

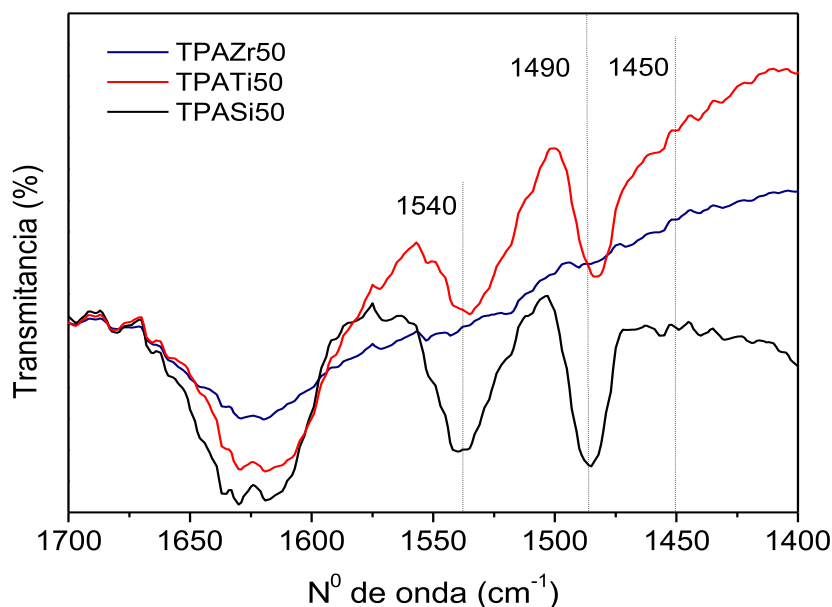


Figura 4.5. Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores TPAZr50, TPASi50 y TPATi50, (carga nominal 50% p/p).

El espectro de TPASi50 muestra señales en 1540 cm^{-1} característicos de los sitios ácidos Brønsted, con su contribución a la señal de 1490 cm^{-1} . Bachiller Baeza y col. [97] han demostrado que la adición de ácido tungstofosfórico a sílice genera un cierto número de sitios ácidos solamente del tipo Brønsted. Estos resultados son consistentes con la información disponible en la bibliografía [98] que clasifica a los heteropoliácidos sólidos como ácidos Brønsted puros y destaca el aumento de sitios ácidos superficiales para los heteropoliácidos soportados sobre diferentes óxidos.

4.1.4. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico para ácido tungstofosfórico puro muestra una pérdida de peso de 3.6% a 182°C lo que puede atribuirse a la pérdida de 6 moléculas de agua del heteropoliácido.



En los estudios termogravimétricos de TPA se registran tres eventos térmicos, los cuales están descritos en la literatura [99], la primera pérdida de peso está relacionada con la pérdida de agua físicamente adsorbida y parte del agua de hidratación. Este proceso de deshidratación se lleva a cabo en un rango de temperatura que se encuentra entre la temperatura ambiente y los 120°C aproximadamente con un máximo en alrededor de 60°C para nuestro caso. El rango de temperatura, así como el máximo, pueden variar dependiendo de la forma de preparación y condiciones de almacenamiento del sólido. Una segunda pérdida de agua transcurre desde 120°C hasta 230°C con un máximo alrededor de 182°C para estos sólidos en estudio, la cual está asociada con la formación de un material anhidro. La tercera etapa tiene lugar en un amplio rango de temperatura (350°C-580°C) con un máximo entre 430°C a 450°C. Janick y col. [100] han asociado esta pérdida de peso a la eliminación de moléculas de agua constitucional a partir de oxígeno reticular y protones con la consecuente descomposición de la unidad Keggin.

En la Figura 4.6 se muestran las curvas de DSC en función de la temperatura para el ácido tungstofosfórico puro y soportado.

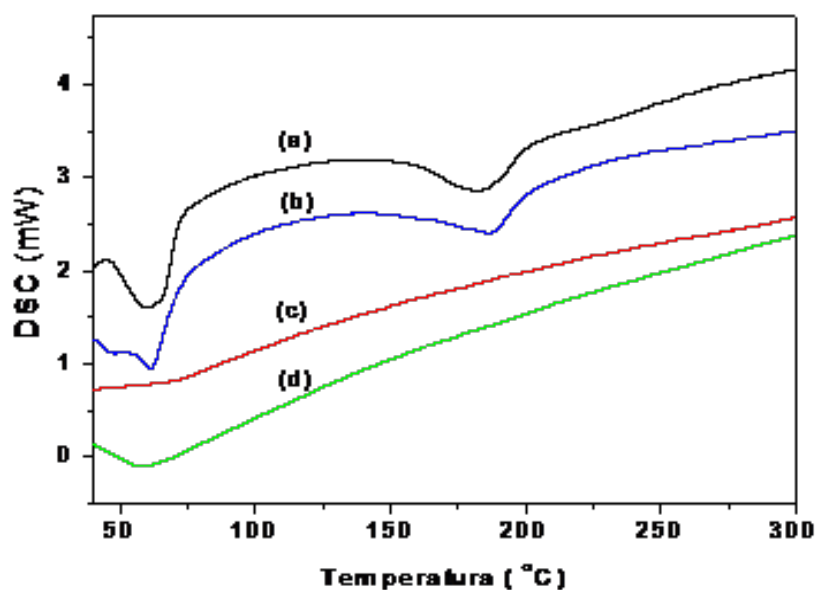


Figura 4.6. Curvas de DSC de (a) TPA puro, (b) TPASi50, (c) TPATi50, (d) TPAZr50.

Los resultados obtenidos por DSC son más sensibles a las condiciones experimentales que los de TGA. La línea base del equipo va a reflejar cambios en la capacidad calorífica de la muestra y será influida por cambios en la disposición de la muestra en el crisol (por fusión, burbujeo, sinterización, etc.). Estos factores pueden dar a lugar a dificultades en la interpretación de resultados, especialmente a altas temperaturas; sin embargo no afectan la señal de TG. La curva (a) para TPA puro muestra dos picos endotérmicos a 60°C y 182°C , los cuales se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida sobre el precursor y agua de cristalización ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

La curva de DSC para el precursor TPASi50, (curva b), muestra las mismas señales que el TPA puro, mientras que en aquéllas correspondientes a los sólidos sin calcinar TPATi50 y TPAZr50, (curvas c y d), no se observan señales. Esto sugiere que los soportes ZrO_2 y TiO_2 interaccionan con el heteropoliácido, no registrando pérdida de agua de cristalización cuando a los sólidos se los calcina desde temperatura ambiente hasta 300°C .

4.1.5. Adsorción de piridina, α -pineno y limoneno

En la Figura 4.7 se muestran los perfiles TPD-TGA de piridina, α -pineno y limoneno del catalizador TPASi50.

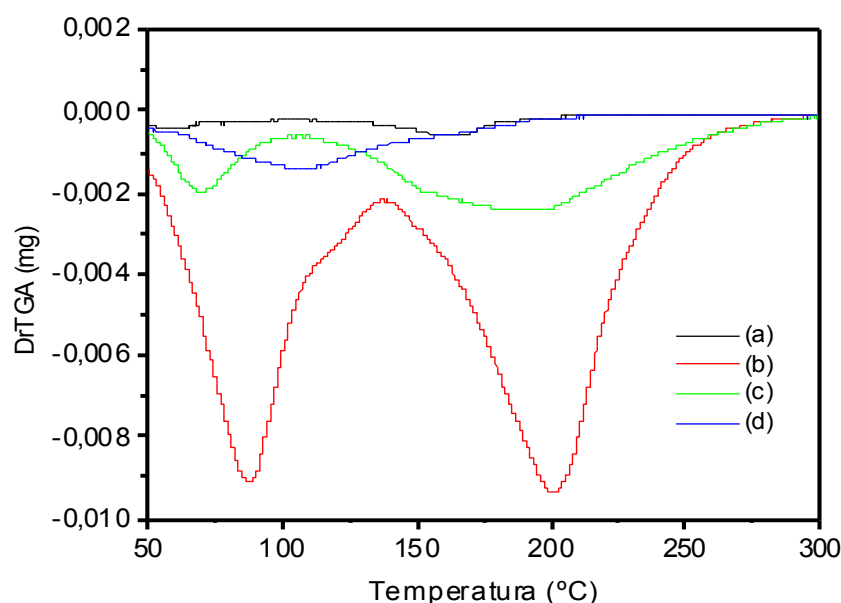


Figura 4.7. Perfiles DrTGA de piridina, α -pineno y limoneno, (a) TPASi50, (b)TPASi50- α -pineno, (c)TPASi50-limoneno, (d)TPASi50-piridina

La curva (a) en la Figura 4.7 corresponde a la derivada de la pérdida de peso con respecto al tiempo del catalizador TPASi50 sin piridina ni terpeno adsorbido. En esta curva se observan dos señales a 60°C y 160°C, los cuales se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida sobre el sólido sin calcinar, y agua de cristalización ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$).

La curva (b) muestra la cantidad de α -pineno desorbido entre 30 y 300°C (52,6 % p/p), ésta cuadruplica la cantidad de limoneno desorbido (14,1 %p/p) en ese mismo rango de temperatura [curva (c)] y es un orden de magnitud mayor que la piridina desorbida (4,70 %p/p) [curva (d)].

Los resultados de adsorción de α -pineno y limoneno, muestran que el catalizador TPASi50 adsorbe terpenos (α -pineno y limoneno) en mayor cantidad que los otros catalizadores, sin embargo este catalizador muestra la menor adsorción de piridina.

La cantidad de piridina (α -pineno o limoneno) desorbida se calculó a partir de la pérdida de peso en la experiencia de TPD a la que se le resta la pérdida de peso del catalizador sin adsorbente, en el mismo rango de temperatura.

En la Tabla 4.1 se muestra la cantidad de piridina retenida luego de la desorción hasta 300°C.

Tabla 4.1. Piridina retenida después de la calcinación a 300°C para catalizadores TPATi50, TPAZr50, TPASi50.

Sólido	Piridina retenida (%p/p catalizador)	Piridina retenida (%p/p TPA)
TPA	10,10	10,10
TPAZr50	1,40	2,90
TPATi50	10,40	24,50
TPASi50	12,30	24,30

La cantidad de piridina retenida se obtuvo de la diferencia de la masa final por unidad de peso de muestra de la experiencia de TPD de catalizador con piridina y los resultados de la experiencia de TPD del catalizador sin piridina por unidad de masa de

muestra cargada. Los resultados de la tercera columna de la Tabla 4.1 se expresan por unidad de masa del ácido tungstofosfórico, en cuyo caso se utilizó la cantidad teórica o nominal de ácido tungstofosfórico presente.

Los catalizadores de TPA soportados sobre SiO_2 y TiO_2 , muestran que la cantidad de piridina retenida por unidad de masa de catalizador es del orden de la cantidad retenida por el TPA puro. En cambio la masa retenida por el catalizador TPAZr50 es mucho menor. Estos resultados indicarían que los sitios ácidos en los catalizadores soportados sobre SiO_2 y TiO_2 son similares a los sitios del TPA puro. El uso de estos dos últimos soportes aporta ventajas desde el punto de vista de su actividad catalítica, por un lado, no se ha detectado descomposición de la unidad Keggin, y por otro lado, la alta dispersión lograda sobre la superficie de los mismos provee de un importante número de protones para interactuar con la molécula base.

4.1.6. Análisis textural

La Tabla 4.2 muestra los valores de área superficial de soportes y catalizadores.

El área superficial de la zirconia hidratada ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) calcinada a 300°C resultó $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. El agregado de ácido tungstofosfórico al soporte provocó una disminución del área superficial, comportamientos similares se observaron para los catalizadores TPATi50, TPASi28 y TPASi50.

Tabla 4.2. Área superficial de soportes (S_{BETs}) y catalizadores (S_{BETc})

Soporte	$S_{\text{BETs}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	Catalizador	$S_{\text{BETc}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
$\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	280	TPAZr50	180
TiO_2	48	TPATi50	17
SiO_2	186	TPASi28	123
		TPASi50	72

Este comportamiento puede atribuirse a la localización de moléculas de TPA de pequeño diámetro (alrededor de 12 \AA), dentro de los poros del catalizador.

Por otra parte, cuando se comparan los resultados de ácido tungstofosfórico sobre sílice con diferentes cargas, se verifican resultados hallados por otros autores [77], en el sentido que a medida que aumenta la carga de ácido tungstofosfórico sobre el soporte, se obtiene una menor superficie específica.

En la Figura 4.8 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice con una carga nominal del 28% (p/p, masa TPA/masa total).

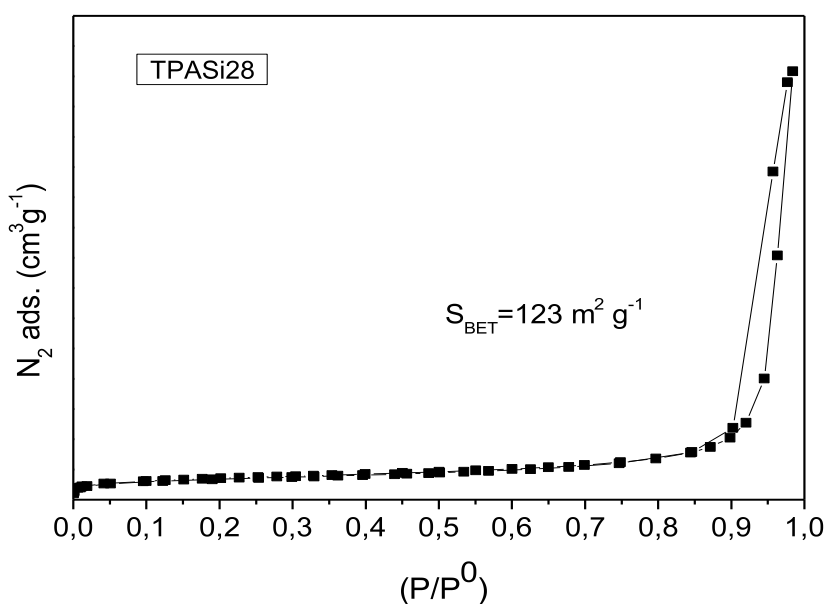


Figura 4.8. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ sobre el catalizador TPASi28.

La isoterma de tipo IV es característica de sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se adsorben más capas sobre la superficie del sólido. Otra propiedad de las isotermas de tipo IV es la posibilidad de desarrollar ciclos de histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular. Básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis que se observa en la Figura 4.8. El ciclo de histéresis se presenta en

el intervalo de P/P^0 de 0,85-0,99 y de acuerdo a las características de las líneas de este ciclo, puede clasificarse como H1. Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.

4.2. Sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice

4.2.1. Difracción de rayos X

La estructura e identificación de las fases cristalinas de las sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice comercial, fueron estudiadas por la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica permite identificar la estructura cristalina utilizando procedimientos y cálculos de distinta complejidad: desde la comparación de los difractogramas obtenidos con aquéllos de compuestos conocidos hasta el cálculo de parámetros de celda utilizando ecuaciones apropiadas para cada tipo de sistema cristalino.

Haber y col. [74] han propuesto que la estructura de sales de los heteropoliácidos sin soportar, depende del tipo de contracción presente. Sales con pequeños cationes tienen propiedades similares al ácido tungstofosfórico, es decir son solubles en agua, no porosas y poseen baja área superficial. Por el contrario, las sales con grandes cationes monovalentes tales como NH_4^+ , K^+ y Cs^+ , son insolubles en agua, poseen una estructura terciaria rígida micro/mesoporosa y presentan elevadas superficies específicas. Para este último caso, dependiendo de la naturaleza del heteropoliácido y de la relación contracción-protón, $\text{M}^+ : \text{H}^+$, se precipitan mezclas heterogéneas de sal neutra sólida y heteropoliácido sólido, o bien sales ácidas; estas sales ácidas formarían soluciones sólidas de ácido y sal, es decir una fase cristalina de composición variable.

En la literatura existe una discusión acerca de la naturaleza de las sales ácidas de heteropoliácidos. Se ha propuesto que en sales con un número de contraiones (los cuales reemplazan a los iones hidrógeno) menores que dos ($x < 2$), las sales ácidas son una mezcla heterogénea de sal neutra y ácido sin reaccionar; en sales con $x \geq 2$ las sales se componen de partículas con núcleo cristalino de sal neutra recubierta por una película de ácido sin reaccionar [63,68].

Publicaciones recientes [67], afirman que el mecanismo de formación y crecimiento de polioxometalatos $M_3PW_{12}O_{40}$ (donde $M = Cs^+, Ag^+, NH_4^+$) no está claro y necesita de mayores estudios. En general, se ha sugerido que la formación de nanocristales es un proceso de auto-organización que consiste de tres etapas consecutivas: formación de nanocristales, procesos de autoensamblaje para formar agregados y finalmente, crecimiento de las partículas por la unión con otros nanocristales. Esta evolución depende de las variables que afectan a los procesos de disolución/precipitación, como por ejemplo la naturaleza del contracción tal como se expresara anteriormente.

El estudio de los patrones de difracción de rayos X proporciona información que ayuda a establecer el tipo de estructura cristalina de los catalizadores preparados.

En la Figura 4.9 se muestran los difractogramas de los catalizadores TPASi28, TPACs0.6/SiO₂, TPACs0.9/SiO₂, TPACs2.0/SiO₂, TPACs2.5/SiO₂ y TPACs3.0/SiO₂.

Para las muestras de catalizadores frescos, las líneas mayoritarias de DRX son: $2\theta = 10,5^\circ; 18,3^\circ; 23,7^\circ; 26,1^\circ; 30,2^\circ; 35,6^\circ$ y $38,8^\circ$, los cuales se asignan a las sales alcalinas cúbicas de TPA [67,101].

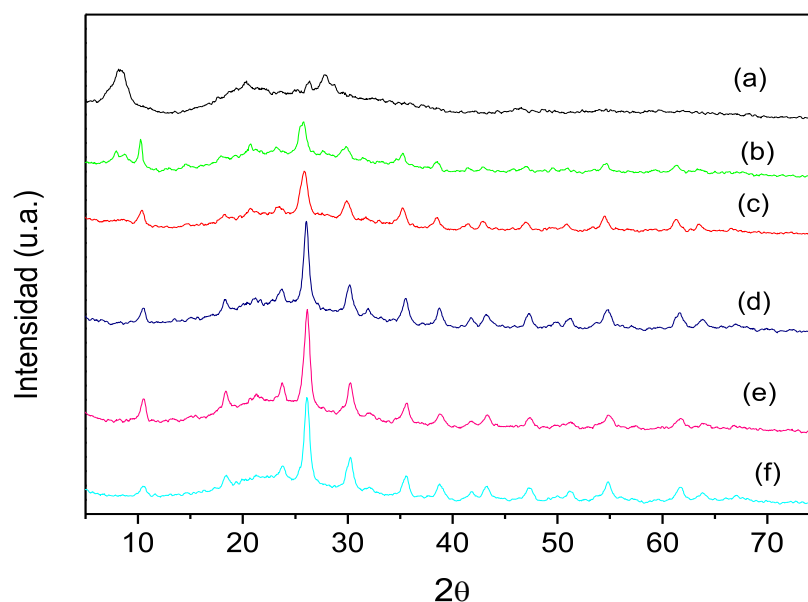


Figura 4.9. Difracción de rayos X de catalizadores TPACsx/SiO₂. (a)TPACs0.0/SiO₂, (b) TPACs0.6/SiO₂, (c) TPACs0.9/SiO₂, (d) TPACs2.0/SiO₂, (e) TPACs2.5/SiO₂, (f) TPACs3.0/SiO₂

Los sólidos cristalinos se disponen en estructuras geométricas simples basadas en ordenamientos de grupos de puntos llamadas red puntual. En el Capítulo 3 se describieron las expresiones que permiten calcular los parámetros de la red cristalina. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva.

El proceso de indexado de un difractograma es dificultoso, debido a la cantidad de parámetros independientes, y en principio desconocidos, que intervienen en cada una de las ecuaciones de cálculo de los respectivos índices (hkl) de las reflexiones en cada uno de los sistemas cristalinos existentes. En la actualidad, se cuenta con una serie de programas de computadora (DICVOL, TREVOR) que permiten obtener un excelente indexado de cada una de las líneas de un difractograma. Para las sales en estudio, los valores de los índices de Miller correspondientes a las líneas mayoritarias se obtuvieron de Matachowski y col. [67]. En la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos de los difractogramas de los catalizadores
TPAC_{sx}/SiO₂

2θ (hkl)	$\theta(^{\circ})$	$\text{sen}\theta$	$\text{sen}^2\theta$
10,5° (011)	5,25	0,09150162	0,00837255
26,1°(222)	13,05	0,22580127	0,05098621
30,2°(004)	15,1	0,26050451	0,0678626

Reemplazando los resultados de la Tabla 4.3 para los planos (011) y (222) se verifica la igualdad de la ecuación (3.9), por lo tanto se puede decir que las señales registradas en el difractograma de la Figura 4.9 pueden corresponder a un sólido cristalino de estructura cúbica centrada en el cuerpo.

El cálculo de los parámetros cristalográficos permite complementar el estudio de la estructura cristalina. Podemos determinar la constante de red, **a**, utilizando la ecuación (4.1):

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}} \quad (4.1)$$

Reemplazando los índices de Miller, y el valor de $\sin^2 \theta$ correspondiente, se obtienen los valores de la constante de red para cada uno de los catalizadores de la serie, los mismos se detallan en la Tabla 4.4. En la bibliografía [63,67] se informan valores de parámetro de celda **a** de 11,86 Å - 11,88 Å para sales de cesio del ácido tungstofosfórico no soportadas con diferentes grados de sustitución del contracción. Como puede observarse, el valor del parámetro de celda **a**, está en el orden del hallado en la bibliografía mencionada.

Tabla 4.4. Parámetro de celda de la fase cúbica calculados para la serie de catalizadores de sales de cesio del ácido tungstofosfórico

Catalizador	a (Å)	Catalizador	a (Å)
TPACs0.6/SiO ₂	12,05	TPACs2.5/SiO ₂	11,76
TPACs0.9/SiO ₂	11,92	TPACs3.0/SiO ₂	11,85
TPACs2.0/SiO ₂	11,87		

El análisis cuantitativo de las fases cristalinas se fundamenta en el hecho de que las intensidades de las reflexiones de una fase cristalina contenida en una muestra dependen de la concentración relativa de dicha fase en la muestra. La relación entre las intensidades y la concentración no es lineal, debido a efectos de absorción.

En la Figura 4.9 se observa un aumento en la intensidad de las señales asignadas a la sal del heteropolíácido a medida que crece el contenido de cesio en la muestra. En los difractogramas de cada uno de los catalizadores de la Figura 4.9 se pueden reconocer picos o señales de diferente intensidad, a efectos de establecer la posición de los picos de Bragg más preponderante se comparan los valores de intensidades del pico más alto con el resto para asignar un porcentaje relativo. Al resto de los picos menos intensos se les asigna otro valor de porcentaje de intensidad en función de lo que mide su altura, los

resultados se muestran en la cuarta columna de la Tabla 4.5. Para el cálculo se seleccionó el pico de difracción correspondiente a la señal de mayor intensidad, plano (222).

Los valores del parámetro de celda hallados concuerdan con los obtenidos en la bibliografía para este tipo de sales [63]. Considerando los datos de las últimas dos columnas de la Tabla 4.5 se observan dos comportamientos: por un lado, la intensidad relativa de los planos (004) y (222) es muy similar para todas las muestras de sales ácidas del ácido tungstofosfórico de cesio y por otro, la relación I_{011}/I_{222} disminuye con el aumento en el contenido de cesio de los sólidos. Essayem y col. [101] han asociado esta relación de intensidades con la microporosidad de las muestras. Para estas sales la relación I_{011}/I_{222} se mantiene por debajo del 30%, mientras que I_{004}/I_{222} es similar para todas las muestras y en el orden del 35%.

Por otro lado, el ancho del pico de difracción de Bragg depende del tamaño del cristal. Se puede utilizar el ancho del pico de difracción como una medida de las dimensiones promedio de las partículas. La relación cuantitativa se conoce como la fórmula de Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

Donde L_{hkl} es el tamaño de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción, β es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es la posición angular del máximo del pico.

Esta ecuación se puede utilizar para estimar los tamaños promedio de las partículas del polvo.

En la Tabla 4.5 se detallan los valores de tamaño medio de cristal para las sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice, así como la relación de intensidad de los picos principales. Los parámetros de celda de las sales son del mismo orden de magnitud que su ácido precursor [63], y puede verificarse que la adición de cesio no cambia significativamente estos parámetros.

Tabla 4.5. Datos estructurales para las sales de cesio de TPA soportadas obtenidos por DRX

Muestra	Parámetro de la celda unidad, a (Å)	Tamaño cristalito (Å)	Intensidad relativa, (%). Plano referencia (222)	
			(011)	(004)
TPACs0.9/SiO ₂	11,92	99	29 (2 θ =10,5°)	37 (2 θ =30,0°)
TPACs2.5/SiO ₂	11,76	136	22 (2 θ =10,6°)	34 (2 θ =30,6°)
TPACs3.0/SiO ₂	11,85	134	11 (2 θ =10,5°)	35 (2 θ =30,2°)

4.2.2. Espectroscopia de infrarrojo.

A fin de identificar las estructuras primarias de las sales ácidas del ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice se obtuvieron sus espectros de IR. Las bandas características de la estructura Keggin de los heteropoliconpuestos se hallan en la región de 1100 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ mientras que en la región 4000 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹ se esperan encontrar señales asociadas a grupos funcionales del soporte y de las moléculas de agua presentes en el catalizador.

En la Tabla 4.6 se detallan valores de frecuencia en el rango 4000 y 1600 cm⁻¹ del espectro de FTIR encontrados en la bibliografía para sistemas catalíticos similares. Respecto a las señales asociadas al soporte, Bianchini y col. [86] informaron que hay dos tipos de sitios de adsorción o grupos funcionales sobre la superficie de la sílice: silanoles ($\equiv\text{Si-OH}$) y grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), estos últimos se han hallado en la zona 1091-1100 cm⁻¹ del espectro. Los grupos de silanoles han sido clasificados de la siguiente manera: a) silanoles libres (o aislados) en los cuales los átomos superficiales de silicio poseen tres enlaces con la estructura global y un cuarto enlace con un grupo OH; b) silanoles vecinos (o puentes) en los cuales los grupos OH simples se relacionan a diferentes átomos de silicio los que están vinculados por puentes hidrógeno y c)

silanoles “geminal” que consisten en dos grupos OH asociados al mismo átomo de silicio.

Tabla 4.6: Asignación de vibraciones de los diferentes grupos en la región de 4000 a 1600 cm^{-1} .

Asignación de vibraciones	Posición del pico (cm^{-1})	Referencia
Silanoles libres en la superficie	3750	Bachiller Baeza y col. [97]
Silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces hidrógeno	3550	Bachiller Baeza y col. [97]
Agua adsorbida, $\delta(\text{H}_2\text{O})$	1716	Janik y col. [100]
Agua adsorbida, $\nu(\text{OH})$	3260	Janik y col. [100]
$\nu(\text{OH})$ asociada a Si-OH y vibraciones del agua adsorbida	3426	Juan y col. [94]
Agua adsorbida, $\delta(\text{H}_2\text{O})$	1708	Essayem y col. [93]
Agua adsorbida, $\nu(\text{OH})$	3255	Essayem y col. [93]

Los primeros dos grupos de silanoles han sido perfectamente identificados por estudios de FTIR y las bandas asignadas corresponden a 3741 cm^{-1} para silanoles libres y 3690 cm^{-1} para los descritos en b). El tratamiento térmico de la superficie de sílice conduce a la pérdida de agua adsorbida (deshidratación) y a la condensación de grupos hidroxilos para formar siloxanos (dehidroxilación), considerando que los catalizadores han sido sometidos a un proceso de calcinación a 300°C es de esperar que estas señales no aparezcan en el espectro de los catalizadores en estudio.

Es bien conocido que cambios en la forma y posición de los picos en las bandas de absorción pueden asociarse a cambios estructurales. En la Figura 4.10 se muestran los

resultados para las sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice, TPACs0.9/SiO₂, TPACs2.0/SiO₂ y TPACs3.0/SiO₂, así como el espectro del ácido tungstofosfórico soportado sobre sílice con una carga del 28% (TPASi28) en el rango de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹.

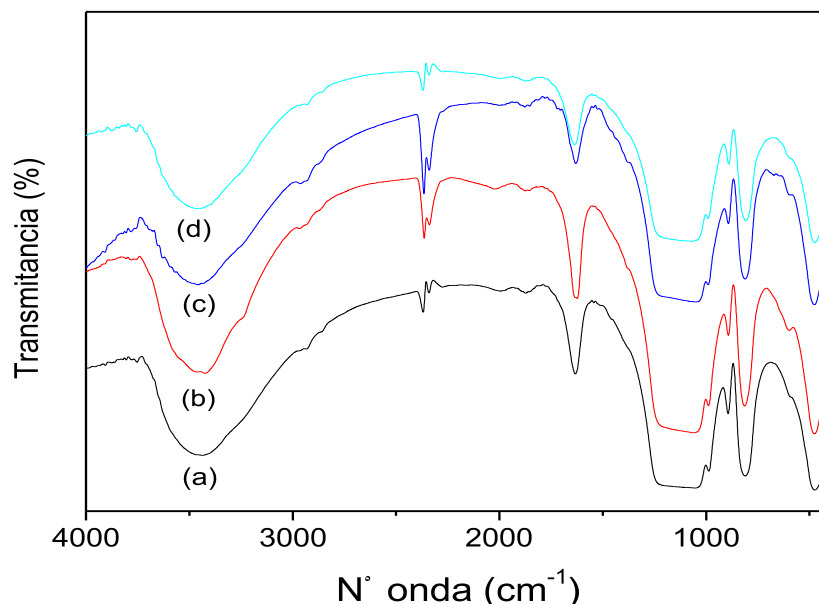


Figura 4.10: Espectro de FTIR de catalizadores soportados sobre sílice. (a)TPASi28, (b) TPACs0.9/SiO₂, (c) TPACs2.0/SiO₂, (d) TPACs3.0/SiO₂

En la región comprendida entre 4000 y 1600 cm⁻¹ del espectro se observa una banda ensanchada centrada en alrededor de 3400 cm⁻¹ atribuible a la vibración de los grupos hidroxilos, este resultado ha sido encontrado también por Juan y col. [94]. En el estudio de sales ácidas de cesio del ácido tungstofosfórico, Sasca y col. [68] han asignado esta banda a vibraciones de moléculas de agua de cristalización y enlaces puente hidrógeno entre unidades Keggin adyacentes.

La banda en 1610-1650 cm⁻¹ es asignada a la deformación de agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en la molécula de agua.

La Figura 4.11 muestra el rango de bajas frecuencias, y permite realizar un análisis más detallado de los resultados encontrados. En la región de 1100 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ no se distingue la señal en 1079 cm⁻¹ característica del enlace P-O en el tetraedro central debido a que, tal como se informó en el punto anterior cuando se analizó el ácido

tungstofosfórico soportado, esta señal puede solaparse con la banda del soporte en ese rango de onda. Se observan tres bandas alrededor de 983 cm^{-1} (terminal $\text{W}=\text{O}$), 892 cm^{-1} y 810 cm^{-1} , asociadas con las vibraciones asimétricas del polianión Keggin. Se repite una señal débil en 595 cm^{-1} asignada a $\delta(\text{O}_a\text{-P-O}_a)$ y otra banda más importante alrededor de 460 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de enlace silicio-oxígeno con movimiento del átomo de oxígeno respecto al silicio del tipo de balanceo. Estos resultados demuestran que se mantiene la estructura del polianión Keggin en estos catalizadores.

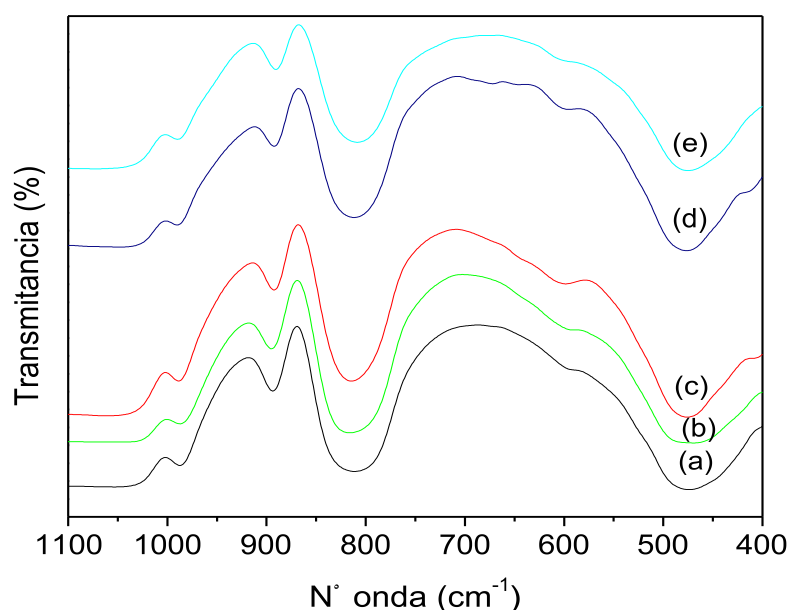


Figura 4.11: Espectro en la región $1100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para catalizadores (a) TPASi28, (b) TPACs0.6/SiO₂, (c) TPACs0.9/SiO₂, (d) TPACs2.0/SiO₂, (e) TPACs3.0/SiO₂

4.2.3. Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida.

En la Figura 4.12 se muestran los espectros de IR de piridina adsorbida a temperatura ambiente sobre los catalizadores de sales de cesio ácidas del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice. Se observan bandas en 1540 , 1488 y 1446 cm^{-1} , además de las bandas asignadas a la adsorción de agua. La banda de 1540 cm^{-1} asignada a sitios Brønsted disminuye con el contenido de cesio. Damyanova y col. [85] asignaron la señal correspondiente a 1446 cm^{-1} al puente hidrógeno formado entre la sílice y la piridina, esta señal se superpone con la asignada al modo ν_{19b} de los sitios ácidos Lewis. Por lo tanto, a la luz de estos resultados se puede concluir que los

catalizadores en estudio presentan acidez del tipo Brønsted no pudiendo afirmar la existencia de sitios ácidos Lewis.

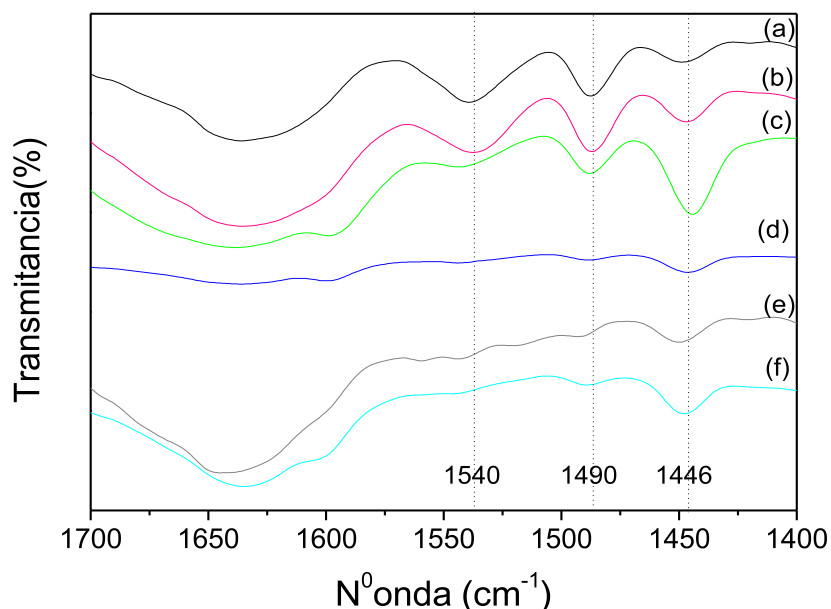


Figura 4.12. Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores TPACs_x/SiO₂. (a) TPASi28, (b) TPACs0.6/SiO₂, (c) TPACs0.9/SiO₂, (d) TPACs2.0/SiO₂, (e) TPACs2.5/SiO₂ (f) TPACs3.0/SiO₂

En este sentido es interesante analizar resultados hallados por otros autores: experiencias de Molnar y col. [102] han demostrado que las sales de cesio ácidas del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice presentan ambos tipos de sitios ácidos, mientras que Sasca y col. [68] informan que las sales de cesio ácidas del ácido tungstofosfórico no soportadas presentan solamente acidez Brønsted. Estos autores han asociado la presencia de este tipo de acidez superficial con el hecho de que estructuralmente las sales ácidas están conformadas por esferas de cristallitos de la sal neutra del ácido tungstofosfórico cubiertos de capas de ácido tungstofosfórico, es decir que según este modelo sólo deberían encontrarse señales asignadas al modo de vibración simple ν_{19b} característica de acidez Brønsted. Este modelo fue también propuesto por Yang y col. [77] en sales soportadas.

4.2.4. Análisis termogravimétrico.

En la Figura 4.13 se muestra la curva termogravimétrica del catalizador TPACs2.0/SiO₂. El resto de la serie, sólidos sin calcinar de sales de cesio ácidas del ácido tungstofosfórico, presentó comportamiento similar.

La curva de pérdida de peso es suave, excepto entre 40°C y 160°C, donde se observa una mayor velocidad de pérdida de peso. La siguiente zona, conduce a pérdidas de peso con menores velocidades de eliminación de agua. Esta pérdida de peso, asociada a la pérdida de agua de hidratación, es más lenta que la etapa anterior e indica mayor dificultad para eliminar las moléculas de agua. Este comportamiento puede estar asociado a la presencia de sílice como soporte la cual, por sus características hidrofílicas, puede obstaculizar la eliminación de agua.

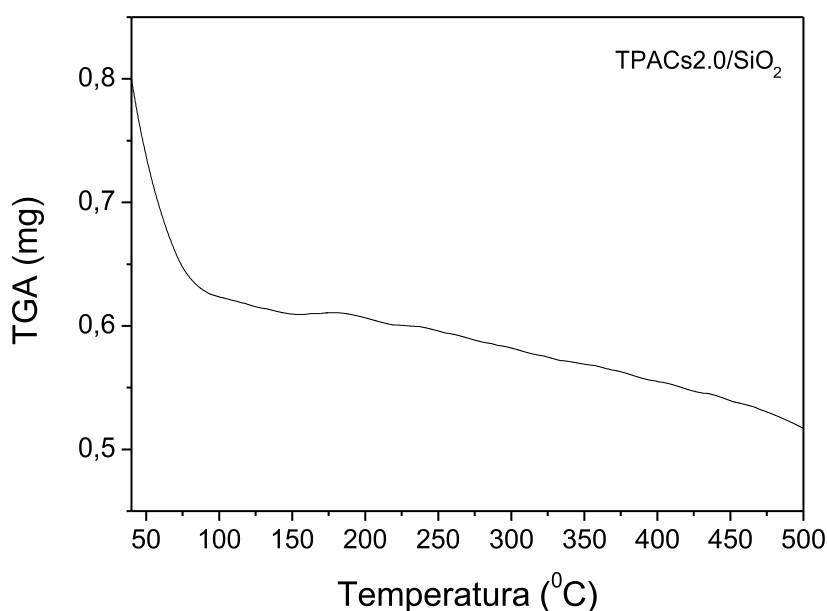


Figura 4.13. TGA de TPACs2.0/SiO₂

4.2.5. Adsorción de piridina y α -pineno

La cantidad de piridina retenida en las muestras de catalizadores permitió estimar la acidez de los sólidos. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico.

El número de sitios ácidos remanentes por unidad de heteropoliácido se calculó asumiendo una carga de ácido tungstofosfórico del 28% sobre el soporte. Como puede observarse la acidez superficial total expresada como mmol piridina/g catalizador

depende del contenido de cesio, observándose una disminución cuando el contracción cesio se adiciona al heteropoliácido.

Tabla 4.7. Acidez superficial

Catalizador	mmol piridina/g catalizador	Numero de protones remanentes teóricos	mol piridina/mol protones remanentes
TPASi28	0,60	3	0,92
TPACs0.6/SiO ₂	0,51	2,4	0,97
TPACs0.9/SiO ₂	0,43	2,1	0,94
TPACs2.0/SiO ₂	0,22	1	1,01
TPACs2.5/SiO ₂	0,13	0,5	1,19

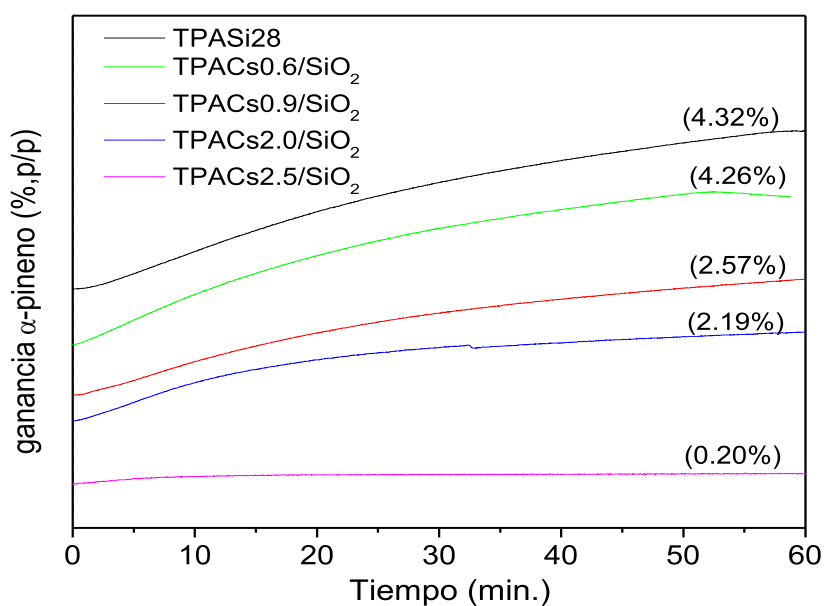
Si el cesio neutralizara estequiométricamente los protones del ácido, la medida de adsorción de piridina debe correlacionar con el número de protones remanentes, ya que como se observó en IR el único tipo de sitios presentes son sitios Brönsted.

Como se ha adelantado, el α -pineno reacciona en presencia de sitios ácidos fuertes, aunque ésta no es la única variable que favorece la isomerización debido a que, además de la acidez, es necesario un catalizador de propiedades texturales adecuadas, específicamente un mayor tamaño de poros.

En la Figura 4.14 se muestran los perfiles de adsorción del reactivo sobre la serie de catalizadores estudiados.

La adsorción de la molécula de α -pineno presenta una muy buena correlación con el número de protones remanentes.

Si la adsorción del reactivo es la etapa inicial de la reacción se espera que la actividad para la isomerización de α -pineno disminuya con la disminución del número de protones remanentes.

Figura 4.14. Perfiles de adsorción de α -pineno.

4.2.6. Análisis textural

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos de la adsorción-desorción de nitrógeno para la serie de catalizadores de sales de cesio del ácido tungstofosfórico soportados sobre sílice. Para estos catalizadores, la carga de ácido sobre el soporte es del 28% (p/p).

Los valores de área superficial y volumen de poros fueron obtenidos con la teoría del funcional de la densidad, (DFT). Los intervalos de tamaños de poros definidos en la Tabla 4.8 responden a los resultados informados por el software del equipo. Los mayores valores de superficie específica y volumen de poros corresponden a los catalizadores con contenidos nominales de cesio de 2 y 2,5. Okuhara ha estudiado [103] que las sales del ácido tungstofosfórico de cesio no soportadas presentan un máximo en su superficie para una composición teórica de cesio de 2,5; con el método de preparación de sales propuesto por este autor se ha podido controlar el tamaño de los microporos. Por lo tanto, el intercambio parcial de cationes Cs^+ por protones en el ácido tungstofosfórico transforma a un ácido de baja área superficial en sales de mayor superficie específica.

Tabla 4.8. Área superficial y volumen de poros de soporte y catalizadores TPACsx/SiO₂.

Catalizador	S _{BETc} m ² g ⁻¹	Volumen poros, cm ³ g ⁻¹ ≤862,45Å	Área en poros, m ² g ⁻¹ >9,29Å
Aerosil	186	-	-
TPASi28	123	1,08839	78,404
TPACs0.6/SiO ₂	135	1,17949	88,861
TPACs0.9/SiO ₂	133	1,12724	90,548
TPACs2.0/SiO ₂	150	1,27526	101,082
TPACs2.5/SiO ₂	164	1,23668	110,046
TPACs3.0/SiO ₂	161	1,12236	97,354

Como se expuso anteriormente, las sales parcialmente neutralizadas de ácido tungstofosfórico están constituidas por partículas de sal neutra y de ácido tungstofosfórico, ésto explicaría el aumento observado en el área superficial de las sales a medida que aumenta la cantidad de sal neutra presente en el sólido.

Del análisis textural, se encontró que los sólidos catalíticos TPACsx/SiO₂ presentan isotermas del tipo IV, con ciclo de histéresis en un rango de P/P₀ de 0,90-0,97 (Figura 4.15).

Las isotermas tipo IV están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación en capilares dentro de los poros del adsorbato.

La forma del ciclo de histéresis permite clasificarla como tipo H1 según IUPAC, este tipo de ciclo está delimitado por líneas verticales y paralelas y es característico de adsorbentes conformados con poros de geometría cilíndrica. Los ciclos de histéresis H1 también están asociados con aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes.

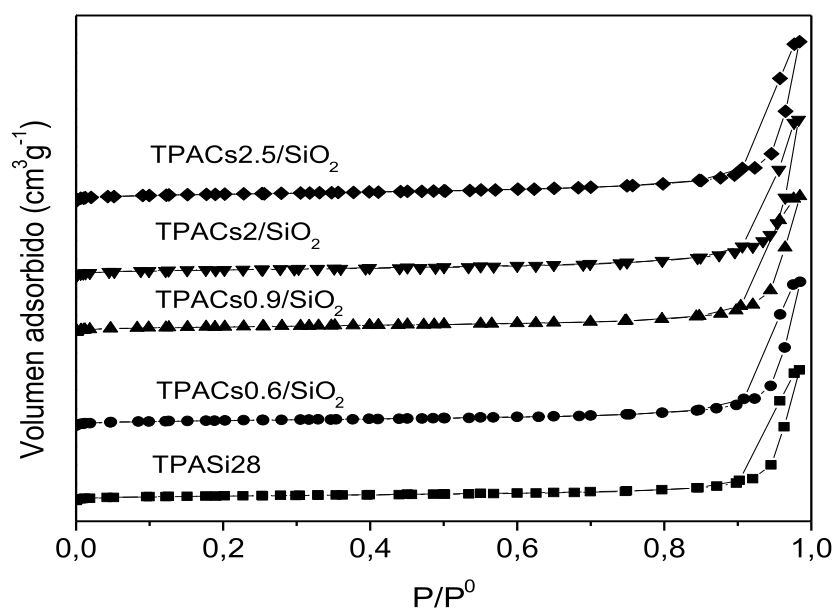


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en catalizadores $TPACs_x/SiO_2$.

La Figura 4.16 muestra la distribución de tamaño de poros obtenida, la mayoría se encuentra entre 300 y 800 Å. El máximo de las curvas está comprendido entre 350 y 400 Å, es decir en la zona correspondiente a mesoporos.

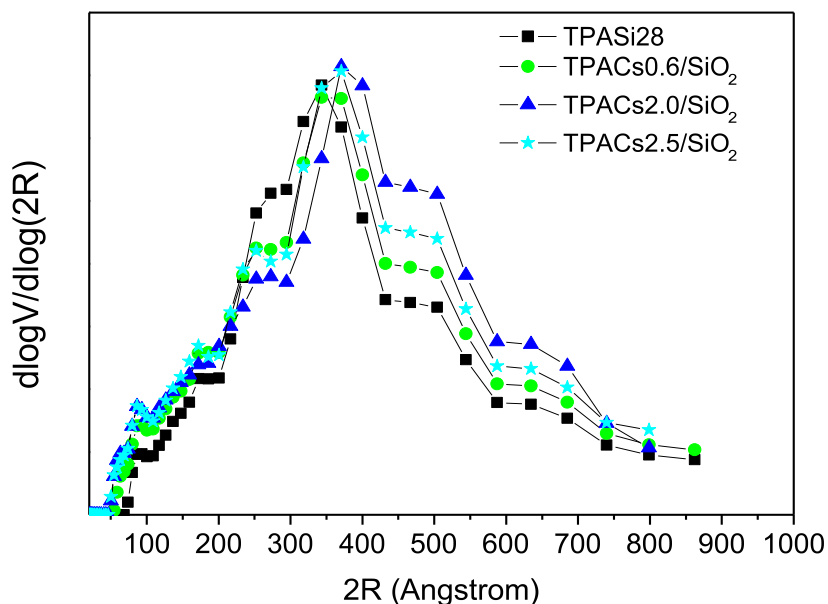


Figura 4.16. Distribución de tamaño de poros de $TPACs_x/SiO_2$.

A partir de los datos de distribución de tamaños de poros puede concluirse que poseen una distribución multimodal independientemente de la cantidad de cesio en la

composición del catalizador. La mayor parte de los poros están comprendidos en la región de mesoporos, aunque se presentan también una fracción del volumen total correspondiente a macroporos. La contribución de microporos en los catalizadores es mínima.

4.3. Sales de sodio del ácido tungstofosfórico soportadas sobre sílice

4.3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.17 se muestran los difractogramas de la serie de catalizadores de sales de sodio del ácido tungstofosfórico soportados sobre sílice.

Si bien en todas las muestras, se observa la influencia de la sílice, este efecto resulta más evidente en el difractograma del catalizador con menor contenido de sodio (TPANa0.6/SiO₂), el cual muestra claramente una banda ancha que se extiende desde $2\theta=15^\circ$ hasta $2\theta=35^\circ$, indicativa de materiales de estructura amorfa.

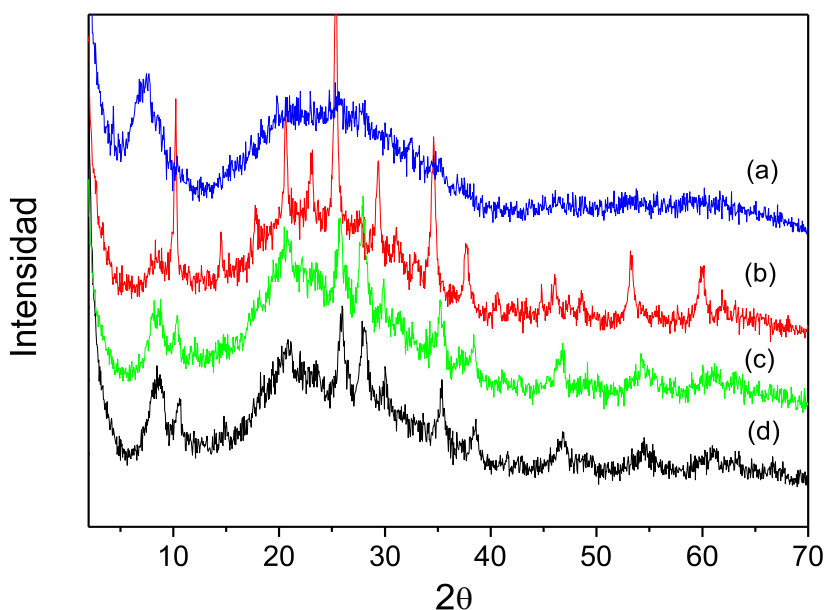


Figura 4.17. Difracción de rayos X de catalizadores TPANax/SiO₂. (a) TPANa0.6/SiO₂; (b) TPANa0.9/SiO₂; (c) TPANa2.5/SiO₂; (d) TPANa3.0/SiO₂

En este difractograma se muestra un pico en $2\theta=7,5^\circ$, observado también en la sal de cesio TPACs0.6/SiO₂, se distingue además una reflexión en $2\theta=25^\circ$ característica del ácido tungstofosfórico.

La variación de la composición química de una sustancia implica la sustitución de átomos, en este caso, de tamaño diferente (Na^+ es de menor tamaño que Cs^+), en posiciones concretas de la estructura. Como resultado de esta sustitución cambian ligeramente las dimensiones de la celda y por lo tanto los espacios reticulares. Las posiciones de las reflexiones, es decir los valores de 2θ a los que se producen las reflexiones, cambian también; en la Figura 4.17 los valores de las líneas asignadas a sales alcalinas cúbicas de ácido tungstofosfórico se encuentran ligeramente corridas hacia ángulos menores. Sin embargo, puede verificarse que estas sales poseen una estructura cristalina cúbica. Los espectros de los catalizadores $\text{TPANa}_{2.5}/\text{SiO}_2$ y $\text{TPANa}_3/\text{SiO}_2$ son similares, mientras que el sólido $\text{TPANa}_{0.9}/\text{SiO}_2$ presenta picos mejor definidos y de mayor intensidad

En la Tabla 4.9 se detalla información referida a los parámetros estructurales obtenidos del estudio de difracción de rayos X para tres de estas sales. En el cálculo de las intensidades relativas, se adoptó como referencia el de mayor altura correspondiente al plano (222).

Tabla 4.9. Parámetros estructurales de sales de sodio del ácido tungstofosfórico

Muestra	Parámetro de la celda unidad, a (Å)	Tamaño cristalito (Å)	Intensidad relativa, (%)	
			Plano referencia (222)	
			(011)	(004)
$\text{TPANa}_{0.9}/\text{SiO}_2$	12,16	163	69 ($2\theta=10,2^\circ$)	60 ($2\theta=29,5^\circ$)
$\text{TPANa}_{2.5}/\text{SiO}_2$	11,96	153	38 ($2\theta=10,4^\circ$)	42 ($2\theta=30,0^\circ$)
$\text{TPANa}_{3.0}/\text{SiO}_2$	11,92	166	37 ($2\theta=10,4^\circ$)	30 ($2\theta=30,1^\circ$)

Los parámetros de celda se mantienen prácticamente constantes y en el orden de los hallados para las sales de cesio. Para el caso de $\text{TPANa}_{0.9}/\text{SiO}_2$, el parámetro de la celda unidad coincide con aquel encontrado para el ácido tungstofosfórico, [101]. Las intensidades de las señales disminuyen con el contenido de sodio, comparando con las

sales anteriores, en estos difractogramas la prevalencia del pico de referencia (222) es menor que en el caso en que el contracción es cesio.

4.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 4.18 se muestra el espectro de FTIR de la serie de catalizadores preparados en base a sales del ácido tungstofosfórico de sodio soportadas sobre sílice comercial. En todos los espectros se observan señales en 3759 cm^{-1} las cuales pueden asignarse a grupos silanoles libres en la superficie provenientes del soporte. Asimismo, se evidencia una banda ensanchada centrada en 3400 cm^{-1} atribuibles a la vibración de grupos hidroxilos de la sílice. Nuevamente, en estos catalizadores se detectan señales en 1620 cm^{-1} asignadas a la presencia de moléculas de agua. En la región comprendida entre $1600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se mantienen las señales características de la estructura Keggin, con la salvedad como antes, de la existencia del solapamiento en la zona 1100 cm^{-1} entre la banda del enlace P-O y la del soporte en la región $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ asignado al modo de estiramiento asimétrico de Si-O-Si [94]. Se registra además el pico en 460 cm^{-1} asignado a sílice.

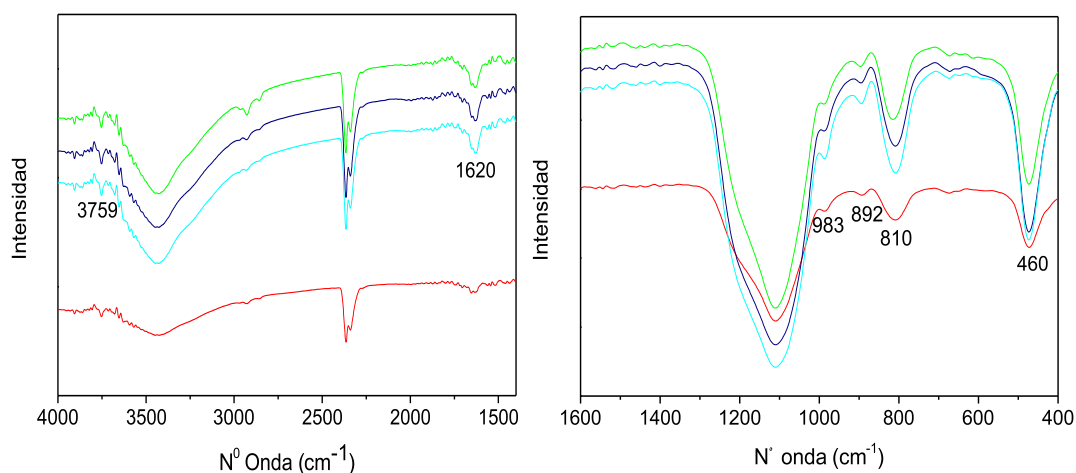


Figura 4.18. Espectro FTIR para catalizadores TPANax/SiO₂. TPANa0.6/SiO₂ (verde), TPANa0.9/SiO₂ (rojo), TPANa2.0/SiO₂ (azul), TPANa3.0/SiO₂ (celeste)

4.3.3. Espectroscopia de infrarrojo con piridina adsorbida

En los espectros de la Figura 4.19 tomados a temperatura ambiente, no se observan diferencias apreciables en función del contenido teórico de sodio presente en éstos sólidos.

Se registra claramente una banda en 1543 cm^{-1} asignada al modo ν_{19b} del ión piridinio la cual indica la presencia de sitios ácidos Brønsted. Asimismo se observa una señal en 1460 cm^{-1} , la cual, según la bibliografía [104] se encuentra dentro del rango de número de onda asignable a modos ν_{19b} de piridina coordinada a sitios ácidos Lewis; anteriormente se discutió que para las sales ácidas de cesio existe información en la bibliografía que esta señal puede solaparse con la correspondiente al puente hidrógeno piridina de los grupos hidroxilos de la sílice ubicada en $1440\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$. De todos modos, para estos sólidos la banda se encuentra ligeramente corrida hacia valores mayores ($\approx 1460\text{ cm}^{-1}$).

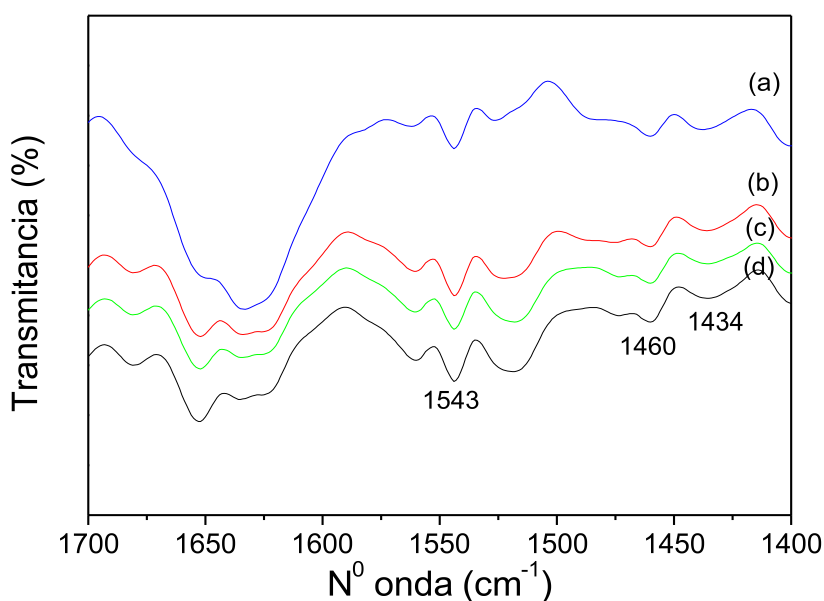


Figura 4.19. Espectro FTIR de (a) TPANa0.6/SiO₂, (b) TPANa0.9/SiO₂, (c) TPANa2.5/SiO₂, (d) TPANa3.0/SiO₂, con piridina

4.3.4. Análisis termogravimétrico

Durante el tratamiento térmico de esta serie de catalizadores, se observa un comportamiento en la pérdida de peso similar a las sales que contienen cesio como catión. En la Figura 4.20 se muestran los perfiles de pérdida de peso en función de la temperatura.

Considerando la interpretación típica de las curvas termogravimétricas para sales del ácido tungstofosfórico [68], se puede describir el proceso de la siguiente manera: una primera zona de pérdida de peso asociada a agua fisisorbida que se extiende hasta 100°C aproximadamente; luego pérdida de agua de cristalización (hasta $\approx 200^\circ\text{C}$) y finalmente una tercera etapa de descomposición de la sal anhidra debido a la eliminación del agua de constitución.

A efectos de realizar los cálculos de pérdida de peso se consideran tres intervalos de temperatura: el primer intervalo comprende desde la temperatura ambiente hasta 100°C en el cual se registra la pérdida de agua fisisorbida, entre 100°C y 200°C asociada a la pérdida de agua de hidratación, y una pérdida de masa asociada a otros efectos entre 200 y 500°C. Los valores máximos para la eliminación de agua fisisorbida varían entre 45°C y 60°C dependiendo del contenido de sodio. Las curvas de TGA obtenidas para todos los sólidos muestran un comportamiento similar.

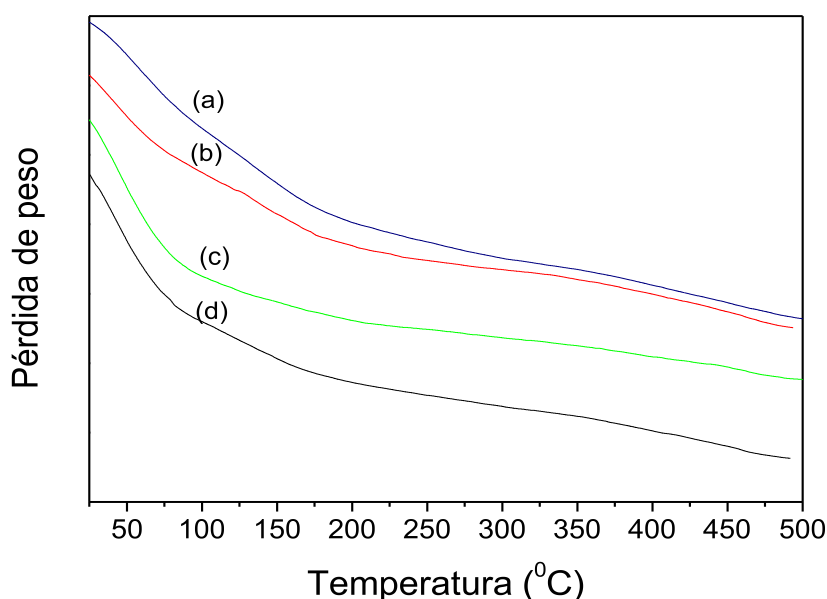


Figura 4.20. TGA: (a) $\text{TPANa}_{0.6}/\text{SiO}_2$, (b) $\text{TPANa}_{0.9}/\text{SiO}_2$, (c) $\text{TPANa}_{2.5}/\text{SiO}_2$, (d) $\text{TPANa}_{3.0}/\text{SiO}_2$

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de pérdida de peso, expresados como porcentaje de la masa inicial de sólido. Como puede observarse, la pérdida de agua de hidratación es mayor para la sal con menor contenido de sodio, como era de esperar si se considera que se trata de una fase ácida dispersa sobre la sal neutra.

Choi y col. [75] han informado que la estabilidad de TPA aumenta 75°C cuando se lo soporta sobre sílice mesoporosa, por lo que la estructura Keggin se mantiene inalterada hasta temperaturas cercanas a 600°C. Asimismo, los mismos autores han demostrado que la estabilidad térmica mejora aún más sustituyendo protones del ácido por cationes Cs^+ a expensas, de una pérdida de actividad catalítica ocasionada por la menor cantidad de protones disponibles. Este comportamiento se ha extendido a sales con cationes de menor tamaño que Cs^+ .

Tabla 4.10.- TGA de sales ácidas de sodio del ácido tungstofosfórico.

Sólido	Pérdida peso (%) (hasta 100°C)	Pérdida peso (%) (100°C - 200°C)	Pérdida peso (%) (200°C - 500°C)
TPANa0.6/SiO ₂	1,53	1,29	0,83
TPANa0.9/SiO ₂	0,15	0,69	0,80
TPANa2.5/SiO ₂	0,70	0,62	0,58
TPANa3.0/SiO ₂	2,3	0,70	0,75

4.3.5. Adsorción de piridina y α -pineno

La serie de catalizadores de sales ácidas de ácido tungstofosfórico de sodio soportadas sobre sílice fue sometida a un análisis termogravimétrico a fin de evaluar la capacidad de adsorción de piridina y del reactivo de la reacción en estudio. A partir de los resultados experimentales, pudo observarse que el catalizador TPANa0.6/SiO₂ es el que retiene mayor cantidad de piridina, prácticamente lo mismo que el ácido tungstofosfórico soportado, lo que indicaría que esta sal presenta un nivel y tipo de acidez equivalente al ácido puro, el resto de la serie mostró un comportamiento análogo a las sales TPACsx/SiO₂.

Respecto a la capacidad de adsorción de α -pineno, los resultados de cantidad adsorbida varió entre 3,95% para TPANa0.6/ SiO₂ a 0,35% para la sal de sodio neutra. Dado que el α -pineno es una molécula no polar, que las sales del grupo A poseen menor área superficial específica [75], y que la adsorción es un fenómeno superficial, los

resultados responden al comportamiento esperado, de todos modos, no difieren en gran medida del correspondiente a la serie preparada con cesio como contracción.

4.4. Estudio comparativo de catalizadores: caracterización.

En un estudio comparativo realizado entre catalizadores a base de sales del ácido tungstofosfórico (TPACs2.0/ SiO₂ y TPANa2.0/ SiO₂) con diferentes cationes, se midieron las concentraciones de cesio y sodio por el método de absorción atómica, los resultados fueron de 42 ppm de cesio y 41 ppm de sodio. Los valores teóricos, calculados con las cantidades de Cs₂CO₃ y Na₂CO₃ agregadas en la preparación de cada catalizador fueron de 49,8 ppm de cesio y 45,1 ppm para sodio. El estudio permitió comprobar la presencia de los metales en las muestras con una diferencia del 9,4% promedio respecto del valor teórico

Los estudios de termogravimetría con piridina permitieron comparar la acidez superficial de ambos catalizadores.

Los valores de pérdida de peso hallados para los intervalos indicados muestran que el catalizador TPACs2.0/SiO₂ es capaz de retener mayor cantidad de moléculas de piridina cuando se lo somete a alta temperatura.

Pizzio y col. [47] utilizaron la titulación potenciométrica para medir la acidez total y la máxima fuerza ácida de heteropolicompuestos.

En la Figura 4.21 se muestran los perfiles obtenidos para la titulación potenciométrica de catalizadores en base a sales del ácido tungstofosfórico con diferentes cationes.

El potencial de electrodo inicial E_i es una medida de la fuerza ácida de los sitios de la superficie del sólido mientras que el rango donde se alcanza el plateau da cuenta del número total de sitios ácidos. Por otro lado, la fuerza ácida de estos sitios puede clasificarse de acuerdo a la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), -100 mV $< E_i < 0$ mV (sitios débiles) y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles). Desde la Figura 4.21 es evidente que los catalizadores poseen sitios ácidos muy fuertes ya que el valor de E_0 varía entre 360 mV y 390 mV. Esta diferencia no es significativa.

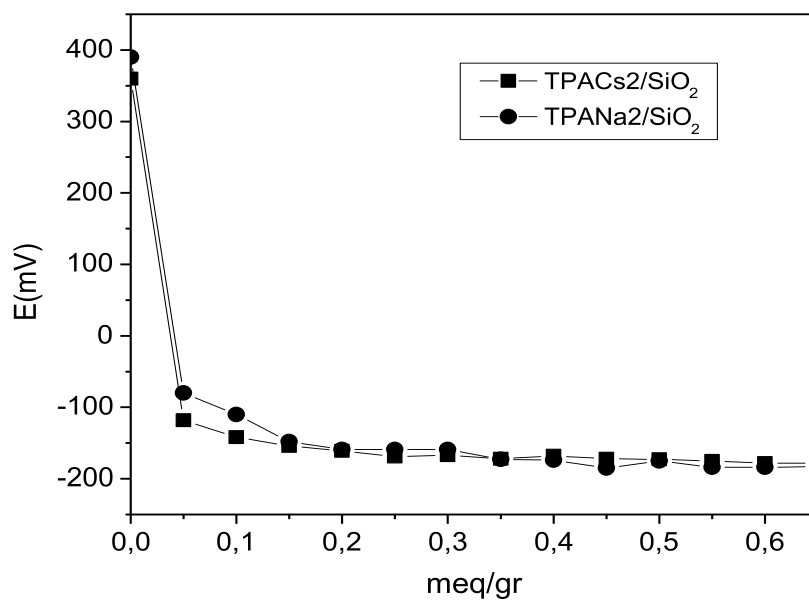


Figura 4.21. Perfiles de titulación potenciométrica de catalizadores TPACs2.0/SiO₂ y TPANa2.0/SiO₂.

CAPITULO 5

DISCUSIÓN Y RESULTADOS COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

5.1. Introducción

El objetivo principal de este capítulo está orientado a seleccionar el sistema catalítico y las condiciones de proceso más adecuadas para llevar a cabo la reacción de isomerización de α -pineno.

Por consiguiente, se planteó el estudio del comportamiento de diferentes catalizadores en la reacción de isomerización en fase líquida.

Se llevaron a cabo ensayos catalíticos en los que se emplearon los catalizadores preparados y caracterizados en la primera etapa de la investigación.

En las experiencias se modificaron temperatura de reacción, cantidad de catalizador y tipo de catalizador empleado.

En la Tabla 5.1 se detallan las distintas condiciones de operación empleadas en la reacción de isomerización en fase líquida utilizando 20 ml de reactivo en cada experimento.

Tabla 5.1. Condiciones de operación de experiencias catalíticas.

Reactivo	Experiencia	Catalizador	Temperatura (°C)	Masa de catalizador (g)
α -pineno	1	TPATi50	80	0,200
	2	TPAZr50	80	0,200
	3	TPASi50	80	0,200
	4	TPASi50	45	0,200
	5	TPASi50	130	0,200
	6	TPASi50	100	0,400
	7	TPASi50	100	0,800
	8	TPASi50	130	0,800
	9	TPASi28	80	0,200
	10	TPASi28	80	0,250
	11	TPACs0.6/SiO ₂	60	0,160
	12	TPACs0.6/ SiO ₂	60	0,340
	13	TPACs0.6/ SiO ₂	80	0,200
	14	TPACs0.6/ SiO ₂	100	0,160

Tabla 5.1. Condiciones de operación de experiencias catalíticas. (Continuación)

Reactivo	Experiencia	Catalizador	Temperatura (°C)	Masa de catalizador (g)	
α-pineno	15	TPACs0.6/ SiO ₂	100	0,340	
	16	TPACs0.9/ SiO ₂	80	0,200	
	17	TPACs1.5/ SiO ₂	46	0,250	
	18	TPACs1.5/ SiO ₂	80	0,100	
	19	TPACs1.5/ SiO ₂	80	0,250	
	20	TPACs1.5/ SiO ₂	80	0,400	
	21	TPACs1.5/ SiO ₂	110	0,250	
	22	TPACs2.0/ SiO ₂	60	0,100	
	23	TPACs2.0/ SiO ₂	60	0,200	
	24	TPACs2.0/ SiO ₂	60	0,400	
	25	TPACs2.0/ SiO ₂	70	0,200	
	26	TPACs2.0/ SiO ₂	80	0,200	
	27	TPACs2.0/ SiO ₂	80	0,250	
	28	TPACs2.0/ SiO ₂	100	0,100	
	29	TPACs2.0/ SiO ₂	100	0,400	
	30	TPACs2.4/ SiO ₂	60	0,160	
	31	TPACs2.4/ SiO ₂	60	0,340	
	32	TPACs2.4/ SiO ₂	100	0,160	
	33	TPACs2.4/ SiO ₂	100	0,340	
	34	TPACs3.0/ SiO ₂	80	0,200	
	35	TPACs3.0/ SiO ₂	80	0,250	
	36	TPANa2.0/ SiO ₂	60	0,200	
	37	TPANa2.0/ SiO ₂	70	0,200	
	38	TPANa2.0/ SiO ₂	80	0,200	
	Limoneno	39	TPACs2.0/ SiO ₂	70	0,200
	Canfeno	40	TPACs2.0/ SiO ₂	70	0,200

Para cada una de estas experiencias, se evaluó la conversión de α -pineno, el rendimiento en los productos de reacción y la selectividad a canfeno, según fueron definidas en el Capítulo 3. También resultó de interés calcular la velocidad inicial de producción de canfeno, la misma se estimó a partir de la pendiente de la curva composición versus tiempo a $t=t_0$ donde S_{BET} es la superficie específica del catalizador.

$$r_{P0} = \frac{1}{S_{BET}} \left. \frac{dn_P}{dt} \right|_{t=t_0} \quad (5.1)$$

La velocidad inicial de reacción en términos de la composición de α -pineno se evaluó considerando los primeros 5 minutos de reacción.

Atalay y col. [15], llevaron a cabo la reacción en blanco, sin catalizador y a una temperatura de 100°C, encontraron que el α -pineno se descompone térmicamente en α -terpineno, fencheno, p-cimeno y otros compuestos con tiempos de retención en cromatografía altos. La conversión de α -pineno fue de 4,6% lo que indica la necesidad de la utilización de catalizadores para lograr buenos resultados en la reacción de isomerización de α -pineno.

En las Tablas A1-A4 del Apéndice A se detallan las composiciones de reactivo y productos de reacción en función del tiempo para las diferentes condiciones de trabajo, los resultados experimentales muestran la formación de dos productos mayoritarios: canfeno y limoneno. El primero de ellos es el producto principal y de interés en esta reacción, el limoneno es el segundo en orden de importancia y le siguen, α y γ terpinenos, terpinoleno y cimenos entre otros. También, bajo ciertas condiciones de operación, se detectó la formación de compuestos de mayor peso molecular, a los que se les denominó PATR, (productos de alto tiempo de retención en cromatografía de gases).

Cuando el reactivo se pone en contacto con un catalizador ácido la reacción procede mediante la formación de carbocationes, los cuales pueden experimentar rearrreglos y transformarse en isómeros. Cuando la actividad catalítica es muy alta, la isomerización transcurre rápidamente y puede producirse la dimerización de los isómeros; la concentración de los homo o hetero-dímeros formados depende de los sitios ácidos presentes en el catalizador.

La propuesta de formación de carbocationes o productos intermediarios de reacción que intervienen en la isomerización de α -pineno es como la que se muestra en la Figura 5.1.

Sin embargo, se plantean diferencias en la ruta de formación de compuestos monocíclicos, en particular con la posibilidad de que el limoneno formado se transforme en otros compuestos terpénicos.

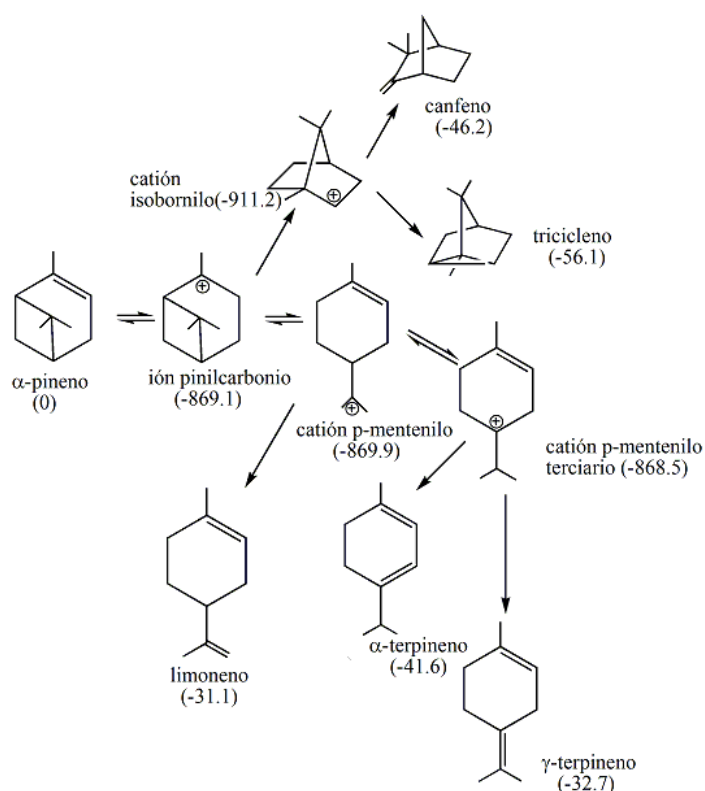


Figura 5.1. Esquema de la reacción de isomerización de α -pineno en fase líquida. (Entre paréntesis diferencia de energía de formación en kJ mol⁻¹ respecto a α -pineno), [105].

Cuando se alcanzan altos niveles de conversión en pocos minutos, se forman subproductos de reacción identificados como productos de altos tiempos de retención al ser detectados por cromatografía gaseosa. Si bien no se han identificado individualmente se conoce que conforman una mezcla de dímeros, trímeros y especies oligoméricas.

La isomerización de α -pineno en presencia de catalizadores ácidos es una reacción ampliamente estudiada. Los esquemas de reacción propuestos por diferentes autores [3, 4, 9, 105], coinciden en que se trata de un esquema de reacción en paralelo. El mecanismo de formación de canfeno se encuentra descrito por Frank Ebmeyer [23].

5.2. Ácido tungstofosfórico soportado.

5.2.1. Actividad y Selectividad

La Figura 5.2 muestra el cambio de la conversión de α -pineno con el tiempo de reacción para los catalizadores TPASi50, TPATi50 y TPAZr50.

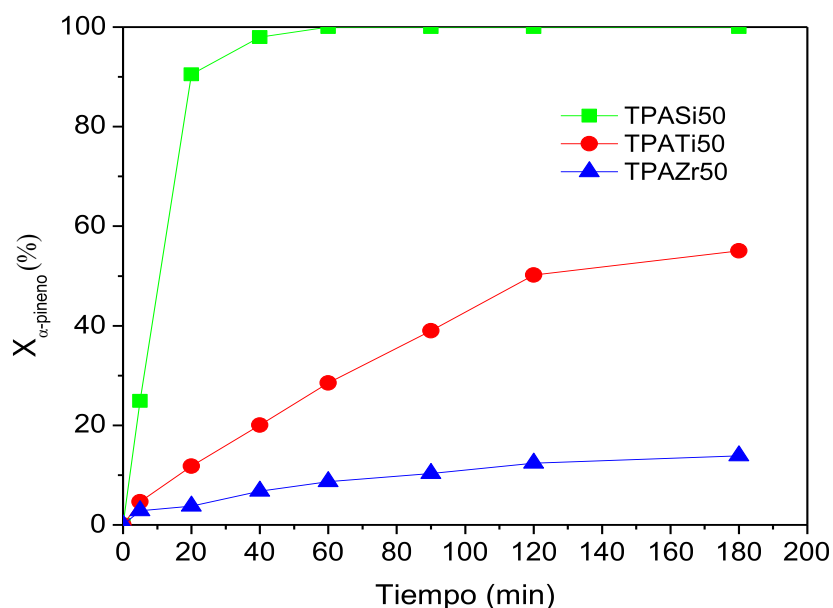


Figura 5.2. Influencia del soporte en la conversión de α -pineno. 80°C; 0,2 g catalizador; 20 ml α -pineno.

La máxima actividad se obtiene con el catalizador TPASi50, en 60 minutos la conversión de α -pineno es completa para este catalizador, en cambio el catalizador TPAZr50 muestra muy baja actividad.

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran el cambio de la selectividad a los productos principales canfeno y limoneno para las mismas condiciones experimentales indicadas en la Figura 5.2.

El catalizador TPAZr50 es el más selectivo a canfeno, es decir se presenta el compromiso clásico entre actividad y selectividad en el estudio de reacciones complejas de múltiples productos.

En la Figura 5.4 se observa que el catalizador soportado sobre sílice, si bien es el más activo para transformar α -pineno es el que produce menores concentraciones de limoneno. Los catalizadores que generan una mayor relación de canfeno a limoneno son los más interesantes porque orientan el camino de reacción hacia compuestos bicíclicos.

Las condiciones de reacción, temperatura y cantidad de catalizador deben controlarse cuidadosamente según el tipo de productos de interés, ya sean los isómeros o los dímeros.

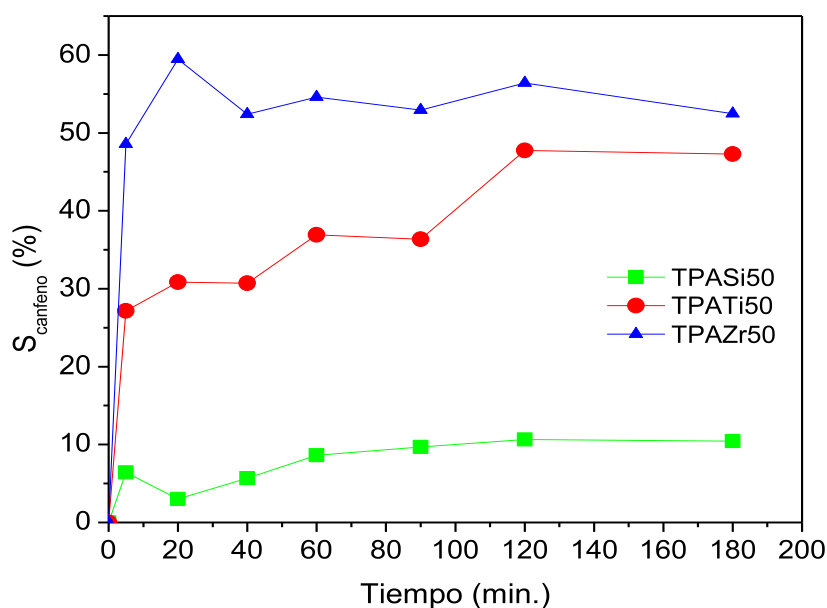


Figura 5.3. Influencia del soporte en la selectividad a canfeno.

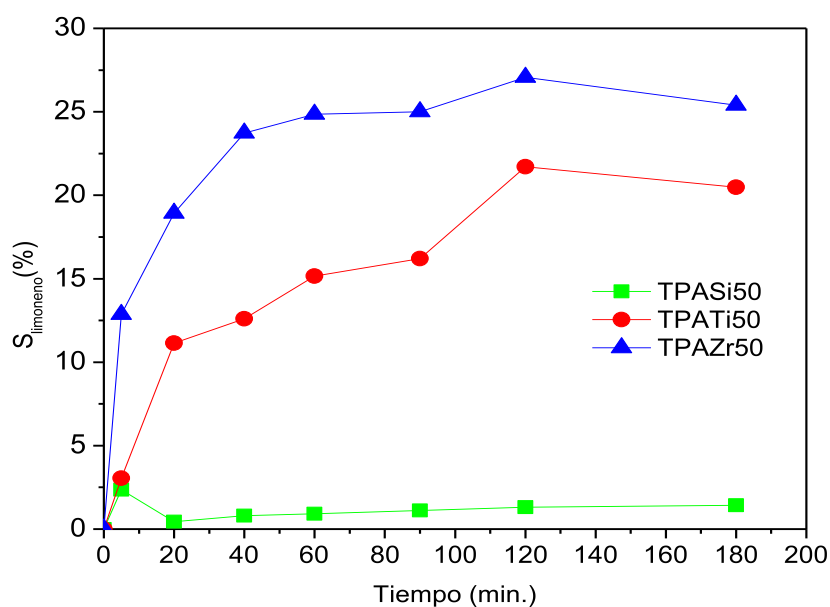


Figura 5.4. Influencia del soporte en la selectividad a limoneno.

Cuando el α -pineno reaccionó en presencia de TPASi50 como catalizador, en condiciones experimentales moderadas (bajas temperaturas y poca cantidad de catalizador: 80°C, 0,2 g catalizador, 20 ml α -pineno), prevaleció la reacción de isomerización y los principales productos de reacción fueron canfeno y limoneno. Para condiciones de reacción más severas, (altas temperaturas y alta masa de catalizador:

130°C, 0,8 g catalizador, 20 ml α -pineno), se obtuvieron los siguientes productos a) dímeros de fórmula $C_{20}H_{32}$ libre de terpenos oligomeros, b) p-cimeno como subproducto y c) isómeros del α -pineno no condensados. En esta reacción se produce p-cimeno que si bien es un producto que tiene aplicaciones industriales, está presente en pequeñas cantidades y limita la producción de dímeros. El terpeno dímero que se forma tiene al menos una doble unión y comprende isómeros de $C_{20}H_{32}$ que incluyen estructuras tricíclicas, bicíclicas y/o monocíclicas. Los análisis de CG/MS revelan que la región donde se encuentran los dímeros es una mezcla compleja de picos con peso molecular 272.

En la Tabla 5.2 se muestran los resultados de conversión de α -pineno, selectividad a canfeno, monoterpenos, cimeno y dímeros respectivamente, para diferentes condiciones experimentales.

Las experiencias 1, 2 y 3 de la Tabla 5.2 muestran claramente que a medida que la temperatura aumenta, se favorece la reacción de dimerización pasando desde una selectividad a dímeros del 1% al 55% al aumentar la temperatura desde 45°C hasta 130°C, mientras que la selectividad a monoterpenos decae de 95% a 19%. Es decir que un aumento de temperatura aumenta la dimerización a expensas de la isomerización. Un comportamiento análogo se observa entre las experiencias 5 y 6.

Por otro lado, comparando las experiencias 4 y 5 (temperatura de reacción 100°C) y las 3 y 6 (130°C), se advierte una relación entre la masa de catalizador y la selectividad a compuestos monoterpénicos. Así, a 100°C, duplicando la cantidad de catalizador, se logra aproximadamente un 36% de aumento en la selectividad a monoterpenos, mientras que a 130°C la mejora es del 39% aumentando cuatro veces la cantidad de catalizador en la reacción. La selectividad hacia los dímeros se mantiene prácticamente constante para las experiencias 3, 4, 5 y 6 para el tiempo de reacción indicado. La presencia de mayor cantidad de sitios ácidos como consecuencia de una mayor concentración de catalizador en la mezcla reaccionante, favorece la formación de carbocationes que inician la reacción de isomerización; si se asume que la formación de hetero u homodímeros consiste en dos etapas consecutivas: isomerización y posterior dimerización, se espera que a altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados la selectividad en monoterpenos debería disminuir.

Tabla 5.2. Conversión de α -pineno (X), selectividad a monoterpenos (S_{MT}), cimeno (S_{Ci}) y dímeros (S_D), en diferentes condiciones experimentales.

Experiencia	Catalizador	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	X(%)	S_{MT} (%)	S_{Ci} (%)	S_D (%)	
	Tipo	Relación (%)(*)						
1	TPASi50	1	45	180	28	95	4	1
2	TPASi50	1	80	120	93	65	15	20
3	TPASi50	1	130	60	100	19	26	55
4	TPASi50	2	100	60	100	23	22	50
5	TPASi50	4	100	<60	100	36	6	58
6	TPASi50	4	130	<60	100	31	15	54
7	TPA	**	100	60	100	56	27	17

*expresado como porcentaje (masa de catalizador/volumen de α -pineno, g ml⁻¹)

** 50 mg para comparar con experiencia 4

La reacción estudiada es altamente exotérmica y, en el momento del agregado del catalizador, se han registrado aumentos en la temperatura de la mezcla reaccionante de 10 a 15°C, este aumento de temperatura ha sido acompañado por la formación de especies oligoméricas que contienen múltiples enlaces.

Como se ha señalado antes, para llevar a cabo la isomerización de α -pineno se requiere de la participación de protones de hidrógeno, por otro lado, es conocido que los heteropoliácidos son ácidos más fuertes que los ácidos minerales convencionales. Los resultados de la experiencia 7 demuestran la capacidad del ácido tungstofosfórico sin soportar para catalizar esta reacción de isomerización. Sin embargo, a fin de lograr una mejor separación del catalizador y la mezcla de reacción resulta necesario soportarlo en materiales adecuados. La actividad catalítica de los heteropoliácidos soportados

depende principalmente de parámetros tales como: naturaleza del soporte, pretratamiento, solvente utilizado y masa de ácido soportada.

En la Tabla 5.3 se muestran resultados de actividad catalítica de ácido tungstofosfórico soportado sobre distintos materiales.

Tabla 5.3. Actividad inicial de catalizadores de TPA soportados en la isomerización de α -pineno.

Catalizador	r_i^a	Moléc. _{TPA} ^b	TOF ^c	S _{BET} m ² g ⁻¹	Conversión α - pineno(%) ^d
TPAZr50	0,380	6,2	363,6	180	13,88
TPATi50	0,024	0,6	22,91	17	55,06
TPASi50	0,276	1,5	263,8	72	100,00

^a [moles α -pineno reaccionados min⁻¹ g_{cat}⁻¹]

^b Moléc._{TPA} = (%TPA/100)*6.02*10⁵/S_{BET}*2880; [moléculas de TPA nm⁻²_{cat}]

^c [moles α -pineno reaccionados min⁻¹ (mol TPA)⁻¹] Calculada a 5 minutos.

^d evaluada a 3 horas de reacción (80°C, 0,2 g catalizador, 20 ml α -pineno)

Con el objetivo de calcular la actividad intrínseca de cada material soportado, se midió la velocidad de reacción en condiciones iniciales (5 minutos), es decir a bajos valores de conversión. Estos resultados se utilizaron para evaluar el número de recambio (TOF) considerando que el material activo es el ácido tungstofosfórico. A partir de los resultados obtenidos puede observarse que, en primer lugar, se verifica que el tipo de soporte influye en la actividad catalítica, es decir, la actividad inicial es mayor cuando se usa zirconia como soporte y menor para óxido de titanio, sin embargo para TPATi50 no se logran valores de conversión globales de interés a la temperatura de 80°C.

Considerando los estudios de caracterización realizados a estos sólidos se puede establecer que la elevada actividad se asocia al catalizador con mayor acidez. Específicamente, la presencia de sitios ácidos Brønsted catalizan la reacción de

isomerización de α -pineno, tal como ha sido encontrado por distintos autores utilizando diferentes sólidos catalíticos [4, 14, 15, 106].

5.2.1.1. Efecto de la carga de TPA sobre la actividad y selectividad.

Se estudió el efecto de la carga de ácido tungstofosfórico sobre la actividad y selectividad hacia el producto principal de la isomerización catalítica. Para ello se preparó otro catalizador, denominado TPASi28, con una carga nominal de ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) que genera un cubrimiento del 30% de la monocapa. Asumiendo que el diámetro de una unidad Keggin es de 12 Å y que el área específica de la sílice es de $186 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, se requiere una carga teórica de TPA del 28% (masa de heteropoliácido/ masa total).

Los resultados de las experiencias catalíticas (9 y 10 de la Tabla 5.1) mostraron que la conversión de α -pineno alcanzaba el 99% en 3 horas de reacción con bajas relaciones de masa de catalizador a volumen de reactivo y temperaturas moderadas (80°C). Por otra parte, se logró una selectividad a canfeno del 49% en las mismas condiciones. En la Figura 5.5 se muestra la distribución de productos obtenida utilizando este catalizador.

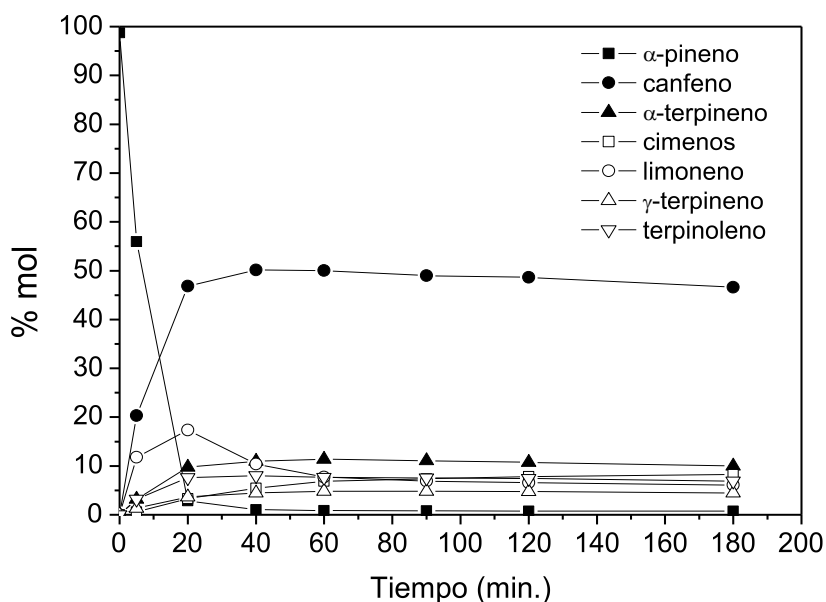


Figura 5.5. Distribución de productos para la isomerización de α -pineno. Condiciones de reacción: 80°C , 1% (masa cat. / volumen reactivo), TPASi28.

Los productos de reacción incluyeron monoterpenos mono y bicíclicos con alto rendimiento en canfeno. Por otro lado, dado que el limoneno es un compuesto más reactivo que canfeno, puede transformarse en diferentes terpenos tales como α y γ terpinenos, terpinoleno e isoterpinoleno. La concentración de compuestos de alto tiempo de retención (PATR), no mostrados en la Figura, fue del orden del 1,49% (mol).

Tomando como base a estos resultados, se decidió proseguir el estudio con sales de TPA utilizando 28% (p/p) de ácido tungstofosfórico sobre sílice.

5.3. Sales de cesio de ácido tungstofosfórico soportadas.

5.3.1. Análisis de actividad y selectividad.

En la Figura 5.6 se muestran los datos de la concentración de α -pineno en función del tiempo obtenidos cuando las experiencias se realizaron a 80°C y una relación de masa de catalizador a volumen de reactivo del 1% (p/v).

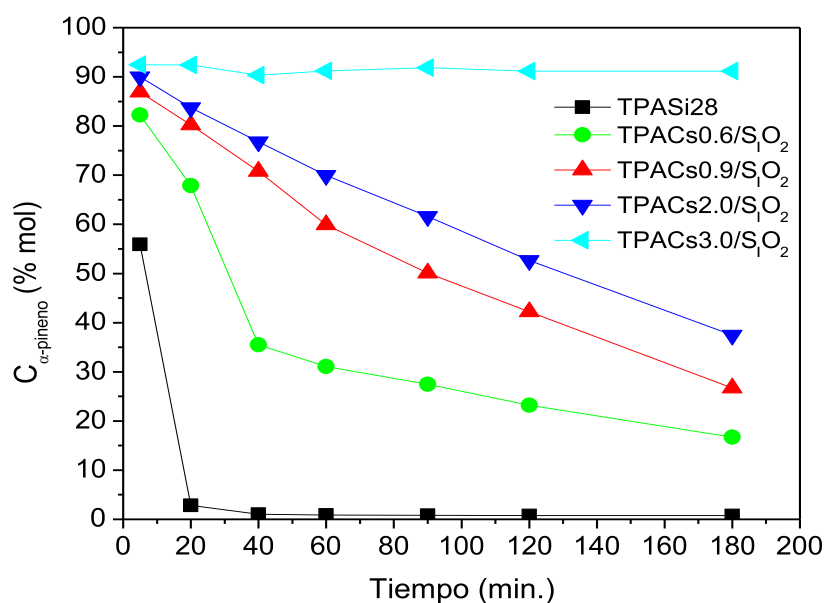


Figura 5.6. Concentración de α -pineno para catalizadores TPACsx/SiO₂

Claramente se observa que la actividad catalítica disminuye a medida que aumenta el contenido de cesio en el catalizador, al mismo tiempo desde la gráfica se evidencia cierta desactivación del catalizador sin el agregado de cesio.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de velocidad de formación de los productos mayoritarios en los primeros 5 minutos de la reacción de isomerización de α -pineno, los mismos se expresan como moles de producto por unidad de tiempo y superficie específica de catalizador.

La velocidad inicial de formación de canfeno y limoneno disminuye con el incremento nominal de cesio presente en el catalizador. Haciendo referencia al esquema de reacción propuesto en la Figura 5.1 puede inferirse que, para las condiciones de temperatura y cantidad de catalizador señaladas, el catalizador TPACs2.0/SiO₂ favorece la ruta de formación de canfeno.

Tabla 5.4. Velocidad inicial de formación de productos mayoritarios sobre catalizadores TPACsx/SiO₂

Muestra	Velocidad de formación inicial de canfeno, mmol canfeno min ⁻¹ m ⁻²	Velocidad de formación inicial de limoneno, mmol limoneno min ⁻¹ m ⁻²
TPASi28	0,208	0,121
TPACs0.6/SiO ₂	0,073	0,042
TPACs0.9/SiO ₂	0,074	0,047
TPACs2.0/SiO ₂	0,034	0,008

Condiciones de reacción: 80°C, 1% (masa catalizador/volumen α -pineno)

No sólo resulta interesante encontrar un catalizador con elevada actividad sino que el catalizador más adecuado será aquel que logre mantenerse activo un tiempo considerable.

La Figura 5.7 muestra las conversiones obtenidas para la serie de catalizadores en función del tiempo.

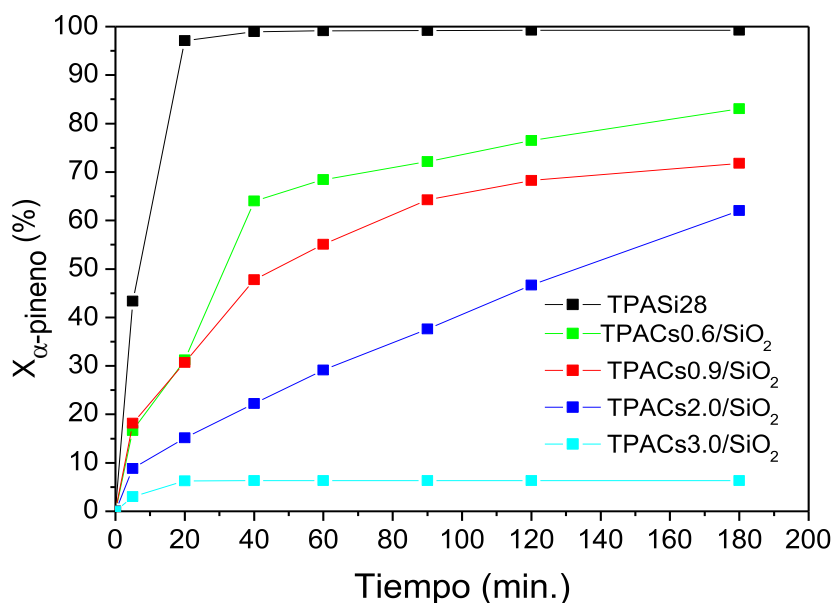


Figura 5.7. Conversión de α -pineno. Serie de catalizadores TPACsx/SiO₂.
Condiciones de reacción: Temperatura: 80°C, 1% (masa cat./volumen reactivo)

La información de la gráfica refuerza la idea que el catalizador con menor contenido de cesio es más ventajoso para la producción de canfeno en términos de su alta actividad catalítica. La mayor actividad catalítica puede atribuirse en primera instancia a la mayor acidez del catalizador de acuerdo a lo hallado en los estudios de FTIR con piridina. Los espectros de FTIR de piridina adsorbida sobre los catalizadores estudiados mostraron bandas que se asignan a la adsorción de piridina sobre sitios Brønsted, las mismas disminuyen con el aumento de cesio lo que indica una disminución en la acidez del catalizador. Los resultados de actividad catalítica también pueden relacionarse con la mayor capacidad de adsorción de α -pineno que muestran los catalizadores con menor contenido de cesio.

Para comparar el efecto de la conversión y la composición del catalizador (TPACs0.6/SiO₂ y TPACs2.0/SiO₂) en la distribución de productos, se graficaron los resultados experimentales de pruebas catalíticas llevadas a cabo a 80°C y 1% (p/v) (Figura 5.8). Como se muestra en esta Figura la distribución de productos depende de la conversión de α -pineno. Se observa que la producción de canfeno y limoneno aumenta con la conversión. Por otro lado, las líneas de tendencia de las curvas de distribución de canfeno prácticamente no presentan diferencias independientemente de poseer bajo contenido de cesio (verde) o mayor cantidad nominal de cesio (azul), sugiriendo que el nivel de conversión afecta más que la composición del catalizador.

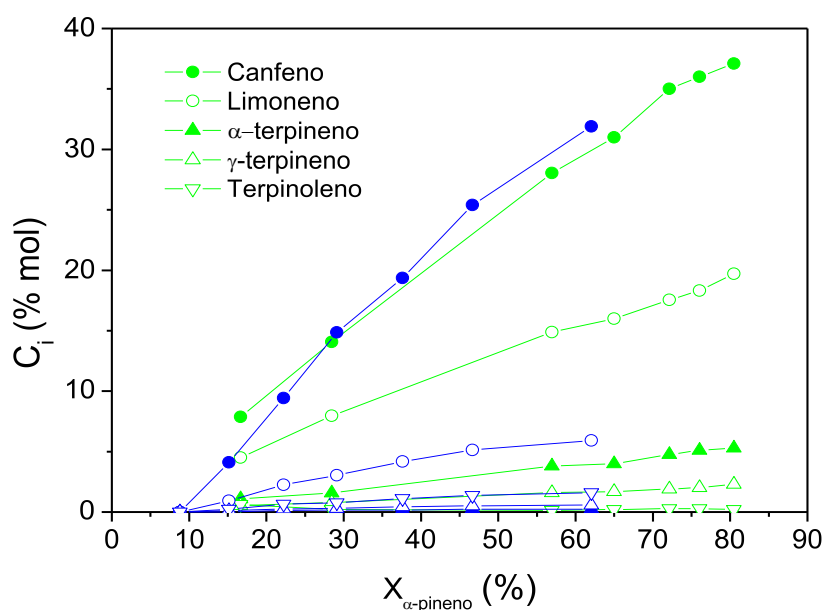


Figura 5.8. Distribución de productos sobre catalizadores TPACs0.6/SiO₂ (símbolos verdes) y TPACs2.0/SiO₂ (símbolos azules).

La producción de terpenos monocíclicos tales como limoneno, α y γ terpinenos es mayor para el caso del catalizador con menor contenido de cesio y la tendencia de la línea de composición es creciente con la conversión, a diferencia de TPACs2.0/SiO₂ para el cual la producción de estos monoterpenos se mantiene prácticamente constante para conversiones de α -pineno superiores al 50%.

Utilizando estos catalizadores también se detectaron como subproductos: triciclono, cimenos, y compuestos PATR (productos de alto tiempo de retención, en el análisis de productos de reacción por cromatografía de gases). Los productos PATR pueden desactivar el catalizador por adsorción sobre la superficie disminuyendo los sitios ácidos necesarios para mantener la actividad catalítica.

Durante la ejecución de ciertas experiencias catalíticas, en condiciones de operación favorables para la obtención de altas velocidades de conversión de α -pineno, se pudo visualizar el cambio de color en el catalizador ocasionado por la formación de PATR. En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran la formación de estos subproductos, expresados en porcentajes en moles de PATR para diferentes catalizadores y condiciones de reacción.

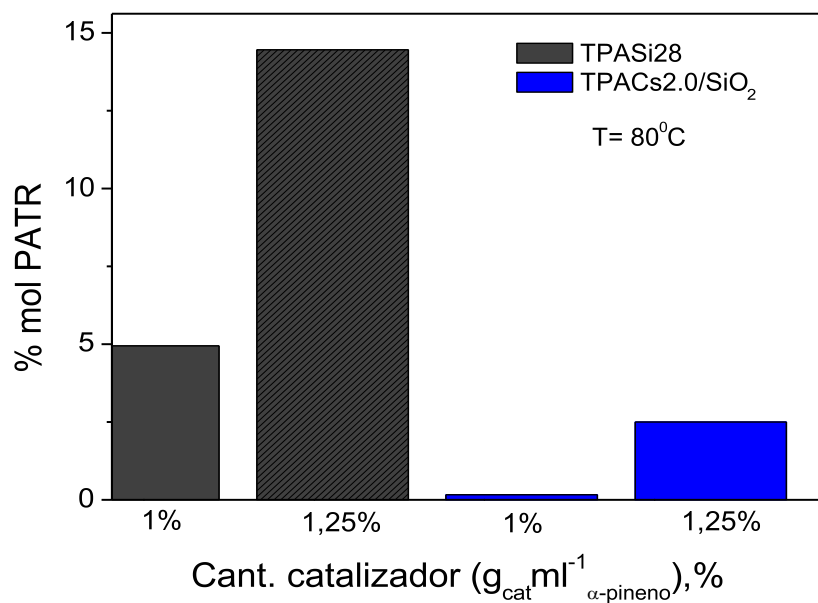


Figura 5.9. Formación de subproductos de alto tiempo de retención (PATR) para TPASi28 y TPACs2.0/SiO₂ a 80°C

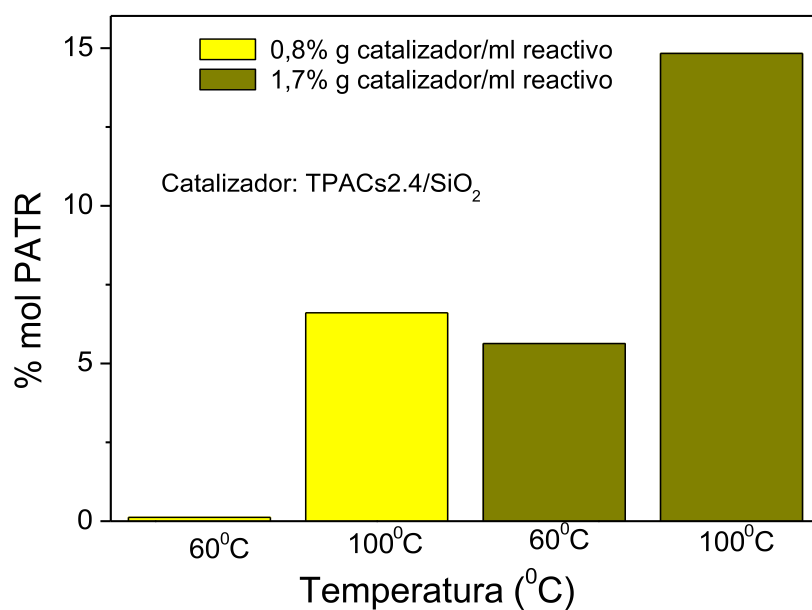


Figura 5.10. Formación de subproductos de alto tiempo de retención (PATR) para TPACs2.4/SiO₂

En la Figura 5.10 se muestra que, para un mismo sólido catalítico, el aumento de temperatura provoca un efecto más importante que el incremento de la cantidad de catalizador usada en la reacción.

Como puede observarse la formación de estos subproductos depende del tipo de catalizador, relación de masa de catalizador por unidad de volumen de reactivo y temperatura de reacción.

La formación de estos compuestos se ve favorecida con el aumento de temperatura y cantidad de catalizador utilizado en la reacción de isomerización de α -pineno. Este efecto es más relevante en el catalizador sin el agregado de cesio.

Una de las características deseables del catalizador seleccionado es lograr que el reactivo sólo se transforme en el producto deseado. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados de selectividad global y de rendimiento a canfeno para 3 horas de reacción a 80°C.

Tabla 5.5. Selectividad y rendimiento en canfeno para catalizadores TPACsx/SiO₂

Catalizador	Selectividad (%)	Rendimiento (%)
TPASi28	49,62	49,25
TPACs0.6/SiO ₂	48,42	40,22
TPACs0.9/SiO ₂	46,72	33,55
TPACs2.0/SiO ₂	68,94	42,78
TPACs3.0/SiO ₂	21,92	1,39

El catalizador TPACs2.0/SiO₂ muestra el mejor valor de selectividad en el producto deseado con un rendimiento del 43% (mol canfeno/ mol α -pineno inicial).

En las Figuras 5.11 y 5.12 se muestran los resultados de selectividad en los productos mayoritarios de la reacción de isomerización en función del tiempo de reacción, no se incluyen los datos de TPACs3.0/SiO₂ debido a los bajos niveles de conversión obtenidos en estas condiciones de operación.

La Figura 5.11 muestra que en los primeros 5 minutos de iniciada la reacción de isomerización, cuando la actividad catalítica es máxima para esta serie de catalizadores, los valores de selectividad en el producto deseado son aproximadamente iguales.

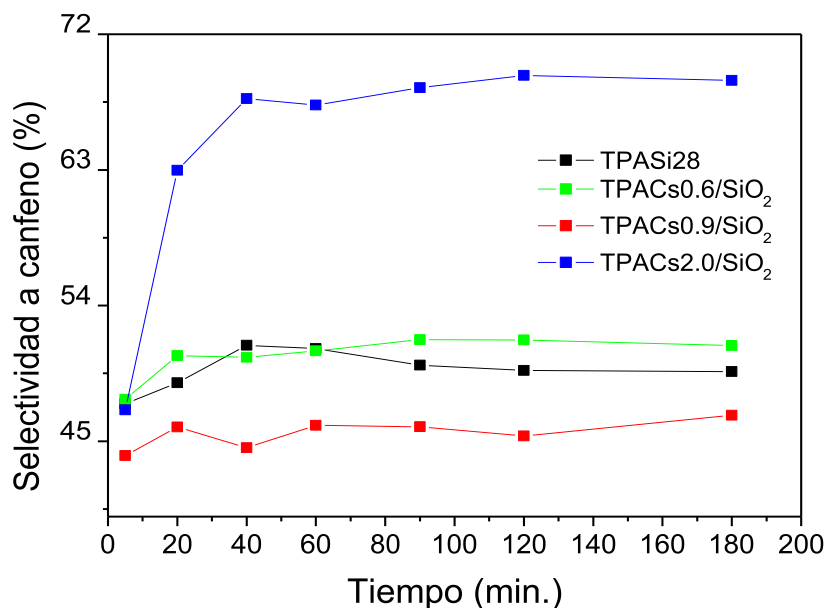


Figura 5.11. Selectividad a canfeno para TPACsx/SiO₂ (80°C, 1% catalizador)

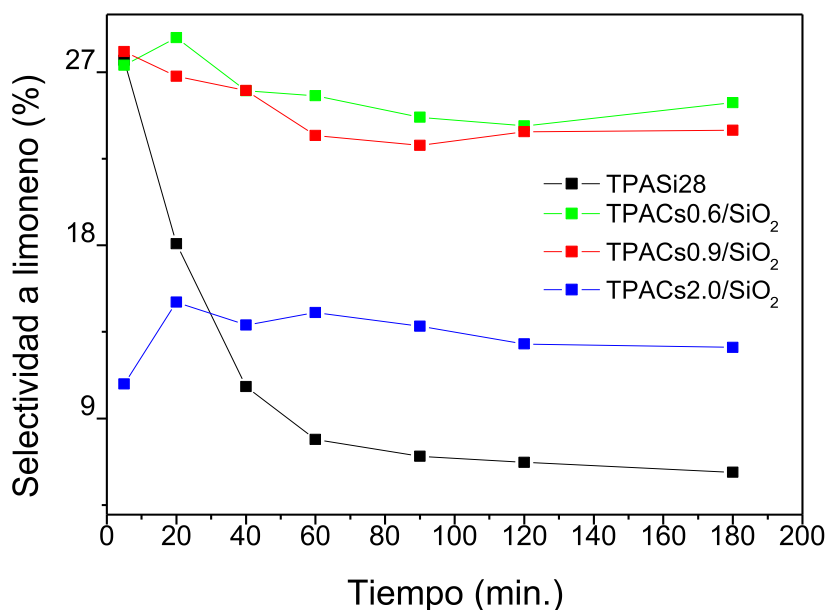


Figura 5.12. Selectividad a limoneno para TPACsx/SiO₂ (80°C, 1% catalizador)

Para tiempos mayores se observa un aumento en la selectividad, especialmente para el catalizador TPACs2.0/SiO₂. En la misma gráfica se muestra claramente que luego de 40 minutos de reacción la selectividad a canfeno para todos los catalizadores se mantiene constante hasta el punto final de la reacción que es de 3 horas.

La selectividad a limoneno (Figura 5.12) se ve favorecida para los catalizadores TPACs0.6/SiO₂ y TPACs0.9/SiO₂, mientras que TPASi28 es el menos selectivo en la

producción de este terpeno monocíclico, simultáneamente se observa una disminución de la selectividad con el tiempo lo que indicaría la descomposición de este producto de reacción. También se estudió la influencia de la temperatura de reacción en la actividad y selectividad en catalizadores conteniendo Cs. Para ello se realizaron experiencias catalíticas a tres temperaturas: 60°C, 70°C y 80°C utilizando el catalizador TPACs2.0/SiO₂.

La Figura 5.13 muestra la variación de la conversión de α -pineno en función de la temperatura de reacción en el intervalo estudiado. Se observa que la conversión aumenta con el incremento de temperatura y el tiempo de reacción. Esta observación indicaría que para alcanzar mayores niveles de conversión se debería aumentar la temperatura. Considerando que esta reacción es altamente exotérmica, será necesario controlar esta variable en valores predeterminados por cuestiones de seguridad operativa, así como para regular la formación de PATR.

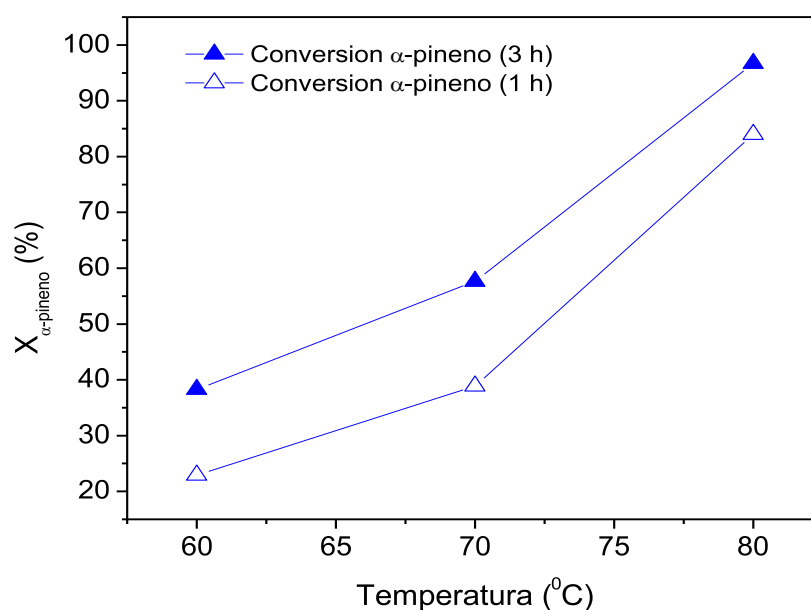


Figura 5.13. Conversión–Temperatura de reacción en la isomerización de α -pineno.
TPACs2.0/SiO₂ (1% p/v)

En la Figura 5.14 se muestra la variación del rendimiento y la selectividad de los principales productos de reacción con el aumento de temperatura, los resultados experimentales denotan diferentes comportamientos para ambos compuestos. Mientras que el rendimiento en el producto deseado (canfeno) aumenta con la temperatura, la

selectividad no cambia notablemente. Un análisis de los datos de rendimiento y selectividad de limoneno reflejan que la selectividad disminuye con la temperatura en el rango estudiado mientras que el rendimiento no se ve prácticamente afectado.

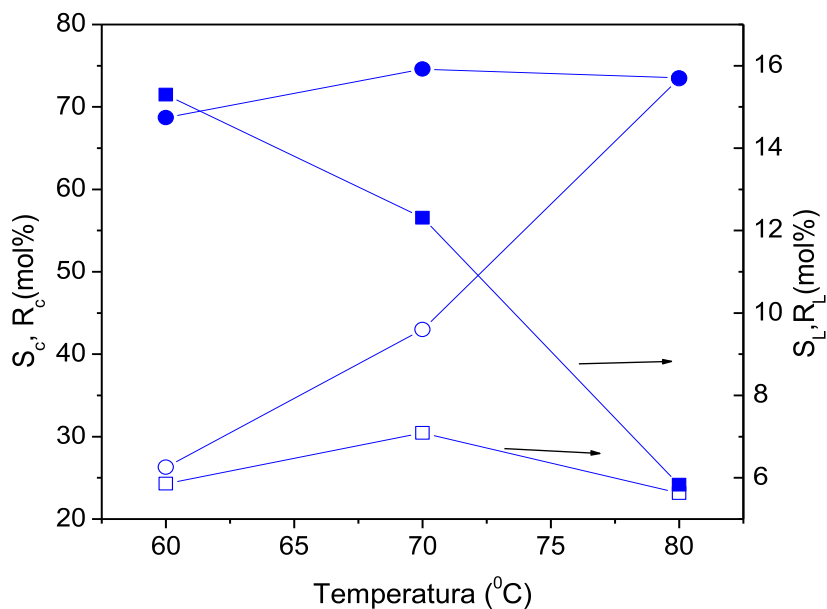


Figura 5.14. Rendimiento (símbolos vacíos) y Selectividad (símbolos llenos) a Canfeno (●) y a Limoneno (■). TPACs2.0/SiO₂ (1% p/v)

A fin de completar los estudios acerca de la distribución de productos obtenida con este catalizador, se realizaron experiencias catalíticas utilizando como reactivo los dos productos principales de la reacción: canfeno y limoneno. En la Tabla 5.6 se muestran los resultados expresados en términos de fracciones molares de los productos de reacción.

Las experiencias de laboratorio se llevaron a cabo a una temperatura de 70°C. Las velocidades iniciales para los tres reactivos calculadas como moles de reactivo por unidad de tiempo y masa de catalizador, fueron 1,62; 0,30 y 0,04 para α -pineno, limoneno y canfeno, respectivamente. Como se puede apreciar, cuando el reactivo es el α -pineno, los productos principales son el canfeno y el limoneno. Se detectan también triciclono, α y δ -terpineno y terpinoleno.

Cuando el reactivo es el canfeno sólo se detectan pequeñas cantidades de triciclono. En la bibliografía [107] se informa que cuando la reacción transcurre a temperaturas mayores que 100°C el canfeno se descompone en otros compuestos monocíclicos.

Tabla 5.6. Distribución de productos de reacción. (Mol%)

Reactivo	Productos de reacción					
	Triciclono	Canfeno	Limoneno	α -Terpineno	γ -Terpineno	Terpinoleno
α -Pineno	0,93	42,43	7,00	1,50	0,86	2,25
Canfeno	0,56	----	----	----	----	----
Limoneno	----	----	----	0,50	0,21	0,42

Temp: 70°C, 1% catalizador (masa cat./vol.reactivo), 180 minutos de reacción

Cuando el reactivo es el limoneno se observa la presencia de α y γ -terpineno y terpinoleno, pero no se detecta ni canfeno o triciclono.

Considerando el esquema de reacción de la Figura 5.1 cuando se hace reaccionar limoneno, no se produce ni canfeno ni triciclono por lo que los cationes p-mentenilo que se tuvieron que haber formado para transformar el limoneno en terpinoleno o α o γ -terpineno no se isomerizaron a pinanilo.

Por otro lado cuando se alimenta canfeno solo se produjo triciclono por lo que el catión isobornilo que se debió haber formado para transformar el canfeno a triciclono tampoco se isomerizó a pinanilo.

Estos resultados indicarían que de acuerdo a como se isomericen el catión pinanilo queda determinada la selectividad y eso ocurre en la primera parte de la reacción. Las transformaciones del catión pinanilo en isobornilo o p-mentenilo son prácticamente irreversibles en las condiciones estudiadas.

En estas condiciones, las velocidades de isomerización de canfeno y limoneno resultan muy bajas por lo que el catalizador resulta altamente selectivo en canfeno.

Los datos obtenidos afirman la validez del esquema de reacción serie-paralelo propuesto por [105].

2.3.2. Reuso y regeneración de catalizadores TPACs_x/SiO₂

Para examinar la vida y reusabilidad de las sales ácidas de ácido tungstofosfórico de cesio soportadas sobre sílice se repitieron las experiencias catalíticas para la síntesis de canfeno utilizando dos catalizadores de la serie: TPACs0.9/SiO₂ y TPACs2.0/SiO₂.

El catalizador fue filtrado y reusado en las mismas condiciones que las utilizadas con un catalizador fresco, sin ningún tratamiento previo tal como lavado o calcinación. Las condiciones de reacción para todas las experiencias se mantuvieron constantes registrando pérdidas de sólido de aproximadamente el 3%.

La Figura 5.15 muestra los resultados obtenidos para el uso del mismo catalizador en dos experiencias consecutivas.

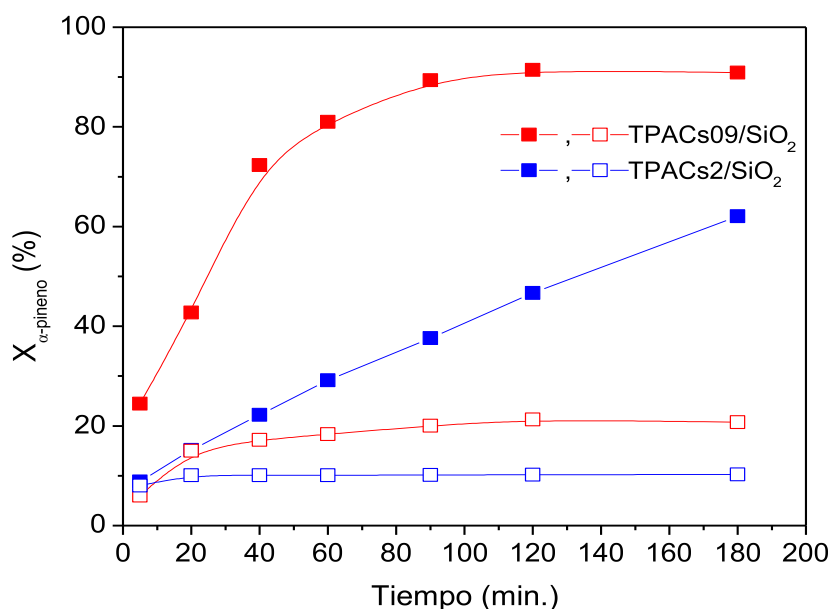


Figura 5.15. Desactivación de catalizadores durante la isomerización de α -pineno. (80°C, Cantidad de cat.: 1% (p/v), símbolos llenos: catalizador fresco, símbolos vacíos: catalizador usado)

De la gráfica se observa que la conversión disminuye considerablemente en el primer reuso del catalizador. Analizando las muestras de catalizador usado, se determinó por IPC el contenido de wolframio presente en la muestra. Se encontró un 30% de W para el catalizador fresco y 16.9% en el catalizador usado lo que indicaría una pérdida del heteropolicompuesto durante la reacción en fase líquida. Por lo tanto se

tiene una pérdida de material por lixiviación del 13.1%, esta sería la primera causa de pérdida de actividad del catalizador.

También se ha de considerar la formación de compuestos precursores de coque como posible causa de desactivación de los catalizadores en estudio.

Aun cuando la desactivación es evidente para ambos catalizadores, los efectos sobre la conversión fueron más notables para el catalizador TPACs0.9/SiO₂.

A efectos de aportar mayor información acerca de los catalizadores usados, se evaluaron las superficies específicas por el método BET de ambos sólidos, observándose una disminución muy importante de las áreas superficiales de los catalizadores usados.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de actividad expresada como moles de α -pineno convertido por unidad de área de catalizador y tiempo, la selectividad a canfeno y la relación de moles de otros productos de reacción por mol de canfeno producido ($S_{i/C}$) para el catalizador TPACs0.9/SiO₂, fresco y usado.

Tabla 5.7. Actividad y Selectividad de TPACs0.9/SiO₂ fresco y usado

	TPACs0.9/SiO ₂		
	a ($\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2}$)	S _C	S _{i/C}
Fresco	0,211	0,46	1,16
Usado (*)	0,530	0,44	1,36

Temperatura: 80°C, Cantidad de catalizador: 1%(p/v) (*) 2^{do} batch, Tiempo: 3 horas.

Los resultados muestran que los moles de α -pineno convertidos por unidad de área cuando el catalizador se usa en una segunda experiencia son mayores, esto se debe a la severa reducción en los valores de superficie específica que sufre el catalizador (133 m²g⁻¹ para el catalizador fresco y 12 m²g⁻¹ para el usado). Al mismo tiempo se observa que la selectividad a canfeno se mantiene aproximadamente constante, mientras que aumenta ligeramente hacia la formación de otros compuestos no deseados.

A fin de recuperar la actividad catalítica se sometió a los catalizadores estudiados a tres tratamientos: lavado en equipo de ultrasonido con dos solventes, n-hexano y éter, y quemado a 280°C con flujo de aire controlado. Mientras que el primer tratamiento no proporcionó resultados favorables, los otros dos permitieron recuperar la actividad catalítica, aunque no totalmente. Cuando se analizaron las muestras de las experiencias catalíticas se encontró, sin embargo una nueva distribución de productos, la selectividad a canfeno, limoneno y otros subproductos evaluada a los 180 minutos de reacción se detalla en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Selectividad de catalizadores frescos y regenerados

Catalizador	Selectividad		
	Canfeno	Limoneno	Otros/Canfeno
TPACs0.9/SiO ₂ fresco	0,462	0,214	1,16
TPACs0.9/SiO ₂ usado	0,440	0,213	1,36
TPACs0.9/SiO ₂ lavado éter (*)	0,265	0,307	2,77
TPACs0.9/SiO ₂ quemado(**)	0,254	0,262	2,94
TPACs2.0/SiO ₂ fresco	0,689	0,124	0,45
TPACs2.0/SiO ₂ usado	0,225	0,200	2,10
TPACs2.0/SiO ₂ lavado éter (*)	0,274	0,295	2,65
TPACs2.0/SiO ₂ quemado(**)	0,325	0,266	2,08

(*)Tres lavados con ultrasonido, (**) quemado a 280°C, flujo de aire 40 ml min⁻¹, 5 horas.

Desde los datos puede inferirse que la selectividad hacia el producto de reacción deseado disminuye en forma considerable con los dos tratamientos realizados. Ambos tratamientos favorecen la formación de otros terpenos monocíclicos. Cuando se compara la selectividad hacia los diferentes productos para los catalizadores con

distinto contenido de cesio se observa que los tratamientos a los que fueron sometidos para reactivarlos reduce la diferencia en la distribución de productos encontrada, afectando especialmente al catalizador TPACs2.0/SiO₂ en la pérdida de selectividad.

Considerando que la diferencia en la acidez superficial de los catalizadores influye en la isomerización de α -pineno, especialmente con respecto a limoneno, podríamos esperar obtener alguna información a partir de estudios de FTIR con piridina de las muestras sometidas a distintos tratamientos de regeneración. Cuando se analizaron las muestras usadas en la reacción de isomerización se encontró que para ambos catalizadores desaparecían las señales a 1543 cm⁻¹ y 1488 cm⁻¹ lo que indicaría una modificación en las propiedades ácidas de los catalizadores. Estas señales, asignadas a sitios ácidos Brønsted, habían sido detectadas en los catalizadores frescos.

Un estudio de FTIR de los catalizadores frescos y usados demostró la presencia de las cuatro bandas características, en el rango 750-1100 cm⁻¹, asignadas a la estructura Keggin del heteropoliácido, lo que revela que la misma no se ve alterada durante la reacción de isomerización.

5.3.3. Optimización de las condiciones de operación para TPACs2.0/SiO₂.

Los resultados expuestos anteriormente han permitido verificar que las sales del ácido tungstofosfórico de cesio soportadas sobre sílice comercial (TPACsx/SiO₂) son sólidos aptos para llevar a cabo la isomerización de α -pineno en fase líquida. Y considerando que la temperatura y cantidad de catalizador son dos variables que influyen de manera crucial en la distribución de productos encontrada se decidió estudiar de manera sistemática su efecto. Se utilizó la metodología de la superficie de respuesta en conjunción con un diseño factorial centrado, para determinar las condiciones de temperatura y cantidad de catalizador óptimas en la producción de canfeno utilizando uno de estos catalizadores (TPACs2.0/SiO₂).

Puesto que el objetivo del diseño de experimentos es determinar las condiciones de reacción óptimas para maximizar la actividad catalítica y la selectividad a productos de interés, se eligieron como variables de respuesta la conversión de α -pineno y la actividad por mol de Cs (TOF) así como las selectividades a los principales productos de reacción: canfeno y limoneno. En la Tabla 5.8 se muestran los resultados de

conversión, actividad catalítica y selectividad hacia los productos de reacción en términos de la matriz de experimentos.

Tabla 5.8. Matriz de experimentos y valores de las variables respuesta

Exp.	Cantidad		Temperatura		X , % (*)	TOF (**)	Selectividades					
	cat.		°C	B			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	g ml ⁻¹	A										
1	0,005	-1	60	-1	16,7	2,3	3,2	48,2	10,6	10,3	4,1	9,1
2	0,005	-1	100	+1	39,8	5,4	1,8	81,2	4,8	8,1	2,8	3,3
3	0,020	+1	60	-1	53,1	1,8	1,8	63,7	6,9	13,0	4,4	12,4
4	0,020	+1	100	+1	98,4	3,3	7,8	43,7	6,4	0,4	0,9	42,2
5	0,0125	0	80	0	80,3	4,3	2,3	63,8	7,0	11,8	4,9	3,9
6	0,0125	0	80	0	79,6	4,3	2,4	67,3	7,1	12,4	5,1	1,8
7	0,0125	0	80	0	83,9	4,5	2,4	65,5	7,0	11,9	5,0	2,7
8	0,0125	0	80	0	81,3	4,4	2,1	59,9	6,6	11,1	4,6	3,7

(1)Triciclono;(2) Canfeno;(3)(α + γ)Terpinenos;(4)Limoneno;(5)Terpinoleno;(6)Otros

(*)Evaluados a 3 horas

(**) mol α -pineno convertidos (mol Cs)⁻¹ h⁻¹

Las ecuaciones obtenidas para cada una de las variables respuesta fueron las siguientes:

$$X_{\alpha\text{-pineno}} = 66.65 + 23.75A + 17.1B + 5.55AB \quad (5.2)$$

$$TOF = 3.79 - 0.65A + 1.15B - 0.4AB \quad (5.3)$$

$$S_2 = S_C = 63.14 - 5.5A + 3.25B - 13.25AB \quad (5.4)$$

$$S_4 = S_L = 11.03 - 1.25A - 3.7B - 2.6AB \quad (5.5)$$

A y B representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior. Los modelos matemáticos obtenidos permitieron realizar la representación de las superficies

de respuesta y curvas de nivel correspondientes a las variables de interés, por lo que la determinación de las condiciones óptimas de reacción surgió del análisis de estas curvas.

La Figura 5.15 muestra la superficie de respuesta de la conversión de α -pineno. Los resultados obtenidos muestran que tanto la cantidad de catalizador como la temperatura influyen de manera positiva sobre la conversión, produciéndose un aumento en la misma al incrementar ambas variables. La actividad catalítica, en cambio presenta un máximo para altas temperatura y baja relación de masa de catalizador / volumen de α -pineno.

La Figura 5.16 muestra el gráfico de la superficie de respuesta obtenida para la selectividad a canfeno en función de las dos variables estudiadas.

A partir de los gráficos obtenidos en el análisis de selectividad hacia los productos de reacción puede deducirse que la interacción entre los dos factores estudiados resulta significativa.

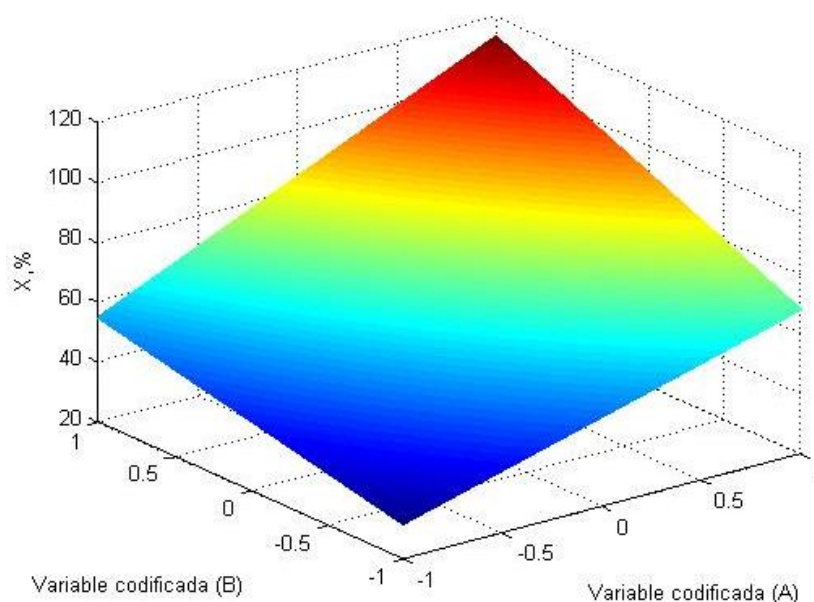


Figura 5.15. Superficie de respuesta de conversión (X) de α -pineno.

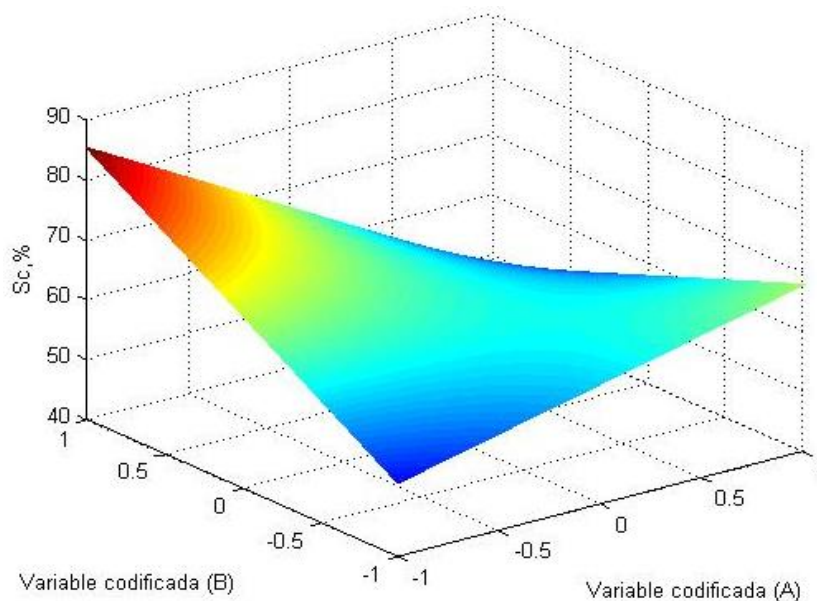


Figura 5.16. Superficie de respuesta de selectividad a canfeno.

Para el producto de interés, canfeno, el modelo predice un máximo de selectividad para bajas relaciones de masa de catalizador/volumen de reactivo y los mayores valores de temperatura estudiados. La selectividad a limoneno, otro producto que se forma en mayor proporción, se ve favorecida con los valores de cantidad de catalizador más altos dentro del intervalo estudiado. Puesto que el objetivo principal de este trabajo es obtener canfeno puede observarse la presencia de un máximo de selectividad que corresponde a $0,005 \text{ g cat (ml } \alpha\text{-pineno)}^{-1}$ y la temperatura superior del intervalo de estudio (100°C).

5.3.4. Optimización de composición de catalizadores TPACsx/SiO₂.

Estas experiencias se planificaron siguiendo un diseño central compuesto con tres replicas en el punto central. Experiencias previas, permitieron seleccionar los intervalos de estudio de las diferentes variables de proceso, a efectos de lograr un mejor resultado del análisis del método de superficie de respuesta. Los datos se procesaron con el software Statgraphics plus 5.1. En la Tabla 5.9 se presentan los valores codificados y reales de cada uno de los factores investigados.

El diseño de superficie de respuesta permitió ajustar un modelo de segundo orden para la conversión de α -pineno y selectividad a canfeno. Las ecuaciones 5.6 y 5.7 describen matemáticamente el modelo.

Tabla 5.9: Niveles de las variables de proceso codificadas y reales.

Variable independiente	Unidad	Nivel				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Catalizador (A)		Cs0.0(TPAsi28)	Cs0.6	Cs1.5	Cs2.4	Cs3.0
Temperatura (B)	°C	46	60	80	100	113
Cantidad de cat. (C)	g cat. (ml α -pineno) ⁻¹ , (%)	0,5	0,8	1,25	1,7	2,0

Dónde: Cs0.0: TPACs0.0 /SiO₂ (TPAsi28); Cs0.6: TPACs0.6 /SiO₂; Cs1.5: TPACs1.5 /SiO₂; Cs2.4: TPACs2.4 /SiO₂; Cs3.0: TPACs3.0 /SiO₂.

$$X_{\alpha\text{-pineno}} = 94.95 - 8.13 * A + 18.98 * B + 12.67 * C - 5.41 * A^2 + 5.27 * A * B - 3.24 * A * C - 7.03 * B^2 - 12.07 * B * C - 6.85 * C^2 \quad (5.6)$$

$$S_C = 71.94 + 12.12 * A - 8.74 * B - 3.97 * C - 7.51 * A^2 + 0.69 * A * B - 2.63 * A * C - 6.54 * B^2 - 0.84 * B * C - 5.67 * C^2 \quad (5.7)$$

En la Tabla 5.10 se muestran los resultados del análisis de varianza. Desde el análisis estadístico de los resultados se obtuvo que los factores Tipo de catalizador, Temperatura y Masa de catalizador por unidad de volumen de reactivo resultaron significativamente influyentes sobre la conversión, mientras que estadísticamente solo afecta el tipo de catalizador y la temperatura sobre la selectividad en razón a su valor “p”, menor que el 5% de significancia.

Los valores estadísticos de R² indican que, tanto para la conversión como para la selectividad a canfeno, los modelos encontrados explican el 95,36% y 90,74% respectivamente, del total de las variaciones.

Tabla 5.10: Análisis de varianza del diseño experimental.

Fuente	p-Valores	
	Conversión α -pineno	Selectividad Canfeno
A: Catalizador	0,0095	0,0008
B: Temperatura reacción	0,0001	0,0046
C: Carga de catalizador	0,0009	0,1053
AA	0,0701	0,0152
AB	0,1230	0,8124
AC	0,3169	0,3781
BB	0,0274	0,0271
BC	0,0051	0,7721
CC	0,0304	0,0467
R ²	95,36%	90,74%
R ² ajustado a g.l.	89,40%	78,85%

Para la conversión del reactivo se encontró que también eran significativos los efectos de cantidad de catalizador, los términos cuadráticos de la temperatura y cantidad de catalizador así como la interacción entre temperatura y cantidad de catalizador.

Para la selectividad resultaron significativos los términos cuadráticos de los tres factores. Esto indica la existencia de un valor máximo para la selectividad.

En las Figura 5.17 y 5.18 se muestran los gráficos de Pareto para ambas respuestas, estos diagramas permiten visualizar fácilmente la influencia de las variables en estudio así como el efecto de las interacciones.

De este modo puede observarse que un aumento en la temperatura de reacción y cantidad de catalizador conducen a un aumento en los moles convertidos de reactivo, siendo más importante el efecto de la temperatura.

Gráfico de Pareto estandarizado para conversión

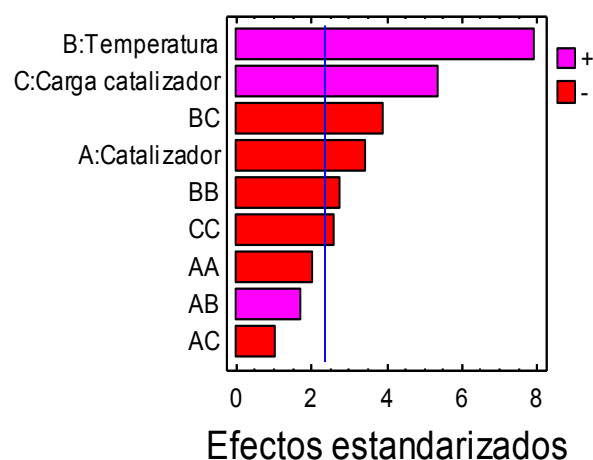
Figura 5.17. Gráfico de Pareto estandarizado para la conversión de α -pineno.

Gráfico de Pareto estandarizado para Selectividad

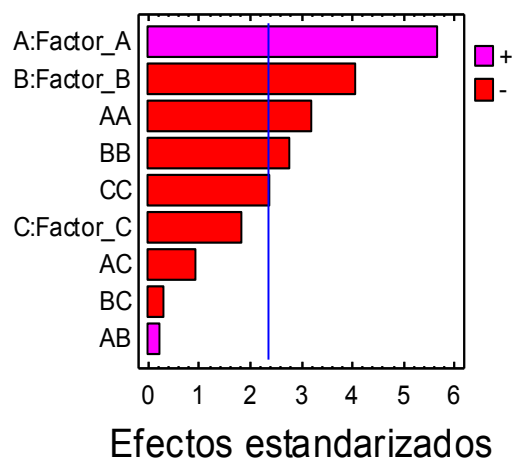


Figura 5.18. Gráfico de Pareto para la selectividad a canfeno.

También se observa que el tipo de catalizador muestra signo negativo, indicando que la conversión se ve favorecida con aquellos catalizadores con menor contenido de cesio en su formulación, además los catalizadores con mayor contenido de cesio conducen a mayores valores de selectividad, mientras que un aumento de temperatura y/o cantidad de catalizador disminuyen la misma.

En las Figuras 5.19 y 5.20 se muestran las superficies de respuesta y curvas de nivel obtenidas del análisis estadístico cuando se estudió el efecto de la temperatura, variable A, y la composición del catalizador, variable B. La Figura 5.19 se obtuvo para la condición de máxima cantidad de catalizador, mientras que para la selectividad, no se consideró su influencia debido a que este factor no afecta significativamente su valor.

Desde los resultados se infiere que se logran valores de conversión por encima del 90% para cualquiera de los catalizadores de la serie controlando la temperatura y relación masa de catalizador/volumen de α -pineno. Respecto al efecto de la interacción Temperatura- Cantidad de catalizador; para niveles bajos de esta relación, un aumento en la temperatura proporciona un aumento considerable en la conversión, sin embargo para cantidades de catalizador altas, el aumento de temperatura no resulta significativamente ventajoso.

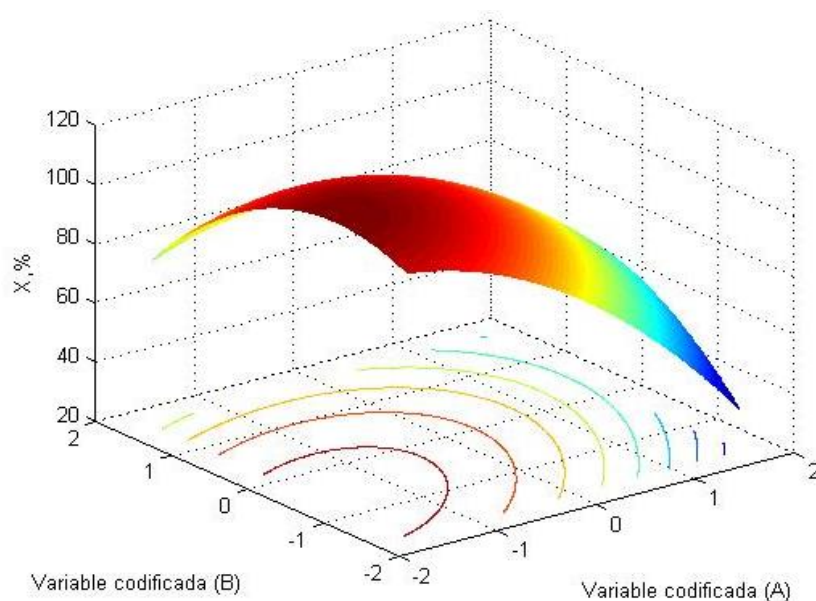


Figura 5.19. Superficie de respuesta y curvas de nivel para la conversión (X) de α -pineno. 2% (p/v) de catalizador.

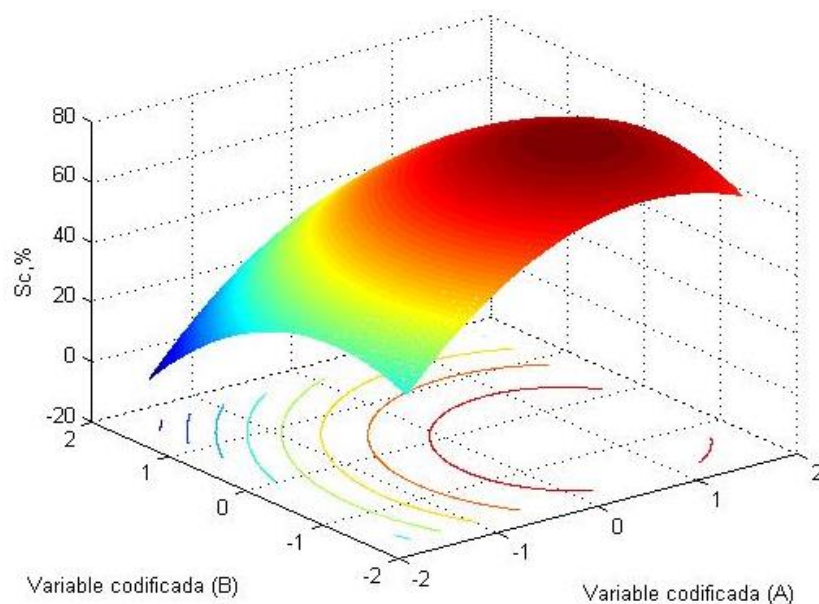


Figura 5.20. Superficie de respuesta y curvas de nivel para la selectividad a canfeno.
Variable B: Temperatura; Variable A: Composición de catalizador

Como se trata de una reacción multiproducto, resulta muy importante el análisis de la selectividad. Utilizando el software Statgraphics plus 5.1 se pudo encontrar la combinación de factores que optimizan ambas respuestas. De este modo se encontraron valores óptimos para la Conversión: (96,8%) y Selectividad (72,3%) para la siguiente combinación de factores: Catalizador: TPACs1.8 /SiO₂, Temperatura de reacción: 65°C y Relación masa de catalizador a volumen de reactivo: 0,008 g ml⁻¹. Experiencias catalíticas confirmaron la existencia de este punto.

5.4. Sales de sodio de ácido tungstofosfórico soportadas.

Tal como se analizó en la sección de caracterización de catalizadores, TPANa2.0 /SiO₂ es un sólido ácido y, en particular contiene sitios ácidos Brønsted, los cuales son deseables para catalizar la reacción de isomerización de α -pineno. En la Figura 5.21 se muestra la conversión del reactivo y la selectividad a canfeno en función del tiempo de reacción cuando las condiciones fueron: temperatura 80°C y 1% (g catalizador (ml α -pineno)⁻¹).

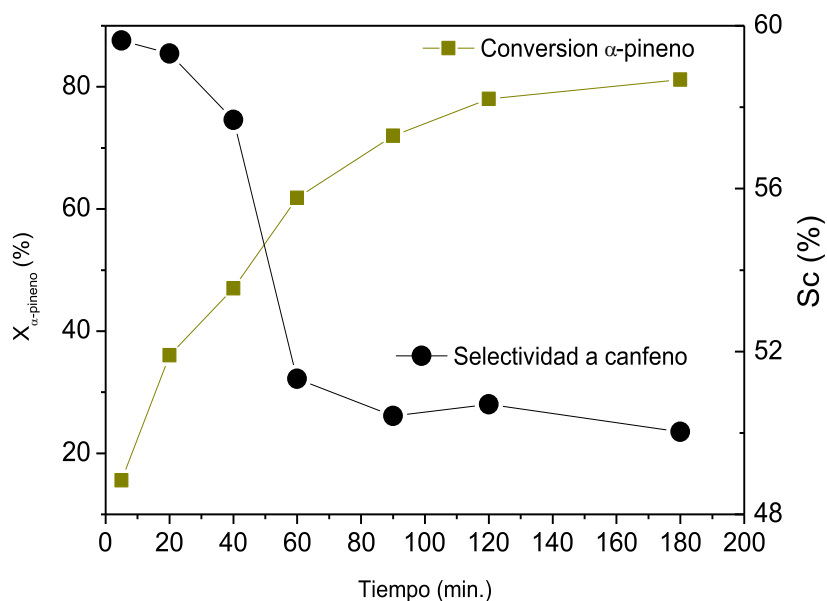


Figura 5.21. Conversión de α -pineno y selectividad a canfeno con TPANa2.0 /SiO₂

Como puede observarse, al cabo de tres horas se obtuvo una conversión del 81% y una selectividad a canfeno que disminuyó desde 69% al 50% al final de la reacción.

En la Figura 5.22 se muestra la distribución de productos alcanzada con este catalizador.

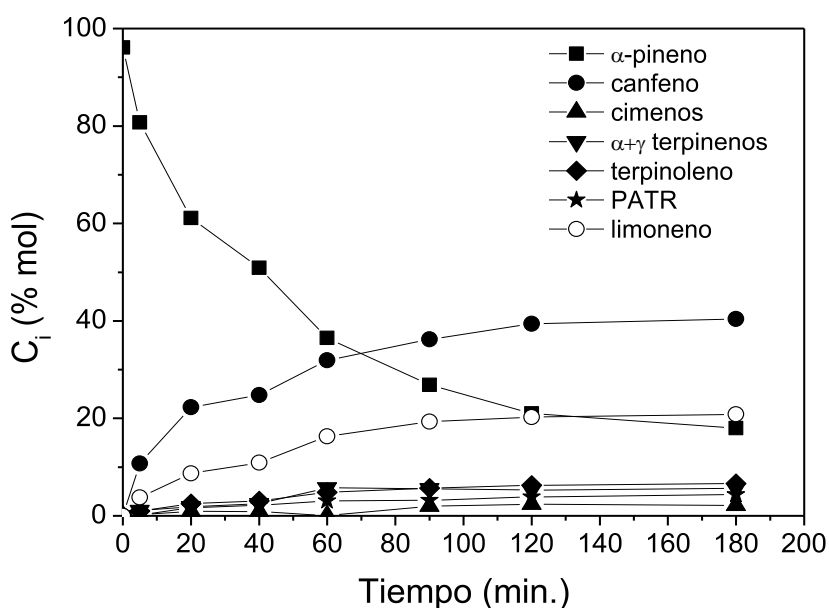


Figura 5.22. Distribución de productos de isomerización de α -pineno (80°C, 1% (p/v), TPANa2.0 /SiO₂)

Los productos mayoritarios fueron canfeno y limoneno y las composiciones del resto de los subproductos no superaron el 8%.

Se observa que la composición de canfeno crece hasta las dos horas de reacción y a partir de ese momento se mantiene prácticamente constante.

La concentración de PATR fue muy baja lo que disminuiría el ensuciamiento del catalizador.

En la Tabla 5.11 se muestran los valores de conversión de reactivo y selectividades para tres temperaturas de reacción. $X_{\alpha\text{-pineno}}$ es la conversión de α -pineno, S_C la selectividad a canfeno, S_L la selectividad a limoneno y S_{iC} la relación de moles de subproductos a moles de canfeno.

Como puede observarse, a la menor temperatura se obtiene una distribución de productos más favorable hacia la obtención de canfeno, pero el nivel de conversión alcanzado es bajo.

Tabla 5.11. Comportamiento catalítico en función de la temperatura

Temperatura (°C)	$X_{\alpha\text{-pineno}}$ (%)	S_C (%)	S_L (%)	S_{iC}
60	42	69	23	0,54
70	81	52	26	0,94
80	88	50	26	1,03

Condiciones: 1% catalizador TPANa2.0 /SiO₂, 3 horas de reacción

5.5. Comparación de TPANa2.0 /SiO₂ y TPACs2.0 /SiO₂.

Se estudió el comportamiento catalítico de TPANa2.0 /SiO₂ y TPACs2.0 /SiO₂ en las mismas condiciones experimentales para la reacción de isomerización de α -pineno en fase líquida. En las Figuras 5.23 y 5.24 se comparan la conversión y selectividad a canfeno para una temperatura de reacción de 80°C.

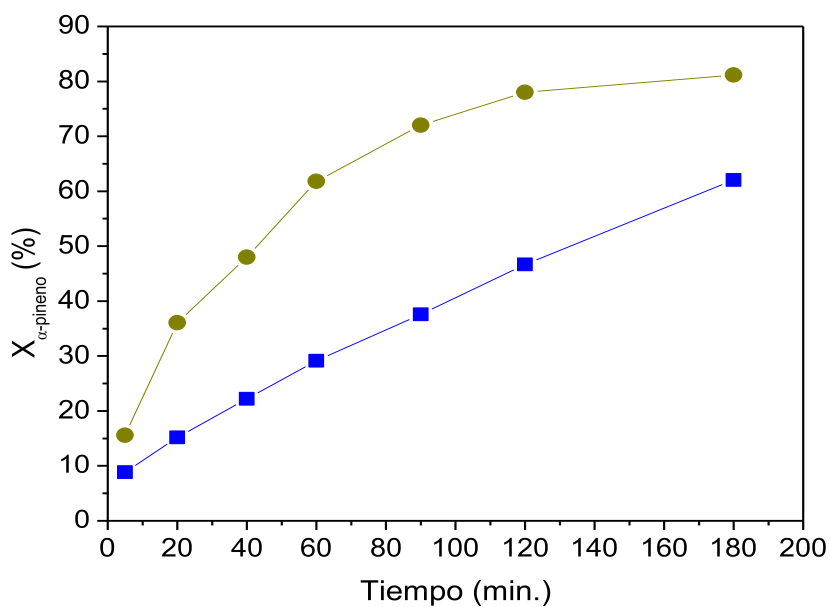


Figura 5.23: Conversión de α -pineno sobre (■) TPACs2.0 /SiO₂ y (●) TPANa2.0 /SiO₂. 1%(g cat.(ml reactivo)⁻¹), 80°C.

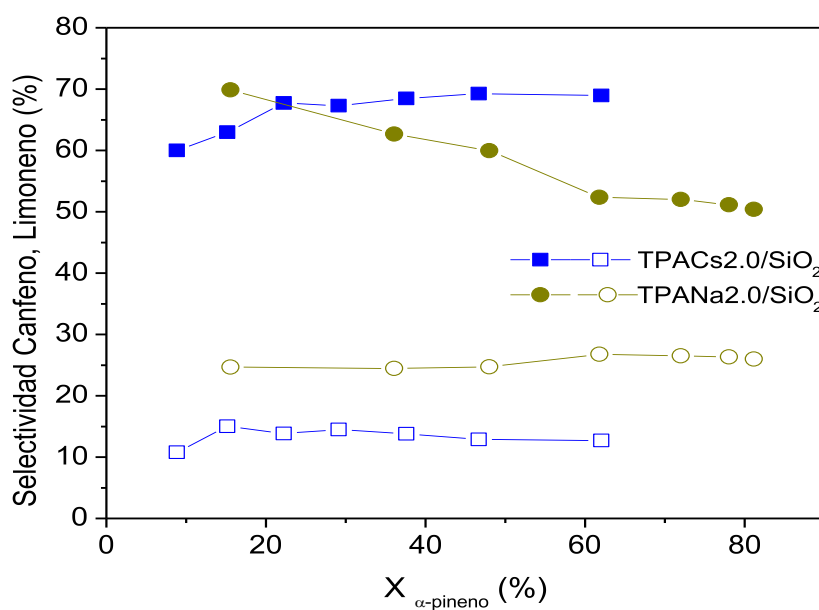


Figura 5.24. Selectividad a canfeno (símbolos llenos) y limoneno (símbolos abiertos) 1%(gr cat./ml reactivo), 80°C.

Puede observarse que la actividad y selectividad dependen de la naturaleza del catalizador. Los valores de conversión hallados para TPANa2.0 /SiO₂ resultaron mayores, este comportamiento podría relacionarse con las propiedades ácidas de este catalizador. La isomerización de α -pineno se lleva a cabo sobre catalizadores ácidos fuertes y por lo tanto, era de esperar que el catalizador TPANa2.0 /SiO₂ fuera más activo.

En cuanto a la selectividad, el uso del catalizador TPACs2.0/SiO₂ favoreció la formación del producto deseado (canfeno) obteniendo valores de selectividad promedio del orden del 67%.

Es interesante notar que mientras que la selectividad a canfeno permaneció prácticamente constante para conversiones mayores del 20% para este último catalizador, la selectividad para el catalizador TPANa2.0 /SiO₂ mostró una disminución progresiva en el tiempo de reacción estudiado tal como se mencionó antes. Cuando se comparan los resultados mostrados en la Figura 5.24 se puede inferir que este último catalizador favorece la formación de limoneno.

En la Tabla 5.12 se muestran los cambios en la selectividad a canfeno y limoneno para ambos catalizadores para un nivel de conversión del 40%.

Tabla 5.12. Selectividad a canfeno (S_C) y limoneno (S_L) para catalizadores de sales de TPA soportadas.

Temperatura (°C)	S_C		S_L	
	TPACs2.0 /SiO ₂	TPANa2.0 /SiO ₂	TPACs2.0 /SiO ₂	TPANA2.0 /SiO ₂
60	68	68	15	23
70	70	66	14	25
80	68	62	14	25

1% (g catalizador (ml reactivo)⁻¹), 40% conversión α -pineno.

La temperatura juega un papel importante en la reacción en estudio, especialmente en la conversión. Sin embargo, los resultados mostrados en la tabla anterior indican que la selectividad a canfeno prácticamente no se ve afectada por la temperatura para el caso del catalizador TPACs2.0 /SiO₂ y muestra una ligera disminución cuando se usa TPANa2.0 /SiO₂. Respecto a la obtención de limoneno, la misma se ve favorecida con el catalizador TPANa2.0/SiO₂ aunque tampoco se observa un cambio apreciable en el rendimiento dentro del rango de temperatura estudiado.

CAPITULO 6

DISCUSION Y RESULTADOS CINÉTICA DE LA ISOMERIZACIÓN DE α -PINENO

6.1. Antecedentes

La isomerización de α -pineno sobre catalizadores ácidos, como ya se mencionó, sigue dos rutas: la formación de productos bicíclicos de la serie de canfeno y otra que produce productos monocíclicos como limoneno, α y γ terpinenos, terpinoleno y otros.

Severino y col.[108] afirmaron que las reacciones transcurren por medio de un mecanismo en paralelo, donde por un lado se obtienen compuestos bicíclicos como canfeno, triciclono, bornileno a través de un reacomodamiento del ciclo, y por otro lado compuestos monocíclicos como limoneno, terpinoleno, α y γ terpineno, por medio de la ruptura de uno de los anillos.

Wystrach y col. [109] encontraron que los productos principales de la reacción de isomerización de α -pineno eran canfeno y limoneno los cuales se formaban independiente y simultáneamente a elevada velocidad. Por otro lado, observaron la formación de otros productos secundarios tales como terpenos monocíclicos y polímeros derivados preferentemente a partir de dipenteno (limoneno) con velocidades de reacción muy bajas. En cuanto al mecanismo de reacción, estos autores justificaron el papel de la superficie catalítica comparando los resultados hallados en reacciones homogéneas y heterogéneas. Dicha justificación se basa en considerar que si la arcilla utilizada como catalizador en sus experiencias fuera simplemente una fuente de protones análoga a un ácido Brønsted, no debiesen observarse grandes diferencias entre ambas formas de trabajo. Sin embargo, la isomerización catalítica homogénea de α -pineno produce mayoritariamente terpenos monocíclicos y prácticamente no hay producción de canfeno, mientras que en la reacción heterogénea el producto principal es canfeno. En este último caso, expresan, otros factores influirían en el desarrollo de la isomerización. Una posibilidad obvia es la interacción entre α -pineno y la superficie catalítica, esta interacción provoca la formación de un compuesto intermediario de reacción en una posición más favorable estéricamente para el rearrreglo del par de electrones en la dirección de formación de canfeno. En la Figura 6.1 se muestra el mecanismo propuesto para la formación de canfeno; este mecanismo asume que la superficie catalítica posee hidrógenos disponibles como protones o hidrógeno quimisorbido. Esto implica que los átomos de hidrógeno están convenientemente espaciados y distribuidos sobre la superficie con relación a la distancia entre los átomos de hidrógeno y los carbonos 1 y 3 de la molécula de α -pineno (Figura 6.1).

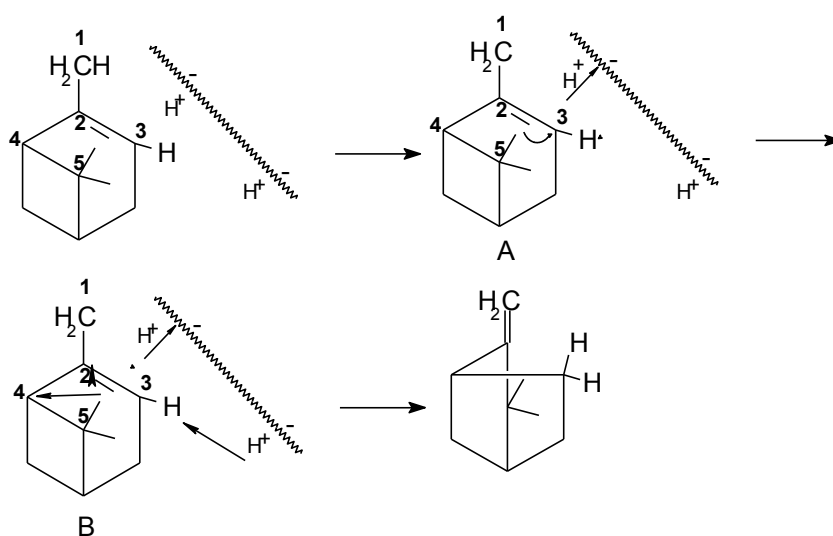


Figura 6.1. Mecanismo de formación de canfeno

La superficie catalítica interactúa con el lado opuesto del grupo dimetilo de la molécula de α -pineno, debido al volumen de este grupo. Cuando un átomo de hidrógeno de la superficie se aproxima a la posición 3, un segundo átomo de hidrógeno comienza a salir de la posición 1. Esto sugiere que, debido a la proximidad de las posiciones 1 y 3 a la superficie, la adsorción de α -pineno sobre el catalizador tiene al átomo 1 en posición opuesta al grupo dimetilo. Esta condición, como puede observarse con modelos moleculares, tiende a inhibir la formación del doble enlace 2-4 que conduciría a la formación de compuestos monocíclicos. Además, la posición del grupo dimetilo facilitaría la formación del enlace 3-4. El carbono 1 permanecerá en una posición favorable para la formación del doble enlace 1-2. Este proceso se concibe de tal modo que todos los cambios indicados en B (Figura 6.1) ocurren al mismo tiempo. La reacción menos favorable, formación de dipenteno, puede concebirse que ocurre cuando la molécula de α -pineno se aproxima con el grupo dimetilo enfrente de la superficie catalítica. Un átomo de hidrógeno de la superficie ataca la posición 3 mientras que un átomo de hidrógeno de uno de los grupos metilo sobre el carbono 5 se desplaza hacia la superficie. Luego de la migración del par de electrones, el anillo se abre formando el grupo isopropenilo de dipenteno (Figura 6.2). La subsiguiente isomerización de dipenteno a terpinoleno, α -terpineno, etc. puede considerarse que se lleva a cabo

mediante un proceso similar. Estas transformaciones requieren el intercambio 1,3 de un átomo de hidrógeno.

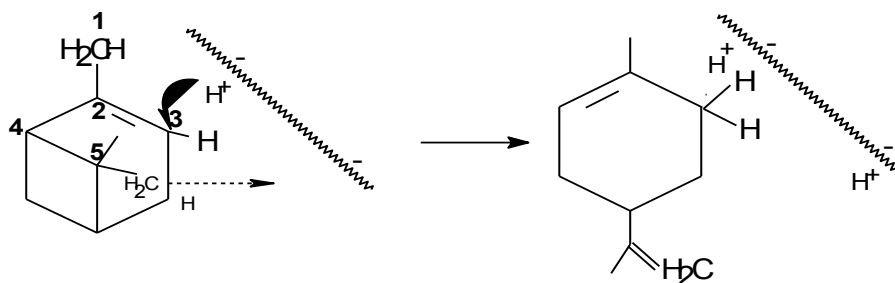


Figura 6.2. Mecanismo de formación de dipenteno

Severino y col. [110] estudiaron la cinética de esta reacción utilizando dióxido de titanio como catalizador y propusieron los esquemas de reacción que se muestran en la Figura 6.3.

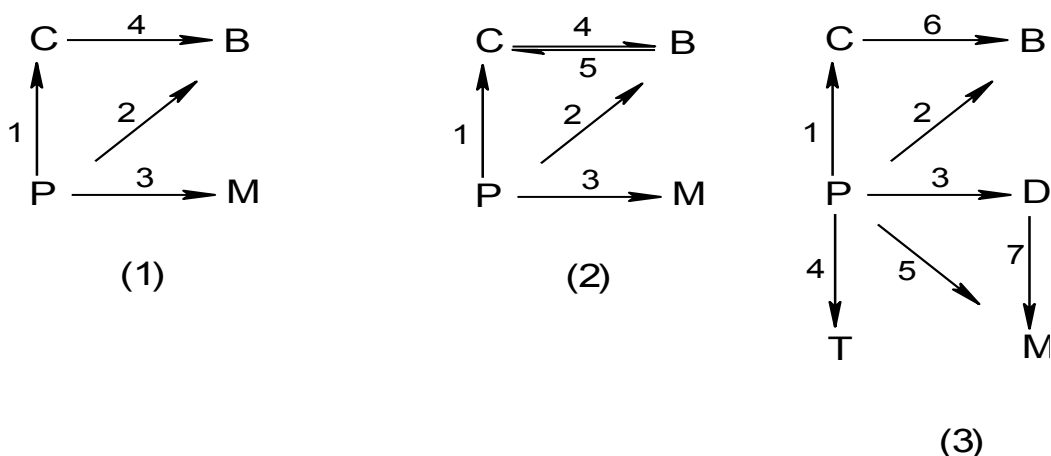


Figura 6.3. Esquemas de reacción. P (α -pineno), C (canfeno), D (dipenteno), T (terpinoleno), B (terpenos bicíclicos), M (terpenos monocíclicos)

Los datos experimentales fueron probados con cuatro modelos cinéticos, tres de ellos de primer orden para todas las reacciones y un cuarto asumiendo cinética tipo Langmuir-Hinshelwood. Las ecuaciones resultantes fueron integradas utilizando técnicas de regresión no lineal. Como resultado de sus estudios encontraron que este sistema de reacción complejo puede representarse mediante un modelo heterogéneo del tipo LHHW.

Findik y col. [111] encontraron que la reacción catalítica heterogénea de isomerización de α -pineno podía considerársela como un sistema de reacción de primer orden en paralelo debido a la tendencia observada en las curvas conversión vs. tiempo.

Allahverdiev y col. [112] llevaron a cabo la reacción de isomerización de α -pineno a presión atmosférica bajo atmósfera de nitrógeno y a 160°C. Utilizaron zeolita activada como catalizador. Los principales productos de reacción fueron canfeno y limoneno con importantes cantidades de α -terpineno. La formación del producto principal de reacción fue asociada con rearrreglos irreversibles del ión pinilcarbonio que conducen a la formación del ión bornilcarbonio, el cual posteriormente se transforma en canfeno, triciclono o bornileno. El segundo conjunto de productos se forman como consecuencia de arreglos irreversibles del tipo Wagner produciendo fencheno, este compuesto a su vez puede sufrir reacciones de polimerización. El tercer grupo de productos de reacción incluyó terpenos monocíclicos tales como limoneno, terpinoleno, α y γ terpinenos. Estos autores describen el mecanismo de reacción de α -pineno mediante siete rutas de reacción que incluyen reactivos e intermediarios (especies adsorbidas). Como resultado de la integración de un conjunto de ecuaciones diferenciales lograron estimar valores de parámetros definidos a partir de relaciones de constantes cinéticas y de equilibrio de reacción.

Un estudio de la cinética de la reacción catalizada con circonia sulfatada en un rango de temperatura de 97°C a 130°C fue realizado por Comelli y col. [113]. A través del análisis de los datos experimentales, se observó que el producto deseado (canfeno) y limoneno-terpinoleno se forman simultáneamente y que la velocidad de formación de canfeno es apreciablemente mayor cuando las concentraciones de limoneno y terpinoleno se mantienen en un tercio de la correspondiente a canfeno después de 1 hora de reacción. Los resultados experimentales permitieron determinar una expresión cinética de segundo orden para la reacción de isomerización. El modelo cinético incluye un término que tiene en cuenta la carga de catalizador utilizada.

Allahverdiev y col. [9] estudiaron la cinética de la isomerización en fase líquida de los enantiómeros de α -pineno sobre clinoptilolita. El mecanismo propuesto se esquematiza en la Figura 6.4.

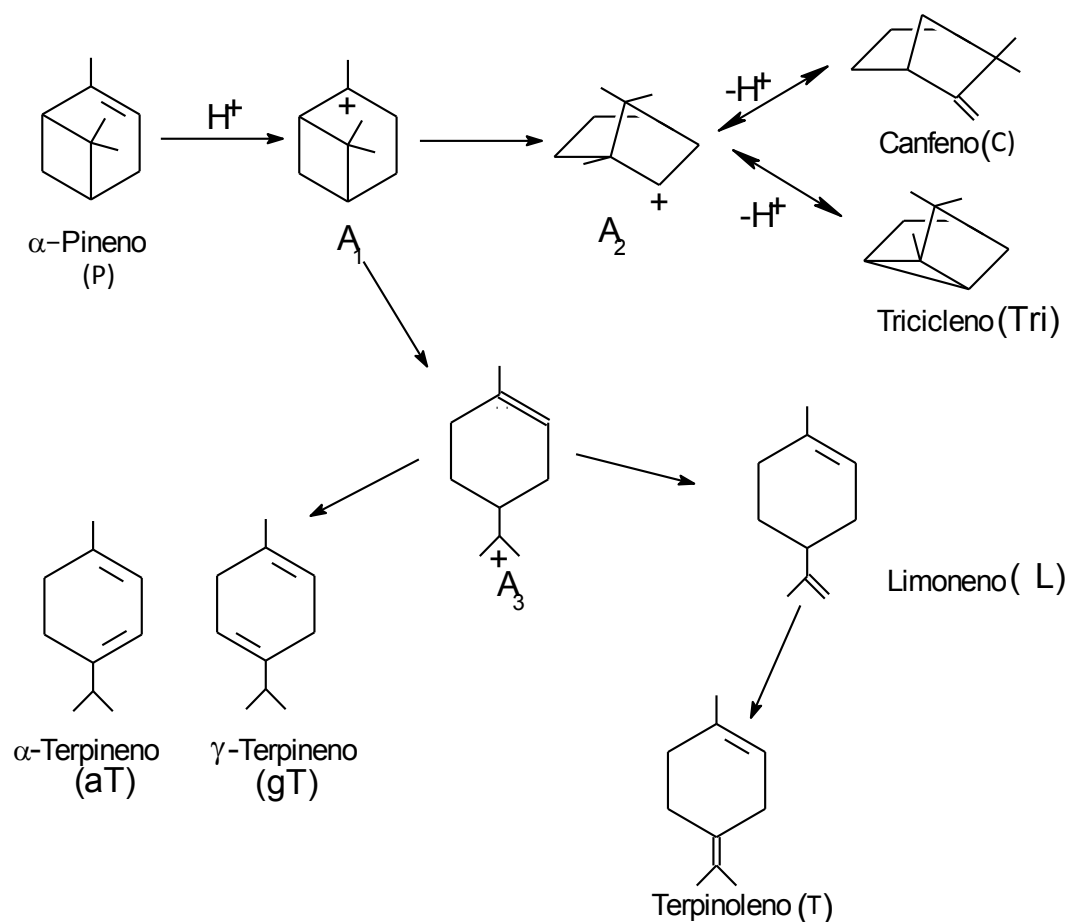


Figura 6.4. Mecanismo de reacción

El intermediario clave de reacción es el ión pinilcarbonio (A_1) formado irreversiblemente a partir de α -pineno (P). Este ión es el precursor de todos los productos de reacción. El átomo de carbono 2 posee una deficiencia de electrones, esta situación favorece el intercambio de densidad electrónica entre los carbonos 5 y 7, producto de ello es la consecuente formación del ión bornilcarbonio (A_2). Este último reacciona produciendo el ión isocanfilarcarbonio, el cual por pérdida de H^+ conducirá a la formación de canfeno (C). El ión bornilcarbonio, a su vez, podría desprotonarse formando triciclono (Tri). La transformación de A_1 en el ión terpenilcarbonio (A_3) se produce capturando un par de electrones del enlace 5-7 para formar un doble enlace entre los átomos de carbono 2 y 3. Reacciones posteriores de este ión producen limoneno (L). La transferencia de carga en el interior del ión terpenilcarbonio desde el átomo 7 al 1 con la subsiguiente sustracción del protón forma α y γ terpinenos (aT y gT). Asimismo, estos autores proponen que la migración del doble enlace en limoneno

conducirá a la formación de terpinoleno (T). Los autores propusieron entonces que el mecanismo de la isomerización de α -pineno se podía describir mediante seis rutas de reacción. La ecuación de reacción global se obtuvo a partir de la sumatoria de estas ecuaciones químicas de etapas multiplicadas por números estequiométricos, donde estos números deben elegirse de tal forma que la expresión general no contenga especies superficiales. El consumo de α -pineno se describió mediante un modelo cinético de primer orden con una energía de activación de $80,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Otros autores [107, 114] estudiaron la cinética de la isomerización de α -pineno sobre zeolitas (naturales y tratadas), y resinas de intercambio. En base a los antecedentes mencionados previamente, propusieron un esquema de reacción en paralelo y encontraron que los datos experimentales ajustaban adecuadamente a una ecuación cinética de primer orden respecto a la concentración de α -pineno.

Atalay y Gündüz [15] estudiaron la reacción de isomerización de α -pineno sobre un catalizador de ácido fosfotúngstico soportado sobre clinoptilolita. Observaron que la velocidad de consumo de α -pineno dependía de la concentración del reactivo elevada a un coeficiente de 0,5 y determinaron que la energía de activación para estas condiciones era de $65,4 \text{ kJ/mol}$.

6.2. Obtención y análisis de los datos experimentales

El estudio cinético de la reacción se basa en la determinación del modelo cinético que describe la velocidad del proceso en función de la concentración de la especie reactante, de las constantes cinéticas y de equilibrio dependiendo del tipo de modelo planteado. La comprobación de la validez del modelo consiste en el ajuste de datos experimentales a las ecuaciones matemáticas propuestas, lo cual puede hacerse con o sin integración de la ecuación diferencial, es decir, mediante un método integral o diferencial, respectivamente. Así, el método integral, empleado en este trabajo, se basa en la integración de la ecuación diferencial de forma que permita predecir la evolución de la concentración del reactivo y productos de reacción con el tiempo. A efectos de llevar a cabo un análisis cinético de los resultados experimentales de la isomerización de α -pineno en fase líquida sobre heteropolicompuestos, se seleccionó el catalizador TPACs2.0/SiO₂ considerando los resultados de actividad y selectividad hallados en las experiencias catalíticas.

Los datos experimentales empleados a fin de determinar una expresión para la velocidad de reacción fueron obtenidos a escala laboratorio, en el reactor experimental ya descrito en el Capítulo 3, controlando cuidadosamente las variables de operación. Tanto el rango de temperatura en el que se realizó el estudio, como las concentraciones de catalizador utilizadas, el tiempo total de reacción, cantidad de observaciones y tiempo a los cuales se realizaron los muestreos y análisis de reactivo y productos de reacción fueron seleccionados sobre la base de la experiencia previa y antecedentes que se disponen para esta reacción.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Temperatura de reacción: Se trabajó a tres niveles de temperatura: 60°C, 70°C y 80°C. En un análisis preliminar también se registraron datos experimentales a 100°C registrando altas conversiones en los primeros minutos de reacción.
- Cantidad de catalizador: La cantidad de catalizador utilizada en las experiencias, expresada como (masa de catalizador (g)/volumen de mezcla reaccionante (ml)) x 100 fue de 0,5 %, 1,0 %, 1,25% y 2%. Otra forma de expresar la carga de catalizador fue 5, 10, 12,5 y 20 g catalizador/litro mezcla reaccionante, respectivamente.
- Tiempo total de reacción: 180 minutos.
- Catalizador: sal de ácido tungstofosfórico de cesio soportada sobre sílice comercial, (TPACs2.0/SiO₂).
- Tamaño de partícula: 75 μ m.
- La extracción de muestras para el seguimiento de las concentraciones de reactivo y productos se llevó a cabo con micropipeta, admitiendo que no hay pérdida de masa de catalizador y que el volumen de la mezcla reaccionante se mantiene constante.

En cualquier estudio cinético sería recomendable replicar las corridas experimentales a fin de verificar la reproducibilidad de los datos. Este procedimiento, sin embargo aumenta los costos del trabajo experimental. Una forma de establecer si los datos son aceptables consiste en planificar una serie de experiencias en las cuales se varía sistemáticamente una o más de las variables en estudio registrando el efecto sobre la velocidad de reacción. Si los resultados hallados en función de este parámetro pueden

representarse mediante una curva suave o uniforme puede considerarse que la reproducibilidad de los datos es satisfactoria.

6.3. Efecto de la velocidad de agitación

A efectos de evaluar la influencia de la transferencia de masa externa sobre la velocidad de reacción se realizaron experiencias catalíticas ajustando diferentes velocidades de agitación. Se seleccionó aquélla para la cual la conversión no se modificaba con cambios graduales ascendentes en la velocidad del agitador. De este modo se aseguró experimentalmente la ausencia de la resistencia a la transferencia de masa externa.

Por otro lado se procedió a probar la ausencia de esta resistencia a través de las expresiones de transferencia de masa del reactivo desde la masa global hacia la superficie catalítica. En el Capítulo 3 se han detallado las ecuaciones que permiten evaluar la resistencia interfacial.

Dependiendo de la magnitud de las resistencias involucradas, la resistencia a la transferencia de masa externa no será importante si se cumple que:

$$\frac{1}{r_{P0}} \gg \frac{1}{k_{cP} s_p W C_{P0}} \quad (6.1)$$

Donde k_{cP} es el coeficiente de transferencia de masa del reactivo P en la película líquido-sólido (cm s^{-1}); s_p el área superficial externa de las partículas catalíticas por unidad de masa de catalizador; W es la concentración másica del catalizador (g ml^{-1}), C_{P0} la concentración del reactivo en solución (mol ml^{-1}) y r_{P0} la velocidad de reacción inicial expresada en $\text{mol ml}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La difusividad en líquidos será molecular dado que se trata de fluidos incompresibles (coeficiente de compresibilidad prácticamente nulo). Las teorías para el cálculo de coeficientes de difusión en medios líquidos (teoría hidrodinámica y teoría de Eyring) no son satisfactorias. Así entre los métodos semiempíricos de estimación del coeficiente de difusión en líquidos se encuentra el obtenido por Wilke-Chang, que establece:

$$D_{PB} = \frac{7.4 * 10^{-8}(\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_B \nu_P^{0.6}} \quad (6.2)$$

Donde D_{PB} es el coeficiente de difusión del componente **P** en el componente **B** en (cm^2s^{-1}); M_B es el peso molecular del componente **B** (g mol^{-1}); T la temperatura (K); μ_B la viscosidad del componente **B** (cP); ν_P el volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) y φ el factor de asociación del solvente (adimensional). En la Tabla 6.1 se resumen los datos de propiedades de α -pineno.

Tabla 6.1. Propiedades de α -pineno a $P = 1\text{atm}$

Fórmula molecular	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
Peso molecular	136,23 g mol^{-1}
Densidad líquido a 20°C	0,858 g cm^{-3}
Densidad relativa vapor (aire=1)	4,7
Temperatura fusión	-64°C
Temperatura de ebullición	155,5°C
Viscosidad a 20°C	1,46 cP

Reemplazando los valores de las propiedades para α -pineno y considerando que la mezcla de isómeros formados inicialmente no modifican apreciablemente sus propiedades, la difusividad molecular a 70°C resulta $9,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Para un tamaño de partícula catalítica de 75 μm , el coeficiente de transferencia de masa será de $2,45 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$.

El área superficial de las partículas catalíticas esféricas es:

$$s_p = \frac{6}{\rho_p d_p} \quad (6.3)$$

Por otro lado, considerando la información proporcionada por el análisis textural (Tabla 4.8 del Capítulo 4) del catalizador TPACs2.0/SiO₂, se obtiene que para una superficie específica de 150 m²g⁻¹ y un área total de poros de 106,34 m²g⁻¹, resulta que el área superficial externa será de 43,66 m²g⁻¹.

Por lo tanto, para una cantidad de catalizador de 10 g l⁻¹

$$J_{P0} = k_{cP} s_p W C_{P0} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol ml}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.4)$$

Evaluando la velocidad inicial (primeros 5 minutos de reacción) a 70°C

$$r_{P0} = 7,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol ml}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (6.5)$$

Comparando ambas resistencias, se observa que se verifica la ecuación (6.1) y por lo tanto se demuestra que la resistencia a la transferencia de masa externa no es significativa.

6.4. Efecto de la resistencia difusional intrapartícula

En el análisis de los resultados de las experiencias catalíticas se supuso que cada punto de toda la superficie interior del catalizador era accesible para la misma concentración de reactivo. De hecho la utilización de partículas catalíticas de pequeño tamaño (75 μm) permitió trabajar bajo esta suposición. Sin embargo, en los casos en que los reactivos se difunden hacia el interior de los poros del gránulo de catalizador, la concentración en la boca del poro es más alta que en el interior del poro, y es evidente que no toda la superficie catalítica es accesible para la misma concentración.

Existen distintos factores que dificultan el estudio de la transferencia de masa en estos sistemas. Ellos incluyen:

- La geometría de poros es extremadamente compleja y los modelos que la representan contienen un gran número de parámetros.
- Diferentes fenómenos moleculares son responsables de la transferencia de masa. Consecuentemente a menudo es útil caracterizar el proceso de transferencia de masa en términos de una difusividad efectiva, es decir un coeficiente de transporte para el cual los cálculos se basan en el área total normal a la dirección del transporte. Desafortunadamente es imposible obtener difusividades efectivas solamente corrigiendo las difusividades moleculares por reducción del área difusional. Dos factores impiden esta aproximación: por un lado la geometría de la estructura de poros hace imposible determinar exactamente la longitud efectiva de difusión. Esta geometría compleja incluye: interconexiones dentro de la estructura de poros, carácter tortuoso de los poros individuales y la variación de la sección transversal a lo largo de la longitud del poro. Por otro lado, uno o más mecanismos diferentes pueden ser responsables del proceso de transferencia de masa. Estos incluyen: difusión molecular, difusión de Knudsen (en el caso de reacciones en fase gas, catalizadas por sólidos) y difusión superficial. Para la mayoría de los catalizadores y condiciones usadas en la práctica industrial, los mecanismos significativos son difusión molecular y difusión de Knudsen. La importancia relativa de estos procesos dependen de los valores relativos de la trayectoria libre media de la molécula y el diámetro de los poros. La difusión molecular u ordinaria es la principal responsable del transporte molecular cuando el camino libre medio de las moléculas es pequeño comparado con el diámetro del poro.

En la práctica industrial existen tres tipos generales de condiciones de reacción para las cuales el coeficiente de difusividad molecular es apropiado: reacciones en fase líquida, en fase gas a alta presión o en fase gas a baja presión con catalizador de poros grandes.

En el Capítulo 3 se expusieron las ecuaciones que pueden aplicarse a este sistema.

La ausencia de limitaciones a la transferencia de masa interna fue confirmada aplicando el criterio de Weisz-Prater. Para reacciones de primer orden en condiciones de control químico se debe cumplir la siguiente condición:

$$\Phi_{W-P} = \frac{r_{p0}R^2}{C_{p0}D_e} \leq 0,1 \quad (6.6)$$

Donde r_{p0} es la velocidad de reacción inicial máxima, R es el radio medio de poros, C_{p0} es la concentración inicial de α -pineno y D_e es la difusividad efectiva definida por la ecuación (6.7):

El coeficiente de difusión efectiva se obtiene a partir del coeficiente de difusión molecular (D_i), la porosidad de la partícula catalítica (ε_p) y la tortuosidad (τ_p).

$$D_{e,i} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D_i \quad (6.7)$$

En la práctica, se encuentran valores típicos de porosidad en el rango de 0,3-0,6 mientras que la tortuosidad varía de 2 a 5.

En la Tabla 6.2 se resumen los valores de las variables utilizadas para evaluar el parámetro del criterio de Weisz- Prater.

Tabla 6.2. Variables utilizadas en la evaluación del parámetro de Weisz-Prater

Variable	Valor
r'_{p0} (mol l ⁻¹ min ⁻¹) a 70°C	0,04
R (m)	2,0 10 ⁻⁸
C_{p0} (mol l ⁻¹)	5,77
ε/τ	1/10
D_e (cm ² s ⁻¹)	9,2 10 ⁻⁷

Evaluando con estos datos el factor de Weisz-Prater resulta $1,51 \cdot 10^{-7}$ menor que 0,1, por lo tanto la suposición de resistencia difusional interna despreciable es correcta.

6.5. Datos experimentales

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en el Apéndice A. Los datos se informan en términos de concentraciones de reactivo y productos en función del tiempo de reacción

A partir de los datos de laboratorio se calcularon la conversión (X_P) del reactivo, los rendimientos (R_i) y las selectividades (S_i) para los productos, a fin de analizar el comportamiento de la reacción en términos de estas variables. Teniendo en cuenta que se trata de una reacción en fase líquida en la que no hay cambio de volumen, todos estos parámetros se calcularon en función de las concentraciones.

$$X_P = \frac{C_{P0} - C_P}{C_{P0}} \quad (6.8)$$

$$R_i = \frac{C_i}{C_{P0}} \quad (6.9)$$

$$S_i = \frac{C_i}{C_{P0} - C_P} \quad (6.10)$$

Donde C_{P0} es la concentración inicial de α -pineno, C_P y C_i las concentraciones de reactivo y del producto i a un tiempo de reacción determinado respectivamente.

Por lo tanto, los balances de masa aplicados a los componentes de la mezcla de reacción, en términos de los parámetros previamente mencionados resultan:

$$C_{P0} \frac{dX_P}{dt} = r_P W \quad (6.11)$$

$$C_{P0} \frac{dR_i}{dt} = r_i W \quad (6.12)$$

Siendo r_p la velocidad de desaparición de la especie P por unidad de masa de catalizador, r_i la velocidad de generación de la especie i por unidad de masa de catalizador ($\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) y W la cantidad de catalizador (g ml^{-1}).

6.6. Efecto de la temperatura y cantidad de catalizador

Debido a que las resistencias a la transferencia de masa no son importantes, la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de catalizador por unidad de volumen de la mezcla de reacción líquida.

En la Tabla 6.3 se muestran los valores de velocidad inicial de reacción y selectividad en el producto principal a 60°C y tres niveles de relaciones de masa de catalizador a volumen de reactivo. La velocidad de reacción inicial se evaluó a partir de los datos experimentales en los primeros 5 minutos de reacción.

Tabla 6.3. Velocidad de reacción inicial de α -pineno y selectividad en canfeno a 3 horas

Cantidad de catalizador (g ml^{-1})	r_0 ($\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Selectividad a canfeno (%)
0,005	0,022	42,4
0,010	0,028	68,7
0,020	0,0552	63,7

Temperatura de reacción = 60°C .

Como puede observarse la velocidad de reacción aumenta con la cantidad de catalizador, y este aumento estará asociado al incremento en el número de sitios activos disponibles para la isomerización de α -pineno. Sin embargo, se observa que la selectividad al producto de reacción deseado presenta un máximo entre los extremos del rango estudiado por lo que no se probaron mayores niveles de la relación masa de catalizador a volumen de reactivo.

En la Figura 6.5 se representan los valores de conversión de α -pineno en función del tiempo para los niveles de temperatura y cantidad de catalizador estudiados. Puede

observarse que la funcionalidad de la conversión con el tiempo no es lineal y por lo tanto de un análisis cualitativo preliminar puede inferirse que la velocidad de reacción para α -pineno depende de la concentración del reactivo. Además, de la comparación de las Figuras 6.5 (a), (b) y (c) se observa que la actividad catalítica aumenta con la temperatura de reacción y con la cantidad de catalizador utilizada. Cabe aclarar que en todos los casos se utilizó carga fresca de catalizador.

La Tabla 6.4 muestra los datos experimentales expresados en términos de conversión de α -pineno y rendimiento en canfeno al final de la reacción (3 horas). Un análisis de los resultados obtenidos muestra que se alcanzan los mayores valores de conversión cuando la temperatura y el catalizador se encuentran en los niveles más altos, esto es 2,0 % (p/v) de catalizador y 100°C.

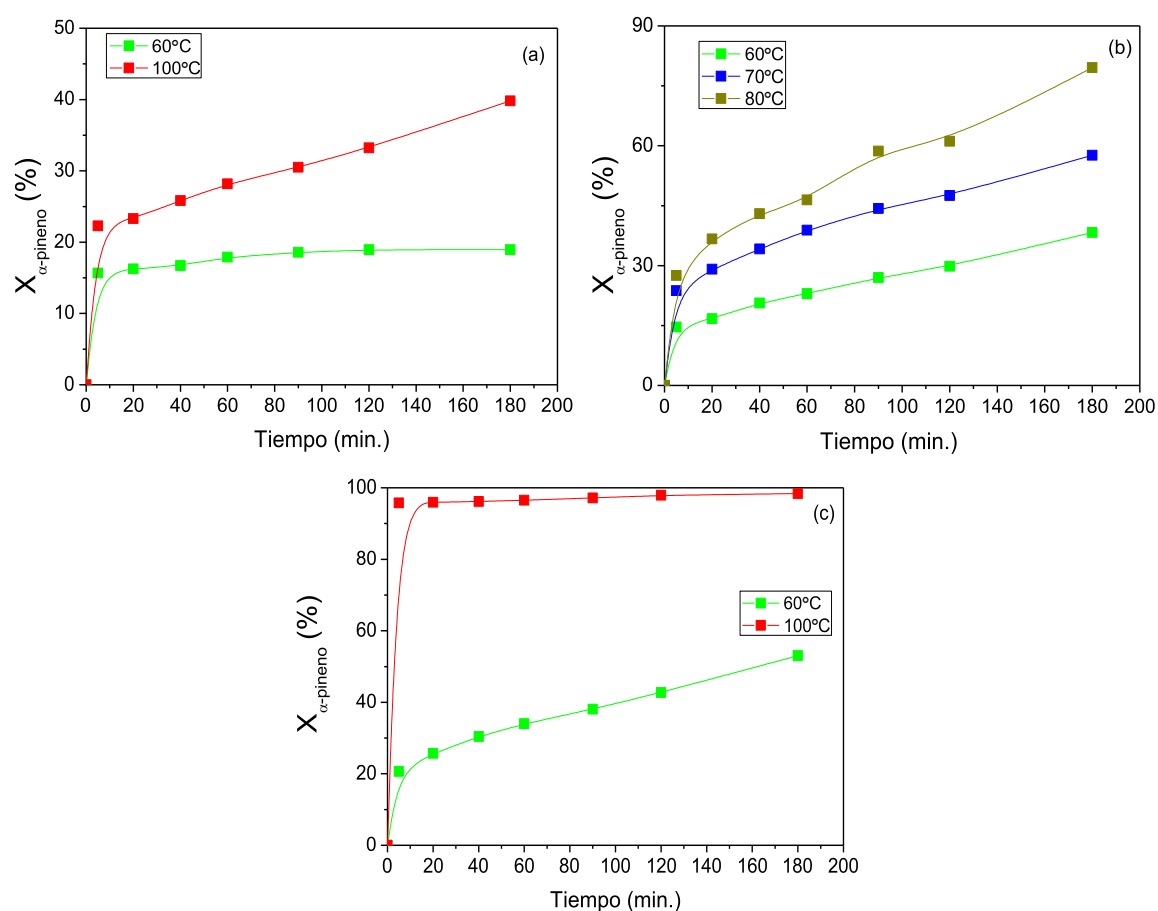


Figura 6.5. Conversión de α -pineno en función del tiempo. (a) 0,5% (p/v) catalizador, (b) 1,0%(p/v) catalizador, (c) 2,0%(p/v) catalizador

En publicaciones recientes [115], se ha verificado mediante estudios teóricos, que la obtención de canfeno a través de la isomerización de α -pineno se ve favorecida a menores temperaturas de reacción. Por lo tanto aquellos catalizadores que son activos a bajas temperaturas producirán mayores valores de selectividad al producto deseado y por lo tanto son de mayor interés comercial. En la Figura 6.6 se muestra el efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad a canfeno, limoneno y terpinoleno.

Tabla 6.4. Resultados de las experiencias para 3 horas de reacción. TPACs_{2.0}/SiO₂

Experimento	% Catalizador (p/v)	Temperatura (°C)	Conversión	Rendimiento Canfeno
1	0,5	60	0,190	0,080
2	1,0	60	0,383	0,263
3	2,0	60	0,531	0,338
4	1,0	70	0,576	0,430
5	1,0	80	0,796	0,533
6	0,5	100	0,398	0,323
7	2,0	100	0,984	0,430

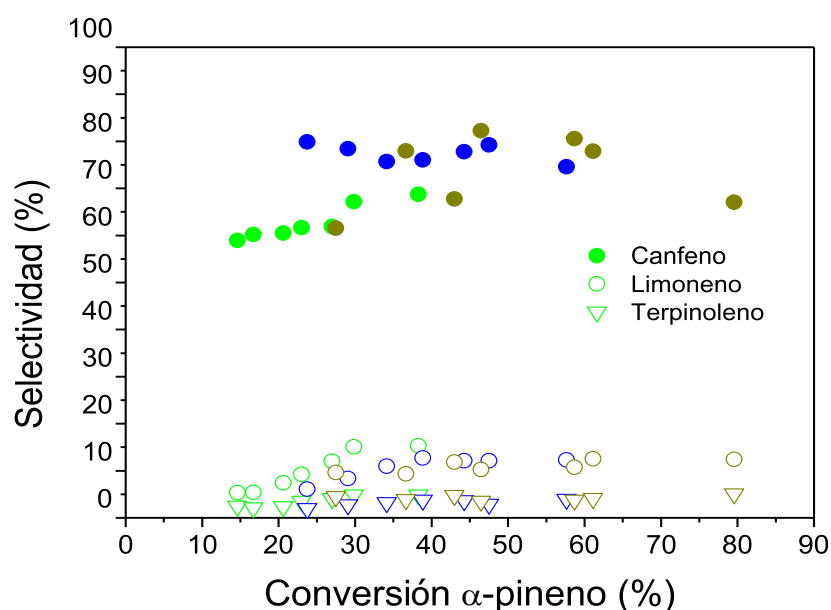


Figura 6.6. Selectividad vs. conversión de α -pineno. Símbolos verdes: 60°C, símbolos azules: 70°C, símbolos marrones: 80°C. Cantidad de catalizador: 1,0 %(p/v)

Como se observa en la Figura 6.6, la selectividad es prácticamente independiente de la conversión de α -pineno para los tres productos considerados, por lo que desde el punto de vista cinético resulta razonable postular un esquema de reacción en paralelo.

En la Figura 6.7 se representan los valores de rendimiento en canfeno, limoneno y terpinoleno en función de la conversión de α -pineno para las distintas temperaturas de reacción y 1% (p/v) de catalizador. Las gráficas muestran que los rendimientos de estos productos varían linealmente con la conversión.

Un análisis estadístico de la influencia de la concentración de catalizador sobre los valores promedio de selectividad mostró que, para un nivel de significación del 5%, la concentración de catalizador produce diferencias significativas para canfeno y terpinoleno y no para limoneno. Un efecto similar respecto a la influencia de la carga de catalizador sobre el rendimiento en canfeno ha sido informado por Findik y Gündüz [111].

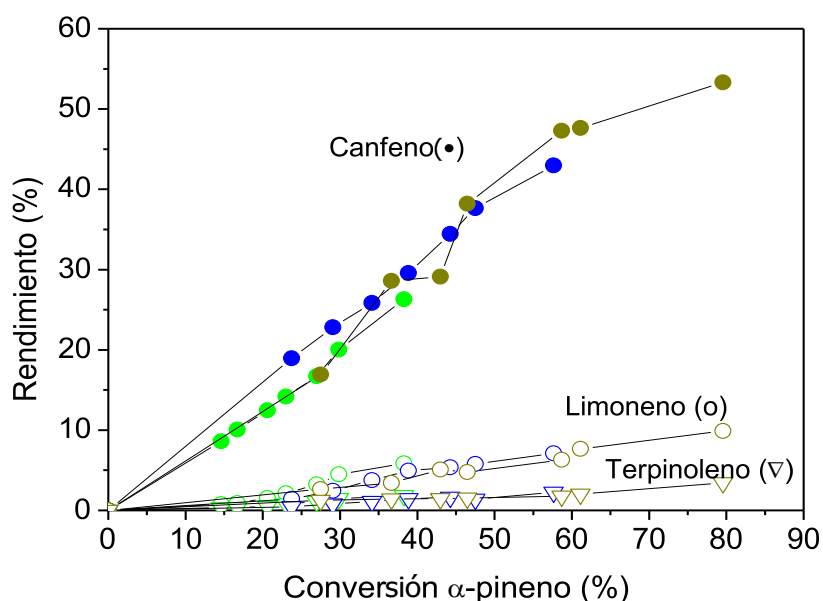


Figura 6.7. Rendimiento vs. conversión de α -pineno. Símbolos verdes: 60°C, símbolos azules: 70°C, símbolos marrones: 80°C. Cantidad de catalizador: 1,0 % (p/v)

6.7. Selección del método para la interpretación de resultados

La bibliografía propone una clasificación de las técnicas de interpretación de datos en seis métodos diferentes:

1. Método integral el cual se basa en la integración de la ecuación de la velocidad de reacción a fin de poder comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo.
2. Método diferencial el que requiere una diferenciación de los datos experimentales de concentración en función del tiempo, para obtener una velocidad experimental. La velocidad se compara entonces con la obtenida basándose en la ecuación de velocidad propuesta.
3. Método de vida media basado en el tiempo al cual la concentración del reactante se reduce a la mitad de su valor inicial.
4. Método de velocidades iniciales el cual requiere de una serie de experimentos a diferentes concentraciones iniciales de reactivo a fin de obtener las velocidades a tiempo cero.
5. Método de análisis de mínimos cuadrados mediante regresión lineal. Este método resulta útil cuando los parámetros involucrados en la ecuación de velocidad de reacción son tres o más, y requiere de la linealización de la expresión de velocidad propuesta.
6. Método de análisis de mínimos cuadrados mediante regresión no lineal. Mediante éste método se estiman los valores de aquellos parámetros que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores medidos y los calculados para todos los datos. También resulta apropiado para aquellos casos en los cuales están involucrados varios parámetros y no requiere de la linealización de la ecuación de velocidad de reacción.

De los métodos enunciados anteriormente se seleccionó el último de ellos. Dicha elección se basó fundamentalmente en el tipo de sistema estudiado, esto es, un sistema de reacción complejo que no puede ser adecuadamente descrito en términos de una ecuación simple y que presupone la utilización de numerosos parámetros.

6.8. Tipos de modelos cinéticos

A fin de lograr una expresión para la velocidad de la reacción de isomerización de α -pineno, se propusieron diferentes esquemas de reacción con cinéticas tipo ley de la potencia y cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood. A continuación se presenta un resumen de los aspectos teóricos considerados en la aplicación de estas cinéticas.

6.8.1. Modelos tipo ley de potencia

Si se considera que la reacción es irreversible, lo que es cierto durante las etapas iniciales de la reacción o cuando la constante de equilibrio es grande, resultan adecuadas expresiones para la velocidad de reacción de la forma:

$$r = k * f(C_i) \quad (6.13)$$

Donde $f(C_i)$ es una función que depende sólo de las concentraciones (C_i) de las distintas especies presentes en el sistema (reactivos, productos, catalizadores, inhibidores). Esta función $f(C_i)$ puede depender también de la temperatura. El coeficiente k se denomina constante de velocidad de reacción, no depende de la composición del sistema y por lo tanto es independiente del tiempo en un sistema isotérmico.

- La constante de velocidad k generalmente varía con la temperatura absoluta del sistema de acuerdo a la ecuación propuesta por Arrhenius.

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6.14)$$

Donde E es la energía de activación aparente de la reacción, R la constante de los gases, k_o el factor preexponencial, llamado también factor de frecuencia, el cual se asume independiente de la temperatura.

- Generalmente la función $f(C_i)$ es independiente de la temperatura, y con un alto grado de aproximación puede expresarse como:

$$f(C_i) = \prod_i C_i^{\beta_i} \quad (6.15)$$

Donde la productoria Π se extiende a todos los componentes del sistema. Los exponentes β_i son los órdenes de reacción con respecto a cada una de las especies i presentes en el sistema. La suma algebraica de los exponentes se denomina orden total u orden global de reacción.

- Si se considera un sistema en el cual tanto la velocidad de reacción directa como la inversa son importantes, la velocidad neta de reacción puede expresarse como la diferencia entre ambas.
- En un sistema reaccionante complejo, los productos estables (en contraste con los intermediarios inestables) son producidos por más de una reacción, y estos sistemas no pueden describirse adecuadamente en términos de una reacción simple. Algunos de los productos pueden ser más deseables que otros.

6.8.2. Modelos tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Hougen y Watson propusieron que en reacciones catalíticas heterogéneas se llevan a cabo distintos procesos físicos y químicos en una secuencia de fenómenos determinada. Una representación esquemática de estos procesos (o etapas) se muestra en la Figura 6.8.

Estas etapas pueden describirse de la siguiente manera:

1. Transferencia de masa de los reactivos hacia la superficie exterior de la partícula catalítica o difusión externa (a)
2. Difusión molecular y/o flujo Knudsen de los reactivos desde la superficie exterior de la partícula de catalizador hacia el interior de la partícula o difusión interna (b)
3. Quimisorción de al menos uno de los reactivos sobre la superficie catalítica (c, d).
4. Reacción sobre la superficie (puede involucrar distintas etapas) (e, f)
5. Desorción de especies adsorbidas desde la superficie del catalizador (g)

6. Difusión de productos hacia la fase fluida (h)

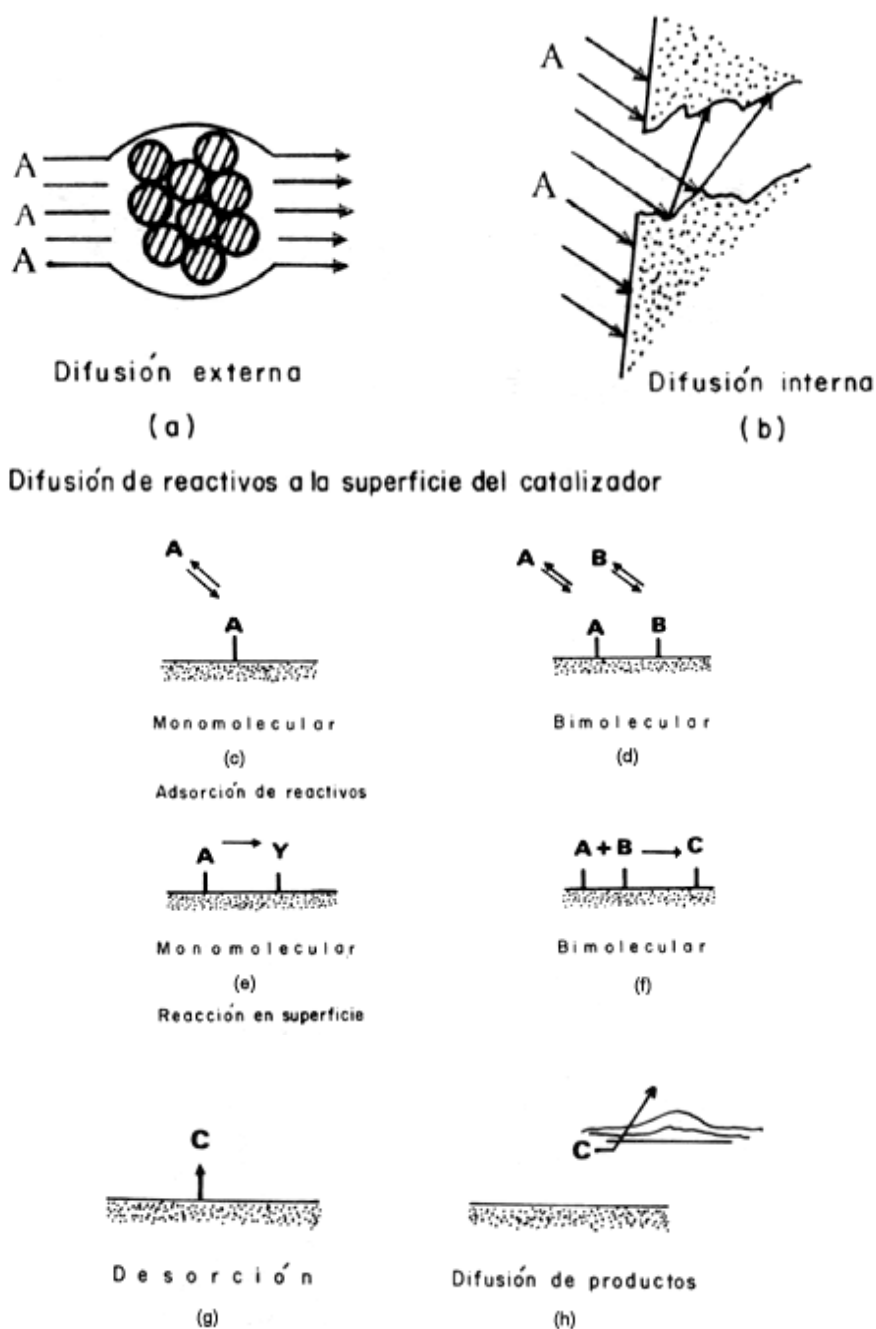


Figura 6.8. Etapas en una reacción catalítica heterogénea. Fuente:

http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_8.htm

Experimentalmente puede lograrse que las etapas 1, 2 y 6 sean comparativamente más rápidas que las demás, y por lo tanto, cualquiera de las etapas 3, 4 o 5 pueden ser la etapa controlante en cualquier reacción heterogénea.

Los modelos de Hougen y Watson, o también llamados Langmuir, Hinshelwood, Hougen, Watson (LHHW), describen la ecuación de velocidad mediante expresiones del tipo:

$$r = \frac{\text{Término cinético} * \text{Fuerza impulsora}}{(\text{Término adsorción})^n} \quad (6.16)$$

El término cinético es el producto del coeficiente cinético de la etapa controlante de velocidad de reacción, una o varias constantes de equilibrio (adsorción o bien la constante de equilibrio termodinámica) y el número de centros activos elevado al exponente n. Como el número de centros activos a veces no se conoce, puede no aparecer explícitamente en el término cinético. La fuerza impulsora explica que la reacción que tenga lugar en el equilibrio será nula. El significado físico del término de adsorción es el de una resistencia a la velocidad de reacción causada por la adsorción en los centros activos de las especies presentes en el medio de reacción. La forma del término de adsorción depende de la etapa controlante. El exponente n es el número de centros activos que interviene en la etapa controlante de la velocidad de reacción.

Este modelo explica el mecanismo de reacción, por ejemplo para un esquema en paralelo, mediante un sistema de ecuaciones como el que se detalla a continuación:

- Adsorción del reactivo



- Reacción química:



- Desorción de productos:





En la bibliografía [89,90] se resumen las principales formulaciones de modelos LHHW para los tipos más comunes de mecanismos de reacción en superficie y pueden obtenerse tablas desde donde es posible determinar las expresiones de velocidad para reacciones simples y distintos mecanismos.

6.8.3. Expresiones cinéticas con hipótesis simplificantes: la etapa controlante

Entre las hipótesis que facilitan o simplifican la obtención de expresiones cinéticas [91], existe una que supone que en una dada secuencia cinética existe una etapa que es mucho más lenta que el resto y es la determinante (controlante) de la velocidad del proceso global. Esta suposición es válida normalmente en un intervalo restringido de condiciones experimentales. En este caso puede suponerse entonces que todas las etapas están en equilibrio a excepción de la que controla la velocidad del proceso.

Una expresión cinética obtenida a partir de diferentes hipótesis simplificantes es la siguiente:

$$-r_P = \frac{k * C_P}{1 + K * C_P} \quad (6.26)$$

Según sean las hipótesis aplicadas distintos serán los significados de k y K . Todo esto nos lleva a un cúmulo de posibilidades en cuanto a la determinación de posibles expresiones cinéticas, y el hecho de que este tipo de ecuaciones matemáticas permitan representar adecuadamente los datos experimentales con los que se determinan los parámetros cinéticos, ha llevado a hablar de modelos cinéticos, que de ninguna manera pretenden representar el mecanismo real de la reacción química. De todos modos en el modelo propuesto la constante K está asociada a la adsorción del reactivo sobre el sitio activo de la superficie catalítica y k es la constante cinética.

6.8.4. Estimación de parámetros cinéticos

La aplicación de las ecuaciones del balance molar a las especies involucradas resulta en un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas. La integración de dicho sistema permitió encontrar los valores de conversión y rendimientos teóricos.

A partir de estos resultados y los datos experimentales, se procedió a estimar los valores de los parámetros cinéticos.

La estimación de las constantes involucradas se realizó en forma isotérmica.

6.8.5. Discriminación entre los modelos cinéticos

La discriminación de modelos rivales se basó en criterios fisicoquímicos y criterios estadísticos.

Criterios fisicoquímicos: Las constantes específicas de la velocidad de reacción aumentan exponencialmente con el incremento de temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius.

Para aquellos casos en los que la expresión de la velocidad de reacción responde al enfoque propuesto por Langmuir-Hinshelwood, es necesario establecer la relación de la constante de equilibrio de adsorción con la temperatura, así se encuentra que las constantes de adsorción disminuyen exponencialmente con el aumento de temperatura; por lo tanto las estimas en las energías de activación deben ser positivas y las estimas en los calores de adsorción deben ser negativas. Se han establecido además cuatro reglas para el análisis de los valores de entropía estándar de adsorción.

- La entropía estándar de adsorción (ΔS_a°) debe ser negativa. Los valores de entropía individuales corresponden a entropía estándar en el estado adsorbido y entropía estándar en la fase fluida la cual se asume en estado gaseoso.
- El valor absoluto de la entropía estándar de adsorción debe ser menor que la entropía estándar en la fase fluida.
- El valor absoluto de ΔS_a° debe ser mayor que 10 cal mol^{-1} .

- En forma empírica se ha demostrado que para numerosos casos de reacciones catalíticas heterogéneas, ΔS_a° es menor que $12,2-0,0014 \Delta H_a^\circ$.

Criterios estadísticos: La calidad del ajuste de los distintos modelos puede determinarse a través de la comparación de diversos parámetros estadísticos. Los parámetros más utilizados son:

- Coeficiente R^2 , el cual permite estimar el porcentaje de la varianza total que explica el modelo.
- Prueba estadística F la cual es rigurosa para modelos lineales, aun cuando se aplica a modelos no lineales con buena aproximación.
- Coeficiente de determinación (CD) definido en forma similar a R^2 pero con mayores ventajas comparativas al no introducir sesgos cuando se analizan valores experimentales pequeños y grandes simultáneamente.
- Criterio de selección de modelos (CSM), el cual debe ser mayor que 4 para que el modelo sea satisfactorio

Si se compara el ajuste obtenido con varios modelos, el más significativo es el que da un mayor valor de estos parámetros estadísticos.

Para evaluar la calidad de la estimación de los parámetros se aplicaron criterios estadísticos tales como test t de Student y el cálculo de los intervalos de confianza de cada parámetro. El criterio de aceptación de los parámetros cinéticos consistió en que dichos intervalos no incluyeran el cero, en cuyo caso podemos afirmar que el parámetro en cuestión puede ser significativamente distinto de cero con un porcentaje de confianza determinado.

6.9. Cinética para la reacción de isomerización de α -pineno

Considerando los estudios previos realizados por otros autores y las experiencias catalíticas realizadas en nuestro grupo de trabajo, se propusieron diferentes esquemas de reacción y modelos cinéticos. En un estudio preliminar se agruparon los productos de reacción y se probaron los siguientes esquemas de reacción:

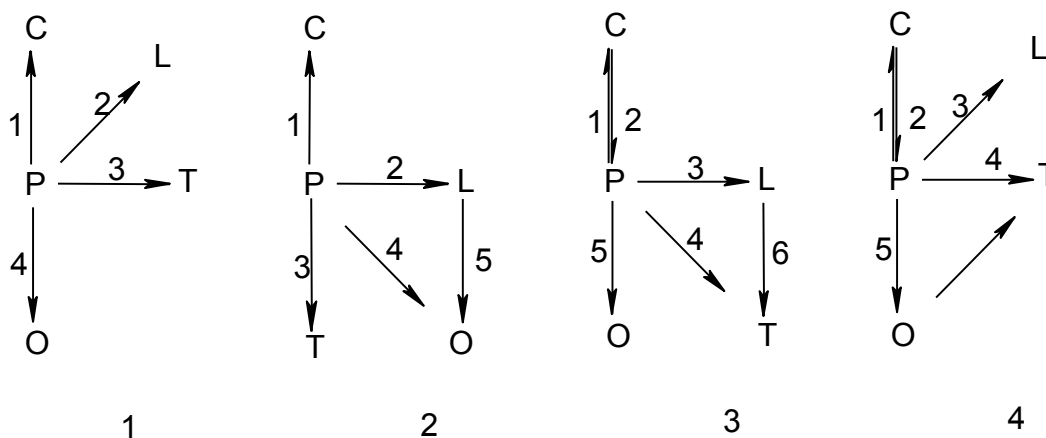


Figura 6.10. Esquemas de reacción. P (α -pineno), C (canfeno), L (limoneno), T (terpinoleno), O (terpenos bicíclicos y monicíclicos)

En la Figura 6.11 se muestra el esquema que representó adecuadamente los datos experimentales para este sistema complejo de reacciones serie-paralelo.

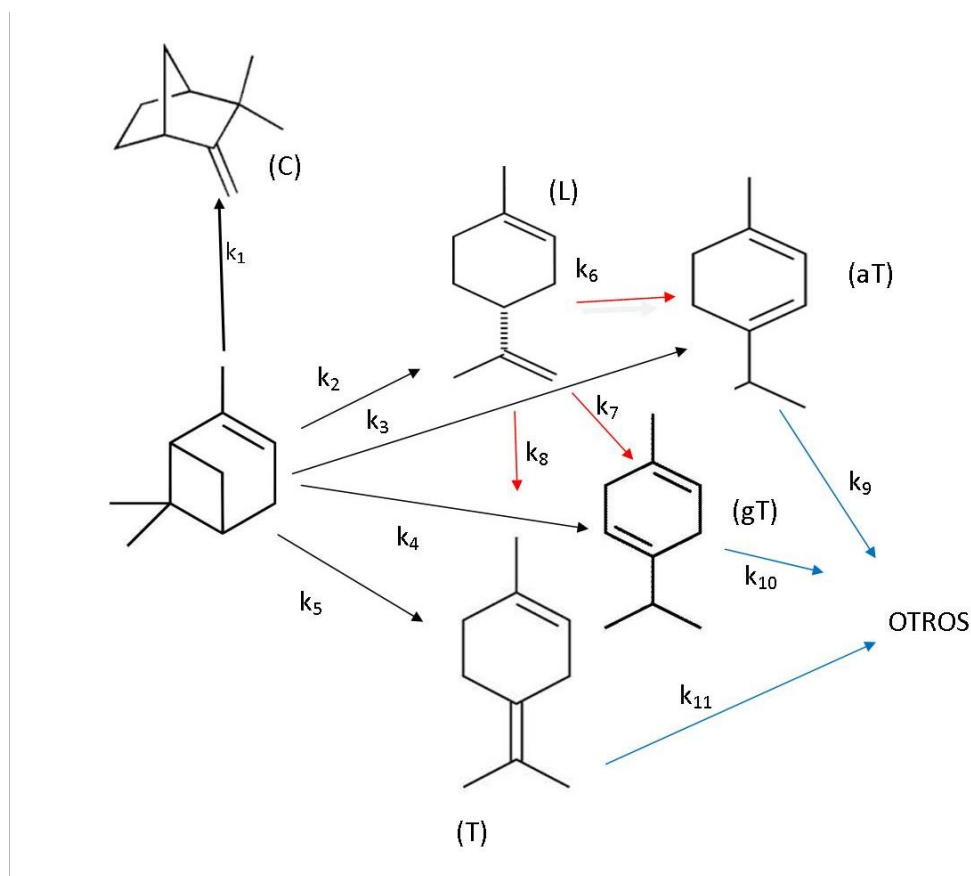


Figura 6.11. Esquema de reacción en serie-paralelo.

En la Figura, los productos de la isomerización catalítica de α -pineno se identifican como: canfeno (C), limoneno (L), α -terpineno (aT), γ -terpineno (gT), terpinoleno (T) y se agrupan en “Otros” (O) los productos de alto tiempo de retención (PATR) y compuestos no identificados.

6.9.1. Balances de masas. Resolución numérica y estadística

El balance de masa para un reactor discontinuo en fase líquida, para los componentes del esquema de reacción de la Figura 6.11 resulta:

$$\frac{dC_P}{dt} = -(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5) \quad (6.27)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_1 \quad (6.28)$$

$$\frac{dC_L}{dt} = r_2 - (r_6 + r_7 + r_8) \quad (6.29)$$

$$\frac{dC_{aT}}{dt} = r_3 + r_6 - r_9 \quad (6.30)$$

$$\frac{dC_{gT}}{dt} = r_4 + r_7 - r_{10} \quad (6.31)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = r_5 + r_8 - r_{11} \quad (6.32)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = r_9 + r_{10} + r_{11} \quad (6.33)$$

Las velocidades de reacción (r_i) se expresaron en $\text{mol l}^{-1}\text{min}^{-1}$, las concentraciones (C_i) en mol l^{-1} .

Las condiciones iniciales fueron:

$$t = 0 \text{ min.}, C_{P0} = 5,695 \text{ mol l}^{-1};$$

$$C_{C0} = C_{L0} = C_{aT0} = C_{gT0} = C_{T0} = 0 \text{ mol l}^{-1}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales (ecuaciones 6.27 a 6.33), fue resuelto numéricamente usando el algoritmo de Runge Kutta de cuarto orden. La estimación de los parámetros del modelo se realizó por regresión no lineal, usando un algoritmo de Levenberg–Marquardt que minimiza la suma del cuadrado de las desviaciones (SCD).

Para expresar la velocidad de desaparición del reactivo, se probaron tres modelos cinéticos: (I) Pseudohomogéneo o ley de potencia (primer orden), (II) LHHW con etapa de reacción química controlante y (III) Modelo con hipótesis simplificantes.

En la Tabla 6.5 se presentan los tres modelos propuestos y en la Tabla 6.6 se detalla el significado de los parámetros.

Donde:

k_1 : constante específica de velocidad superficial directa de formación de canfeno

k_2 : constante específica de velocidad superficial directa de formación de limoneno

k_3 : constante específica de velocidad superficial directa de formación de α -terpineno

k_4 : constante específica de velocidad superficial directa de formación de γ -terpineno

k_5 : constante específica de velocidad superficial directa de formación de terpinoleno

Las constantes específicas de velocidad de reacción se expresaron en $\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$

K_P : constante de adsorción para α -pineno

K_C : constante de adsorción para canfeno

K_L : constante de adsorción para limoneno

K_{aT} : constante de adsorción para α -terpineno

K_{gT} : constante de adsorción para γ -terpineno

K_T : constante de adsorción para terpinoleno

Las constantes de adsorción se expresaron en mol l^{-1}

m es la masa de catalizador en g

Tabla 6.5. Modelos cinéticos basados en el esquema de la Figura 6.11

Tipo de modelo	Hipótesis del modelo	Velocidad de reacción
I	Pseudohomogéneo (1er orden) Especies se adsorben ligeramente	$r_P = -P_1 * m * C_P$
II	LHHW Etapa controlante: reacción química superficial	$r_P = -\frac{P_2 * m * C_P}{(1 + P_3 * C_P + P_4 * C_C + P_5 * C_L + P_6 * C_{aT} + P_7 * C_{gT} + P_8 * C_T)}$
III	Simplificado Adsorción del reactivo	$r_P = -\frac{P_9 * m * C_P}{(1 + P_{10} * C_P)}$

Tabla 6.6. Parámetros de los modelos cinéticos de la Tabla 6.5

Modelo	Parámetros
I	$P_1 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$
II	$P_2 = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) * K_P$ $P_3 = K_P; P_4 = K_C; P_5 = K_L; P_6 = K_{aT}; P_7 = K_{gT}; P_8 = K_T$
III	$P_9 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5$ $P_{10} = K_P$

Los resultados del análisis de discriminación de modelos propuestos se resumen en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Discriminación de modelos para TPACs2.0/SiO₂

Modelo	Parámetro	Signo del parámetro	Discriminación	Viabilidad
I	P ₁	(+)	IC>0; SF: Si	Viable
II	P ₁	(+)	IC<0; SF: Si	No viable
	P ₂	(-)	IC<0; SF: Si	
	P ₃	(-)	IC<0; SF: No	
	P ₄	(+)	IC<0; SF: Si	
	P ₅	(+)	IC<0; SF: Si	
	P ₆	(-)	IC<0; SF: No	
	P ₇	(+)	IC<0; SF: Si	
III	P ₈	(+)	IC>0; SF: Si	Se reduce al modelo pseudo homogéneo
	P ₉	0	IC<0; SF: No	

En la columna correspondiente a discriminación del modelo, se considera el intervalo de confianza del parámetro (IC) y el significado físico del mismo (SF).

Los resultados de la Tabla 6.7 fueron analizados de acuerdo a las siguientes pautas: la primera de ellas es que los resultados obtenidos con el ajuste del modelo deben poseer un significado físico (SF), es decir que los valores estimados de los parámetros deben adoptar valores reales posibles distintos de cero; además los extremos de los intervalos de confianza (IC), deben ser positivos y por lo tanto no incluir el valor cero. Se puede concluir que el mejor ajuste de los datos experimentales corresponde al modelo I, es decir que se puede asumir que los compuestos de reacción se adsorben débilmente y que por lo tanto el modelo LHHW se resume en un modelo pseudo homogéneo.

Si bien los modelos del tipo pseudo homogéneo limitan la interpretación física del modelo y la seguridad en la extrapolación de los datos, resultan adecuados cuando se los

utiliza en el diseño de un reactor especialmente si se trata de reacciones múltiples como en este caso.

En las Tablas 6.8, 6.9 y 6.10 se indican los valores estimados para las constantes específicas de reacción del modelo I para tres condiciones de reacción. La tercera columna contiene el intervalo de confianza 95% (IC), el resultado quiere decir que la constante k_i está en dicho intervalo. Los parámetros estadísticos tabulados incluyen el coeficiente de determinación (CD) y el criterio de selección de modelos (CSM) definidos en el Capítulo 3. Los valores de CSM obtenidos responden al criterio aconsejado.

Tabla 6.8. Parámetros estimados para el modelo I aplicado a la Figura 6.11

Compuesto	Constante específica de reacción ($\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$)	IC	CD (%)	CSM
α -pineno (P)	$k_1+k_2+k_3+k_4+k_5 = 2,8 \times 10^{-2}$	$[2,6 \times 10^{-2}, 2,9 \times 10^{-2}]$	99,78	5,20
Canfeno (C)	$k_1 = 1,9 \times 10^{-2}$	$[1,9 \times 10^{-2}, 2,0 \times 10^{-2}]$	99,78	5,20
Limoneno (L)	$k_2 = 4,14 \times 10^{-3}$ $k_6+k_7+k_8 = 1,769 \times 10^{-4}$	$[3,8 \times 10^{-3}, 4,43 \times 10^{-3}]$ $[1,5 \times 10^{-4}, 2,13 \times 10^{-4}]$	99,36	4,24
α -terpineno (aT)	$k_3 = 1,18 \times 10^{-3}$ $k_6 = 0,9 \times 10^{-5}$ $k_9 = 1,8 \times 10^{-2}$	$[9,0 \times 10^{-4}, 1,33 \times 10^{-3}]$ $[0,5 \times 10^{-5}, 1,33 \times 10^{-5}]$ $[1,7 \times 10^{-2}, 1,9 \times 10^{-2}]$	99,56	4,64
γ -terpineno (gT)	$k_4 = 1,1 \times 10^{-3}$ $k_7 = 1 \times 10^{-4}$ $k_{10} = 1,12 \times 10^{-2}$	$[8 \times 10^{-4}, 1,433 \times 10^{-3}]$ $[7,9 \times 10^{-5}, 1,63 \times 10^{-4}]$ $[1,0 \times 10^{-2}, 1,3 \times 10^{-2}]$	99,51	4,39
Terpinoleno (T)	$k_5 = 2,5 \times 10^{-3}$ $k_8 = 6,7 \times 10^{-5}$ $k_{11} = 1, \times 10^{-2}$	$[1,6 \times 10^{-3}, 2,9 \times 10^{-3}]$ $[2,9 \times 10^{-5}, 9,5 \times 10^{-5}]$ $[0,7 \times 10^{-2}, 1,31 \times 10^{-2}]$	99,21	3,99

Condiciones de reacción: $V = 20 \text{ ml}$; $T = 60^\circ\text{C}$; $m_{\text{cat.}} = 0,2 \text{ g}$; $C_{P0} = 5,695 \text{ mol l}^{-1}$

En concordancia con estos resultados se verificó que limoneno es más reactivo que canfeno, de modo que puede transformarse en diferentes terpenos monocíclicos, tales como terpinenos y terpinoleno, los cuales pueden transformarse en otros compuestos tales como cimenos y otros productos de mayor peso molecular.

Se realizaron experiencias catalíticas a 60°C con diferentes cantidades de catalizador a fin de analizar la influencia de la concentración de sólido catalítico sobre los parámetros cinéticos.

Tabla 6.9. Parámetros estimados para el modelo I aplicado a la Figura 6.11

Compuesto	Constante específica de reacción ($\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$)	CI	CD (%)	CSM
α -pineno (P)	$k_1+k_2+k_3+k_4+k_5 = 4,52 \times 10^{-2}$	$[4,0 \times 10^{-2}, 4,8 \times 10^{-2}]$	99,62	4,63
Canfeno (C)	$k_1 = 2,9 \times 10^{-2}$	$[2,7 \times 10^{-2}, 3,1 \times 10^{-2}]$	99,72	4,28
Limoneno (L)	$k_2 = 8,2 \times 10^{-3}$ $k_6+k_7+k_8 = 5,8 \times 10^{-2}$	$[7,9 \times 10^{-3}, 9,3 \times 10^{-3}]$ $[5,7 \times 10^{-2}, 6 \times 10^{-2}]$	99,82	5,00
α -terpineno (aT)	$k_3 = 2,2 \times 10^{-3}$ $k_6 = 0,9 \times 10^{-3}$ $k_9 = 6,0 \times 10^{-2}$	$[1,1 \times 10^{-3}, 2,9 \times 10^{-3}]$ $[0,8 \times 10^{-3}, 1 \times 10^{-3}]$ $[5,7 \times 10^{-2}, 6,2 \times 10^{-2}]$	99,16	3,99
γ -terpineno (gT)	$k_4 = 2 \times 10^{-3}$ $k_7 = 1,0 \times 10^{-2}$ $k_{10} = 1,5 \times 10^{-1}$	$[1,2 \times 10^{-3}, 3 \times 10^{-3}]$ $[0,9 \times 10^{-2}, 2 \times 10^{-2}]$ $[0,5 \times 10^{-1}, 2,3 \times 10^{-1}]$	99,18	3,99
Terpinoleno (T)	$k_5 = 3,9 \times 10^{-3}$ $k_8 = 4,1 \times 10^{-2}$ $k_{11} = 2,0 \times 10^{-1}$	$[3,0 \times 10^{-3}, 4,1 \times 10^{-3}]$ $[3,8 \times 10^{-2}, 4,3 \times 10^{-2}]$ $[1,0 \times 10^{-1}, 3 \times 10^{-1}]$	99,16	3,99

Condiciones de reacción: V = 20 ml; T = 70°C; $m_{\text{cat.}} = 0,2 \text{ g}$; $C_{P0} = 5,695 \text{ mol l}^{-1}$

La regresión de los datos experimentales permitió determinar las constantes específicas de reacción permitiendo establecer que, dentro de un error aceptable, las constantes cinéticas no dependen de la cantidad de catalizador utilizada.

Por ejemplo, los valores hallados para k' fueron $0,0278 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$, $0,028 \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $0,0275 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ cuando la cantidad de catalizador se modificó en 5, 10 y 20 g l^{-1} , respectivamente.

Tabla 6.10. Parámetros estimados para el modelo I aplicado a la Figura 6.11

Compuesto	Constante específica de reacción ($\text{min}^{-1}\text{g}^{-1}$)	CI	CD (%)	CSM
α -pineno (P)	$k_1+k_2+k_3+k_4+k_5 = 9,1 \times 10^{-2}$	$[8,1 \times 10^{-2}, 1,01 \times 10^{-1}]$	99,59	4,23
Canfeno (C)	$k_1 = 5,9 \times 10^{-2}$	$[5,5 \times 10^{-2}, 6,2 \times 10^{-2}]$	99,59	4,44
Limoneno (L)	$k_2 = 1,1 \times 10^{-2}$ $k_6+k_7+k_8 = 3 \times 10^{-3}$	$[9 \times 10^{-3}, 1,3 \times 10^{-2}]$ $[2,7 \times 10^{-3}, 3,1 \times 10^{-3}]$	99,47	4,10
α -terpineno (aT)	$k_3 = 6,3 \times 10^{-3}$ $k_6 = 1 \times 10^{-3}$ $k_9 = 4,6 \times 10^{-2}$	$[6 \times 10^{-3}, 6,5 \times 10^{-3}]$ $[0,8 \times 10^{-3}, 1,3 \times 10^{-3}]$ $[4,2 \times 10^{-2}, 4,8 \times 10^{-2}]$	99,28	4,19
γ -terpineno (gT)	$k_4 = 4,5 \times 10^{-3}$ $k_7 = 1 \times 10^{-3}$ $k_{10} = 8,5 \times 10^{-2}$	$[4,2 \times 10^{-3}, 4,6 \times 10^{-3}]$ $[0,9 \times 10^{-3}, 1,2 \times 10^{-3}]$ $[8 \times 10^{-2}, 8,9 \times 10^{-2}]$	99,26	4,05
Terpinoleno (T)	$k_5 = 8,4 \times 10^{-3}$ $k_8 = 1 \times 10^{-3}$ $k_{11} = 8,4 \times 10^{-2}$	$[8 \times 10^{-3}, 8,9 \times 10^{-3}]$ $[0,9 \times 10^{-3}, 1,3 \times 10^{-3}]$ $[8,1 \times 10^{-2}, 8,7 \times 10^{-2}]$	99,10	3,98

Condiciones de reacción: V = 20 ml; T = 80°C; $m_{\text{cat.}} = 0,2 \text{ g}$; $C_{P0} = 5,695 \text{ mol l}^{-1}$

A partir de los valores de las constantes específicas de reacción de las Tablas 6.8 a 6.10, puede obtenerse la relación entre las velocidades de formación de canfeno y

consumo de α -pineno para obtener la selectividad a canfeno en función de la temperatura.

Así, puede calcularse la relación entre la constante k_1 y la constante global k_p' resultando, en porcentajes, selectividades a canfeno del 67,86%, 64,16% y 64,84% para 60°C, 70°C y 80°C, respectivamente.

Estos resultados muestran que, aun cuando la diferencia no es muy significativa puede observarse una ligera disminución en la selectividad con el aumento de temperatura de reacción.

La energía de activación aparente y el factor pre-exponencial para la reacción global de consumo de α -pineno se determinó mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k_p' = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6.34)$$

Donde T es la temperatura absoluta (K); R es la constante universal de los gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); y k_p' , k_o y E corresponden a la constante específica de velocidad de reacción para el consumo de α -pineno ($\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), factor pre-exponencial ($\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), y energía de activación aparente (kJ mol^{-1}), respectivamente.

Considerando los resultados obtenidos en el gráfico de Arrhenius, Figura 6.12, el valor de k_o fue de $1,39 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y $E = 49,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

La energía de activación es la energía mínima requerida para superar la barrera de potencial para iniciar la reacción. En la bibliografía, [15, 116] se han informado valores de energías de activación de $65,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $80,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo que de un análisis comparativo se reconoce una ventaja para el catalizador en estudio. Un proceso controlado por difusión tiene un valor tipo de energía de activación comprendido en el intervalo entre 4 y 12 kJ mol^{-1} , mientras que en un proceso controlado químicamente los valores de energía de activación son mayores que 40 kJ mol^{-1} . El valor de energía de activación hallado permite inferir que el control es cinético. Chimal y col. [107] determinaron una energía de activación de 28 kJ mol^{-1} e informaron que existía control difusivo cuando la reacción de isomerización de α -pineno procedía en fase líquida entre 100°C y 140°C utilizando una resina de intercambio como catalizador

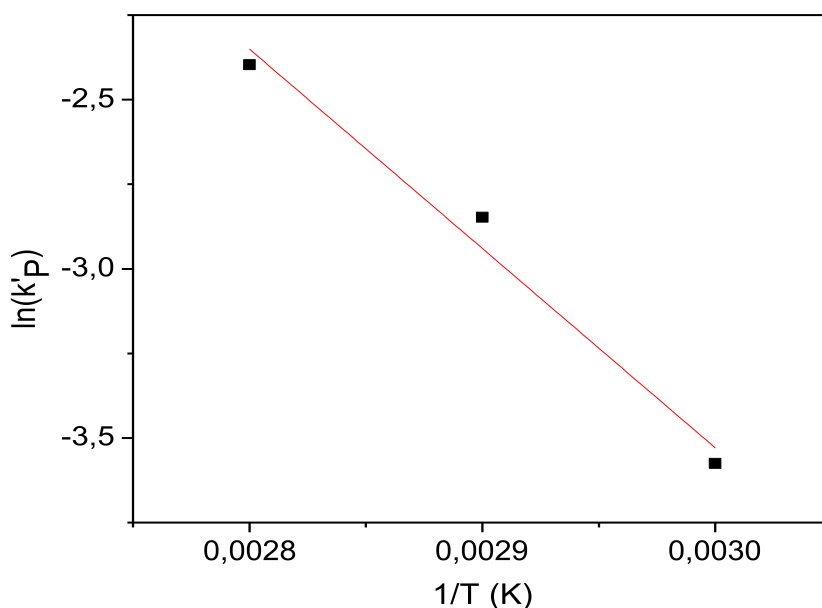


Figura 6.12. Ajuste tipo Arrhenius para la constante de consumo de α -pineno

Por lo tanto, la expresión cinética para el consumo de α -pineno resulta:

$$r_p = -1,39 \cdot 10^6 * \exp\left(\frac{-49010}{RT}\right) * m * C_p \quad (6.35)$$

Donde r_p está expresada en moles α -pineno $l^{-1} \text{ min}^{-1}$. La ecuación (6.36) representa la conversión de α -pineno en función del tiempo en la reacción de isomerización en fase líquida utilizando las condiciones detalladas en las Tablas 6.8 a 6.10.

$$X_p = 1 - \exp(-k' * m * t) \quad (6.36)$$

En la Figura 6.13 se comparan los valores de conversión que predice el modelo cinético de orden 1 con la conversión obtenida experimentalmente. Los datos experimentales empleados para el ajuste se han representado con símbolos, mientras que el ajuste aparece como una línea curva. Los valores de las constantes cinéticas de las Tablas 6.8 a 6.10 obtenidas para el esquema de la Figura 6.11, permiten predecir en forma razonable la distribución de productos en el intervalo de temperaturas estudiado para una carga de catalizador establecida.

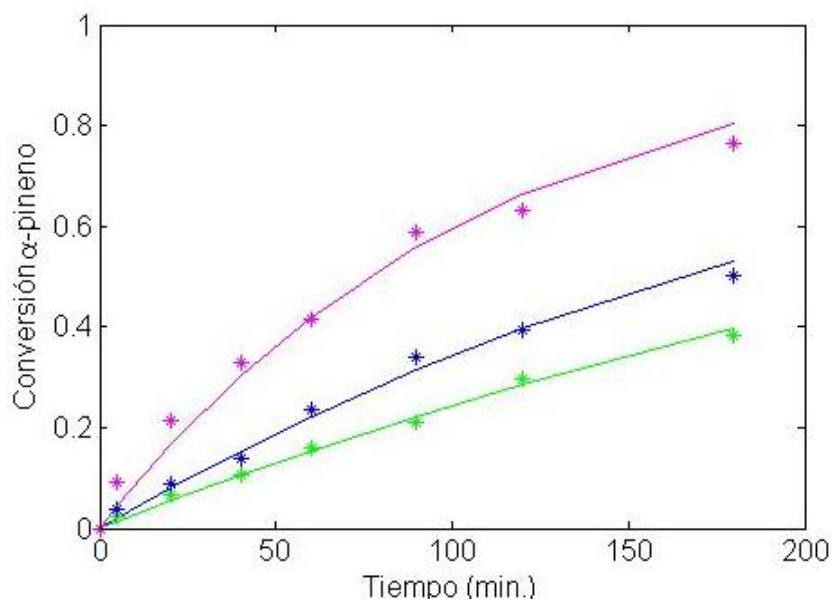


Figura 6.13. Conversión de α -pineno. Datos experimentales: símbolos, modelo potencial de 1er orden: línea continua. Temperaturas: 60°C (verde); 70°C (azul); 80°C (magenta). Cantidad de catalizador: 10 g l⁻¹.

En las Figuras 6.14, 6.15 y 6.16 se muestran los datos experimentales y los calculados para la cantidad de catalizador y el rango de temperaturas estudiado.

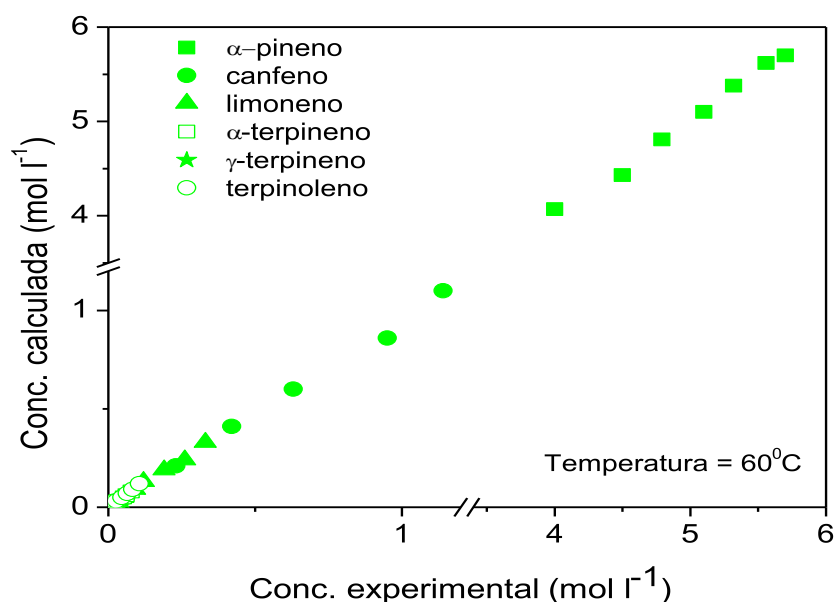


Figura 6.14. Concentración calculada vs. Concentración experimental para 1% (p/v) de catalizador TPACs2.0/SiO₂, 60°C.

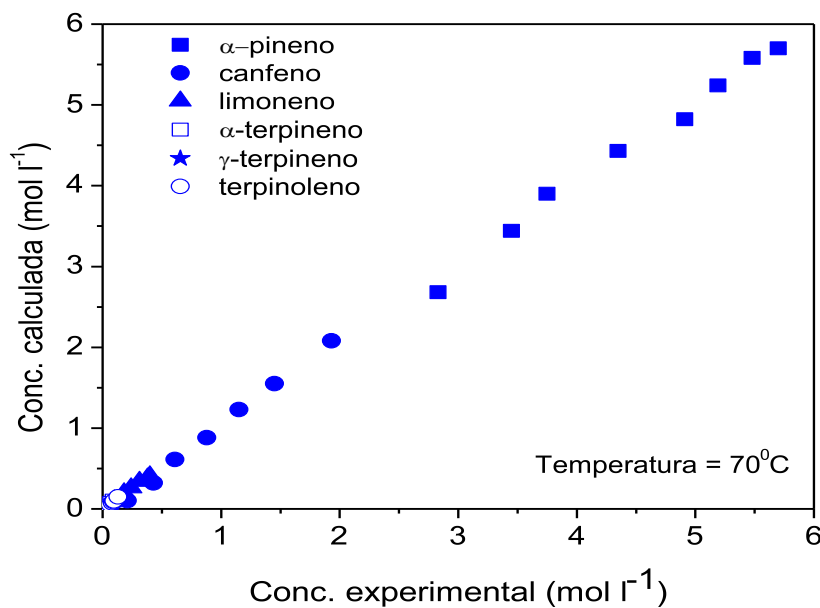


Figura 6.15. Concentración calculada vs. Concentración experimental para 1% (p/v) de catalizador TPACs2.0/SiO₂, 70°C.

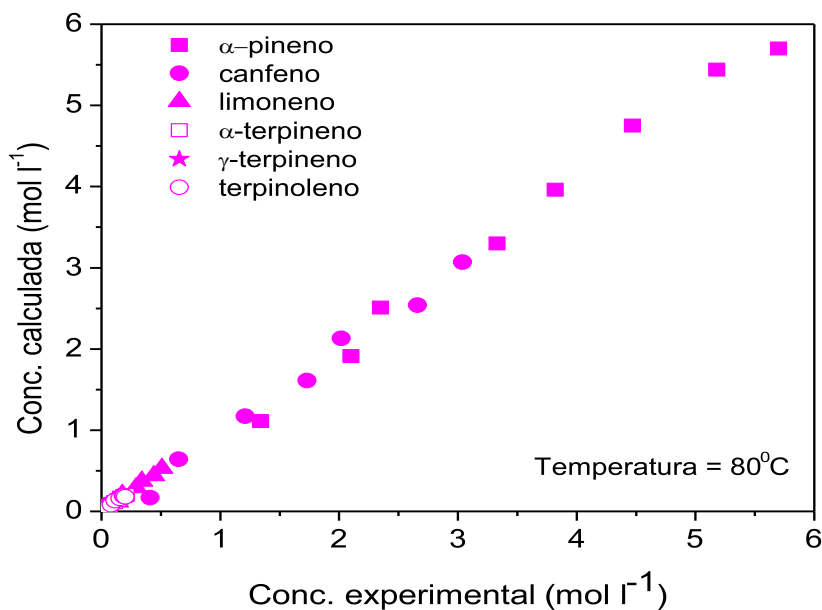


Figura 6.16. Concentración calculada vs. Concentración experimental para 1% (p/v) de catalizador TPACs2.0/SiO₂, 80°C.

Las ecuaciones 6.37 y 6.38 permiten obtener los perfiles de concentración para el reactivo y el producto de reacción más importante en función del tiempo.

$$C_p = C_{p0} \exp(-k' * m * t) \quad (6.37)$$

$$C_C = \frac{C_{P0}k_1}{k'm} [1 - \exp(-k' * m * t)] \quad (6.38)$$

En la Tabla 6.11 se muestran los valores de energías de activación aparentes para los productos de la isomerización catalítica de α -pineno en fase líquida calculada a partir de las constantes específicas de reacción k_1 , k_2 , k_3 , k_4 y k_5 . Los valores obtenidos permiten inferir que el proceso está controlado por la etapa cinética

Como puede observarse, las energías de activación de α y γ -terpineno son las mayores y por lo tanto su formación a partir de α -pineno sería más sensible a la temperatura- En base a lo anterior temperaturas de reacción elevadas favorecerían la isomerización de α -pineno a estos monoterpenos. Si se analiza el mecanismo propuesto en la Figura 6.4, se verifica que un aumento de temperatura beneficiaría la formación del ión terpenilcarbonio, carbocatión responsable de la isomerización a monoterpenos.

Tabla 6.11. Factores de frecuencia y energías de activación aparentes para el esquema de la Figura 6.11.

	Factor de Frecuencia ($\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Energía de Activación Aparente (kJ mol^{-1})	R^2 (%) (ajuste Arrhenius)
Canfeno	$7,19 \cdot 10^5$	48,5	96,17
Limoneno	$1,03 \cdot 10^4$	40,6	90,08
α -terpineno	$9,02 \cdot 10^7$	69,6	96,36
γ -terpineno	$1,60 \cdot 10^6$	58,6	98,49
Terpinoleno	$1,43 \cdot 10^5$	49,6	95,63

Catalizador TPACs2.0/SiO₂ (10 g.l⁻¹)

CONCLUSIONES

El objetivo de esta tesis fue el desarrollo de catalizadores heterogéneos para la isomerización de α -pineno a base de heteropolicompuestos. Para lograr este propósito se soportó TPA sobre TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 .

El catalizador con soporte ZrO_2 no mostró una selectividad apreciable debido a que o no se logró depositar una concentración de TPA suficiente o que lo que se depositó se descompuso en la etapa de calcinación.

El catalizador con soporte TiO_2 si bien mostró una buena selectividad a canfeno su actividad fue apreciablemente menor que la mostrada por el catalizador soportado sobre SiO_2 por lo que seleccionó este soporte para continuar con el desarrollo.

El estudio de la concentración de TPA mostró que el catalizador con un 28% p/p de TPA sobre sílice presenta casi la misma conversión que el de 50% p/p de TPA pero una mucho mayor selectividad a canfeno, para las mismas condiciones de reacción.

Las experiencias catalíticas verificaron que la conversión de α -pineno en la isomerización en fase líquida depende fuertemente del tipo de soporte utilizado, el catalizador soportado sobre sílice presentó la máxima conversión.

Considerando los estudios de caracterización realizados a estos sólidos se puede establecer que la elevada actividad se asocia al catalizador con mayor acidez. Específicamente, la presencia de sitios ácidos Brønsted catalizan la reacción de isomerización de α -pineno, tal como ha sido encontrado por distintos autores utilizando diferentes sólidos catalíticos [1, 4, 7-9].

Cuando se trabajó a la misma temperatura con catalizadores soportados sobre sílice con diferentes relaciones de masa de catalizador a volumen de α -pineno, se obtuvieron altos niveles de conversión con altas relaciones (2% y 4% p/v) de TPA, sin embargo en la distribución de productos se observó la formación preferencial de dímeros.

Al realizar el estudio de la serie de catalizadores en los cuales se modificó la composición de los sólidos variando el contenido nominal de cesio, se observó que la actividad catalítica, a temperatura y cantidad de catalizador constante, disminuía al aumentar el contenido de este catión. Este comportamiento está asociado a diferencias en la acidez y superficie específica de los catalizadores. La isomerización de α -pineno es capaz de producir diferentes isómeros y productos de mayor peso molecular en

determinadas condiciones; los catalizadores con mayor contenido de cesio son más selectivos hacia el canfeno.

La selectividad a limoneno, producto que se forma en paralelo con canfeno, se muestra preferencialmente en catalizadores con menor contenido de cesio. A su vez este producto es capaz de isomerizar y producir otros terpenos monocíclicos.

Todos los catalizadores probados sufren desactivación, este fenómeno puede asociarse a la adsorción de especies de alto peso molecular formadas especialmente en condiciones de velocidades de reacción iniciales muy altas lo cual disminuye drásticamente la superficie específica o los sitios ácidos así como a la pérdida de heteropolicompuesto por lixiviación.

A efectos de seleccionar el catalizador más adecuado de esta serie, se encontraron las condiciones y tipo de catalizador para lograr niveles de conversión convenientes y selectividad apropiada hacia el producto deseado. Respecto al tipo de catalizador, se halló la composición óptima de una sal de TPA parcialmente neutra soportada sobre sílice. A partir de los resultados de caracterización se puede mencionar que se trata de un sólido que al ser analizado por DRX mostró señales asignadas a sales alcalinas de TPA con cristalitas de tamaño superior a 100 Å. Desde el punto de vista de la acidez, presenta sitios ácidos Brønsted fuertes y características texturales correspondientes a sólidos mesoporosos con porcentaje importante de superficie en macroporos.

Los resultados muestran que la actividad y la selectividad hacia el producto de reacción deseado dependen del catión utilizado. Los datos experimentales permiten inferir que esta diferencia está relacionada con la acidez superficial y la capacidad de adsorción de los sólidos estudiados. En particular, el catalizador TPANa_{2.0}/SiO₂ resultó más activo pero la selectividad a canfeno fue menor, especialmente para valores más altos de conversión y temperatura. Los estudios de acidez mostraron una mayor relación de sitios ácidos Brønsted y mayor capacidad de adsorción de las moléculas de α -pineno.

El catalizador TPACs_{2.0}/SiO₂ presenta un mejor comportamiento en la obtención de canfeno. La selectividad se mantiene prácticamente constante (68%) obteniendo valores de conversión del 60%. En el rango de temperatura estudiado no se observó cambio apreciable en la selectividad a canfeno, la conversión en cambio se vio favorecida por el aumento de temperatura.

Los mejores resultados del modelado cinético de la reacción de isomerización de α -pineno en fase líquida empleando una sal de cesio del ácido tungstofosfórico soportada sobre sílice, (TPACs2.0/SiO₂), como catalizador se obtuvieron al plantear un esquema de reacción en serie paralelo. En el modelo seleccionado, las velocidades de reacción son irreversibles y de primer orden con respecto a la concentración de α -pineno. Para la velocidad de consumo del reactivo, el valor de k_0 fue de $1,39 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ y energía de activación $E = 49,01 \text{ kJ mol}^{-1}$. El valor de energía de activación hallado permite inferir que el control es cinético.

El resto de los modelos propuestos fueron desestimados debido a que el ajuste de los datos se desviaba significativamente de los datos experimentales y/o por poseer constantes sin sentido físico o con intervalos de confianza de extremo izquierdo negativo.

Cuando se propuso el modelo LHHW se encontró que los parámetros carecían de significado estadístico, obteniéndose ecuaciones de velocidad simplificadas del tipo homogéneo. Como se dijo, la explicación física del sistema a partir de ajustes obtenidos con modelos pseudo homogéneos es limitada.

Para el caso de sistemas de reacción complejos, la probabilidad de desviaciones significativas es mucho mayor porque las distintas reacciones compiten por un mismo sitio activo y por lo tanto existe una interacción significativa entre las distintas etapas de reacción. Obviamente la aplicación de modelos que incluyan estas consideraciones conducirá a la obtención de un sistema de ecuaciones considerablemente más complejo que los resueltos en este trabajo.

ANEXO A

DATOS EXPERIMENTALES DE EXPERIENCIAS CATALÍTICAS

Tabla A1.- Actividad Catalítica de catalizadores de ácido tungstofosfórico sobre diferentes soportes.

Condiciones de reacción	Masa de catalizador: 0,2 gr.		
	Temperatura de reacción: 80°C		
	Volumen de reactivo: 20 ml		
	Tiempo total de reacción: 3 horas		
Catalizador	TPASi50	TPATi50	TPAZr50
Conversión de α -pineno (%)	100	55	14
Selectividad a canfeno (%)	10	47	53
Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol)	TPASi50	TPATi50	TPAZr50
α -pineno	0	44,36	85
canfeno	10,3	25,7	7,19
limoneno	1,4	11,13	3,48
Otros	88,3	18,81	4,33

Tabla A2.- Actividad Catalítica de catalizadores de sales ácidas del ácido tungstofosfórico de cesio sobre sílice

Condiciones de reacción	Masa de catalizador: 0,2 g.				
	Temperatura de reacción: 80°C				
	Volumen de reactivo: 20 ml				
	Tiempo total de reacción: 3 horas				
Catalizador	TPASi28	TPACs0.6/SiO ₂	TPACs0.9/SiO ₂	TPACs2.0/SiO ₂	TPACs3.0/SiO ₂
Conversión de α -pineno (%)	99,25	83,07	71,81	62,05	6,33
Selectividad a canfeno (%)	49,62	48,42	46,72	68,94	21,92

Tabla A2 .Actividad Catalítica de catalizadores de sales ácidas del ácido tungstofosfórico de cesio sobre sílice (cont.)

Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol)

Componente	TPASi28	TPACs0.6/SiO ₂	TPACs0.9/SiO ₂	TPACs2.0/SiO ₂	TPACs3.0/SiO ₂
Livianos	0,79	0,44	0,47	0,74	0,31
Triciclono	3,74	0,80	0,80	1,27	0,15
α -tuyeno	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00
α -pineno	0,74	16,71	27,83	37,46	92,45
Bornileno	0,00	0,74	0,00	1,13	0,00
Fencheno	0,00	0,04	0,00	4,05	0,16
Canfeno	48,61	39,70	33,11	42,22	1,37
α -terpineno	10,00	5,60	4,79	0,20	0,10
Cimeno	8,23	1,28	1,10	0,00	0,00
Limoneno	6,07	20,83	17,00	7,77	0,36
γ -terpineno	4,44	2,59	3,26	0,83	0,00
Terpinoleno	6,90	7,48	6,36	2,30	0,11
Otros	1,48	3,69	5,28	2,03	4,99

Tabla A3.- Distribución de productos de la isomerización de α -pineno en función del tiempo para catalizadores TPACs0.6/SiO₂ y TPACs2.4/SiO₂

Catalizador	TPACs0.6/SiO ₂		TPACs2.4/SiO ₂	
Masa catalizador (g)	0,160	0,340	0,160	0,340
Conversión de α -pineno (%)	34	96	27	60
Selectividad a canfeno (%)	58	46	75	77

Tabla A3.- Distribución de productos de la isomerización de α -pineno en función del tiempo para catalizador TPACs0.6/SiO₂ (cont.)

Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol), TPACs0.6/SiO₂, 0,16 g

Componente	Tiempo (min)						
	5	20	40	60	90	120	180
Livianos	0,25	0,26	0,26	0,27	0,33	0,34	0,35
Triciclono	0,60	0,38	0,39	0,38	0,49	0,50	0,52
α -pineno	76,73	76,56	76,05	71,10	71,03	70,00	65,47
Canfeno	10,96	14,24	15,28	19,40	16,26	17,98	19,12
α -terpineno	1,00	1,02	1,13	1,15	2,15	2,20	2,35
Cimeno	0,02	0,11	0,18	0,22	0,13	-	-
Limoneno	2,10	2,70	3,17	4,63	5,03	6,30	7,33
γ -terpineno	0,40	0,41	0,58	0,67	0,93	0,97	1,06
Terpinoleno	0,65	0,77	1,07	1,08	1,64	1,71	2,18
Otros	7,29	3,55	1,89	1,10	2,01	-	1,62

Tabla A3.- Distribución de productos de la isomerización de α -pineno en función del tiempo para catalizador TPACs0.6/SiO₂ (cont.)

Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol), TPACs0.6/SiO₂, 0,34 g

Componente	Tiempo (min)						
	5	20	40	60	90	120	180
Livianos	2,05	2,05	2,13	2,38	2,25	2,99	3,16
Triciclono	2,52	2,72	2,68	3,02	2,80	2,77	2,78
α -pineno	31,79	28,74	25,24	22,36	15,94	9,21	3,93
Bornileno	0,02	0,04	0,02	0,05	0,06	0,47	0,25
Fencheno	0,05	0,22	0,04	0,23	0,21	0,55	0,35
Canfeno	30,26	29,98	33,23	34,00	40,52	41,37	43,42
α -terpineno	3,70	4,59	4,30	5,12	4,36	4,50	4,60
Cimeno	8,45	9,50	9,44	10,40	9,70	9,90	10,90
Limoneno	4,25	5,00	5,56	6,50	6,92	7,30	7,60
γ -terpineno	1,50	1,40	1,40	1,62	1,40	1,90	1,40
Terpinoleno	0,61	1,43	1,43	2,92	1,50	2,30	2,45
Otros	14,80	14,33	14,53	11,40	14,34	16,74	19,16

Tabla A3.- Distribución de productos de la isomerización de α -pineno en función del tiempo para catalizador TPACs2.4/SiO₂ (cont.)

Componente	Tiempo (min)						
	5	20	40	60	90	120	180
Livianos	0,32	0,67	0,63	1,00	0,26	0,31	0,28
Triciclono	0,48	0,37	0,34	0,38	0,34	0,42	0,43
α -pineno	83,60	79,37	76,99	75,01	73,94	73,33	71,85
Canfeno	6,08	12,56	15,59	16,71	17,99	18,07	20,23
α -terpineno	1,30	0,71	0,63	0,72	0,76	1,02	0,90
Cimeno	0,23	0,15	0,07	0,15	0,19	0,20	0,21
Limoneno	2,25	2,01	1,44	2,18	0,28	2,20	3,31
γ -terpineno	0,55	0,32	0,27	0,31	0,24	0,43	0,51
Terpinoleno	1,05	0,57	0,51	0,10	0,74	0,83	0,96
Otros	4,14	3,27	3,53	3,44	5,26	3,19	1,33

Tabla A3.- Distribución de productos de la isomerización de α -pineno en función del tiempo para catalizador TPACs2.4/SiO₂ (cont.)

Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol), TPACs2.4/SiO₂, 0,34 g

Componente	Tiempo (min)						
	5	20	40	60	90	120	180
Livianos	0,46	0,60	0,34	0,33	1,19	0,35	0,38
Triciclono	0,43	0,59	0,59	0,61	0,71	0,75	1,05
α -pineno	71,65	71,44	67,46	64,48	57,07	48,61	39,16
Canfeno	16,99	18,78	21,89	24,37	30,70	36,04	45,70
α -terpineno	0,73	1,20	1,16	1,26	1,44	2,13	2,30
Cimeno	2,42	0,75	0,67	0,75	0,38	0,56	-
Limoneno	3,75	3,78	4,39	5,15	5,15	6,15	7,64
γ -terpineno	0,75	0,50	0,57	0,65	0,63	1,11	1,11
Terpinoleno	1,43	0,88	1,27	1,50	1,31	2,87	2,36
Otros	1,39	1,48	1,66	0,90	1,42	1,43	0,30

Tabla A4.- Actividad Catalítica de catalizadores de sales ácidas del ácido tungstofosfórico de sodio sobre sílice

Condiciones de reacción	Masa de catalizador: 0,2 gr. Temperatura de reacción: 80°C Volumen de reactivo: 20 ml Tiempo total de reacción: 3 horas
Catalizador	TPANa2.0/SiO₂
Conversión de α -pineno (%)	81,20
Selectividad a canfeno(%)	50,40

Tabla A4.- Actividad Catalítica de catalizadores de sales ácidas del ácido tungstofosfórico de sodio sobre sílice (cont.)

Distribución molar de reactivo y productos de reacción (% mol)

Componente	TPANa2.0/SiO ₂
Livianos	0,52
Triciclono	0,56
α -tuyeno	-
α -pineno	18,01
Bornileno	-
Fencheno	-
Canfeno	40,37
α -terpineno	3,10
Cimeno	2,17
Limoneno	20,81
γ -terpineno	2,51
Terpinoleno	6,63
Otros	5,31

NOMENCLATURA

a	Longitud del lado de la celda unidad
A	Absorbancia de la muestra
Área _A	Área del pico A en el cromatograma
Área _T	Área total del cromatograma
b	Espesor de la celda en la ley de Beer
[B]	Concentración del indicador B
[BH]	Concentración del ácido conjugado BH
C	Concentración
CD	Coefficiente de determinación
C _{Pre.}	Carga del precursor (g precursor/100 g soporte)
CSM	Criterio de selección de modelos
D	Coefficiente de difusión molecular
D _e	Coefficiente de difusión efectiva
d _{hkl}	Espaciado cristalino
E	Energía de activación
F _{R,x}	Factor de respuesta
Ho	Función de acidez de Hammet
h, k, l	Índices de Miller
IC	Intervalo de confianza del parámetro p
I _x ^s	Índice de retención para el componente "x" en la fase estacionaria "s"
J	Velocidad de transferencia de masa
k	Constante de velocidad de reacción
K	Constante de adsorción
kc _p	Coefficiente de transferencia de masa del reactivo P en la película líquido-sólido
k _o	Factor pre-exponencial
K _{BH} ⁺	Constante de equilibrio de reacción:
L _{hkl}	Tamaño de la partícula en la dirección perpendicular al plano que

	origina el pico de difracción
M	Peso molecular
m	Masa
m_{ads}	Masa de muestra de adsorbente empleado
$m_{sop.}$	Masa de soporte
n	Número de puntos experimentales
N	Número de átomos de carbono del <i>n</i> -alcano menor
N_A	Número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1})
NGL	Número de grados de libertad
P	Presión parcial del gas que se adsorbe
P^0	Presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción
p	Número de parámetros del modelo cinético
r'	Velocidad de reacción, mol componente <i>i</i> por unidad de masa de catalizador y tiempo.
r	Velocidad de reacción, concentración componente <i>i</i> por unidad de tiempo.
R	Tamaño de poros
Re	Número de Reynolds (adimensional)
s^2	Varianza del error experimental
S_{BET}	Superficie específica del sólido con el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller).
Sc	Número de Schmidt (adimensional)
SCD	Suma del cuadrado de las desviaciones
Sh	Número de Sherwood (adimensional)
S_i	Selectividad hacia el producto <i>i</i>
$S_{i/C}$	Relación moles de producto <i>i</i> a moles de canfeno formados.
s_p	Área superficial externa de las partículas catalíticas por unidad de masa de catalizador
t	Tiempo
T	Temperatura
TOF	Actividad por mol de especie activa a un determinado tiempo de reacción. (Turn Over Frecuencie)
TPA	Ácido tungstofosfórico

$t_{R,x}$	Tiempo de retención del componente x en análisis cromatográfico
V	Volumen
V_{ads}	Volumen del gas adsorbido
V_m	Volumen de monocapa
V_{mol}	Volumen molar
W	Concentración másica de catalizador (masa catalizador/volumen mezcla reaccionante)
$X_{\alpha-p}$	Conversión de α -pineno
Z	Constante en la isoterma BET

Subíndices

0	Relativo a las condiciones iniciales de un experimento
P	α -pineno
i	Componente i

Letras griegas

β	Ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes
ε	Porosidad de la partícula catalítica
φ	Factor de asociación del solvente (adimensional)
Φ_{W-P}	Módulo de Weisz Prater
Φ	Módulo de Thiele (adimensional)
λ	Longitud de onda
μ_B	Viscosidad del solvente B
v_A	Volumen molar del soluto en su punto normal de ebullición
σ	Área ocupada por una molécula de adsorbato
τ	Tortuosidad
θ	Angulo de incidencia de un haz de rayos X
ξ	Absortividad molar

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, T. C. Williamson. *Appl Catal. A: Gen.* 221 (2001) 3-13.
- [2] J. Sempere y R. Nomen. *Química Fina y Desarrollo Sostenible*. Instituto Químico de Sarriá. (2000).
- [3] A. Corma, S. Iborra, A. Vetty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [4] M. Yadav, Ch. Chudasama, R. Jasra. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 216 (2004) 51-59.
- [5] R. Rachwalik, M. Hunger, B. Sulikowski. *Appl Catal. A: Gen.* 427-428 (2012) 98-105.
- [6] R. Rachwalik, Z. Olejniczak, J. Jiao, J. Huang, M. Hunger, B. Sulikowski. *J. Catal.* 252 (2007) 161-170.
- [7] G. Gündüz, R. Dimitrova, S. Yilmaz, L. Dimitrov. *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 61-65.
- [8] M. Akgül, B. Özyağci, A. Karabakan. *J. of Ind. and Eng. Chem.* 19 (2013) 240-249.
- [9] A. Allahverdiev, S. Irandoust, B. Andersson, D. Murzin. *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 197-206.
- [10] C. Volzone, O. Masini, N. Comelli, M. Grzona, E. Ponzi, M. Ponzi. *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 296-300.
- [11] L. Grzona, N. Comelli, O. Masini, E. Ponzi, M. Ponzi. *React. Kin. Catal. Lett.* 69 (2000) 271-276.
- [12] N. Comelli, E. Ponzi, M. Ponzi. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82 (2005) 531-535.
- [13] O. Masini, L. Grzona, N. Comelli, E. Ponzi, M. Ponzi. *J. Chil. Chem Soc.* 48 (2003) 101-104.
- [14] N. A. Comelli, L. M. Grzona, O. Masini, E. N. Ponzi M. I. Ponzi. *J. Chil. Chem Soc.* 49 (2004) 245-250.
- [15] B. Atalay, G. Gündüz. *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1311-1318.

- [16] K. da Silva Rocha, P. Robles-Dutenhefner, I. Kozhevnicov, E. Gusevskaya. *Appl. Catal. A: Gen.* 352 (2009) 188-192.
- [17] I. V, Kozhevnicov. *Chem Rev.* 98, 1 (1998).
- [18] M. Misono, *Catalysis Today* 100 (2005) 95.
- [19] T. Okuhara, *Appl. Catal. A: General* 256 (2003) 213.
- [20] Juan Alberto Retamar. *Aceites Esenciales de especies vegetales diversas. Sus transformaciones químicas, (Vol. II).. IPNAYS. CONICET-UNL-FIQ.*
- [21] Francis A. Carey. *Química Orgánica. 6ta. Edición. Mc Graw Hill.*
- [22] A. Corma, S. Iborra, A. Vetty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- [23] F. Ebmeyer. *J. Mol. Structure: Theochem* 582 (2002) 251-255.
- [24] N. Flores-Holguin, A. Aguilar-Elguezabal, L.M. Rodríguez-Valdez, D. Glossman-Mitnik. *J. Mol. Structure: Theochem* 854 (2008) 251-81-88.
- [25] M. Gschmeider, H. Häberlein, J. Häberlein, M. Häberlein, (1998). *Process for the preparation of camphene.*
- [26] G. Olah, G. Surya Prakash, A. Molnar, J. Sommer. *Superacid Chemistry. (Second Edition) Editorial Wiley (2009).*
- [27] M. J. Janick, K. A. Campbell, B. B. Bardin, R. Davis, M. Neurock. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 51-68.
- [28] K. Tsujimomichi, M. Kubo, R. Vetrivel, A. Miyamoto. *J. Catal.* 157 (1995) 569-575.
- [29] A. Micek-Ilnicka. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 308 (2009) 1-14.
- [30] I. V, Kozhevnicov. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 86-92.
- [31] M. Misono. *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis (1992).*
- [32] S. Uchida, K. Inumani, M. Misono. *J. Phys. Chem B* 104 (2000) 8108-8115.
- [33] I. V. Kozhevnicov. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 3-18.
- [34] L. Josefowicz, H. Carge, E. Vasilyeva. *J. Moffat. Microporous Materials* 1 (1993) 313-323.
- [35] J.A. Días, J.P. Osegovic, R.S. Drago. *J. Catal.* 183 (1999) 83-90.

- [36] M. N. Timofeeva. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 19-35.
- [37] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono. *Advances in Catalysis*. Vol. 41.
- [38] J. Zhang, Z. Zhu, C. Li, L. Wev, E. Min. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 198 (2003) 359-367.
- [39] A. Thomas, C. Dablemont, J. Basset, F. Lefevre. *C.R. Chimie* 8 (2005) 1969-1974.
- [40] Y. Kamiya, Y. Ooka, C. Obara, R. Ohrishi, T. Fujita, Y. Kurata, K. Tsuji, T. Nakajyo, T. Okuhara.. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 77-85.
- [41] M. Arias, D. Laurentis, C. Geantet, M. Vrinat, I. Hideyuki, Y. Yoshimura. *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 142-147.
- [42] V. Costa, K. da Silva Rocha, I. Kozhevnicov, E. Gusevskaya. *Appl. Catal. A: Gen.* 383 (2010) 217-220.
- [43] E. Rafice, M. Khodayari, S. Shahebrahimi, M. Joshaghani. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 351 (2011) 204-209.
- [44] A. de Meireles, K. da Silva Rocha, I. Kozhevnicov, E. Gusevskaya. *Appl. Catal. A: Gen.* 409-410 (2011) 82-86.
- [45] M. Caiado, A. Machado, R.N. Santos, I. Matos, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, A.A. Valente, J.E. Castanheiro. *Appl. Catal. A: Gen.* 451 (2013) 36-42.
- [46] P. Vázquez, L. Pizzio, C. Cáceres, M. Blanco, H. Thomas, E. Alesso, L. Finkielsztejn, B. Lantaño, G. Moltrasio, J. Aguirre. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 223-232.
- [47] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 125-139.
- [48] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, E.N. Alesso, M.R. Torviso, B. Lantaño, G.Y. Moltrasio, J.M. Aguirre. *Appl. Catal. A: Gen.* 287 (2005) 1-8.
- [49] L. Pizzio, G. Romanelli, P. Vázquez, J. Autino, M. Blanco, C. Cáceres. *Appl. Catal. A: Gen.* 308 (2006) 153-160.
- [50] R. Torviso, D. Mansilla, A. Belizán, E. Alesso, G. Moltrasio, P. Vázquez, L. Pizzio, M. Blanco, C. Cáceres. *Appl. Catal. A: Gen.* 339 (2008) 53-60.
- [51] G. Karthikeyan, A. Pandurangan. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 311 (2009) 36-45.

- [52] X. Sheng, Y. Zhou, Y. Zhang, M. Xue, Y. Duan. *Chem Eng. J.* 179 (2012) 295-301.
- [53] T. Pinto, V. Dufaud, F. Lefebvre. *Appl. Catal. A: Gen.* 483 (2014) 103-109.
- [54] J.G. Hernández-Corteza, Ma. Manríquez, L. Lartundo-Rojas, E. López-Salinas. *Catal. Today.* 220-220 (2014). 32-38.
- [55] R. M. Ladera, J. L. Garcia Fierro, M. Ojeda, S. Rojas. *J. Catal.* 312 (2014) 195-203.
- [56] Y. Izumi, M. Ono, M. Kitagawa, M. Yoshida, K. Urabe. *Microporous Materials* 5 (1995) 255-262.
- [57] R. Tan, C. Liu, N. Feng, J. Xiao, W. Zheng, A. Zheng, D. Yin. *Microporous Materials* 158 (2012) 77-87.
- [58] S. Soled, S. Miseo, G. Mc Vicker, W. Gates, A. Gutierrez, J. Paes. *Catal. Today* 36 (1997) 441-450.
- [59] B. Bardin, R. Davis. *Topics in Catal.* 6 (1998) 77-86.
- [60] M. Langkape, J. M. M. Millet, U. S. Ozkan, M. Boudeulle. *J. Catal.* 181 (1999) 80-90.
- [61] T. Nakato, Y. Toyoshi, M. Kimura, T. Okuhara. *Catal. Today* 52 (1999) 23-28.
- [62] G. Koyano, K. Ueno, M. Misono. *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 267-275.
- [63] T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono. *Chem. Mater.* 12 (2000) 2230-2238.
- [64] T. Okuhara. *Catal. Today* 73 (2002) 167-176.
- [65] X. Li, J. Zhao, W. Ji, Z. Zhang, Y. Chen, C. Au, S. Han, H. Hibst. *J. Catal.* 237 (2006) 58-66.
- [66] M. Musawir, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnicov. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 93-97.
- [67] L. Matachowski, A. Drelinkiewicz, R. Rachwalik, M. Zimowska, D. Mucha, M. Ruggieo-Mikolajczyk. *Appl. Catal. A: Gen.* 450 (2013) 19-27.
- [68] V. Sasca, O. Verdes, L. Avram, A. Erdöhelyi, A. Oszko. *Appl. Catal. A: Gen.* 451 (2013) 50-57.

- [69] A. S. Badday, A. Z. Abdullah, K. Lee. *Chem. Eng. Processing* 75 (2014) 31-37.
- [70] Y. Iwase, S. Sano, L. Mahardiani, R. Abe, Y. Kamiya. *J. Catal.* 318 (2014) 34-42.
- [71] L. Jing, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu. *Chinese J. Chem Eng.* 22 (2014) 1220-1225.
- [72] W. Li, Y. Zong, J. Wang, Y. Niu. *Chinese Chem Letters* 25 (2014) 575-578.
- [73] B. Yuan, W. Zhao, F. Yu, C. Xie. *Catal. Communications* 57 (2014) 89-93.
- [74] J. Haber, K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, J. Poltowicz. *J. Catal.* 207 (2002) 296-306.
- [75] S. Choi, Y. Wang, Z. Nie, J. Liu, C. Peden. *Catal. Today* 55 (2000) 117-124.
- [76] Á. Molnár, T. Beregszászi, Á. Fudala, P. Lentz, J. Nagy, Z. Kónya, I. Kiricsi. *J. Catal.* 202 (2001) 379-386.
- [77] W. Yang, J. Billy, Y. Ben Taârit, J. Védrine, N. Essayem. *Catal. Today* 73 (2002) 153-165.
- [78] C. Yuan, F. Zhang, J. Wang, X. Ren. *Catal. Communications* 6 (2005) 721-724.
- [79] G. Yadav, O. Badure. *Appl. Catal. A: Gen.* 348 (2008) 16-25.
- [80] A. Popa, V. Sasca, I. Holclajtner-Antunović. *Microporous and Mesoporous Materials* 156 (2012) 127-137.
- [81] Y. Park, W. Shin, S. Choi. *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 204-213.
- [82] M. Chamack, A. Mahjoub, H. Aghayan. *Chem. Eng. J.* 255 (2014) 686-694.
- [83] D.A. Skoog, D.M. West. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill (2001).
- [84] W. Kuang, A. Rives, M. Fournier, R. Hubaut, *Appl. Catal. A: Gen* 250 (2003) 222.
- [85] S. Damyanova, P. Grange, B. Delmony. *J. Catal.* 168 (1997) 421.
- [86] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza. *Organometallics* 19 (2000).
- [87] W.M. Hua, C.X. Miao, J.M. Chen, Z. Gao. *Materials Chemistry and Physics* 45 (1996) 220-222.
- [88] R. Cid, G. Pecchi, *Appl. Catal.* 14 (1985) 14-21.
- [89] H.S. Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 3ra. Edición. Prentice Hall.

- [90] G.B. Froment, K.B. Bischoff. *Chemical Reactor Analysis and Design*. John Wiley
- [91] E.E. Gonzo. *Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea*. Ed. UNAS (2011).
- [92] J.G. Hernández-Cortéz, L. Martínez, L. Soto, A. López, J. Navarrete, M. Manríquez, V.H. Lara, E. López-Salinas. *Catal. Today* 150 (2010) 348.
- [93] N. Essayem, A. Holmqvist, P.Y. Gayraud, J.C. Vedrine and Y. Ben Taarit. *J. Catal.* 197 (2001).
- [94] J. C. Juan, J. Zhang, M. A. Yarmo. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 267 (2007).
- [95] B.M. Devassy, F. Lefevre, S.B. Halligudi. *J. Catal.* 31 (2005).
- [96] I.V. Kozhevnikov, K. R. Kloetstra, A. Sinnema, H. W. Zandbergen, H. Van Bekkum. *J. Mol. Catal. A:Chem.* 114 (1996) 287-298.
- [97] B. Bachiller Baeza, J. Anderson. *J. Catal.* 228 (2004).
- [98] I.V. Kozhevnikov. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003).
- [99] J. A. Dias, M. C. Rangel, S. C.L. Dias, E. Caliman, F. A.C. Garcia. *Appl. Catal. A: Gen.* 328 (2007) 189–194.
- [100] M. Janik, K. Campbell, B. Bardin, R. Davis, M. Neurock. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 51-68.
- [101] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier and J. Védrine, *Cat. Letters* 34 (1995) 227.
- [102] A. Molnar, T. Beregszaszi, A Fudala, P Lentz, J. Nagy, Z. Konya and I. Kiricsi. *J. of Catal.* 202 (2001) 379-386.
- [103] T. Okuhara. *Appl. Catal. A: Gen.* 256 (2003) 213-224.
- [104] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, Lata Pasupulety *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001) 261–274.
- [105] G. Nie, Ji-Jun Zou, R. Feng, X. Zhang, L. Wang. *Catal. Today* (2014).
- [106] G. Gündüz, R. Dimitrov, S. Yılmaz, L. Dimitrov, M. Spassova. *J. Mol. Catal.A: Chem.* 225 (2005) 253–258.
- [107] O. Chimal-Valencia, A. Robau Sánchez, V. Collins Martínez, A. Aguilar-Elguézabal. *Bioresource Technology* 93 (2004) 119-123

- [108] A. Severino, A. Esculcas, J. Rocha, J. Vital, L.S. Lobo. *Appl. Catal. A: Gen.* 142 (1996) 255.
- [109] V.P. Wystrach, L.H. Barnum, M. Garber. *J. Am Chem. Soc.* 79 (1957) 5786.
- [110] A. Severino, J. Vital, L.S. Lobo. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical. 3rd International Symposium.* 1 (1993) 445.
- [111] S. Findik, G. Gündüz. *JAOCs* 74 (1997) 1145.
- [112] A. Allahverdiev, G. Gündüz, D. Murzin. *Ind. Eng. Chem Res.* 37 (1998) 2373.
- [113] N. Comelli, O. Masini, A. Carrascull, E. Ponzi, M.I. Ponzi. *Chinese J. Chem. Eng.* 8 (2000) 64.
- [114] O. Akpolat, G. Gündüz, F. Ozcan, Beşün. *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004)11-22
- [115] Flores-Holguín, Aguilar- Elguézabal, Rodríguez –Valdéz, Glossman-Mitnik. *Chemical Physics Letters* 546 (2012) 168-170.
- [116] A.I. Allahverdiev, S. Irandoust, D.Y. Murzin. *J. of Catal.* 185 (1999) 352-362.