



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Hidrogenación selectiva de acetofenona catalizada por Ni soportado en Clinoptilolita. Influencia de las propiedades texturales.

Mojica Sepúlveda Ruth Dary<sup>1\*</sup>, Mendoza Herrera Luis Joaquin<sup>2</sup>, Vetere Virginia<sup>3</sup>, Cabello Carmen Inés<sup>3a</sup> y Soria Delia Beatriz<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CEQUINOR, (UNLP, CONICET, CCT La Plata) Bvd. 120 N° 1465, entre 60 y 64. Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>CIOp, (UNLP, CICPBA, CONICET, CCT La Plata). Cno. Parque Centenario 505 y 508 entre 10 y 11. Casilla de Correo 3, (1897) Gonnet-La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup>CINDECA, (UNLP, CCT, CONICET La Plata), Calle 47 N° 257, (1900) La Plata, Buenos Aires, Argentina.

<sup>a</sup>Investigador CICPBA y Facultad de Ingeniería, UNLP.

\* [rudarymojica@gmail.com](mailto:rudarymojica@gmail.com)

**Palabras Claves:** Hidrogenación, Acetofenona, Clinoptilolita, Porosidad.

#### Resumen

Se estudió la reacción selectiva de hidrogenación de acetofenona utilizando como catalizadores cuatro muestras de Ni soportado en clinoptilolita sin modificar: (Ni/Z) y modificadas con NH<sub>3</sub> (Ni/Z + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y HNO<sub>3</sub> (Ni/Z + H<sup>+</sup>) y calcinada (Ni/Z 500°C) para evaluar la influencia del soporte sobre la performance catalítica.

Todos los catalizadores se caracterizaron mediante espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier; microscopia electrónica de barrido y fisisorción de nitrógeno.

Se observó que la muestra que presentó mayor conversión, presenta volumen y tamaño de poros mayores, encontrándose una relación lineal entre los poros de tamaño y volumen mayores. Por otra parte, existe una relación cuadrática entre el volumen total de poros disponible y el porcentaje de conversión.

#### Abstract

The selective hydrogenation of acetophenone reaction using four Nickel samples supported on unmodified clinoptilolite (Ni / Z), modified with NH<sub>3</sub> (Ni / Z + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) and HNO<sub>3</sub> (Ni / Z + H<sup>+</sup>) and calcined (Ni / Z 500 ° C) have been investigated.

All catalysts were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy; Scanning electron microscopy and nitrogen physisorption. The catalysts performance throw a highest conversion on samples containing mayor volume and pores sizes. A lineal function between mayor volume and pores sizes was found. On the other hand a quadratic funtion between the rate conversion and total pore volume available was observed.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

La reducción de cetonas aromáticas es una reacción utilizada para la obtención de alcoholes empleados como intermediarios para la producción de compuestos de la química fina. Los procesos convencionales usan hidruros inorgánicos tales como  $\text{LiAlH}_4$  o  $\text{NaBH}_4$  como agentes reductores [1-3] cuya principal desventaja es la producción de una cantidad considerable de residuos tóxicos, algunos de ellos inaceptables desde el punto de vista ambiental en una escala industrial. Muchos de los compuestos obtenidos son empleados en la industria farmacéutica, de fragancias y agroquímicos, requiriendo procesos en los que el control de la selectividad es de vital importancia.

Así, el estudio de catalizadores heterogéneos se constituye en una alternativa interesante para este tipo de reacciones ya que permite minimizar la producción de residuos no deseados y desarrollar sistemas altamente selectivos. En el presente trabajo se estudia la hidrogenación selectiva de acetofenona empleando catalizadores a base de Ni soportados sobre zeolita natural (Ni/Z), calcinada (Ni/Z 500°C) y modificada con  $\text{NH}_3$  (Ni/Z +  $\text{NH}_4^+$ ) y  $\text{HNO}_3$  (Ni/Z +  $\text{H}^+$ ), evaluando la influencia de los parámetros texturales del catalizador sobre la performance catalítica.

### Experimental

#### *Preparación de los soportes*

El material elegido es una toba zeolitizada compuesta por “clinoptilolita” de fórmula tipo  $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})_n\text{H}_2\text{O}$ , procedente de la Provincia de la Rioja. El material fue previamente identificado geológicamente y caracterizado por técnicas físico-químicas [4].

Esta especie se utilizó en su estado natural, tratada térmicamente a 500°C y modificada con  $\text{NH}_3$  y con  $\text{HNO}_3$ . Las modificaciones fueron realizadas utilizando 1 g de clinoptilolita con 10 ml de  $\text{NH}_3$  (1 M) y/o  $\text{HNO}_3$  (1M). Las muestras resultantes se lavaron y se secaron al aire.

#### *Preparación de los catalizadores*

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. Para ello se utilizó una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentración adecuada para obtener un contenido de Ni de 5% p/p en cada uno de los soportes preparados. El catalizador se secó 24 hs. en estufa a 110°C y luego fue calcinado durante 4 hs. a 500°C. Finalmente el sólido fue tratado por 2 hs a 500°C en flujo de  $\text{H}_2$  (caudal de  $\text{H}_2$ : 30 mL/min, rampa horno: 10°C/min).

#### *Caracterización*

Los materiales fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (equipo SEM- EDS Philips 505) incluyendo el análisis semicuantitativo por espectroscopia de dispersión de rayos X mediante el sistema EDAX 9100. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron mediante un equipo BRUKER EQUINOX 55, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para la determinación del área superficial y la porosidad de los catalizadores, se utilizó la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2020.

#### *Test catalítico: hidrogenación de acetofenona*

Las reacciones de hidrogenación de acetofenona se realizaron en un reactor batch, tipo autoclave, empleando una presión de  $\text{H}_2$  de 10 atmósferas, a una temperatura de 80 °C y utilizando 60 mL de n-heptano como solvente. En cada ensayo se utilizaron 0,25 g de catalizador y una cantidad de cetona de 4,6 mmol/g de catalizador.

El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa a través del análisis de micromuestras tomadas en el tiempo. Para ello se empleó un cromatógrafo gaseoso Varian CP-3800, provisto de un detector FID y una columna capilar CP wax 52 CB (30 m x 0,53 mm, DF = 1,0  $\mu$ m). Los productos de reacción fueron identificados a través de patrones y por espectrometría de masa, en un equipo GC/MS Shimadzu QP5050 con de una columna capilar SUPELCO SPBTM-5 (30m x 0,25 mm d.i.).

### *Estudios teóricos*

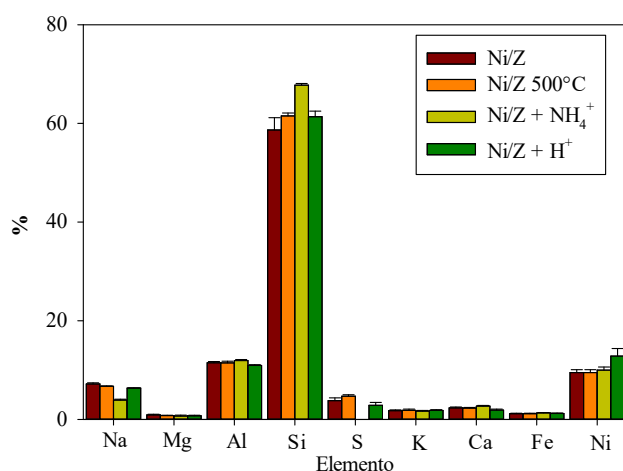
Para la evaluación de los procesos de fisisorción de  $N_2$ , se utilizaron diferentes modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Temkin, BET, GAB, Chirife, Lewicki, Oswin, Henderson y Chung-Pfost [5-12].

### **Resultados y discusión**

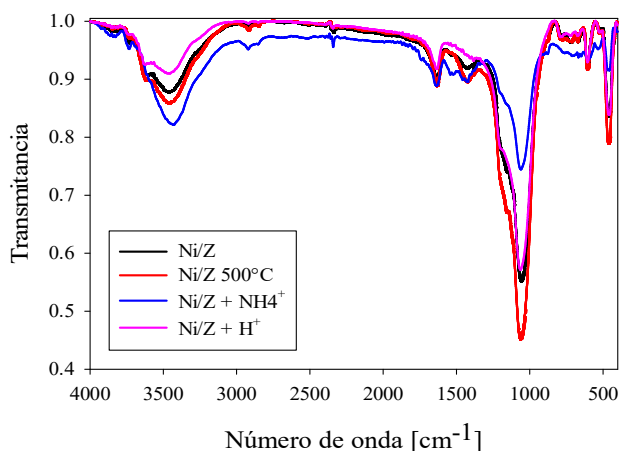
Las zeolitas naturales, en general, presentan una baja superficie específica, menor a 10  $m^2/g$ . En tal sentido, los tratamientos relativamente moderados ya sean ácidos, básicos o térmicos, conducen a modificaciones de la superficie que permiten variar ligeramente las propiedades texturales sin que el tratamiento dañe las características de estabilidad de la especie. En particular, los tratamientos ácidos pueden generar una leve decationización o dealuminización mejorando las propiedades de superficie y ofreciendo sitios catiónicos de dos tipos: intrared y de superficie.

Por otro lado, un aumento de la temperatura o alcalinidad conducen a procesos de deshidratación y disolución de  $SiO_2$ . Este tratamiento también promueve el proceso de intercambio iónico de los cationes  $Na^+$  o  $K^+$  que se encuentran coordinados a moléculas de agua dentro de los poros de la estructura. En el tratamiento con solución amoniacal, la superficie de los grupos silanoles (hidroxilo)  $SiO_2.OH$ , adquiere una gran concentración de grupos  $-OH$ . Además, en estas condiciones, el ión  $NH_4^+$  puede ser fácilmente intercambiado desplazando a los cationes  $Na^+$  o  $K^+$ . En base a ello, se realizaron medidas de la composición química de los sistemas de Ni soportados sobre la zeolita natural y las modificadas, utilizando el equipo SEM-EDS.

En la Figura 1 se presentan los elementos mayoritarios en cada catalizador, incluyendo la desviación standard de los datos, que permite observar la distribución relativa, indicando las pequeñas variaciones entre ellos.



**Figura 1.** Porcentajes de los elementos mayoritarios en cada una de las muestras por la técnica SEM-EDS. ( $\tau$  desviación standard).



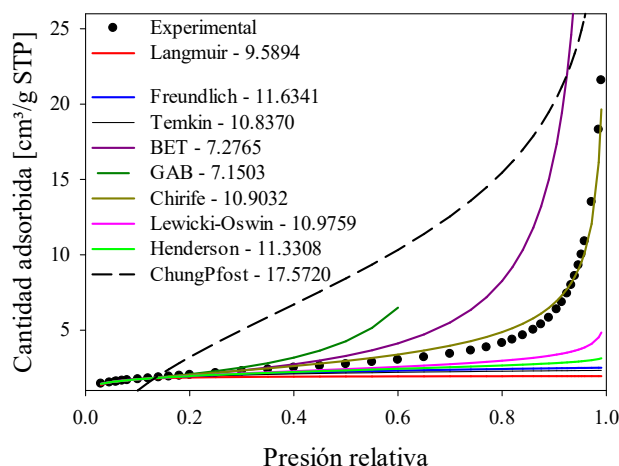
Los espectros FTIRs, de los materiales estudiados, se muestran en la Figura 2. En ella, se observan pequeñas variaciones en la banda cercana a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a los modos de estiramiento T-O (T= Si o Al) de grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  ( $\text{AlO}_4$ ).

**Figura 2.** Espectro de infrarrojo FTIR para cada una de las muestras

Mediante la técnica de fisisorción de  $\text{N}_2$ , se determinaron las características texturales en las muestras, analizando para cada una de ellas el modelo más adecuado para describir la isoterma de sorción. Se encontró que para las muestras de Ni/Z, Ni/Z 500°C, Ni/Z +  $\text{NH}_4^+$  y Ni/Z +  $\text{H}^+$ , los modelos que describen adecuadamente las isotermas de sorción son Chirife, Lewicki, Lewicki y Chirife respectivamente [9,10]. En la Tabla 1 se presentan las áreas específicas determinadas por el modelo BET y por los modelos previamente mencionados.

**Tabla 1.** Superficies: específicas ( $S_{\text{total}}$ ), externas ( $S_{\text{ext}}$ ) y poros ( $S_{\text{por}}$ ) de la sorción de  $\text{N}_2$ .

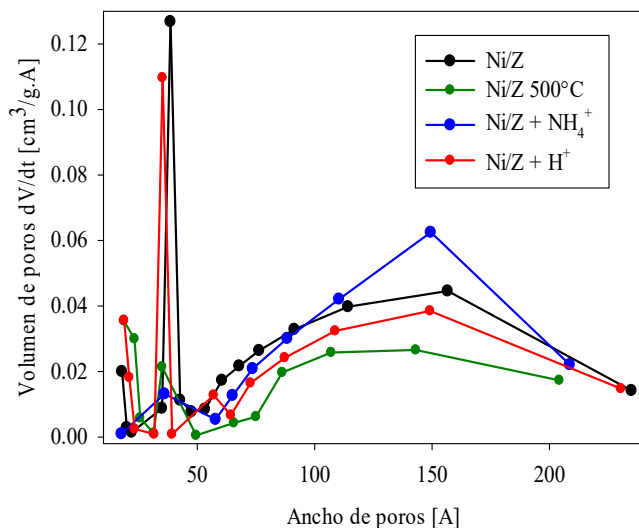
Variable	Ni/Z	Ni/Z 500°C	Ni/Z + $\text{NH}_4^+$	Ni/Z + $\text{H}^+$
$S_{\text{total}}$ (BET)	7.2765	7.5815	6.8171	10.6051
Isotermas	Chirife	Lewicki	Lewicki	Chirife
$S_{\text{total}}$	10.9032	12.5203	10.8735	16.1661
$S_{\text{ext}}$	6.3219	8.5713	7.0076	9.7906
$S_{\text{por}}$	4.5813	3.9490	3.8659	6.3755



**Figura 3.** Sorción de  $\text{N}_2$  para la muestra Ni/Z con los respectivos ajustes para diferentes modelos de isotermas [4-10].

En la Figura 3 se ilustran los resultados experimentales de adsorción de  $\text{N}_2$ , y el ajuste con los distintos modelos de isotermas de sorción, a modo de ejemplo, para la muestra de Ni/Z. En ella se puede apreciar, que con excepción del modelo de Chung-Pfast, todos los demás, describen la sorción hasta una presión relativa. Sin embargo, el modelo de Chirife, es el que presenta un mejor ajuste a los valores experimentales en todo el rango de presiones relativas.

Por otra parte, con la ayuda del método-t (Harkins-Jura) [13], se puede obtener el área externa ( $S_{ext}$ ). Con este dato y con los valores de la superficie total encontrados previamente, se puede calcular mediante la diferencia entre ellas, la superficie de los poros. (Ver Tabla 1)



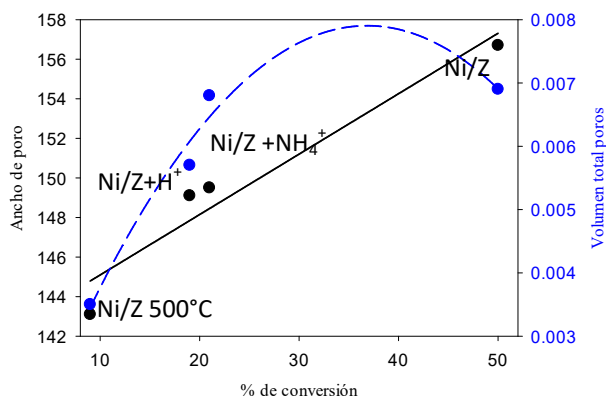
**Figura 4.** Volumen de poros en función del ancho de los poros.

Utilizando el método BJH (Hasley) [14], se puede calcular el volumen de los poros en función del tamaño de ellos, representados en la Figura 4. En ella se observa que la muestra de Ni/Z presenta un mayor volumen y tamaño de poros (156.7 Å). Las otras muestras presentan menor tamaño: Ni/Z + NH₄⁺ (149.5 Å), Ni/Z + H⁺ (149.1 Å) y Ni/Z 500°C (143.1 Å) tal como se muestra en la Figura 4. El área bajo la curva de volumen de poro (obtenida por integración numérica) también presenta el mismo comportamiento Ni/Z (0.0069 cm³/g), Ni/Z + NH₄⁺ (0.0068 cm³/g), Ni/Z + H⁺ (0.0057 cm³/g) y Ni/Z 500°C (0.0035 cm³/g).

Respecto a la reacción de hidrogenación de acetofenona, los resultados de selectividad a los distintos productos a 10% de conversión, están descritos en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Selectividad (S) a productos a 10% de conversión.

Catalizador	Conversión %	S EC %	S EB %	S CMC%	S CE%	S FE%
Ni/Z	50	0	0	3,4	3,5	93,1
Ni/Z 500°C	9	0	0	3,2	2,2	94,5
Ni/Z + NH₄⁺	21	0,0	0,3	3,5	2,5	93,6
Ni/Z + H⁺	19	0,0	0,3	2,1	2,5	95,1



**Figura 5.** Volumen (azul) y tamaño de poros (negro) en función de los porcentajes de conversión.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

Los sistemas fueron altamente selectivos al producto buscado, 1-feniletanol (FE), alcanzándose una selectividad de 95%. Como productos minoritarios se obtuvieron ciclohexil metil cetona (CMC), producto de la hidrogenación del anillo aromático y ciclohexiletanol (CE) proveniente de la hidrogenación de FE. Se ha detectado también una mínima cantidad de etilbenceno (EB) cuya formación puede explicarse por medio de una hidrogenólisis del enlace C-O de los alcoholes intermediarios o de una hidrogenación inicial del enlace C=O seguida de una deshidratación, con formación de un enlace C=C, y posterior adición de hidrógeno a este nuevo enlace formado [15]. Los porcentajes de conversión fueron relacionados con el tamaño y volumen de poros y volcados en el siguiente gráfico (Fig. 5).

En la Figura 5 se observa por un lado, una relación lineal entre el tamaño de poros y el porcentaje de conversión (línea negra) y por otro lado, una función cuadrática entre el volumen total y el porcentaje de conversión (curva azul).

### Conclusiones

Todos los catalizadores preparados fueron activos y altamente selectivos al producto buscado, 1-feniletanol. Los cuatro catalizadores presentaron porcentajes de selectividad similares, no así los porcentajes de conversión, siendo mayor la actividad cuando se utilizó el sistema de Ni soportado, sin modificaciones (Ni/Z).

Mediante la aplicación de diferentes modelos se pudo calcular la superficie específica encontrándose que las isotermas que mejor ajustan los valores experimentales, corresponden a los métodos de Chirife y Lewicki. Por otro lado, se encontró una correlación lineal entre el porcentaje de conversión y el tamaño de poros y una correlación cuadrática entre dicho porcentaje y el volumen total de poros disponibles en la muestra.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con proyectos de UNLP (I207), CICPBA y PIP CONICET. Ruth Dary Mojica Sepulveda y Luis Joaquin Mendoza Herrera, son becarios doctorales de CONICET.

### Referencias

- [1] D. Burke, R.L. Danheiser en Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents (Ed.). Wiley-VCH: New York (1999).
- [2] J. Seyden-Penne, Reductions by the Alumino and Borohydrides in Organic Synthesis; 2nd ed., Wiley-VCH: New York (1997).
- [3] M. Hudlicky, Reductions in Organic Chemistry; Ellis Horwood: Chichester (1984).
- [4] Mojica, R. D.; Mendoza, L.J.; Agosto, M.; Grumel, E.; Soria, B.; Cabello, C.; Trivi M.; Adv. Chem. Eng. Sci. 6 (2016) 570-583.
- [5] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin y K. S.W. Sing en Adsorption by powders and porous solids, Second Ed. (2012).
- [6] Temkin, M. y Pyzhev, V.; Acta Physicochimica URSS 12 (1940) 217-222.
- [7] Brunauer, S.; Deming, L.S.; Teller, E.; Journal of the American Chemical Society 62 (1940) 1723-1732.
- [8] Anderson, R. B.; Journal of the American Chemical Society 68 (1946) 686-691.
- [9] Chirife, J.; Iglesias, H.A.; Journal of Food Technology 13 (1978) 159-174.
- [10] Lewicki, P.P.; Journal of Food Engineering 43 (2000) 31-40.
- [11] Henderson, S.M.; Agricultural Engineering 33 (1952) 29-32.
- [12] Chung, D.S.; Pfost, H.B.; Transactions of the ASAE 10 (1967) 549-551.
- [13] C. Carlos A. Rey-Mafull, C. Julio César-Llopiz, C. Dachamir Hotza, Raquel García-Gallardo; Rev. Cubana Quím 28 (2016) 2224-5421.
- [14] Jhonny Villarroel-Rocha, Deicy Barrera, Karim Sapag; Microp. Mesop. Mat. 200 (2014) 68-78.
- [15] R. Abu-Reziq, D. Aunir, J. Blum, J. Mol. Catal. A: Chem. 187 (2002) 277.