

Universidad de Cantabria

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica



Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído

Memoria presentada por

Vesna Krstić

para optar al grado de Doctora por la Universidad de Cantabria.

Directora:

Carmen Blanco Delgado

Catedrática de Química Inorgánica
de la Universidad de Cantabria.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, bajo la dirección de la Dra. Dña. Carmen Blanco Delgado, Catedrática de Química Inorgánica.

El hombre no sabe hasta donde le van a conducir sus sendas.

Unas puertas se cierran y otras se abren.

*Hay muchas cosas que ocurren por el camino, buenas y malas,
hay alegría y tristeza.*

¡Tanto una como otra son necesarias para que aprendamos algo!

Gracias a Carmen Blanco que me abrió una puerta inesperada.

*Gracias al Grupo de Química Inorgánica y a la Universidad de
Cantabria.*

Gracias a los españoles que voy encontrando en mi camino.

Gracias a un Poeta.

También deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) por la financiación de los Proyectos de Investigación del Plan Nacional de Materiales (de Referencia: MAT 2002-03808 y MAT 2002-02158), dentro de los cuales se ha desarrollado la presente Tesis Doctoral.

Así mismo al Dr. Rodríguez Castellón, por la adquisición de datos y discusión de los resultados de Espectroscopia Foelectrónica, llevadas a cabo en la Universidad de Málaga.

ÍNDICE

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I ANTECEDENTES DEL TRABAJO	1
I.1. SILICATOS	3
I.2. ARCILLAS	7
I.2.1. Características generales de las arcillas	7
I.2.2. Clasificación de los minerales de arcilla	9
I.2.3. Estructura de las arcillas	11
I.2.4. Clasificación de las esmectitas	14
I.2.5. Aplicaciones industriales de las arcillas	15
I.2.6. Arcillas apilaradas (PILC's)	16
I.2.7. Estructura de las PILC's	19
I.2.8. Características generales de las PILC's	20
I.3. ZEOLITAS	23
I.3.1. Desarrollo histórico	23
I.3.2. Descripción de las zeolitas	26
I.3.3. Zeolitización	30
I.3.4. Aplicación de las zeolitas	32
I.3.5. Clasificaciones de los sólidos porosos	36
I.4. MCM-41	38
I.4.1. Nuevos materiales MCM-41 como soportes de catalizadores	38
I.4.2. Mecanismo de formación	40
I.4.3. Síntesis alternativas	42
I.4.4. Aplicaciones potenciales de los materiales M41S	44
II APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN LA INDUSTRIA	46
III PLANTEAMIENTO DE LA PRESENTE TESIS	48
IV OBJETIVOS	49
V ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA	51
BIBLIOGRAFÍA	52

Capítulo 2: MATERIALES DE PARTIDA Y CARACTERIZACIÓN

I INTRODUCCIÓN	56
I.1. Materiales de partida	56
I.1.1. Soportes sintetizados a partir de BENT	57
a) Homoionización de la bentonita	58
b) Apilamiento del material de partida	58
c) Zeolitización del material de partida	60
I.1.2. Soportes sintetizados a partir de Wy	60
I.1.3. Síntesis de materiales MCM-41	61
I.1.4. Reactivos y gases	63
I.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	64
I.2.1. Análisis mineralógico y estructural	64
I.2.1.1. Análisis de Rayos X por Energía Dispersiva (ARXED)	64
I.2.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)	65
I.2.1.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-TF)	68
I.2.1.4. Análisis Térmicos (AT)	70
I.2.1.4.1. Análisis Termo-Gravimétrico (ATG)	71
I.2.1.5. Análisis morfológico: Micrografía Electrónica de Barrido (MEB)	73
I.2.2. Análisis textural	73
I.2.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	74
I.2.2.2. Superficie específica, S _{BET}	76
I.2.2.3. Micro y mesoporosidad: distribución de tamaño de poros	77
I.2.3. Acidez superficial	80
I.2.3.1. Espectrometría IR-TF por reflectancia difusa	81
I.2.3.2. Quimisorción de NH ₃	82
II CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES DE BENTONITA Y BENTONITA MODIFICADA	84
II.1. Análisis mineralógico y estructural	84
II.1.1. Análisis de Rayos X por Energía Dispersiva (ARXED)	84
II.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)	85
II.1.3. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales	86

II.1.4. Análisis Térmicos (AT)	90
II.1.5. Análisis morfológico	90
II.1.5.1. Análisis morfológico: MEB - BENT	90
II.1.5.2. Análisis morfológico: MEB - BENPIL	91
II.1.5.3. Análisis morfológico: MEB - zeolitas	92
II.2. Análisis textural	94
II.2.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ ; S _{BET}	94
II.3. Análisis de acidez	95
II.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de piridina	95
III CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES WYOMING Y DE WYOMING MODIFICADO CON PILARES	99
III.1. Análisis mineralógico y estructural	99
III.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)	99
III.1.2. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales	100
III.1.3. Análisis Térmicos (AT)	101
III.2. Análisis textural	101
III.2.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ ; S _{BET}	101
III.3. Análisis de acidez	102
III.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de piridina: centros ácidos	102
III.3.2. Quimisorción de NH ₃	103
IV CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES MCM-41	105
IV.1. Análisis mineralógico y estructural	105
IV.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)	105
IV.1.2. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales	108
IV.1.3. Análisis Térmicos (AT)	109
IV.2. Análisis textural	109
IV.2.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ ; S _{BET}	109
IV.3. Análisis de acidez	110
IV.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de piridina: centros ácidos	110
IV.3.2. Quimisorción de NH ₃	111
BIBLIOGRAFÍA	113

Capítulo 3: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES Y CATALIZADORES

I INTRODUCCIÓN	116
I.1. Métodos de preparación de catalizadores	120
II MATERIALES Y MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE PRECURSORES Y CATALIZADORES	124
II.1. Materiales	124
II.1.1. Reactivos y gases	125
II.2. Métodos de preparación de precursores y catalizadores	126
II.2.1. Incorporación del metal Sn como promotor	126
II.2.2. Preparación de la fase activa	127
II.2.3. Incorporación de la fase activa	127
II.2.4. Activación	128
II.3. Métodos de caracterización	129
II.3.1. Espectroscopía UV-Vis	129
II.3.1.1. Determinación de la carga metálica de Rh	130
II.3.2. Análisis térmicos (ATG/DTG)	131
II.3.3. Dispersión	131
II.3.3.1. Valoración O ₂ / H ₂	133
II.3.3.2. Dispersión de la carga metálica	135
II.3.4. Espectrometría IR-TF	136
II.3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	137
III RESULTADOS	141
III.1. Caracterización de los precursores y catalizadores - BENT	141
III.1.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn	141
III.1.2. Temperatura de reducción del metal	142
III.1.3. Dispersión de la carga metálica de Rh	143
III.1.4. Acidez de los catalizadores	146
III.2. Caracterización de los precursores y catalizadores - Wy	147
III.2.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn	147
III.2.2. Temperatura de reducción del metal	148
III.2.3. Dispersión de la carga metálica de Rh	148
III.2.4. Acidez de los catalizadores	149
III.2.5. XPS de los catalizadores soportados sobre Wy	151

III.3. Caracterización de los precursores y catalizadores – MCM-41	156
III.3.1. Carga metálica incorporada de Rh y Sn	156
III.3.2. Temperatura de reducción del metal	157
III.3.3. Dispersión de la carga metálica de Rh	157
III.3.4. Acidez de los catalizadores	159
III.3.5. XPS de los catalizadores soportados sobre MCM-41	159
IV CONCLUSIONES	162
BIBLIOGRAFÍA	164

Capítulo 4: ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DE CROTONALDEHÍDO

I INTRODUCCIÓN	166
I.1. Estudio actual del tema	166
I.2. Hidrogenación	169
I.3. Mecanismo de adsorción	172
I.4. Consideraciones generales de hidrogenación de C=C y C=O	175
I.4.1. Selectividad controlada por adición de un segundo metal	176
I.4.2. Selectividad controlada por adición de promotores y por factores estructurales del metal activo	177
I.4.3. Consideraciones sobre la influencia de soportes reducibles y de la estructura del soporte	180
I.5. Consideraciones industriales y características generales del crotonaldehído	181
I.5.1. El uso de crotonaldehído	183
I.5.2. El uso de productos de la transformación de crotonaldehído	184
II MATERIALES Y MÉTODOS	187
II.1. Materiales	187
II.2. Métodos: Cromatografía de Gases (CG)	188
II.3. Actividad catalítica	196
II.3.1. Actividad por centro activo: TOF (factor de <i>turn-over</i>)	197
II.3.2. Energía de activación aparente (E_a)	198
II.3.3. Desactivación de los catalizadores	199

III RESULTADOS	201
III.1. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre soporte derivado de BENT	201
III.1.1. Influencia de la adición de estaño como promotor	201
III.1.2. Influencia de la naturaleza del soporte	205
a) En relación con los catalizadores soportados sobre materiales naturales y apilarados	206
b) En relación con los catalizadores soportados sobre materiales zeolíticos	209
III.1.3. Actividad por centro activo: TOF	213
III.1.4. Energía de activación aparente (Ea)	216
III.1.5. Desactivación de los catalizadores	218
III.2. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre bentonita procedente de Wyoming - Wy	220
III.2.1. Influencia de la temperatura de reducción del metal	220
III.2.2. Influencia de la adición de estaño como promotor	222
III.2.3. Influencia de la naturaleza del soporte	225
III.2.4. Actividad por centro activo: TOF	230
III.2.5. Energía de activación aparente (Ea)	232
III.2.6. Desactivación de los catalizadores	232
III.3. Actividad catalítica de los catalizadores metal-soportado sobre los materiales mesoporosos MCM-41 y sobre Sílice	235
III.3.1. Influencia de la adición de estaño como promotor	235
III.3.2. Influencia de la naturaleza del soporte	238
III.3.3. Actividad por centro activo: TOF	245
III.3.4. Energía de activación aparente (Ea)	248
III.3.5. Desactivación de los catalizadores	249
IV CONCLUSIONES	252
BIBLIOGRAFÍA	255
Capítulo 5: RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	
V.1. RESUMEN	257
V.2. CONCLUSIONES GENERALES	258

