ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL ORO SOPORTADO EN LA ACTIVACIÓN DEL GLICEROL

DIANA PAOLA AGUIRRE GARCÉS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
FACULTAD DE INGENIERÍA
BOGOTÁ, D.C.
2010

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL ORO SOPORTADO EN LA ACTIVACIÓN DEL GLICEROL

Tesis de grado presentada como requisito parcial para optar por el título de

Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

DIANA PAOLA AGUIRRE GARCÉS

Director

JULIO CÉSAR VARGAS SAENZ, Dr.Ing. Dr.Sc

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL

FACULTAD DE INGENIERÍA

BOGOTÁ, D.C.

2010

Nota de aprobación

Coordinador del Programa de Posgrados
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Mario Enrique Velasquez

Director del Proyecto
Ing. Julio César Vargas, Dr.Ing. Dr.Sc

Ing. Edgar Mauricio Vargas, Msc.
Jurado

Ing. Gerardo Rodriguez Niño, Dr. Ing.
Jurado

À mon papa

Je dédie tous mes efforts

AGRADECIMIENTOS

A la División de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, (DIB), por el apoyo económico con el cual se financió todo el trabajo, a través del proyecto: Estudio de un catalizador de oro soportado sobre óxidos metálicos en la reacción de oxidación del glicerol. QUIPU. 202010011448.

A las Dr. Svetlana Ivanova, Dr. Veronique Pitchon y Dr. Corinne Petit del Laboratorio de Materiales, Superficies y Procedimientos para la Catálisis de la Escuela Europea de Química, Polímeros y Materiales de Estrasburgo, por la colaboración recibida con los catalizadores de oro inicialmente evaluados.

Al profesor Robert Davis y al ingeniero Bhushan Zopé del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Virginia, Estados Unidos, por su asesoría en la técnica de cromatografía utilizada.

Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental y a sus profesores por la formación brindada los últimos años y por la oportunidad de ser parte del programa de Docencia Auxiliar.

A la Ingeniera Alicia Machado y la Química Marcela Pachón por su colaboración desinteresada en los ensayos realizados en el instituto INGEOMINAS.

Al profesor Jesús Díaz Velásquez, al profesor Luis Ignacio Rodríguez, y en general a los estudiantes del Laboratorio de Carbones del Departamento de Química de la Universidad Nacional, por el apoyo brindado para la realización de los análisis a alta presión.

A mi director, el Ingeniero Julio César Vargas, por su paciencia, su apoyo y su comprensión en todas las circunstancias.

A los operarios de los Laboratorios de Ingeniería Química, Laboratorio de Catálisis y Electroquímica, Laboratorio de Lubricantes y Planta Piloto, Ricardo, Edgar, Luis Carlos y Oscar. Por su disposición.

A mis compañeros y amigos de la Maestría en Ingeniería Química y Ambiental, los ingenieros Carlos Andrés Trujillo, Oscar Iván Peñaranda, Darío Fernando Martínez, Diana Carolina Cárdenas y Lady Mateus. Por su apoyo incondicional y por todos los momentos compartidos.

Por último, mis más profundos agradecimientos a mi familia, por darme todo y apoyarme siempre en mis proyectos.

TABLA DE CONTENIDO

1. GENERALIDADES 5

1.1. GLICEROL 5
1.1.1 Propiedades fisicoquímicas 5
1.1.2 Aprovechamiento 6
1.1.3 Oxidación de glicerol 7
1.2 ORO COMO FASE ACTIVA CATALÍTICA 16
1.2.1 Generalidades 16
1.2.2 Reacciones de oxidación 17
1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES CON FASE ACTIVA DE ORO 27
1.3.1 Generalidades 27
1.3.2 Métodos de preparación de catalizadores de oro 27
1.4 SELECCIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN 30
1.4.1 Selección de la fase activa y el soporte 30
1.4.2 Selección del método de preparación 31
1.5 ALCANCE DEL PROYECTO 36

2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO 38

3. OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS 46
3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR 46
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 46
3.2.1 Difracción de rayos X 46
3.2.2 Sortometría 48
3.3 ENSAYOS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE GLICEROL 49
3.3.1 Evaluación catalítica del sistema 2%Au/CeO_2 e influencia de la presencia de soda en el medio de reacción. 50
3.3.2 Evaluación catalítica de catalizadores con fase activa de oro, influencia de la naturaleza del soporte en la oxidación de glicerol 54
3.3.3 Efecto del incremento de la temperatura en la oxidación de glicerol con el catalizador 2%Au/TiO_2 61
3.4 COMENTARIOS 63

4. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR 1%Au/CeO_2 EN LA OXIDACIÓN DE GLICEROL 67

4.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR 1% Au/CeO_2 67

4.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DEL CATALIZADOR 1% Au/CeO_2 PREPARADO POR LOS MÉTODOS DAE, IWI Y DP 68
4.2.1 Difracción de rayos X 68
4.2.2 Espectroscopía de absorción atómica (EAA) 69
4.2.3 Sortometría 70

4.2.4 Microscopía de electrónica de transmisión (MET) 70
4.3 OXIDACIÓN DE GLICEROL CON LOS CATALIZADOR 1%Au/CeO_2 PREPARADO POR LOS MÉTODOS DAE, IWI Y DP 73
4.4 COMENTARIOS 78
4.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SODA EN EL MEDIO DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR 1%Au/CeO_2 80
4.6 INFLUENCIA DEL ÁREA SUPERFICIAL Y LA CANTIDAD DE ORO EN EL CATALIZADOR Au/CeO_2 85
5.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES 89
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE y 1% Au/ZrO_2_DAE y 1% Au/TiO_2_DAE 91
5.2.1 Difracción de rayos X 91
5.2.2 Sortometría 93
5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión 93
5.3 EVALUACION CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS 1%Au/$CE_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE Y 1% Au/ZrO_2_DAE Y 1% Au/TiO_2_DAE EN LA OXIDACION DE GLICEROL 94
5.3.1 Efecto de la presión para el sistema catalítico 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 98
5.4 COMENTARIOS 100

6. CONCLUSIONES 101

7. RECOMENDACIONES 103

ANEXO 1 106

ANEXO 2 109

ANEXO 3 111

ANEXO 4 117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del glicerol 5
Figura 2. Estructura de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares del glicerol 6
Figura 3. Mecanismo de deshidrogenación y formación del ión glicerolato. 8
Figura 4. Esquema de reacción propuesto para oxidación en medio básico. 8
Figura 5. Mecanismo propuesto para la formación de cetona. 12
Figura 6. Número de publicaciones y patentes en los últimos años en campos de aplicación de nanopartículas de oro. 16
Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de alcoholes con el catalizador Au/CeO_2. 21
Figura 8. Mecanismo propuesto para la deposición de compuestos clorados en la superficie de CeO_2 35
Figura 9. Comparación entre los métodos de estimación de Missenard-Jones, ASPEN y lo datos reportados por Righetti [184] 40
Figura 10. Energía libre de Gibbs, para las reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida, en función de la temperatura, estado de referencia: 1 atm, 25°C, gas ideal. 41
Figura 11. Perfil de concentración en el equilibrio para el gliceraldehído, ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico, ácido oxálico y ácido glicólico en función de la temperatura y el flujo de oxígeno. 43
Figura 12. Perfil de fracción molar en el equilibrio para la reacción de oxidación de glicerol en función de la temperatura para un flujo de oxígeno de 70 ml/min 44
Figura 13. Perfil de fracción molar en el equilibrio para la reacción de oxidación de glicerol en función de la temperatura para un flujo de oxígeno de 230 ml/min. 44
Figura 14. Difractogramas de rayos X para los catalizadores analizados a) 2% Au/CeO_2 (∗CeO_2, ∇Au) b) 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ (•Ce-Zr-O_2, o Co_2O_3), c) 2%Au/TiO_2 (◊anatasa♦rutilo), d) 1%Al_2O_3 (Δ bohemita). 47
Figura 15. Perfil de concentración de especies, 2%Au/CeO_2, T=60°C. 51
Figura 16. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 2%Au/CeO_2, T=60°C. 51
Figura 17. Perfil de concentración de especies, 2%Au/CeO_2, T=60°C, NaOH/GLI =1 52
Figura 18. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 2%Au/CeO_2, T=60°C, NaOH/GLI =1 52
Figura 19. Comparación entre los perfiles de concentración de glicerol, 2%Au/CeO_2, para las reacciones de oxidación con y sin presencia de soda, NaOH/GLI (mol/mol) = 1. 53
Figura 20. Perfil de concentración de especies, catalizador 1%Au/Al_2O_3, T=60°C, NaOH/GLI =1 54
Figura 21. Perfil de concentración de especies, 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 55
Figura 22.Perfil de conversión y selectividad molar hacia los productos, 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 55
Figura 23.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2 T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 57
Figura 24.Perfil de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 57

Figura 25.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2, T=80°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 61
Figura 26. Perfil de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=80°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 61
Figura 27.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2, T=90°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 62
Figura 28. Perfil de de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=90°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 62
Figura 29. Perfil de concentración de glicerol a diferentes temperaturas, 2%Au/TiO_2, NaOH/GLI (mol/mol)=1 63
Figura 30. Esquema de oxidación del glicerol 65
Figura 31. Difractogramas de rayos X para los catalizadores preparados, a) CeO_2, b) Au/CeO_2_IWI, c) Au/CeO_2_DP, d) Au/CeO_2_DAE. (∗ CeO_2, ♦ Au) 69
Figura 32. Micrografías para el catalizador Au/CeO_2 _IWI a) 300 000x b) 500 000x..... 71
Figura 33. Micrografías para el catalizador Au/CeO_2_DP, a) 100 000x*,b) 400 000x..... 72
Figura 34. Micrografías para el catalizador Au/CeO_2 _DAE, a) 300 000x,b) 600 000x..... 72
Figura 35. Perfil de concentración de glicerol, reacción con el soporte CeO_2..... 73
Figura 36. Perfil de concentración de glicerol, reacción con el soporte CeO_2, GLIC/NaOH = 1 74
Figura 37. Perfil de concentración de las especies de reacción, 1%Au/CeO_2_IWI, T=60°C, sin soda. 74
Figura 38. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2 _IWI T=60°C, sin soda. 74
Figura 39. Perfil de concentración de las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DP, T=60°C, sin soda. 75
Figura 40. Perfil de selectividad molar hacia los productos, catalizador 1%Au/CeO_2_DP, T=60°C, sin soda..... 75
Figura 41. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, sin soda. 76
Figura 42. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, sin soda. 76
Figura 43. Comparación de perfil de concentración de glicerol para el catalizador 1%Au/CeO_2 preparado por los métodos de IWI, DP y DAE. 77
Figura 44. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =3 80
Figura 45. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =3 81
Figura 46. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) = 5 82
Figura 47. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =5 82
Figura 48. Comparación del perfil de concentración en función de la cantidad de soda, 1% Au/CeO_2_DAE, T= 60°C 83
Figura 49. Perfiles de concentración de las especies en la evaluación de estabilidad de productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, sin soda..... 84

Figura 50. Perfiles de concentración para las especies en la evaluación de estabilidad de productos en presencia de soda. 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=3 84
Figura 51. Perfil de concentración de las especies, 2%Au/CeO_2_DAE (LSA), T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 86
Figura 52. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 2%Au/CeO_2_DAE (LSA) T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 86
Figura 53. Difractogramas de rayos X para los catalizadores preparados por el método DAE. a) 1%Au/ZrO_2 (•ZrO_2), b) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, c) 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, d) 1%Au/CeO_2 (*CeO_2, ▼ Au) 91
Figura 54. Difractograma de rayos X para el catalizador 1%Au/TiO_2, el soporte preparado por el método sol-gel y el catalizador por el método DAE. (♦Fase anatasa, ● Fase rutilo) 92
Figura 55. Microfotografías del catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, a) 300 000x y b) 500 000x. Flechas blancas, partículas metálicas, flechas negras partículas de soporte. 93
Figura 56. Microfotografías del catalizador 1%Au/TiO_2, a) 300 000x y b) 500 000x. Flechas blancas, partículas metálicas, flechas negras partículas de soporte. 94
Figura 57.Perfil de concentración de las especie en el medio de reacción, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 94
Figura 58. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 95
Figura 59. Perfil de concentración de las especies, 1%Au/ZrO_2, _DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 95
Figura 60. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/ZrO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1 96
Figura 61. Comparación entre los perfile de concentración de glicerol, bajo la mismas condiciones de reacción, para los catalizadores 1%Au/CeO_2, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 1%Au/ZrO_2 preparados por el método DAE. 96
Figura 62. Perfil de concentración de glicerol, 1%Au/TiO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 97
Figura 63.Perfil de selectividad concentración de glicerol, 1%Au/TiO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1 98
Figura 64. Perfil de presión en el tiempo, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1, P=10-8 bar 99
Figura 65. Perfil de concentración de las especies, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1, P=8-10 bar. 99
Figura 66. Representación del sistema de reacción utilizado para los ensayos a presión atmosférica. 111
Figura 67. Representación del montaje utilizado como sistema de reacción. 114
Figura 68. Representación y dimensiones del reactor utilizado. Izq. vaso de reacción. Centro. vista superior del vaso de reacción. Der. burbujeador. 114
Figura 69. Esquema del sistema de reacción a alta presión. 115
Figura 70. Cromatograma con el detector DAD y espectro en el UV (190-350nm) 119
Figura 71. Cromatograma para el detector IR 120

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales reacciones de oxidación de glicerol 9
Tabla 2. Reacciones secundarias en la oxidación de glicerol..... 10
Tabla 3.Comparación entre los datos reportados y los calculados por los métodos de estimación de grupos para algunas sustancias 39
Tabla 4. Comparación de las propiedades estimadas con los métodos de contribución de grupos, con los valores para las mismas propiedades calculadas por ASPEN por diferentes métodos..... 39
Tabla 5. Condiciones y parámetros del equipo para los análisis de DRX para todas las muestras en polvo de catalizador..... 47
Tabla 6. Tamaños de partícula calculados a partir de los resultados de DRX con la ecuación de Debye-Scherrer. 48
Tabla 7. Área superficial de catalizadores de oro con diferentes óxidos metálicos como soportes, calculado por el método BET 49
Tabla 8. Condiciones de reacción iniciales para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de oro sobre diferentes óxidos metálicos. 49
Tabla 9. Comparación de la conversión alcanzada para los catalizadores evaluados y las condiciones de reacción 59
Tabla 10. Conversión y selectividad hacia los principales productos para los catalizadores evaluados..... 60
Tabla 11. Conversiones y selectividades alcanzadas para el catalizador 2%Au/TiO_2 a tres temperaturas de reacción..... 63
Tabla 12. Condiciones experimentales en la preparación del soporte y el catalizador 1%Au/CeO_2 por tres métodos diferentes. 68
Tabla 13. Resultados del análisis de EAA, para los catalizadores Au/CeO_2 preparados. 70
Tabla 14. Condiciones de reacción utilizadas para la evaluación de los catalizadores Au/CeO_2 73
Tabla 15. Conversión alcanzada con el catalizador Au/CeO_2 preparado por diferentes métodos. 77
Tabla 16. Valores de TOF calculados para los catalizadores 1%Au/CeO_2 77
Tabla 17. Selectividad hacia los productos para los catalizadores Au/CeO_2 79
Tabla 18. Comparación de la actividad catalítica, para el catalizador 2% Au/CeO_2_DAE, con alta (HSA) y baja (LSA) área superficial..... 87
Tabla 19. Comparación de la actividad catalítica, para el catalizador Au/CeO_2, de baja área superficial con diferente concentración de fase activa..... 88
Tabla 20. Condiciones de preparación de los catalizadores 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ y 1% Au/ZrO_2 y 1% Au/TiO_2 por el método DAE 91
Tabla 21. Valores de tamaño de cristal calculado a través de la ecuación Debye-Scherrer para los catalizadores 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 1%Au/TiO_2 y 1%Au/ZrO_2..... 93
Tabla 22.Resultados de conversión y selectividad obtenidos para los tres catalizadores de cerio y zirconio 97
Tabla 23.Constantes utilizadas para la estimación de propiedades a través del método de contribución de Marrero-Gani. 107
Tabla 24. Datos obtenidos para la estimación de las propiedades termodinámicas de las especies consideradas, a través del método de Marero-Gani. 107

Tabla 25. Constantes utilizadas para cada propiedad en el método de contribución de grupos de Joback, para cada grupo funcional. 108
Tabla 26. Valores de las propiedades de entalpía, energía libre y entropía de formación del gas a 298 K, calculadas con el método de Joback para los diferentes componentes considerados. 108
Tabla 27. Datos obtenidos de ensayos de arrastre, FlO_2 = 150 ml/min 113
Tabla 28. Concentración en el tiempo para la solución de glicerol, ensayos de arrastre a FlO_2 = 150 ml/min, para 10 y 60°C 113
Tabla 29. Condiciones del método de caracterización por HPLC 118
Tabla 30. Tiempos de retención para las sustancias separadas a través del método de HPLC 119
Tabla 31. Datos del método de separación cromatográfica para una muestra de reacción del catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}Co_{0.5}O_8$ 120

NOMENCLATURA

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure**)**

FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure)

MET (Microscopía Electrónica de Transmisión)

METAR (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)

DRX (difracción de Rayos X)

BET (Método Brunauer-Emmett-Teller)

UV-VIS (Espectroscopía en el intervalo UV y Visible)

RTP (Reducción a Temperatura Programada)

GLIC (Glicerol)

GLICERAL (Gliceraldehído)

GLICE (Ácido Glicérico)

GLICO (Ácido Glicólico)

TARTRO (Ácido Tartrónico)

HIDROXI (Ácido Hidroxipirúvico)

OXA (Ácido Oxálico)

MESO (Ácido Mesoxálico)

GLIOXI (Ácido Glioxílico)

DHA (Dihidroxiacetona)

PRESENTACIÓN

El crecimiento en los últimos años de la demanda de energía a nivel mundial, ha llevado al estudio y desarrollo de procesos de generación renovable y sostenible. La producción de biodiesel a partir de aceite de palma, es una alternativa de producción de un combustible a partir de materia prima renovable. Las políticas mundiales y los planes de desarrollo de los países productores de biocombustibles proyectan un incremento significativo en la producción de los mismos para los próximos años. En el caso de Colombia, se planea en los próximos años una producción de alrededor de 750 000 ton/año de biodiesel a partir de aceite de palma, que se estima generarán alrededor de 75 000 ton/año de glicerol, que es el principal coproducto del proceso de transesterificación del aceite [1].

Con ésta proyección de producción, y a pesar de que en los últimos años la demanda a nivel mundial se ha incrementado gracias al crecimiento del mercado asiático, el consumo de glicerina no igualará las cantidades producidas, lo que generará una sobreoferta de glicerol en el mercado y una disminución en los precios del mismo. Este futuro panorama obliga a dar una mirada a las ventajas del glicerol como una materia prima que tendrá alta disponibilidad y a la búsqueda de alternativas que permitan su aprovechamiento a través de la implementación de procesos industriales sostenibles donde se generen sustancias de mayor valor agregado.

Son muchas las vías de transformación de glicerol por las cuales es posible obtener sustancias con aplicación en casi todos los sectores de la industria. Por ser el glicerol producto de la transesterificación de una materia prima natural y renovable, es posible utilizarlo en la industria de alimentos, farmacéutica y cosmética, sectores que han tenido un crecimiento significativo en los últimos años gracias a la producción de sustancias con aplicaciones específicas.

A través de la oxidación de glicerol es posible obtener gliceraldehído y dihidroxiacetona, que funcionalizados, son utilizados en la síntesis de compuestos farmacéuticos y cosméticos. Por ejemplo, la dihidroxiacetona es el componente principal de los productos bronceadores debido a su

comportamiento frente a la luz UV, sustancias como ácido glicérico y glicólico también son utilizadas en productos cosméticos y otros ácidos como tartrónico e hidroxipirúvico, se utilizan en la síntesis de ácido mesoxálico, oxálico y demás ácidos carboxílicos, todos utilizados en la industria farmacéutica.

La mayoría de las reacciones para producir estas sustancias, se llevan a cabo aún con procesos de catálisis homogénea o a través de procesos biotecnológicos. Sin embargo, en los últimos años, la utilización de catalizadores heterogéneos ha presentado múltiples ventajas frente a los procesos actuales, como menor cantidad de sustancias residuales producidas, fácil separación del catalizador y menores costos de operación.

La oxidación de glicerol vía catálisis heterogénea se ha estudiado utilizando principalmente catalizadores de Pt/C, Pd/C y recientemente Au/C. El oro, a pesar de ser considerado hasta hace unos años como un metal noble sin actividad catalítica, ha sido objeto de estudio desde que se encontraron las múltiples aplicaciones del metal en el campo nanotecnológico y en la industria de materiales. A nivel catalítico, con tamaños de partícula en escala nanométrica, es un metal activo que presenta un comportamiento superior para múltiples reacciones, incluyendo las de oxidación.

Los catalizadores con fase activa de oro han presentado buenos resultados para la reacción de oxidación de glicerol, sin embargo se ha encontrado que el comportamiento de la misma es sensible a las propiedades superficiales de tamaño de partícula, dispersión y grado de interacción con el soporte. Estas propiedades pueden ser controladas a través del método de preparación. De esta manera, como objetivo principal, se busca encontrar la influencia del método de preparación de catalizadores con fase activa de oro soportados sobre óxido de cerio en el comportamiento catalítico en la oxidación de glicerol.

En el capítulo primero se presenta una revisión acerca de los conceptos a tener en cuenta para el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de oro, las reacciones para las cuales presenta actividad y los precedentes de su utilización con diferentes soportes, así como las generalidades de la química de glicerol como materia prima de procesos de oxidación, orientados a la obtención de sustancias de alto valor agregado.

El segundo capítulo presenta un acercamiento al análisis termodinámico de la reacción, la estimación de propiedades de las sustancias implicadas y la evaluación de la sensibilidad del sistema en estado de equilibrio frente a variables como la temperatura y la cantidad de agente oxidante.

Posteriormente, el tercer capítulo inicia con la descripción del sistema de reacción utilizado y los ensayos preliminares realizados con catalizadores de oro soportado en diferentes óxidos metálicos de tipo comercial, como un primer acercamiento al efecto de variables de reacción como la temperatura y la presencia de soda, en la conversión y selectividad alcanzadas.

En el capítulo cuarto, se presenta el desarrollo experimental orientado a la descripción de los métodos de preparación del catalizador utilizado y el análisis de su influencia en la actividad catalítica. Finalmente, en el capítulo cinco se presenta los resultados de los ensayos de oxidación utilizando sistemas catalíticos que difieren entre sí por la naturaleza del soporte que permiten obtener información acerca de la sensibilidad de la reacción frente a diferentes estructuras catalíticas. Por último se presentan las conclusiones y recomendaciones basadas en el análisis de los resultados obtenidos.

1. GENERALIDADES

1.1. GLICEROL

El glicerol es un compuesto de tres carbonos y tres grupos hidroxilo, dos de ellos primarios y uno secundario (figura 1). Es una sustancia incolora, inodora, de sabor dulce, constituyente natural de grasas y aceites en forma de ésteres de ácidos grasos e intermedio importante en el metabolismo de los organismos vivos.

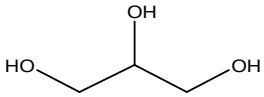


Figura 1. Estructura del glicerol

Se obtiene principalmente de procesos industriales oleoquímicos como hidrólisis, saponificación y transesterificación de grasas y aceites, sin embargo, cerca del 10% de la producción de glicerol es obtenida en la industria del petróleo a partir del propeno vía epiclorhidrina o acroleína [2-4].

El glicerol es una materia prima ampliamente utilizada en diferentes sectores de la industria, tiene cerca de 1500 aplicaciones hasta ahora conocidas, es compatible biológicamente, no irritante, no tóxico, sin olor ni color y es de fácil manipulación y almacenamiento. Sus usos más comunes se encuentran en la industria de alimentos donde es bastante utilizado por su compatibilidad con el agua, es empleado como endulzante, emulsificante, preservante y aditivo en comida para animales. Se utiliza en la industria farmacéutica y cosmética por sus propiedades humectantes y en toda clase de medicamentos como emoliente y vehículo de antibióticos y antisépticos. Debido a que el glicerol no se oxida a condiciones normales es utilizado como lubricante en la industria del papel, pintura, resinas, caucho, plástico, tabaco, espumas e industria textil [5, 6].

Sin embargo, la mayoría de los usos no han explotado su funcionalidad a nivel químico. La naturaleza trihidroxilada lo convierte en una molécula que se puede aprovechar ampliamente en la síntesis de compuestos de mayor valor agregado. Sin embargo, las investigaciones para utilizarlo como materia prima de nuevos productos son relativamente recientes y han sido motivadas principalmente por los cambios en el volumen de producción mundial en los últimos años y la proyección de disponibilidad y precio [6, 7].

1.1.1 Propiedades fisicoquímicas

Un acercamiento a la conformación estructural de la molécula de glicerol permite entender las principales propiedades en fase condensada y explica el porqué de sus múltiples aplicaciones, funcionalidad y reactividad. Debido a la presencia de tres grupos hidroxilo en carbones adyacentes, la molécula de glicerol tiene una alta polaridad, esto hace que la solubilidad en agua sea prácticamente infinita y explica el aprovechamiento de las propiedades humectantes y la capacidad de formar soluciones acuosas supersaturadas.

El glicerol tiene propiedades de solubilidad similares a las del agua y a los demás alcoholes alifáticos homólogos. Es completamente miscible en compuestos polares, entre ellos, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol isobutílico y fenol, tiene solubilidad parcial en dioxano, étil eter, etilenglicol, monoetil éter y monobutil eter y es completamente insoluble en ácidos grasos, hidrocarburos y solventes como cloroformo, clorobenceno y clorohexano [8].

La principal característica del glicerol en fase líquida, es la presencia de energías de Van Der Waals, debido a su capacidad de formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas adyacentes (figura 2). El glicerol puede formar enlaces intra e intermoleculares (glicerol-glicerol, glicerol-agua), esto explica porque sus propiedades como viscosidad (1410 cP, 20ºC) y punto de ebullición (290ºC, 1 atm) tienen diferente comportamiento comparadas con las de compuestos de similar estructura a las mismas condiciones (por ejemplo; propilenglicol (188.2ºC, 40.4 cP), etilenglicol (197ºC, 16.1cP), 1,2,4 butanotriol (191ºC, 194.7 cP)) [9]. Sin embargo, es inestable a altas temperaturas y alrededor de la temperatura de ebullición (290ºC, 1atm) se descompone fácilmente.

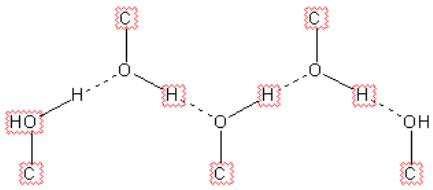


Figura 2. Estructura de la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares del glicerol

1.1.2 Aprovechamiento

Son múltiples los productos que pueden ser obtenidos utilizando el glicerol como materia prima, entre las principales reacciones se encuentran:

- Reacción de hidrogenólisis para la obtención de dialcoholes como 1,3 propanodiol, propilenglicol y etilenglicol, que son materias primas en la industria de polímeros y actualmente derivados del petróleo [10].
- Reacción de reformado en fase acuosa para la producción de hidrógeno como combustible y gas de síntesis para el proceso Fischer-Trops en la producción de hidrocarburos [11].
- Reacción de halogenación para la producción de epiclorhidrina, utilizado como monómero en la industria de resinas y producción de PET [7].
- Reacción de deshidratación para la producción de acetol y acroleína, ésta última actualmente obtenida a partir de propileno y utilizada en la obtención de ácido acrílico [6].
- Reacción de eterificación con alcanos de cadena corta para la obtención de compuestos hidrogenados, productos que pueden llegar a reemplazar los ya conocidos metil tributil éter (MTBE) y etil tributil éter (ETBE) derivados del petróleo. Así como la producción de poligliceroles para producción de poliésteres [12].

- Reacción de esterificación con ácidos carboxílicos para la obtención de plastificantes y resinas [13].
- Reacción de oxidación para la producción de ácidos y aldehídos con aplicación en la industria cosmética y farmacéutica [14].

Otros compuestos que pueden ser obtenidos a partir de glicerol por diferentes vías reactivas, son el ácido succínico, el acetaldehído, el propanaldehído, el hidroxipropionaldehído, el ácido malónico, el ácido oxálico, el ácido láctico, entre otros. [5-7, 15].

1.1.3 Oxidación de glicerol

1.1.3.1 Generalidades

El proceso de oxidación del glicerol involucra una serie de reacciones que conducen a la formación de aldehídos, ácidos carboxílicos y cetonas, tanto de tres como de dos carbonos. La mayoría de estos productos derivados, son sustancias de gran importancia en la industria cosmética y de química fina, con aplicaciones en la síntesis de compuestos farmacéuticos específicos, debido a la alta compatibilidad biológica de los mismos.

Los principales productos que se pueden obtener a partir del glicerol vía oxidativa son: gliceraldehído, ácido glicérico, acido glicólico, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glioxílico, dihidroxiacetona y agua. Cuando existe rompimiento de alguno de los enlaces C-C es posible obtener productos como formaldehído, ácido acético y ácido fórmico, CO y CO_2 [7].

En esta reacción es posible obtener cerca de 18 compuestos si se piensa que cada grupo alcohólico puede ser oxidado a aldehído y posteriormente a ácido en el caso de los dos grupos primarios, y a cetona en el caso del grupo secundario, estos posteriormente pueden oxidarse a ácidos y aldehídos de cadenas más cortas y eventualmente a CO_2, de esta manera, pueden ocurrir aproximadamente 25 reacciones. La ruta de obtención de estos productos puede variar en función de las condiciones de reacción y de la selectividad del catalizador utilizado, de allí la importancia en encontrar y estudiar estructuras catalíticas que permitan obtener alta selectividad hacia los productos deseados. En las tablas 1 y 2 se presentan las reacciones principales y secundarias que se pueden llevar a cabo.

1.1.3.2. Mecanismo de reacción

La reacción de oxidación de glicerol se puede catalizar por cuatro vías: vía catálisis homogénea, vía catálisis enzimática, vía electroquímica y vía catálisis heterogénea. Sin embargo en este caso, el interés se centra en el mecanismo de reacción propuesto con catalizadores heterogéneos.

Aunque aún no se tiene total certeza del mecanismo de oxidación de alcoholes y polialcoholes con fases activas de metales nobles como Pt, Pd y Au, el más aceptado es el de deshidrogenación oxidativa [16, 17]. El primer paso, es el ataque nucleofílico por parte de los sitios electrodeficientes de la superficie del catalizador, que desprotona ya sea un grupo hidroxilo o un grupo carbonilo de la molécula por transferencia de un hidrógeno a un sitio activo libre de la superficie, formando un enlace metal–H. Una vez se extrae el hidrógeno, es posible que se forme un intermedio alcóxido adsorbido (ión glicerolato) que continua deshidrogenándose a aldehído. Una representación del mecanismo se presenta en la figura 3.

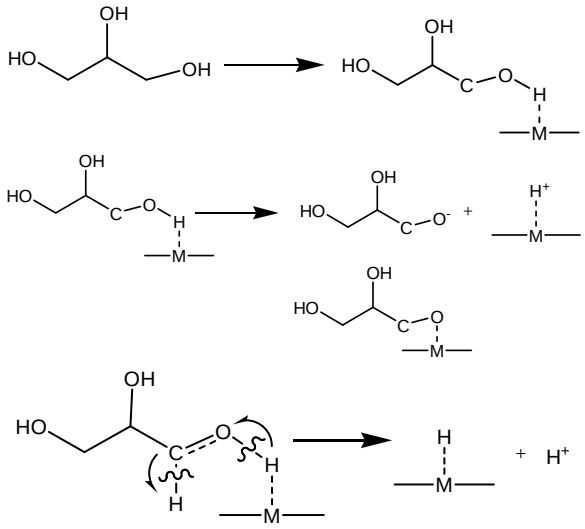


Figura 3. Mecanismo de deshidrogenación y formación del ión glicerolato.

El hidrógeno adsorbido reacciona con el oxígeno sobre la superficie para formar una especie M–OH, que posteriormente reacciona con otro –H para formar agua [18]. Sin embargo, en algunos casos, la especie adsorbida M–OH puede ser de nuevo oxidada para formar M-OOH$^-$, que continua reaccionando hasta peróxido de hidrógeno. La reacción es generalmente endotérmica, sin embargo la exotermicidad de la reacción de formación de agua, compensa la demanda de energía [19].

Las altas concentraciones de grupos OH$^-$ ya sea en el medio de reacción o formados sobre la superficie, al parecer favorecen la deshidrogenación que es el paso controlante del mecanismo. En este caso, la deshidrogenación del grupo alcohol no se da sobre la superficie sino a través del ataque de los grupos M-OH [18, 20], como se aprecia en la figura 4.

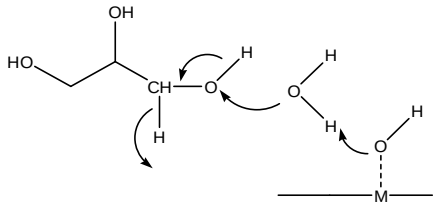
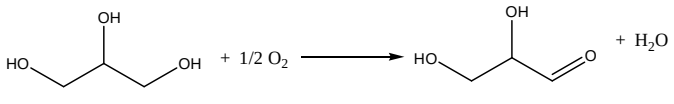


Figura 4. Esquema de reacción propuesto para oxidación en medio básico.

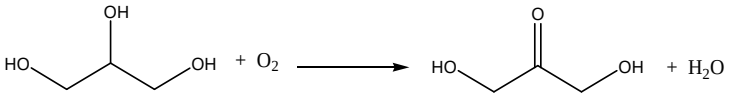
Tabla 1. Principales reacciones de oxidación de glicerol



(1)

glicerol + oxígeno ⟶ gliceraldehído + agua

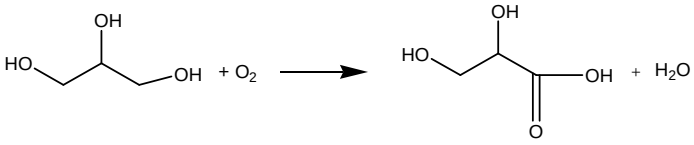
$C_3H_8O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3 + H_2O$



(2)

glicerol + oxígeno ⟶ dihidroxiacetona + agua

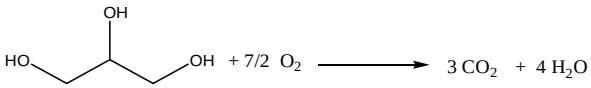
$C_3H_8O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3 + H_2O$



(3)

glicerol +oxígeno ⟶ ácido glicérico + agua

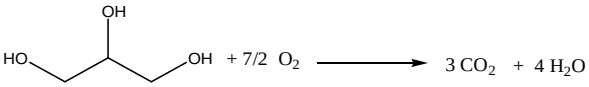
$C_3H_8O_3 + O_2 \longrightarrow C_3H_6O_4 + H_2O$



(4)

glicerol + oxígeno ⟶ dióxido de carbono + agua

$C_3H_8O_3 + 7/2\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + H_2O$

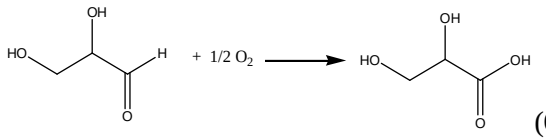


(5)

glicerol + oxígeno ⟶ monóxido de carbono + agua

$C_3H_8O_3 + 7/2\ O_2 \longrightarrow 3\ CO + H_2O$

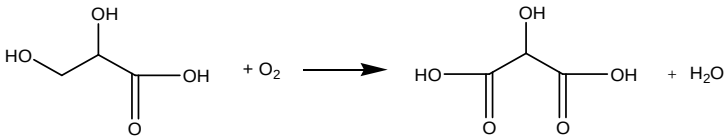
Tabla 2. Reacciones secundarias en la oxidación de glicerol



(6)

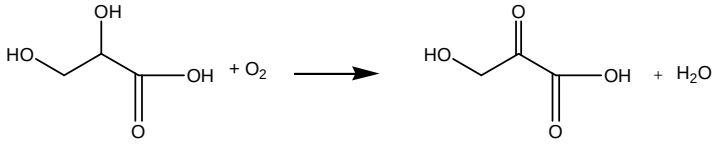
gliceraldehído + oxígeno ⟶ ácido glicérico

$C_3H_6O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_4$



(7)

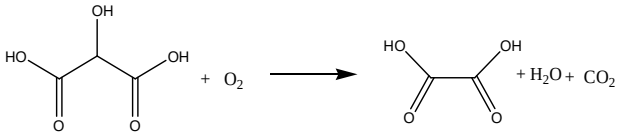
ácido glicérico + oxígeno ⟶ ácido tartrónico + agua



(8)

ácido glicérico + oxígeno ⟶ ácido hidroxipirúvico + agua

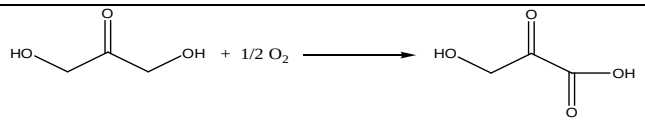
$C_3H_6O_4 + O_2 \longrightarrow C_3H_4O_4 + H_2O$



(9)

ácido tartrónico + oxígeno ⟶ ácido oxálico + dióxido de carbono +agua

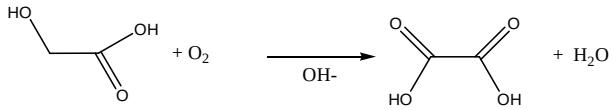
$C_3H_4O_5 + O_2 \longrightarrow C_2H_2O_4 + CO_2 + H_2O$



(10)

dihidroxiacetona + oxígeno ⟶ ácido hidroxipirúvico

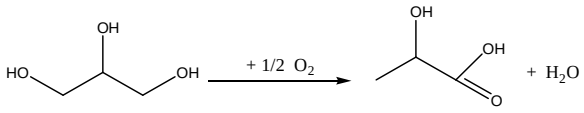
$C_3H_4O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_4O_4$



(11)

ácido glicólico + oxígeno ⟶ ácido oxálico + agua

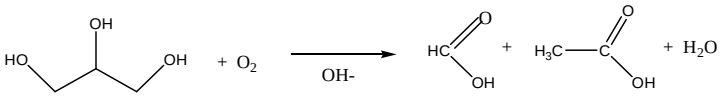
$C_2H_4O_3 + O_2 \longrightarrow C_2H_2O_4 + H_2O$



(12)

glicerol ⟶ ácido láctico + agua

$C_3H_8O_3 + ½\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3 + H_2O$



(13)

glicerol +oxígeno ⟶ ácido fórmico + ácido acético + agua

$C_3H_8O_3 + O_2 \longrightarrow CH_2O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$

Con este mecanismo, la velocidad a la que se lleva a cabo la reacción, está controlada por la concentración de los grupos hidroxilo formados y la disponibilidad superficial de centros electrodeficientes que favorezcan la adsorción. La deshidrogenación del alcohol y la reducción del oxígeno se pueden dar en sitios diferentes; en este caso el catalizador actúa como un pequeño circuito donde los electrones son transferidos a través del metal y los protones a través de la superficie.

Para la formación de cetonas, el mecanismo se puede llevar a cabo por un rompimiento homolítico del enlace C-H (carbono del grupo alcohólico secundario) formando radicales, ó por un rompimiento heterolítico formando un par ácido-base, esto genera una especie adsorbida M–H, que luego reacciona con el oxígeno para formar un grupo M–OH y posteriormente H_2O, el carbanión adsorbido al sitio activo, transfiere su carga para formar un doble enlace con el oxígeno del grupo hidroxilo y liberar otro hidrógeno [21], como se presenta en la figura 5.

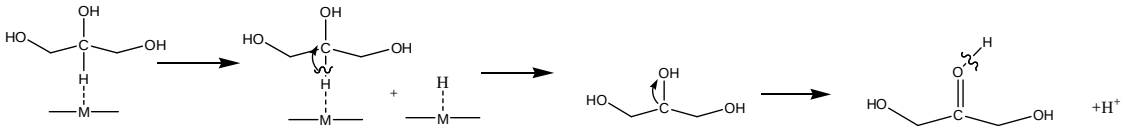


Figura 5. Mecanismo propuesto para la formación de cetona.

En el caso de las reacciones de oxidación, el oxígeno puede adsorberse de varias maneras dependiendo de la estequiometría de la superficie y formar especies como especies como M-O-M, M_3O, M_4O y M=O (grupos oxo) [22]. El ataque de la especies de oxígeno puede ser electrofílico cuando hay presencia de especies como O_2*, O_2^- y O^- o nucleofílico con especies O^{2-}.

Un análisis del mecanismo de reacción muestra que es necesario un sistema catalítico que desprotone selectivamente la molécula; para esto, es necesario que presente sitios activos electrodeficientes, con afinidad hacia la extracción del protón tanto del grupo alcohol como del grupo carbonilo. La fuerza de la adsorción no debe ser muy débil como para no permitir la oxidación del grupo alcohol, pero tampoco tan fuerte como para promover la oxidación hasta dióxido de carbono. Así mismo debe presentar facilidad para la formación de especies M–OH en la superficie y afinidad hacia la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno, la interacción de la superficie catalítica con el agente oxidante permitirá la formación de especies que promuevan la oxidación y por lo tanto que aceleren los pasos del mecanismo. En el caso de las moléculas deshidrogenadas, una fuerte adsorción promueve la formación de CO_2 y una débil, la ausencia de especies a oxidar en la superficie.

1.1.3.3. Vías de oxidación de glicerol

El glicerol puede ser oxidado utilizando diferentes vías catalíticas, entre ellas la catálisis homogénea, catálisis heterogénea, catálisis enzimática y electrocatálisis. A continuación se describen algunos de estos procedimientos, prestando mayor atención a la reacción vía catálisis heterogénea.

Catálisis homogénea

La oxidación de glicerol con catalizadores homogéneos utiliza agentes oxidantes fuertes, esto hace que en algunos casos la reacción termine generalmente en la descomposición de la sustancia y en la

formación de compuestos inorgánicos y organometálicos, bastante peligrosos, de difícil disposición y de considerable impacto ambiental.

Las sustancias más utilizadas como agentes de oxidación son el $KMnO_4$, el dimetil sulfito (DMSO) y algunos hipocloritos y cromatos, en algunos casos se utilizan complejos organometálicos de Pd, Cu(II), Co(II), Mn(II) y Ru, como por ejemplo el $RuCl_2(PPh_3)_3$ o sustancias como *Tetramethyl-1-piperidinyloxy* (TEMPO) utilizado igualmente en procesos de oxidación vía electroquímica [23, 24].

Catálisis enzimática

La oxidación de glicerol llevada a cabo por procesos catalizados enzimáticamente, se lleva a cabo principalmente en la industria química y farmacéutica.
Dependiendo del tipo de cepa que se utilice se pueden utilizar diferentes condiciones. En el caso de enzimas aisladas, la reacción generalmente se lleva cabo a presión atmosférica, en tanques agitados para fermentación por lotes, a temperatura entre 25 y 35ºC y valores de pH alrededor de 6. Los productos de mayor interés obtenidos vía enzimática son la dihidroxiacetona y el gliceraldehído [25, 26].

La fermentación para la producción de enzimas oxidantes de polialcoholes y específicamente del glicerol, se puede llevar a cabo bajo condiciones aeróbicas o anaeróbicas dependiendo del microorganismo; la especie más utilizada es la *Klebsiellae pneumoniae*, que se utiliza en fermentaciones anaeróbicas tanto de glicerol como de 1,3 propanodiol. En el caso de fermentaciones aeróbicas se utilizan gluconobacterias oxidantes, acetobacterias y bacterias lácticas como la *Streptococcus faecalis* que pueden llegar a producir sustancias como ácido láctico y peróxido de hidrógeno [27, 28].

En cuanto al sustrato y el medio de reacción, se utiliza generalmente una mezcla de azúcares reductores que incluyen sorbitol, maltosa, manitol y glucosa, debido a que algunas cepas, como por ejemplo el *lactobacillus*, no soportan altas concentraciones de glicerol. Igualmente es necesario adicionar sales minerales como KCl, NH_4Cl y $CaCl_2$, y algunos aminoácidos [27, 29].

El estudio de la manera cómo actúan la mayoría de las enzimas encargadas de catalizar la oxidación de glicerol [27, 29], ha revelado que el mecanismo de la enzima se basa en la promoción de la deshidratación de los polialcoholes al respectivo aldehído. Algunas enzimas tipo dehidratasa y deshidrogenasa promueven los sitios aceptores de hidrogeno para llevar a cabo el mecanismo de reacción deshidrogenante.

La principal ventaja de la oxidación vía enzimática, es que las enzimas producidas por cada microorganismo son muy específicas para cada mecanismo, lo que permite una alta selectividad hacia los productos deseados. Sin embargo las principales desventajas son la rápida desactivación

de las mismas debido a las altas concentraciones de producto que funcionan como inhibidores, el estricto control de las condiciones de reacción, los largos tiempos de reacción (hasta 40 h) y por supuesto los altos costos asociados al manejo de aplicaciones biotecnológicas [28].

En los últimos años, se ha buscando mejorar algunas de estas desventajas implementando nuevos procesos, por ejemplo: para evitar los efectos de desactivación por producto, se han estudiado procesos con células inmovilizadas de diferentes cepas modificadas, encapsuladas en polímeros tipo alcohol polivinílico (PVA), para ser usadas en reactores de lecho fijo, y se han diseñado procesos de varias etapas en serie y procesos semicontinuos.

Catálisis heterogénea

La oxidación de glicerol en fase líquida vía catálisis heterogénea, se ha estudiado paralelamente a la oxidación de compuestos polihidroxilados como propilenglicol, etilenglicol y glucosa [17, 30, 31], y compuestos derivados, como gliceraldehído y ácido glicérico [32]. Para estos compuestos se ha encontrado que los mecanismos de reacción y la actividad de los catalizadores utilizados y su comportamiento en función de las condiciones de reacción, presentan comportamiento similar.

Sin embargo, en la oxidación de glicerol se puede obtener una amplia variedad de sustancias. Uno de los principales retos de su aplicación a nivel industrial, es encontrar las condiciones a las cuales se obtiene la mayor productividad de los compuestos deseados, lo que hace necesario tanto la utilización de un sistema catalítico que presente altas conversiones y alta selectividad, como el conocimiento de las condiciones de reacción adecuadas.

Para la oxidación de compuestos orgánicos en fase líquida, se utilizan generalmente catalizadores con fases activas de Pt, Pd, Rh y Co, soportados sobre estructuras de carbono [16, 17] y óxidos metálicos [33-35], el Pt y Pd tienen la propiedad de intercambiar reversiblemente oxígeno atómico sobre la superficie y son metales activos hacia el hidrógeno, lo que explica su utilización en este tipo de reacciones. Los catalizadores de Pt/C son más activos comparados con los de Pd/C a las mismas condiciones, las conversiones máximas alcanzadas son de 50 a 60 % [31]. Bajo ciertas condiciones, los catalizadores de Pt/C presentan selectividad hacia alcoholes secundarios lo que conduce a la formación de dihidroxiacetona, mientras que pequeños tamaños de partícula (entre 2-3 nm) favorecen las oxidaciones sucesivas hasta ácido glicólico, tartrónico e incluso CO_2 [31, 36].

Para estos catalizadores, se ha observado que el tamaño de partícula y la fase activa son las propiedades más importantes que determinan la actividad del catalizador, con tamaños de partícula del orden de 3 a 5 nm, se obtienen las conversiones más altas, la presencia de otros metales modifican la selectividad y al parecer la ruta del mecanismo de reacción.

La principal desventaja del uso de catalizadores de Pt y Pd es que presentan baja selectividad hacia sustancias poco oxidadas, rompen fácilmente los enlaces C-C antes que oxidar los grupos –OH y al

ser utilizados en la oxidación de moléculas grandes, son susceptibles a rápida desactivación, lo que precisa utilizar altas relaciones metal/sustrato y contenidos de fase activa hasta del 5% en peso.

El estudio de los mecanismos de desactivación que se llevan a cabo en estos sistemas catalíticos [18, 37-39] muestra sinterización y lixiviación del metal, adsorción irreversible de especies y formación de óxidos del metal debido a la alta concentración de especies oxigenadas, lo que disminuye el área superficial y el número de sitios activos disponibles. Para evitar o reducir la desactivación de estos catalizadores se ha modificado la superficie utilizando promotores como Bi y Pb [16, 36, 40] o fases activas bimetálicas, que aunque presentan mejores resultados y evitan la rápida desactivación, también afectan fuertemente la selectividad. Sin embargo, aunque evitan la rápida desactivación, también afectan fuertemente la selectividad [17, 40-42]; debido a esto recientemente se ha estudiado el uso de de superficies bimetálicas con oro [43-45], presentando mejores resultados.

Los catalizadores bimetálicos, con fases activas de Pd-Au y Pt-Au soportados sobre TiO_2 y C, con tamaños de partícula inferiores a 10 nm, presentan buenos resultados para la oxidación en fase acuosa de sustancias como alcohol bencílico, 3-fenil propanol y octanol, alcanzando selectividades hacia el aldehído alrededor de 90% [44, 46].

El efecto sinérgico entre el Au y metales como el Pd y el Pt, al parecer se deriva del potencial redox de la fase metálica; el buen desempeño de ambos metales combinados, proviene de un balance entre el efecto geométrico y electrónico que presenta la aleación. Así mismo, al parecer el oro actúa como diluyente del otro metal activo en la superficie, disminuyendo el cubrimiento de los mismos por especies oxigenadas y mejorando el desempeño catalítico del sistema [43, 44].

El uso de oro como catalizador en las reacciones de oxidación en fase líquida nace de la necesidad de mejorar el desempeño de los ya estudiados y busca extender las demás aplicaciones en reacciones de oxidación para la cuales es altamente activo. Los catalizadores con oro en la oxidación de compuestos hidroxilados presentan mayor resistencia a la desactivación y alta selectividad hacia la oxidación de grupos alcohólicos [47].

Antes de iniciar el estudio de la aplicación de oro como catalizador en la oxidación de alcoholes y aldehídos y específicamente glicerol, y con el fin de entender su comportamiento catalítico y las principales variables que lo afectan, es necesario hacer una introducción a las propiedades catalíticas de este metal noble y a su reciente utilización como catalizador para las reacciones de oxidación.

1.2 ORO COMO FASE ACTIVA CATALÍTICA

1.2.1 Generalidades

El estudio del oro como metal con actividad catalítica se inició gracias a los primeros estudios de nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos y carbono, publicados por Haruta y Schwank en la década de 1980, en las reacciones de oxidación de CO [48] y oxidación de etileno [49], que revelaron resultados inesperados, al disminuir considerablemente la temperatura de reacción y aumentar la selectividad hacia los productos deseados, mostrando significativas ventajas frente a los metales comúnmente utilizados [50, 51].

A partir de ese momento la curiosidad por estudiar las posibles aplicaciones del oro, no solo en el campo de la catálisis sino en la biotecnología, los sistemas microelectrónicos y sensores, la ciencia de materiales y la nanotecnología [52-54], ha conducido al aumento en el número de publicaciones y patentes de los últimos años, orientados a estudiar el incomparable comportamiento y funcionalidad de las partículas de oro de tamaño nanométrico, (figura 6) [55, 56].

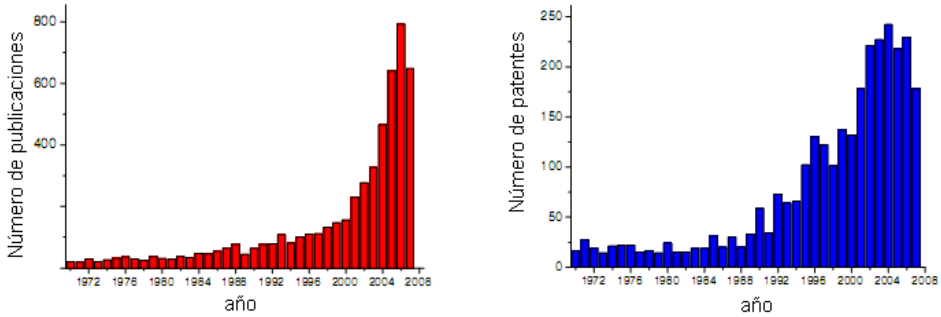


Figura 6. Número de publicaciones y patentes en los últimos años en campos de aplicación de nanopartículas de oro.

La utilización de oro como fase activa presenta ventajas comparadas con los catalizadores comúnmente usados, es activo a bajas temperaturas hacia los grupos de enlace C-O y C-H, y en general hacia compuestos de moléculas alifáticas hidroxiladas [57, 58], permitiendo obtener alta conversión a condiciones fácilmente manejables [59, 60]. Sin embargo, se ha encontrado que la actividad de los sistemas catalíticos que contienen oro presentan alta sensibilidad al método de preparación, a la naturaleza del soporte utilizado, a las condiciones de activación y principalmente al tamaño de partícula; de allí que la utilización de oro como fase activa involucre desarrollos y estudios de aplicación nanotecnológica en el campo de la catálisis, orientados a la obtención de materiales con las propiedades estructurales deseadas [54, 61].

Con el fin de encontrar la explicación a las propiedades catalíticas de las nanopartículas de oro, los principales estudios están dirigidos al entendimiento de la formación de enlaces metal-metal, de sus

propiedades electroquímicas y de los mecanismos de adsorción de moléculas pequeñas sobre la superficie [39]. La principal explicación al interesante comportamiento del metal, se fundamenta en el estudio de su configuración electrónica: en respuesta a la alta carga nuclear del átomo de oro (Z=79), los electrones de los orbitales *s* y *p* tienden a contraerse hacia el núcleo, mientras que aquellos de los orbitales *d* e incluso *f*, tienden a expandirse. Este comportamiento conocido como el efecto relativista favorece la disponibilidad de los electrones en el orbital *d* a formar enlaces y da propiedades catalíticas al metal [58].
Así mismo, las partículas de tamaño nanométrico, poseen mayor área expuesta y alta disponibilidad de electrones debido a la coordinación incompleta de su superficie, lo cual modifica las energías de enlace metal-metal y metal-adsorbato. Resultados de análisis por EXAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) muestran que el oro tiene números de coordinación bajos y que los enlaces que forma son relativamente cortos [62]. Estas y otras características permiten nuevas propiedades superficiales que lo hacen activo para ciertas reacciones [63, 64].

Son múltiples las reacciones para las cuales se ha encontrado que las nanopartículas de oro como fase activa presentan mayor actividad comparadas con las de los catalizadores normalmente utilizados. Entre ellas están la hidroclorinación de etileno [65], la producción de óxido de propileno [59, 60], la epoxidación de propileno [66, 67], la producción de peróxido de hidrógeno [68, 69], la obtención de ácido glucónico y metil glicolato a partir de glucosa [70], la oxidación de ciclohexano a ciclohexanol [71], la producción de acetato de vinilo monómero (VAM) [72, 73], la epoxidación de olefinas [74, 75], entre otras reacciones de isomerización, hidrogenólisis [10, 76] e hidrogenación [54, 77]. Sin embargo, las reacciones más estudiadas, debido a su importancia en la producción de energía a través de tecnologías limpias, control de emisiones contaminantes y aplicación en el proceso PROX (Preferencial Oxidation), son la degradación de VOC's y NO_x [78-80] reacción de WGS (Water Gas Shift Reaction) [81-83] y la oxidación de CO [63, 84, 85].

1.2.2 Reacciones de oxidación

En general las reacciones de oxidación selectiva son las más estudiadas al utilizar catalizadores de oro, no solo por su posible aplicación en diferentes campos de la industria, sino debido a las ventajas que ofrece este metal frente a otras fases activas metálicas y a la alta afinidad del mismo frente al oxígeno. Entre las reacciones de oxidación se encuentran principalmente la oxidación de propano, ciclohexano, y de agentes reductores como glucosa, maltosa, sorbitol, dioles como propilenglicol y etilenglicol y síntesis de acetato de vinilo y peróxido de hidrógeno.

1.2.2.1 Oxidación de CO

La reacción más estudiada en los últimos años con nanopartículas de oro, es la oxidación de CO, las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo, permite desarrollar dispositivos y prototipos de fácil operación para la reducción de agentes contaminantes, lo que llama la atención tanto del sector

investigativo como del sector industrial. La importancia de estos catalizadores, es la alta selectividad hacia la producción de CO_2 en presencia de H_2 y H_2O, así como la resistencia a la desactivación, haciendo posible su aplicación en el tratamiento de corrientes producto de reacciones de reformado [63, 84, 86].

La reacción de oxidación de CO con nanopartículas de oro soportadas, se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica y a temperaturas entre 293 y 473 K, en fase gaseosa e incluso en fase acuosa. Los soportes estudiados para esta reacción son generalmente óxidos metálicos como Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, MCM-41, SiO_2, ZrO_2 y CeO_2 e incluso zeolitas tipo USY; los catalizadores que mejor comportamiento han presentado hasta el momento son Au/TiO_2, Au/Fe_2O_3 y Au/CeO_2 [63, 87-89].

Dos factores afectan principalmente la actividad en esta reacción: el soporte y el tamaño de partícula de la fase activa. Se ha encontrado que la velocidad de reacción se incrementa rápidamente a partir de tamaños menores a 5 nm y que a partir de tamaños mayores a 10 nm cae casi a cero independiente de la naturaleza del soporte. Al parecer a menores tamaños de partícula la interacción con el soporte se hace más fuerte y la dispersión de la fase activa aumenta, incrementando la actividad [90, 91].

Existen varias teorías para la activación del enlace C-O sobre la superficie de oro y el mecanismo de oxidación dependiendo del tipo de soporte utilizado [84, 85, 92, 93]. Los más aceptados proponen la activación de la molécula de O_2 sobre la superficie del soporte, la activación del CO sobre las nanopartículas de oro y la participación de la interfase en la formación de especies intermedias. Al parecer, partículas muy pequeñas y semiesféricas que presentan alta dispersión y están muy cerca de los sitios activos del soporte son responsables de la alta actividad [88, 94, 95]. En el caso de soportes que presentan vacancias de oxígeno [96, 97], su naturaleza fácilmente reducible participa en el mecanismo de oxidación y favorece la posible formación de especies óxido y superóxido que pueden migrar sobre la superficie hacia los sitios activos donde se encuentran adsorbidas las especies a reaccionar, este tipo de mecanismos evidencian el comportamiento sinérgico metal-soporte [86, 95, 98-101].

Las condiciones de reacción de la oxidación de CO se han estudiado ampliamente y el grupo de Vannice y colaboradores [92, 102] ha reportado modelos cinéticos teniendo en cuenta el tamaño de partícula, las relaciones molares de CO/O_2 y la temperatura de operación. Múltiple bibliografía puede ser consultada para profundizar sobre la naturaleza del sistema catalítico, el método de preparación, el mecanismo de reacción y su influencia en la selectividad y la conversión alcanzadas [63, 85, 103, 104].

1.2.2.2 Oxidación de alcoholes y aldehídos

Los catalizadores normalmente utilizados en la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular en fase gaseosa, contienen generalmente fases activas de Ag o Cu en soportes como V_2O_5, TiO_2 y

SiO_2; estos metales presentan alta actividad ante moléculas pequeñas como etanol, metanol y 2-propanol [105]. La producción de formaldehido, la deshidrogenación de etanol a acetaldehído y la producción de butiraldehído, son algunos de los ejemplos de procesos a gran escala [106]. En el caso de los procesos de oxidación selectiva en la industria de la química fina, estos se llevan a cabo generalmente en fase líquida, sin embargo, son pocos los ejemplos de producción a gran escala implementados en la industria.

Porta y Prati [107] estudian la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular como butanol y propanol, utilizando como catalizador Au/C; la conversión aumenta en un 70 y 60% respectivamente, comparado con Pd/C. Igualmente, el catalizador Au/C presenta actividad en la oxidación de aminoalcoholes como etanolamina, alcoholes aromáticos como alcohol bencílico y aldehídos como propanaldehído y n-butanal [108-110]; en este caso la reactividad del oro depende no solo del método de preparación y del tamaño de partícula sino de la funcionalidad de la molécula a reaccionar [111].

Se ha encontrado que la presencia de grupos metílicos favorece la oxidación del grupo alcohólico primario tanto para alcoholes alifáticos como para aromáticos, al contrario de la presencia de grupos fenol en cadenas largas o de alcoholes adyacentes a anillos aromáticos y enlaces C=C [107], las moléculas alifáticas largas (C_7-C_8) presentan baja reactividad comparadas con moléculas más cortas. La presencia de grupos básicos como es el caso de aminoalcoholes, al parecer favorece el mecanismo y presentan mejores cinéticas de reacción [111, 112].

En la oxidación de alcoholes alifáticos y aromáticos también se han estudiado catalizadores de oro soportado sobre óxidos metálicos, tanto de fases activas mono como bimetálicas, los soportes TiO_2, SiO_2 y Al_2O_3 se han evaluado en la oxidación de alcohol bencílico [109, 113], propanodiol, propanal y etilenglicol [30, 114, 115]. Al igual que los catalizadores soportados en carbono, se ha visto que estos sistemas dependen fuertemente del método de preparación, de la naturaleza del soporte, y se obtienen diferencias en el tipo de interacción y en el grado de contacto entre las fases.

Sin embargo, la principal diferencia entre los soportes de carbono y de óxidos metálicos, es que en los de carbono se encuentra una relación inversa entre el tamaño de partícula y la conversión de sustrato, lo que no necesariamente ocurre en el caso de soportes de óxidos metálicos. La porosidad y el área superficial disponible determinan la estabilidad de las nanopartículas; las partículas con pequeños tamaños se depositan más fácilmente en los poros pequeños, sin embargo, la mayoría de ellos no son accesibles a las moléculas grandes, por lo que la actividad está controlada por los sitios disponibles con mayor tamaño de partícula [116].
Uno de los soportes que hasta hace poco ha empezado a ser estudiado en la oxidación de alcoholes y aldehídos y que presenta buenos resultados, es el óxido de cerio. Las propiedades estructurales de este óxido permiten la facilidad de intercambio y movilidad de oxígeno en la superficie del catalizador. Termodinámicamente se encuentra que es inestable en presencia de oxígeno y forma fácilmente tanto CeO_2 como Ce_2O_3 [117]. Se ha estudiado en reacciones de oxidación de CO [84], en oxidación de VOC's [118] y en la reacción de WGS [119, 120] . Sin embargo los estudios para

su aplicación en la oxidación en fase líquida de sustancias como alcoholes y polialcoholes, son escasos.

Los resultados del grupo de Corma [121-123], demuestran que utilizando el catalizador Au/CeO_2, en la oxidación de alcoholes aromáticos y alcoholes secundarios como 2-feniletanol, 2,6-dimetilciclohexanol, 2-hidroxibencil alcohol y 3-octanol, se obtienen conversiones mayores al 90% y selectividades hacia cetonas y ácidos alrededor de 95%, a presión atmosférica y 353 K, en fase gas y en ausencia de solventes, que comparados con catalizadores de Pd/CeO_2 y Pt/CeO_2, disminuyen considerablemente la temperatura de reacción y son más selectivos. Liu y colaboradores [124], estudian la oxidación de alcoholes y aldehídos de bajo peso molecular como 2-propanol con Au/CeO_2 con conversión de 100% y selectividad del 60% hacia acetona a 120ºC.

En estos estudios de oxidación parcial, se ha encontrado que el uso de estructuras catalíticas compuestas por soportes de nanocristales de óxido de cerio (tamaños alrededor de 10 nm) y nanopartículas de oro soportadas sobre los mismos, permite obtener conversiones hasta de 100% en la oxidación de monoalcoholes y aldehídos, sin presencia de una base e incluso en medios no acuosos.

La presencia de oro en el catalizador juega un papel importante en el ciclo redox del soporte. Al parecer el oro tiene la habilidad de activar el enlace M-O de la red cristalina de los sitios cercanos a donde se encuentra; un efecto cooperativo entre el metal que tiene una función de trabajo alta y el óxido, reduce la energía de activación del proceso superficial de oxidación – reducción. En algunos casos, análisis de reducción a temperatura programada (RTP) muestran que al parecer el oro a temperaturas cercanas a la ambiental es capaz de disociar la molécula de hidrógeno y crear un efecto *spillover* en la superficie disminuyendo la temperatura de reducción del soporte. [91, 125, 126].

El mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de alcoholes con este sistema catalítico, implica la participación de los sitios ácidos tipo Lewis del soporte y la interacción Au-Ce en el ciclo catalítico [123] y se lleva a cabo en seis pasos presentados en la figura 7.

1) La interacción entre el oro depositado y el soporte, permite la formación de las especies Au^+ y Ce^{+3}.
2) El alcohol reacciona con los sitios ácidos tipo Lewis del soporte para generar un enlace metal-alcóxido.
3) El alcóxido hace una transferencia de -H del enlace C-H del alcohol hacia las especies Ce^{+3} y Au^+ para formar el doble enlace carbonilo C=O y deja un enlace M-H en el sitio Lewis y uno Au-H.
4) Se da la adsorción del oxígeno en la superficie formando una especie superóxida coordinada tipo Ce-OO•
5) Se da la extracción del hidrógeno del enlace Au-H y se forma el enlace cerio-hidroperóxido.

6) La reducción del Ce^{+4} regenera la especie inicial Au^{+}.

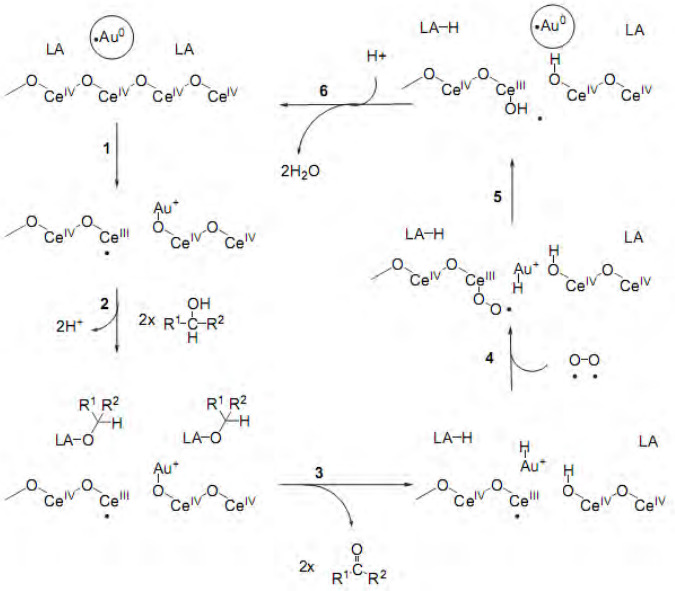


Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de alcoholes con el catalizador Au/CeO_2.

Cuando se caracterizan las nanopartículas de oro depositadas en el soporte, los análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structure), muestran los espectros característicos de especies Au^{3+}, Au^{+} y Au^{0} [123, 127], al parecer estas especies catiónicas actúan como sitios activos en la oxidación parcial de alcoholes, favorecen el estado de oxidación Ce^{+3} y por lo tanto sitios deficientes de oxígeno.

De los resultados de catalizadores de oro en reacciones de oxidación, se observa que existe una fuerte dependencia del comportamiento catalítico con la interacción fase activa-soporte, su naturaleza y su estructura cristalina. Así mismo, propiedades como el tamaño de partícula, el grado de dispersión de la fase activa, la concentración del metal y el estado de oxidación, se ven afectadas por el método de preparación del catalizador y claramente determinan el desempeño catalítico [63].

1.2.2.3 Oxidación de glicerol con catalizadores de oro soportados.

El uso de nanopartículas de oro en la oxidación de glicerol permite obtener catalizadores con mayor selectividad y estabilidad. Comparados con los de fase activa de Pt y Pd, el Au evita la aparición de especies más oxidadas, como ácidos C_2, C_1 y CO_2 y presenta menor tendencia a la adsorción irreversible de especies oxigenadas favoreciendo su estabilidad en el medio de reacción [128, 129].

Carretin y otros [128] en sus primeros estudios, reportaron conversiones alrededor de 90% con selectividad hacia ácido glicérico mayor al 90%, utilizando el catalizador 1%Au/C, comportamiento superior, comparado con una conversión de 73% y selectividad hacia el mismo ácido de 62% con el catalizador 5%Pd/C bajo las mismas condiciones. El grupo de Porta y Prati [130], reportan que con el catalizador 1%Au/C se obtiene una conversión del 90% y selectividad hacia ácido glicérico de 78%. Demirel y otros [14], presentan igualmente conversión de 80%, y selectividades de ácido glicérico y dihidroxiacetona del 34% para cada especie, con el catalizador 1%Au/C.

Igualmente, se han estudiado catalizadores Au-Pt/C y Au-Pd/C, que comparados con los catalizadores monometálicos Au/C presentan mayor velocidad de reacción [41, 56]. Sin embargo la selectividad se ve fuertemente afectada, la presencia de Pd en la fase activa incrementa la producción de ácido glicérico [129, 131], mientras que la presencia de Pt, disminuye la selectividad hacia éste, debido a la formación de especies más oxidadas como ácido tartrónico e hidroxipirúvico [41, 128].

Aunque son pocos los estudios reportados hasta el momento, se ha encontrado que el uso de óxidos metálicos como soportes juega un papel importante en la selectividad de las reacciones de oxidación de compuestos hidroxilados, específicamente soportes con propiedades de reducibilidad como CeO_2 y Fe_2O_3 [111, 123]. En el caso del glicerol, óxidos metálicos como TiO_2 y MgO, se han usado como soportes, mostrando resultados comparables y en algunos casos superiores en cuanto a selectividad respecto a los catalizadores Au/C [132].

En el estudio de estas estructuras catalíticas, se observa que las principales variables que afectan la actividad del material son el tipo de soporte utilizado, el método de preparación y el tamaño de partícula [128-130, 133].

Influencia del tipo de soporte utilizado

Se ha encontrado que la diferencia del comportamiento catalítico para uno u otro soporte, ya sea una estructura de carbono o un óxido metálico, radica principalmente en la interacción metal-soporte, ésta puede influenciar ciertas propiedades como la geometría de las partículas de oro, la variación de su área activa disponible y la presencia de sitios activos en la interfase, que consecuentemente afectan las propiedades catalíticas del sistema [58, 90, 91].

En el caso de las estructuras de carbono, se conoce bien que algunas de ellas se utilizan en las reacciones de hidrogenación y teniendo en cuenta que el mecanismo de oxidación de glicerol es deshidrogenante en un primer paso, es posible que la afinidad hacia la extracción del hidrogenión del alcohol se presente bajo ciertas condiciones [134]. Las estructuras principalmente utilizadas con oro, son el carbón activado, el negro de humo y en algunos casos el grafito. La reactividad de este tipo de soportes, se basa en la neutralización de los grupos ácidos y básicos superficiales por parte

de los grupos funcionales de la molécula adsorbida y en la facilidad de adsorción reversible de especies con grupos funcionales con oxígeno en la superficie [19, 134, 135].

Las estructuras de carbono funcionan como agentes oxidantes y adsorbentes; en la mayoría de los casos requiere de tratamientos previos que activen la superficie, como por ejemplo contacto con CO_2 a ciertas condiciones de presión y temperatura con el fin de activar y depositar especies oxigenadas en la superficie [135, 136]. Teniendo en cuenta las propiedades mencionadas, es posible que los soportes tipo óxido metálico con capacidad de intercambio y movilidad superficial de átomos de oxígeno de la red cristalina, presenten resultados comparables o superiores.

Es bien sabido que la estructura química del carbón determina la fuerza en la interacción con la fase activa metálica, por lo tanto se ha encontrado que la actividad del catalizador se ve afectada por la misma y por el tratamiento previo al que se somete el soporte. El carbón activado es el que muestra mejores resultados, contrario a los resultados obtenidos con el grafito que se considera casi inactivo al presentar conversiones no mayores al 20% [130, 133].

Para el carbón activado se encuentra que aunque posee alta área superficial, al parecer no hay una correlación directa entre ésta y la conversión [133], los soportes con la fracción de microporos más baja presentan las más altas conversiones con las mismas cantidades de fase activa depositada respecto a aquellos con distribución de tamaño de poro que muestra microporosidad. Lo que muestra que la porosidad del soporte juega un papel importante tanto en la deposición de nanopartículas de oro como en el acceso de una molécula de glicerol al sitio metálico activo. En cuanto a la selectividad, al parecer no se ve influencia por las propiedades del soporte [14, 132], lo que hace pensar que es la fase activa la que determina la selectividad de la reacción.

En el caso del uso de óxidos metálicos Demirel y otros [56] presentan estudios con Au/TiO_2 y Au/MgO con tamaños de partícula de fase activa y condiciones de reacción comparables entre ellos, el que mejor comportamiento ha presentado es el de Au/TiO_2, sin embargo, se debe tener en la cuenta que la velocidad de reacción y la conversión dependen fuertemente de las demás condiciones de reacción. Resultados similares presentan Dimitratos y otros [132], encontrando conversión completa a las 6 h de reacción en presencia de soda, con selectividad hacia glicerato alrededor de 70%, siendo ésta las mas alta entre ácido glicólico, oxálico, hidroxipirúvico y tartrónico.

Influencia del tamaño de partícula y el método de preparación

Los catalizadores que presentan las conversiones más altas y las mayores velocidades de reacción, para cualquier soporte, son aquellos que tienen los menores tamaños de partícula de fase activa (1 a 5 nm) [41, 123, 129]. Se ha encontrado, que entre más pequeñas son estas partículas, se obtiene mayor grado de oxidación, más baja estabilidad de las especies inicialmente oxidadas y menor selectividad hacia especies C_3.

Partículas metálicas grandes (mayores a 10 nm), aunque presentan menor actividad, favorecen la estabilidad de las especies formadas evitando su oxidación sucesiva [129, 131, 133], lo que de cierta manera permite controlar la selectividad de la reacción hacia compuestos menos oxidados. Con tamaños de 30 a 45 nm, el comportamiento es similar al comportamiento encontrado para partículas de 20 nm, lo que hace pensar en que existe un límite de tamaño que determina la actividad de la fase activa metálica en función de los cambios en la estructura electrónica de los mismos [129].

En cuanto al método de preparación, en la deposición de nanopartículas de oro sobre estructuras de carbono, se reportan métodos como impregnación, impregnación con reducción química, reducción del precursor por citrato, y deposición coloidal [14, 129, 133]. Sin embargo, el método más utilizado y el de mejores resultados, es la impregnación y posterior inmovilización de soles de oro sobre el soporte, en general se utiliza THPC (tetra (hidroximetil) fosfonio) o $NaBH_4$ (borohidruro de sodio) como agentes reductores y PVA (alcohol polivinílico) como estabilizante de la suspensión coloidal. En estos métodos, el tipo de agente reductor, tipo de precursor utilizado, agentes estabilizantes y los procesos de reducción y tratamientos térmicos posteriores afectan el tamaño de partícula obtenido [137, 138].

En el caso del oro soportado sobre óxidos metálicos, son pocos los estudios detallados que muestran la influencia del método de preparación en la actividad catalítica. Dimitratos y otros [132], presentan el estudio para el catalizador Au/TiO_2; con el catalizador preparado por el método de deposición-precipitación (DP)-reducción química (utilizando $NaBH_4$) se obtienen valores de TOF de casi el doble al ser comparados con los catalizadores preparados por el método de inmovilización sol (THPC y PVA como agentes). Al parecer el método de deposición coloidal en óxidos metálicos, contrario a lo que ocurre con las estructuras de carbono, no presenta buenos resultados y por lo general el método de deposición precipitación es el más utilizado para depositar nanopartículas de oro en este tipo de materiales [30, 139].

Análisis de caracterización de los catalizadores utilizados, como XPS (X ray Photoelectronic Spectroscopy) y técnicas de espectroscopía de absorción de rayos X como EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) y XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), muestran que al parecer la selectividad se ve influenciada por el estado de oxidación del metal. La presencia de especies catiónicas de oro (Au^{3+}, Au^{+} y Au^{0}) no se ha estudiado profundamente en el caso de oxidación de glicerol, pero se ha verificado que en el caso de los catalizadores Au/C y Au/TiO_2 las mayores conversiones se obtienen cuando la cantidad de Au^0 está alrededor del 80% respecto al total del oro depositado [107, 132].

Es evidente que a través del método de preparación del catalizador, se determina el tamaño de partícula de la fase activa, el grado de dispersión, la interacción soporte-metal y el estado de oxidación de las especies depositadas [130, 132, 140]. Variables como el tipo de precursor, el método de reducción de la fase activa, el tipo de agente precipitante e incluso la temperatura, influyen fuertemente en la actividad, la conversión y la distribución de los productos [140]. Sólo el

estudio profundo y sistemático de todas éstas permitiría orientar el desempeño y la selectividad deseados a través del método de preparación.

Condiciones de reacción

La oxidación de glicerol con los catalizadores ya mencionados, se ha llevado a cabo a presión atmosférica (con burbujeo de oxígeno o aire) y a mayores presiones (entre 3 y 10 bar), a temperaturas entre 30 y 100ºC, en reactores de tanque agitado por lotes. En los reactores se encuentran tres fases: una fase líquida reactiva, una fase gaseosa (agente oxidante) y una fase sólida que es el catalizador. Se ha encontrado que las principales variables de reacción que afectan el comportamiento catalítico de nanopartículas de oro ya sean depositadas sobre estructuras de carbono u óxidos metálicos, son la temperatura, la presencia de una base en el medio de reacción y en algunos casos la presión [14, 32, 41, 128, 129].

Variables como la velocidad de agitación, la velocidad de alimentación del agente oxidante, la cantidad de catalizador (relación molar glicerol/Au) y la configuración del reactor, también has sido estudiadas [56]. En general, entre mayor proporción catalizador/sustrato, mayor es la cantidad de sitios activos disponibles y se aumenta la velocidad de reacción. Sin embargo también favorece oxidaciones sucesivas y la inestabilidad de las especies inicialmente obtenidas, los estudios de la cantidad de catalizador a adicionar muestran que existe un valor óptimo en el cual, la velocidad inicial de reacción ya no cambia significativamente conforme aumenta la cantidad de catalizador [133].

Variables como la velocidad de agitación, la concentración inicial de reactivos, la relación molar entre ellos, y en general la configuración del reactor, están principalmente orientadas a eliminar los efectos de transferencia de masa, permitiendo el mayor contacto entre las fases y buscando acercarse a un comportamiento cinético intrínseco [56].

Efecto de la temperatura y la presión

Para catalizadores con soportes de carbono y de óxidos metálicos, se ha encontrado que un incremento en la temperatura incrementa significativamente la velocidad de reacción, sin embargo se favorecen las oxidaciones sucesivas y por lo tanto la selectividad hacia especies C_2 y CO_2, a temperaturas mayores a 80ºC la selectividad hacia gliceraldehído, ácido glicérico, y dihidroxiacetona disminuye significativamente [56, 141]. Igualmente la temperatura de reacción está limitada por la temperatura de ebullición del solvente, en este caso agua, para las reacciones que se llevan a cabo a presión atmosférica.

En el caso de catalizadores Au/C, un incremento de la temperatura disminuye el tiempo en que se alcanza la conversión total del reactivo. Sin embargo, la selectividad se ve afectada, a temperaturas

alrededor de 30ºC se presenta alta producción de ácido glicérico, mientras que a mayor temperatura la concentración de ácido oxálico y tartrónico aumenta.

Demirel y otros [133], encuentran que a mayor temperatura el perfil de concentración se aproxima a un perfil cinético intrínseco, esto se puede explicar debido a que aumenta el TOF del catalizador y la velocidad de los pasos de adsorción-desorción tanto de reactantes como productos, se incrementa.

En cuanto a la presión, los datos reportados en el caso de los metales soportados sobre óxidos metálicos, se encuentra siempre entre 3 atm y 10 atm en función de la relación de reactantes [132, 142]. En el caso de las fases activas metálicas soportadas en carbono al parecer el efecto de la presión no es significativo en la velocidad de reacción y tampoco en la selectividad, para estos catalizadores priman los efectos de temperatura y concentración de grupos básicos en el medio [133].

Efecto de la presencia de soda

La mayoría de reacciones con soportes de óxidos metálicos y algunas con carbono, se llevan a cabo en fase acuosa y en medio básico. Varios estudios [16, 30, 107] de las condiciones de reacción demuestran que la oxidación de algunos polialcoholes (etilenglicol, propilenglicol), aminoalcoholes (etanolamina) e incluso glucosa, alcanzan conversiones altas en presencia de soda. Al parecer la presencia de grupos –OH en la solución promueve el primer paso de deshidrogenación considerado como el paso controlante del mecanismo [30].

Para algunas reacciones en fase acuosa, la presencia de NaOH favorece la formación del enlace sodio-carboxilato, que es más estable que el enlace metal activo-carboxilato, facilitando la desorción de los productos de los sitios activos y su disponibilidad para nuevas adsorciones, esto permite que se obtengan mayores conversiones comparadas con medios que no contienen bases y que se impida la desactivación del catalizador por adsorción irreversible de producto [44]. En el caso de catalizadores con carbón, se encuentra que sin la presencia de una base no se presenta reactividad [36, 128, 143].

Tanto para catalizadores con fases activa de Pt y/o Pd como de Au, a mayor concentración de grupos (OH^-) se logran mayores velocidades de consumo de agente oxidante, la presencia de grupos básicos en el medio acelera el paso controlante del mecanismo de reacción, aumentando la velocidad de la misma [31, 131, 133].

Ketchie y otros [142] presentan el estudio del efecto de la presencia de una base en solución en las reacciones de CO y glicerol, con catalizadores Au/C y Au/TiO_2; y encuentran que la velocidad de reacción en ambos casos se incrementa (en el caso de CO, la velocidad aumentó casi 50 veces pasando de pH 0.3 a 14). Sin embargo, el uso de un agente básico en el medio de reacción tiene alta

influencia en la selectividad de compuestos más oxidados, favoreciendo la obtención de sustancias ácido glicólico, tartrónico, mesoxálico y hasta CO_2.

Una de las principales desventajas de llevar a cabo la reacción a altos valores de pH es que a estas condiciones se favorecen otras reacciones como polimerización, formación de sales de los ácidos, formación de aldoles y posibles esterificaciones [107]; pero sobre todo formación de peróxido, la presencia del mismo al parecer contribuye a la oxidación y rompimiento de los enlaces C-C, favoreciendo la producción de CO_2, actuando como un agente oxidante en el medio [142].

Se ha encontrado que los catalizadores de oro soportados sobre óxidos metálicos son utilizados en la producción de peróxido a partir de O_2 e H_2 [144], la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y a temperatura ambiente. Sin embargo, en los estudios de la oxidación de glicerol hasta ahora encontrados, no hay evidencia de la producción de especies intermedias en cantidades significativas o cuantificables que permitan obtener una alta concentración de H_2O_2 en el medio.

1.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES CON FASE ACTIVA DE ORO

1.3.1 Generalidades

Existen diversos métodos para llevar a cabo la preparación de catalizadores de oro sobre óxidos metálicos; la mayoría de ellos requiere el control total de los parámetros de síntesis debido a la fuerte influencia de las condiciones de preparación en las características finales del material y por tanto en sus propiedades catalíticas [145]. Entre los principales precursores utilizados para la síntesis de catalizadores de oro, se ha estudiado diversas sales entre las que se encuentran: $HAuCl_4$, $KAu(CN)_2$, $AuCl_3$, $Au(C_8H_{15}O_2)_3$ y $NaAuCl_4$. Variables como estabilidad, interacción con el soporte, tamaño y dispersión son las más estudiadas [70, 129, 140, 146].

1.3.2 Métodos de preparación de catalizadores de oro

A continuación se presenta una breve descripción de los métodos más utilizados en la preparación de catalizadores de fase activa de nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos.

1.3.2.1 Impregnación (IMP)

Es un método sencillo y de fácil reproducibilidad, sin embargo es de los menos utilizados debido a los grandes tamaños de partícula que se puede obtener [94]. El método de impregnación aprovecha la facilidad de penetración del precursor de la fase activa disuelto en el medio para llenar los poros del soporte, un posterior tratamiento de secado y calcinación deposita las partículas de metal sobre la superficie [147].

Se han desarrollado métodos para la obtención de pequeños tamaños de partícula haciendo algunas variaciones al proceso de impregnación, entre ellos se encuentra el método desarrollado por Bowker y colaboradores [147]. El método propuesto, consiste en llevar a cabo una doble impregnación del soporte con el precursor y posteriormente con un agente modificador de pH que permita la deposición de la fase activa en forma de hidróxido. Este método es bastante sencillo, garantiza de manera comparable la actividad catalítica debido al tamaño de partícula que se obtiene y ha sido usado por autores como Soares, Baatz y Thielecke, demostrando su reproducibilidad [87, 148, 149].

1.3.2.2 Deposición- precipitación (DP)

Es un métodos muy utilizado y conocido en la preparación de catalizadores de oro a nivel comercial [63, 94], una de sus principales ventajas es la deposición de casi todo el oro en solución, lo que permite controlar la cantidad final del mismo en el soporte y evitar pérdidas del metal.

La precipitación de las especies de oro sobre el soporte se puede llevar a cabo ya sea por el cambio de valencia del metal vía electroquímica, a través de un agente reductor, por el cambio en la concentración del precursor o por la modificación del pH de la solución. En el caso de la deposición de oro sobre un oxido metálico, la modificación del pH produce la deposición del oro como hidróxido sobre la superficie del soporte.

Los agentes de precipitación generalmente utilizados son; urea, carbonato de sodio e hidróxido de amonio. El soporte a utilizar se suspende bajo agitación en una solución del precursor junto con el agente precipitante a condiciones de concentración y temperatura determinadas. Se ha encontrado que largos tiempos de contacto entre las fases permiten la obtención de partículas más pequeñas debido a fenómenos de redispersión, y que dependiendo de las condiciones de pH y temperatura, es posible controlar la cantidad de oro sólido a depositar [150].

1.3.2.3 Coprecipitación (CP)

Este método se utiliza en la preparación de otro tipo de catalizadores y es bastante conocido. Las sales solubles de ambos componentes se mezclan (por lo general compuestos clorados de oro y nitratos del metal del soporte) y se hacen precipitar simultáneamente a través de la modificación del pH de la solución, posteriormente el precipitado obtenido se lava, se seca y se calcina. El control de variables como la concentración de las sales utilizadas, la temperatura y el pH, permite obtener diversos tamaños de partícula y diferentes grados de dispersión debido a la influencia en las velocidades de formación y precipitación de hidróxidos o carbonatos.

Algunos de los catalizadores de oro soportado sobre Fe_2O_3, Co_3O_4, NiO, SnO, MgO y ZnO son preparados por este método [63]. En algunos casos, como el catalizador Au/Co_3O_4, debido a la naturaleza anfotérica de las especies formadas y su posible interacción, es posible modificar las

propiedades del soporte. Utilizando el precursor de ácido cloraúrico es posible la reducción del ion $AuCl_4^-$, facilite la oxidación del ion Co^{+2} a Co^{+3} [151]. La principal desventaja del método es que en algunos casos la fase activa quede ocluida en la estructura y no soportada superficialmente.

1.3.2.4 Deposición química de vapor (CVD)

Este método es utilizado en la síntesis de nanopartículas de tamaños muy pequeños y generalmente se utiliza en la fabricación de superficies de monocapas del metal deseado. El método está basado en la descomposición de los vapores del precursor en átomos o moléculas, que reaccionan con las especies superficiales del soporte o de la superficie a cubrir. La estructura de la capa obtenida está determinada principalmente por el modo de descomposición (térmico, plasma, radiación UV), por la interacción de las fases y por las propiedades geométricas y eléctricas de la interfase [152, 153]. Es un método complejo y la reproducibilidad del mismo requiere estricto control de las variables y condiciones mencionadas. En la preparación de catalizadores de oro soportados, el precursor que más se utiliza es acetilacetato de oro, sobre estructuras como sílica, MCM y algunas estructuras de carbono [154].

1.3.2.5 Síntesis sol - gel (SG)

El método sol – gel es bastante conocido en la preparación de catalizadores. Como primer paso, el precursor del soporte se lleva a determinada concentración con el solvente seleccionado (por lo general alcohol o agua). Controlando las variables de temperatura y agitación se lleva a cabo la hidrólisis y condensación de la sal o el alcóxido metálico formando un sol, luego se adiciona el precursor de oro que se reduce térmica o químicamente y que se adhiere al sol formado y posteriormente se inicia la formación del gel vía crecimiento de las miscelas. Una vez se lleva a cabo la gelación, los siguientes pasos son el envejecimiento y secado.

Algunas variaciones de método agregan partículas coloidales estables de oro, en vez de soluciones del precursor del mismo, así como agentes ligandos que facilitan el proceso de gelación y la incorporación del oro. En general el método permite la obtención de soportes de alta porosidad y área superficial donde alojar partículas de pequeños tamaños de la fase activa [150].

1.3.2.6 Deposición coloidal (CD)

La formación y estabilidad de las estructuras coloidales de oro, son uno de los temas más estudiados debido a las múltiples aplicaciones de sus propiedades ópticas y eléctricas, descubiertas en los últimos años [155, 156]. El método consiste en la reducción de precursores como el $AuHCl_4$ o el $Au(PPh_3)_3Cl$, utilizando sustancias como el cloruro de tetra(hidroximetil)fosfonio (THPC), el borohidruro de litio o sodio ($LiBH_4$, $NaBH_4$) y algunos citratos, luego se adicionan sustancias como

pirrolidona polivinílica (PVP) o alcohol polivinílico (PVA) que actúan como surfactantes y estabilizantes, impidiendo la aglomeración y la obtención de grandes tamaños de partícula vía estabilización estérica y electrostática del coloide, una vez se obtiene una solución coloidal estable, el soporte se agrega bajo agitación a determinada temperatura y posteriormente el catalizador se lava y se lleva a secado y calcinación [63]. Debido a las múltiples condiciones y sustancias que pueden ser utilizadas en este método, se requiere un estudio detallado de los resultados publicados al momento de seleccionar las condiciones de preparación para obtener las propiedades deseadas [93, 138, 157].

Recientemente, el uso de ultrasonido y la preparación de microemulsiones, son las nuevas técnicas estudiadas en la obtención de soluciones coloidales de oro, para la preparación de estructuras catalíticas [158, 159].

1.3.2.7 Método de intercambio iónico (IE)

El método consiste en la adsorción o intercambio de los iones en solución del precursor sobre los sitios activos superficiales catiónicos o aniónicos del soporte, debido a la presencia de fuerzas electrostáticas entre ambas fases. El método permite la obtención de catalizadores con un de alto grado de dispersión de la fase activa, y aunque es aplicado principalmente en la preparación de catalizadores de oro sobre estructuras zeolíticas y estructuras de carbono, también se han reportado resultados con TiO_2, obteniendo partículas entre 2-6 nm [160-162].

Los resultados del método claramente dependen de la naturaleza del soporte, de su capacidad de intercambio y de la temperatura de reacción, ya que estas determinan el tipo de especies que en solución y por lo tanto la facilidad de intercambio de las mismas.

Entre los métodos de síntesis de nanopartículas que igualmente se utilizan pero que son menos convencionales debido a las técnicas y los equipos necesarios se encuentran: la deposición fotoquímica [163], la litografía [164], la vaporización láser [165, 166], la pirolisis láser [167], entre otros.

1.4 SELECCIÓN DEL CATALIZADOR Y DE LOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN

1.4.1 Selección de la fase activa y el soporte

En la oxidación de alcoholes y aldehídos en fase líquida vía catálisis heterogénea, se utilizan normalmente catalizadores de fases de Pt y Pd, sin embargo, como ya se mencionó, éstos presentan rápida desactivación al ser utilizados en la oxidación de moléculas grandes. El oro, aunque es un metal recientemente utilizado como fase activa, ha presentado mejor comportamiento catalítico, alta estabilidad y producción de sustancias poco oxidadas. Buscando alta selectividad hacia compuestos

como gliceraldehído, ácido glicérico y dihidroxiacetona que son compuestos de gran importancia en la industria farmacéutica y basándose en los resultados reportados, se seleccionó como fase activa el oro, depositado como partículas de tamaño nanométrico sobre el soporte.

Teniendo en la cuenta las propiedades catalíticas de movilidad de oxígeno superficial que presentan algunos óxidos metálicos y los resultados que han presentado en reacciones de oxidación, el óxido de cerio ha sido seleccionado como soporte. Este material, ha demostrado favorecer los mecanismos de reacción oxidativos y al parecer presenta un efecto sinérgico con las nanopartículas de oro favoreciendo el desempeño catalítico en reacciones como la oxidación de CO y algunos alcoholes en fase gaseosa.

Basándose en los resultados y los mecanismos propuestos por el grupo de Corma [121] en la oxidación de un amplio número de compuestos hidroxilados con el catalizador Au/CeO_2, se desea preparar un catalizador de nanopartículas de óxido metálico, sobre el cual estarán soportadas las nanopartículas de oro. Partículas con estas dimensiones geométricas presentan una fuerte interacción metal-soporte, que al parecer es responsable tanto de la actividad como de la estabilidad de este tipo de catalizadores, se espera tengan el mismo comportamiento en la oxidación de glicerol en fase líquida.

Teniendo en cuenta la influencia del método de preparación en la actividad catalítica de los catalizadores que contienen oro para cualquier tipo de reacción, se busca igualmente comparar tres diferentes métodos de preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre nanopartículas de óxido de cerio y verificar su influencia sobre la reactividad del sistema en la oxidación.

1.4.2 Selección del método de preparación

Los métodos de preparación a utilizar se seleccionaron con base en los resultados reportados por la bibliografía en la preparación de catalizadores de oro sobre óxidos metálicos, se buscó que el método fuera de fácil reproducibilidad y que garantizara la obtención de tamaños de partícula alrededor de 5 nm con alto grado de dispersión.

Se seleccionó el método de deposición – precipitación (DP), por ser el más utilizado para depositar nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos y por ser uno de los más documentados. Los otros dos métodos seleccionados son el de doble impregnación seca y el de intercambio aniónico directo, que son métodos recientemente desarrollados, de procedimientos sencillos y para los cuales se reportan buenos resultados en reacciones de oxidación, principalmente la de monóxido de carbono. Métodos como deposición química de vapor y deposición coloidal, aunque han funcionado muy bien en la preparación de catalizadores de oro para oxidación, requieren procedimientos que dependen de muchas más variables, por lo tanto, el estudio, la selección, aplicación y control de las mismas en la preparación, hacen complejo el proceso, que es lo que no se busca, siendo este un trabajo realizado

como primer acercamiento a la preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos.

Los tres métodos a utilizar se basan en el principio de precipitación del oro sobre la superficie en forma de hidróxido, que es de fácil reducción y requiere bajas temperaturas para la obtención de oro metálico (alrededor de 450 K y 554 K), las variables que los diferencian son principalmente el agente precipitante y el tipo de contacto entre las fases, las especies formadas durante el proceso de preparación, posiblemente influencia el tipo de interacción con el soporte y esto claramente depende de las especies presentes en el medio de reacción al momento de anclar especies de oro a la superficie del catalizador.

Se desea encontrar si existe alguna diferencia en las propiedades finales del catalizador al ser preparado por estos tres diferentes métodos y si tienen alguna influencia en los resultados obtenidos en la oxidación de glicerol en fase líquida.

Como precursor a utilizar, se seleccionó el ácido tetracloraúrico, debido a que es el más estudiado y utilizado en la literatura para la preparación de catalizadores de oro, se conocen a profundidad sus propiedades químicas y su comportamiento bajo diferentes condiciones y presenta los mejores resultados para los métodos seleccionados.

A continuación se realiza una descripción de los métodos seleccionados y la descripción de los fenómenos fisicoquímicos que al parecer se presentan en cada uno de estos procesos.

1.4.2.1 Método de doble impregnación seca

El método de doble impregnación seca se ha utilizado en la preparación de catalizadores, no solo con fase activa de oro, sino con metales como Ni, Ag y Pd soportados sobre óxidos metálicos [168, 169], los resultados muestran la obtención de catalizadores con tamaño de partícula de fase activa entre 5 y 15 nm y actividades comparables con catalizadores preparados por otros métodos [147, 148]. Por impregnación seca se ha reportado la deposición de oro sobre TiO_2 y SiO_2 con tamaños de partícula entre 4-7 nm para la oxidación de CO [87] y sobre Al_2O_3 con tamaños alrededor de 10 nm para en la oxidación de glucosa a ácido glucónico [148, 149].

El método consiste en la doble impregnación del soporte con la cantidad exacta de una solución del precursor y el agente precipitante que permita que todos los poros estén llenos. La modificación del pH hace que las especies de oro formen sobre la superficie hidróxidos y no cloruros (en el caso de utilizar precursores que contengan cloro), evitando la presencia de especies cloradas que favorecen la aglomeración y por tanto la obtención de grandes tamaños de partículas. [145, 147, 160]. Como agente precipitante se utiliza generalmente Na_2CO_3 en solución, la función del carbonato es la extracción de protones del precursor de oro para formar bicarbonato e hidróxido áurico, la ecuación 14 representa la reacción de hidrólisis del ácido tetracloraúrico, a medida que el pH aumenta, se

favorece el intercambio de iones Cl^- por OH^- hasta que se forma el hidróxido áurico que es la especie que se deposita en el soporte.

$$3(OH)^-_{(ac)} + 3H^+_{(ac)} + HAuCl_{4(ac)} \leftrightarrow 4HCl_{(ac)} + Au(OH)_3 \quad (14)$$

Las nanopartículas de oro soportadas en los catalizadores preparados por esta vía casi siempre se presentan en estado metálico y no en estados oxidados. Análisis de XPS y Espectroscopía UV-visible (UV-VIS), demuestran que los catalizadores que mayor actividad presentan en reacciones de oxidación contienen mayor concentración de Au^0 depositado y no especies Au^{1+} y Au^{3+} [132, 170], al parecer la presencia de oro metálico, facilita la activación de la molécula de oxígeno en las reacciones de oxidación [111].

Uno de los principales factores que influye en el tamaño de partícula obtenido es el contacto entre ambas soluciones, por lo tanto, las condiciones de agitación y el tiempo de impregnación, deben ser cuidadosamente controladas para la obtención del tamaño de partícula deseado. El método presenta ventajas desde el punto de vista de las condiciones a temperatura ambiente y prácticamente todo el oro en solución se deposita.

1.4.2.2 Método de deposición - precipitación (DP)

El método DP es uno de los métodos más utilizados en la deposición de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos [63, 70, 83], es fácilmente reproducible y permite la obtención de tamaños de partícula de hasta 1 nm [171]. Se lleva a cabo por la precipitación de oro como hidróxido sobre el soporte a valores de pH entre 7 y 10. El método funciona muy bien con soportes que tienen punto isoeléctrico mayor a 5, y en general se logran eficiencias de deposición entre 80% y 100%. Como agentes precipitantes se utilizan principalmente urea, amoníaco, hidróxido de sodio y carbonato de sodio, en el caso del uso de compuestos nitrogenados se debe tener en cuenta la posibilidad de formación de complejos que pueden ser explosivos lo que obliga a estricto control de las variables del proceso [172].

El método de preparación puede diferir en los pasos de adición de los agentes a la solución (precursor, agente precipitante y soporte), lo que puede controlar la velocidad de hidrólisis y deposición. Se ha encontrado que dependiendo principalmente de variables como el pH durante la precipitación, concentración del precursor y naturaleza del soporte se obtiene uno u otro tamaño de partícula [63].

Durante la preparación, se lleva a cabo la hidrólisis del ácido tetracloraúrico. En las ecuaciones 15 a la 18, se muestran las especies presentes en función del valor de pH [173]

$$AuCl_4^- + H_2O \leftrightarrow [AuCl_3(H_2O)] + Cl^- \leftrightarrow [AuCl_3OH]^- + H^+ + Cl^- \quad i = 0, pH \approx 3 \qquad (15)$$

$$[AuCl_3OH]^- + H_2O \leftrightarrow [AuCl_2OH(H_2O)] + Cl^- \leftrightarrow [AuCl_2(OH)_2]^- + H^+ + Cl^- \quad i = 1, pH \approx 4 \qquad (16)$$

$$[AuCl_2(OH)_2]^- + H_2O \leftrightarrow [AuCl(OH)_2(H_2O)] + Cl^- \leftrightarrow [AuCl(OH)_3]^- + H^+ + Cl^- \quad i = 2, pH \approx 6 \qquad (17)$$

$$[AuCl_2(OH)_3]^- + H_2O \leftrightarrow [AuCl(OH)_3(H_2O)] + Cl^- \leftrightarrow [Au(OH)_4]^- + H^+ + Cl^- \quad i = 3, pH \approx 7 \qquad (18)$$

A pH mayores a 8, el oro se deposita reversiblemente como Au $(OH)_3$. H_2O

De esta manera dependiendo del pH de la solución y la concentración del precursor, prevalece una u otra especie que interactúa con la superficie del material. A pH bajos (entre 4 y 5 y menores al IEP del soporte) se da la formación de especies y complejos de oro que son atraídos hacia la superficie y permiten la deposición del oro en la solución, sin embargo se promueven tamaños de partícula entre 10-20 nm debido a que el grado de hidrólisis es bajo y en el catalizador permanecen especies cloradas que aumentan el tamaño de partícula.
A pH entre 7 y 8 ocurre la precipitación de Au $(OH)_3$ en los sitios de nucleación de $AuCl(OH)_3$ adsorbidos, esto aumenta la concentración de iones Cl^- en solución y es posible obtener las partículas más pequeñas. Sin embargo a valores de pH muy altos es posible que la cantidad de oro depositada disminuya, ya que un incremento en el pH disminuye la concentración de H^+ en solución, desplazando el equilibrio hacia la reacción inversa, la consecuente disminución de OH^- disponibles, aumenta la solubilidad del hidróxido de oro [63, 160, 173, 174].

De esta manera, el método consiste en encontrar las condiciones a las cuales se logra depositar todo el oro en solución y al tiempo obtener pequeños tamaños de partícula, el control de las variables ya mencionadas así como la temperatura, el incremento de pH controlado y el tiempos de contacto entre las fases permiten obtener los resultados deseados.

En el caso de la temperatura de calcinación, se recomienda un intervalo entre 220 y 350 ºC ya que a 245ºC se descompone el hidróxido de oro (III) y por encima de 250 ºC algunos óxidos de oro y ácido tetracloráurico (281ºC), a temperaturas mucho mayores a 350ºC se afecta considerablemente el tamaño de partícula (2.5 a 5 nm) e incluso se producen cambios en la morfología de las partículas depositadas.

El agente precipitante a utilizar se basa en los resultados reportados en la literatura para los cuales la deposición de oro sobre nanocristales de CeO_2 ha producido los tamaños de partícula más pequeños, (entre 2-5 nm), en este caso los estudios de Abad y otros [123], recomiendan el ajuste del pH en un valor de 10, utilizando NaOH.

1.4.2.3 Método de intercambio iónico directo

Este método aprovecha la interacción de especies hidrolizadas en solución del ácido tetracloraúrico con los grupos (M–OH) superficiales del soporte, permitiendo la deposición de oro como especies complejas cloro-hidroxiladas que se anclan a la superficie del soporte. Una de las principales ventajas del método es que evita la adición de nuevas especies que contaminan la superficie, facilita el proceso de preparación y evita procedimientos que promueven la aglomeración de partículas.

La deposición de oro depende principalmente de la concentración del precursor y la naturaleza del soporte (área superficial y acidez). Altas áreas representan mayor cantidad de sitios disponibles de intercambio, que determinan la cantidad de oro que es posible depositar. El mecanismo depende del soporte utilizado, en el caso de soportes como TiO_2 y ZrO_2, el intercambio se da por la ocupación de los sitios de acidez tipo Lewis que favorecen la interacción con especies de oro aniónicas [175]. Para soportes como Al_2O_3 y CeO_2 el mecanismo al parecer se lleva a cabo por la interacción de estas especies con grupos (–OH) de la superficie.

En la deposición de oro sobre CeO_2 se presenta un fenómeno donde participan los sitios ácidos del soporte y la concentración de vacancias de oxígeno, el mecanismo de deposición que se lleva en medio ácido dado por el intercambio de los grupos (-OH) formados sobre las vacancias de oxígeno y desestabilizados por los ligandos Cl^- del precursor, se representa en la figura 8 [176].

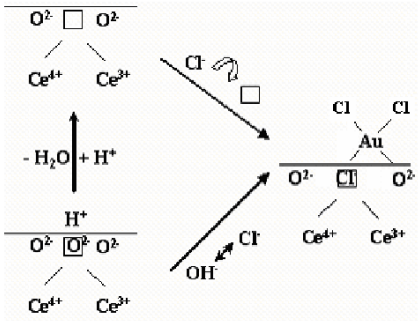


Figura 8. Mecanismo propuesto para la deposición de compuestos clorados en la superficie de CeO_2

En este caso, el grado de deposición no depende fuertemente de la concentración del precursor, al parecer especies con alto grado de iones Cl^- también interaccionan con el soporte. En la superficie del CeO_2 se llevan a cabo varios mecanismos, las especies más cloradas se depositan por ocupación de vacancias de oxígeno y las menos cloradas se adsorben sobre la superficie vía intercambio de iones Cl^- con grupos -OH superficiales. Así mismo, se debe tener en cuenta que las especies aniónicas a estos valores de pH son atraídas electrostáticamente por la superficie con un punto isoeléctrico mayor al pH de la solución.

En este método no se modifica el pH del medio, por lo tanto la deposición de especies de oro está controlada por la concentración de especies adsorbibles. Resultados de análisis de espectrometría de masas (MS) y espectroscopía UV-visible (UV-VIS) reportados [176] muestran que la distribución de especies favorables para la deposición ($[AuCl_2(OH)_2]^-$, $[AuCl(OH)_3]^-$), prevalecen en soluciones

de concentración de 10^{-4} M y 10^{-3} M a una temperatura alrededor de 70ºC, bajo estas condiciones se han obtenido los mejores resultados para este soporte.

Una vez se da el intercambio, es conveniente retirar el cloro remanente por un proceso de lavado, la ausencia de Cl^- en los procesos posteriores de secado y calcinación evita la movilidad de especies en la superficie y por lo tanto la aglomeración de partículas. Si el tiempo de contacto entre la solución de lavado y el soporte es muy largo, se puede dar la hidrólisis completa de las especies ya depositadas y la aparición de especies más solubles como el $[Au(OH)_4]^-$ [175]. Como agente de lavado de utiliza agua desionizada o una solución de NH_3, de esta manera se intercambian los iones (Cl^-) presentes por grupos (OH^-). Las etapas posteriores de secado y calcinación son tan importantes como las anteriores y se debe tener total control del tiempo al cual el catalizador es sometido a dichas temperaturas.

1.5 ALCANCE DEL PROYECTO

El estudio de la química del glicerol y de los procesos orientados al aprovechamiento del mismo como materia prima de sustancias de alto valor agregado, busca desarrollar e implementar procesos sostenibles que permitan su aplicación en múltiples sectores de la industria.

El presente trabajo está enmarcado dentro de las investigaciones del grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, para la utilización de glicerol como materia prima en reacciones como esterificación, reformado y deshidratación. La oxidación selectiva de glicerol es una de las vías a través de la cual es posible obtener sustancias de gran importancia en la industria de la química fina (farmacéutica y cosmética) que no son producidas actualmente en el país. Se espera que el presente trabajo contribuya en el conocimiento del proceso y el comportamiento de la molécula de glicerol bajo condiciones de oxidación.

La oxidación de glicerol puede llegar a ser un proceso complejo del cual se obtienen múltiples productos, debido a que se pueden llevar a cabo un número significativo de reacciones secundarias, competitivas y/o consecutivas que disminuyen la selectividad. Esto lo convierte en un desafío a la hora de la utilización y diseño de un catalizador que logre dirigir la ruta de reacción hacia la oxidación selectiva de los grupos alcohólicos deseados y que al tiempo presente alta conversión bajo las condiciones seleccionadas.

La literatura presenta resultados prometedores para sistemas catalíticos de estructuras de tamaño nanométrico, tanto de la fase activa como de soportes que presentan propiedades de movilidad de oxígeno en mecanismos de deshidrogenación oxidativos. En este trabajo se desea validar si es posible extender este comportamiento a la reacción en fase líquida de oxidación de glicerol. Sin embargo, se debe tener en cuenta que para la obtención de un sistema catalítico con oro que presente actividad, es necesaria la preparación de nanopartículas con fuerte interacción con el

soporte, y el método de preparación parece ser el principal responsable de obtener este tipo de propiedades.

Como primer acercamiento a la preparación, caracterización y evaluación de catalizadores heterogéneos con fase activa de oro sobre óxidos metálicos, se busca depositar nanopartículas de oro sobre estructuras tipo óxidos metálicos por tres métodos de preparación: impregnación en seco, intercambio iónico directo y deposición-precipitación. Dichas estructuras son caracterizadas a través de diferentes técnicas que permitan encontrar propiedades que se correlacionen con el comportamiento del sistema catalítico y así encontrar la posible influencia del método de preparación.

Igualmente, se evalúan algunas variables de reacción como temperatura, presión y presencia de soda, para esto, es necesaria la adecuación de los sistemas de reacción que permitan la variación y el control de las condiciones seleccionadas. Para el seguimiento y caracterización de los productos de reacción, se requiere de la utilización de técnicas de caracterización que permitan obtener información tanto de la naturaleza de las estructuras nanométrica así como la puesta en punto y la implementación de métodos de caracterización como cromatografía líquida para la identificación y cuantificación de productos en mezclas de alcoholes, ácidos y aldehídos.

2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Ninguna bibliografía consultada hasta el momento presenta algún tipo de acercamiento en cuanto al análisis termodinámico de la reacción de glicerol, posiblemente debido a la falta de disponibilidad de datos termodinámicos de la mayoría de las sustancias implicadas.

Teniendo en cuenta las múltiples variables que afectan la conversión y la selectividad en la oxidación de glicerol como naturaleza del catalizador, sistema de reacción, concentración inicial de reactivo, agente oxidante, relación molar de los reactantes, temperatura, presión, relación reactante/catalizador, entre otras, una primera aproximación desde el punto de vista termodinámico puede ser una herramienta útil en el análisis del efecto de estas variables antes de iniciar un acercamiento experimental.

El primer impedimento en el análisis termodinámico de la reacción de oxidación parcial de glicerol, es la escaza disponibilidad de propiedades termodinámicas y la falta de datos experimentales reportados para la mayoría de las sustancias y las reacciones de oxidación consideradas. Energías libres y entalpías de formación, entalpías de cambio de fase, constantes de equilibrio y calores de reacción no son generalmente reportadas para sustancias como ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico entre otras. De esta manera, se decidió realizar un primer acercamiento, a través de la estimación de estas propiedades utilizando métodos de contribución de grupos.

Los métodos seleccionados fueron Joback y Marrero-Gani, Joback es un método clásico para la estimación de propiedades [177], funciona muy bien como primera aproximación para muchas sustancias y Marrero-Gani [178] es uno de los métodos más recientes que tiene en cuenta la interacción de diferentes grupos polares, dando en muchos casos precisión al cálculo [179]. El Anexo 1 presenta una descripción más detallada de cada uno de ellos y los valores utilizados para el cálculo. Una vez se calcularon las propiedades a través de estos métodos, se compararon los resultados para las sustancias de las cuales se contaba con datos reportados, en la tabla 3 se presentan los resultados.

Una vez se encontró que es posible estimar las propiedades de las sustancias involucradas en la reacción con un método de contribución de grupos, obteniendo porcentajes de error relativamente bajos, se decidió utilizar como herramienta de cálculo, el simulador ASPEN PLUS 2006. El simulador cuenta con una base de datos mucho más amplia y los métodos de contribución tienen en cuenta correcciones de grupos y variaciones para el cálculo de enlaces que pueden mejorar la estimación comparado con los métodos reportados en la literatura.

Tabla 3.Comparación entre los datos reportados y los calculados por los métodos de estimación de grupos para algunas sustancias

Glicerol	Datos	Joback	%err	Marrero (P O)	%err	Ref
ΔHfg (kJ/mol)	-585.30	-567.220	3.09	-578.311	1.19	[180]
ΔHvap (kJ/mol)	91.70	71.989	21.50	102.157	11.40	[181]

DHA	Datos	Joback	%err	Marrero(P O)	%err	Ref
ΔHf g (kJ/mol)	-523	-535.591	2.41	-535.09	2.31	[182]

Gliceraldehído	Datos	Joback	%err	Marrero(P O)	%err	
ΔHf liq (kJ/mol)	-623.58	-511.038	18.05	-595.341	4.53	[183]

Debido a que en la base de datos de ASPEN no se encuentran algunas de estas sustancias, fue necesario ingresarlas como sustancias definidas por el usuario, las entradas para el programa fueron el peso molecular, los valores de entalpía de formación del gas en estado estándar (si se contaba con el valor) y la estructura molecular (archivo con formato *.mol*). Para cada uno de las sustancias se calcularon las siguientes propiedades: entalpía de formación, energía libre de formación, temperatura de ebullición y entalpía de vaporización en función de la temperatura, con estado de referencia gas ideal en estado estándar.

Como molécula de prueba, se utilizó el glicerol, ya que es la sustancia líquida de la cual se cuenta con más datos y la que contiene grupos similares a las de las sustancias a estimar, de esta manera se compararon los datos obtenidos con cada método, con los datos reportados en la literatura. En la tabla 4 se presentan los valores para la entalpía de formación del gas y la entalpía de vaporización del glicerol reportados en la literatura y los calculados por los métodos de Joback y Marrero (primer orden), comparados con los estimados por ASPEN con los métodos de Gani, Benson y Joback.

Tabla 4. Comparación de las propiedades estimadas con los métodos de contribución de grupos, con los valores para las mismas propiedades calculadas por ASPEN por diferentes métodos.

Propiedad (kJ/mol)	Datos reportados	Joback	err	Marrero (P O)	err	ASPEN (Gani)	err	ASPEN (Benson)	err	ASPEN (Joback)	err
ΔHfg	-585.30	-567.22	0.031	-578.30	0.012	-581.88	-0.006	-574.01	-0.019	-567.22	0.031
ΔHvap	91,70	71.99	0.215	102.16	-0.114	89.822	-0.020	89.80	-0.020	71.98	0.215

Los datos reportados en la tabla 4, muestran que con los métodos de Joback y Gani para la estimación de las propiedades de glicerol se obtienen los errores más bajos y por lo tanto una buena aproximación a los valores de las propiedades termodinámicas reportadas en la literatura. Utilizando el simulador, se seleccionó el método de Gani para la estimación de las propiedades, teniendo en cuenta que las sustancias a estimar poseen en su mayoría grupos con cierta polaridad tipo alcohol, aldehído, ácido carboxílico y cetona, que en muchos casos pueden presentar asociación. A través de este método es posible tener en cuenta algún tipo de interacción de los diferentes grupos funcionales presentes.

Para la estimación de la capacidad calorífica de las especies tanto en fase líquida como gaseosa, se compararon los datos experimentales reportados para el glicerol en fase líquida [184], con los calculados por un método clásico (Missenard-Jones) [180] y por los reportados por ASPEN como sustancia definida por el usuario. La figura 9, presenta los resultados de dicha comparación.

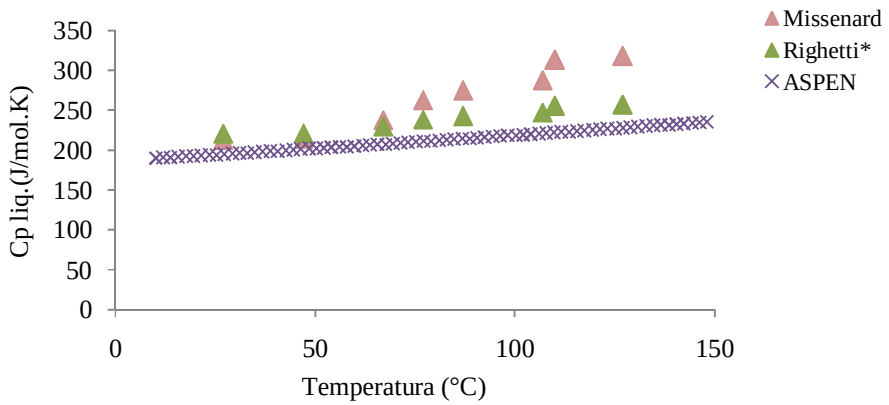


Figura 9. Comparación entre los métodos de estimación de Missenard-Jones, ASPEN y lo datos reportados por Righetti [184]

En la figura 9, a bajas temperaturas (<100ºC) es de notar, que la aproximación de los valores de capacidad calorífica para el líquido reportados por ASPEN se encuentran cercanas a los valores experimentales reportados por la literatura (Righetti, error máximo de 9%), mientras que a altas temperaturas, la desviación del método de estimación de Missenard-Jones es alta y no ajusta muy bien con los valores reales (error máximo de 29%).

Para la simulación de las propiedades termodinámicas, los componentes definidos por el usuario en el simulador fueron: gliceraldehído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico, ácido glioxílico, ácido mesoxálico y dihidroxiacetona. Igualmente se incluyen los componentes ácido oxálico, glicerol, agua, oxígeno CO_2 y CO que ya se encuentran en la base de datos del simulador. De esta manera, se calcula a través de una simulación de estimación de propiedades, la energía libre de Gibbs en fase líquida para cada componente en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 100ºC y las energías libres para cada reacción, aplicando la ecuación 19.

$$\Delta G^0 = \sum(v_i \Delta G_i)_{productos} - \sum(v_i \Delta G_i)_{reactivos} \quad (19)$$

Los resultados del cambio de la energía libre de Gibbs para las cinco reacciones principales de oxidación parcial (formación de gliceraldehído, ácido tartrónico, ácido glicérico, CO_2 y dihidroxiacetona) en función de la temperatura se presentan en la figura 10.

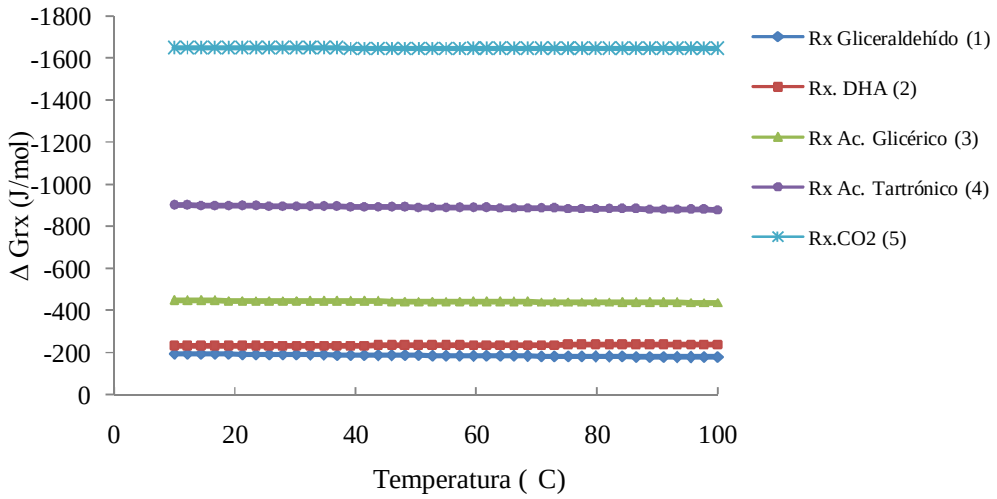


Figura 10**.** Energía libre de Gibbs, para las reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida, en función de la temperatura, estado de referencia: 1 atm, 25°C, gas ideal.

$C_3H_8O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3 + H_2O$	Reacción de formación de Gliceraldehído	**(1)**
$C_3H_8O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_3H_6O_3 + H_2O$	Reacción de formación de DHA	**(2)**
$C_3H_8O_3 + O_2 \longrightarrow C_3H_6O_4 + H_2O$	Reacción de formación de ácido glicérico	**(3)**
$C_3H_8O_3 + 2O_2 \longrightarrow C_3H_4O_5 + 2\ H_2O$	Reacción de formación de ácido tartrónico	**(4)**
$C_3H_8O_3 + 7/2\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + H_2O$	Reacción de oxidación total a CO_2	**(5)**

Las energías libres de reacción calculadas, muestran que las cinco reacciones consideradas son factibles dentro del intervalo de temperatura, pero que no existe un cambio significativo en la energía libre de reacción entre 15 y 100ºC para cada una de ellas. Esto puede ser debido a que el intervalo de análisis es pequeño, tratándose de sustancias en estado líquido, para las cuales el cambio en la capacidad calorífica no es muy significativo.

Se observa que la reacción de oxidación termodinámicamente favorecida dentro del intervalo de análisis es la de oxidación total del glicerol, le siguen a esta la obtención de los ácidos carboxílicos; ácido tartrónico y ácido glicérico y las dos reacciones de menor factibilidad que son la obtención de los compuestos gliceraldehído y dihidroxiacetona, muestran que son los compuestos más inestables. Termodinámicamente el sistema favorece la oxidación total de los componentes y un cambio en la temperatura dentro del intervalo considerado, no representa un cambio significativo en la energía libre, que favorezca una u otra reacción.

Una vez se encuentra que en función de la temperatura, la reacción más factible es la oxidación total de glicerol, es posible con base en estos resultados, determinar la influencia de la temperatura y la relación molar de reactantes en distribución de los productos en el equilibrio. Para esto se realizó la

simulación de un reactor tipo Gibbs que permite obtener las composiciones en el equilibrio, a través de la minimización de la energía libre total del sistema. Se ingresaron al programa los siguientes compuestos definidos por el usuario: gliceraldehído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido hidroxipirúvico, ácido tartrónico y dihidroxiacetona y los compuestos de la base de datos del simulador: glicerol, agua, ácido oxálico y CO_2. Las condiciones de concentración, temperatura y relación molar de glicerol/oxígeno se seleccionaron con base en la bibliografía para las condiciones comúnmente utilizadas en la oxidación de glicerol con catalizadores Au/C y Au/CeO_2. Presión de una atmósfera, flujo de O_2 de 7.2 lt/h, temperatura de 60ºC, concentración inicial de glicerol de 10% peso, y un flujo de solución de glicerol de 0.1 lt/h.

Se realizó un análisis de sensibilidad cambiando los valores para la temperatura en el intervalo de 10 y 100ºC y el flujo de oxígeno entre 0.5 y 20 lt/h (relación molar O_2/glicerol entre 0.1 y 7). Los resultados iniciales mostraron que bajo cualquier condición de reacción especificada, el único producto es CO_2, puesto que es la reacción competitiva de mayor factibilidad. Por lo tanto para poder realizar un análisis de oxidación parcial, es necesario quitar el CO_2 entre los componentes de la reacción. Los resultados de fracción molar en el equilibrio para el intervalo de temperatura 10 a 100ºC y flujo de oxígeno entre 10 y 300 ml/min, para cada componente, se presentan en la figura 11.

El análisis comparativo de los resultados de conversión en el equilibrio en función de la temperatura y el flujo de agente oxidante para cada uno de los compuestos considerados, muestra que ambas variables influyen en la conversión alcanzada de uno u otro componente, la modificación de las variables de reacción permiten favorecer las oxidaciones sucesivas y determinar la estabilidad de las especies inicialmente formadas.

Como primer análisis, es de notar que a nivel termodinámico, con los métodos de estimación seleccionados, no se encuentra diferencia apreciable entre la factibilidad de oxidación para la formación de gliceraldehído o la de dihidroxiacetona, ambas sustancias muestran las mismas fracciones en el equilibrio para cualquier condición dentro de los intervalos evaluados.

Para el gliceraldehído y la dihidroxiacetona, un aumento inicial en el flujo de oxígeno hasta 70 ml/min, representa un aumento en la fracción molar en el equilibrio hasta alrededor del 40%, sin embargo a medida que aumenta la cantidad de oxígeno (flujos mayores a 100 ml/min, relación molar O_2/glicerol = 2) se promueve la oxidación sucesiva de las mismas hacia sustancias como ácido hidroxipirúvico para el caso de la dihidroxiacetona y ácido glicérico para el gliceraldehído. Sin embargo, en el caso del ácido glicérico, al análisis muestra que la fracción del mismo en el equilibrio es muy baja posiblemente debido a su fácil oxidación hacia ácido tartrónico cuya fracción aumenta significativamente a partir de 140 ml/min (relación molar O_2/glicerol = 3).

Es de notar que para las sustancias evaluadas; gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartrónico y ácido hidroxipirúvico, el aumento en el flujo de oxígeno representa una disminución significativa de la concentración de estas especies debido a la oxidación sucesiva de las mismas hacia ácido glicólico y ácido oxálico.

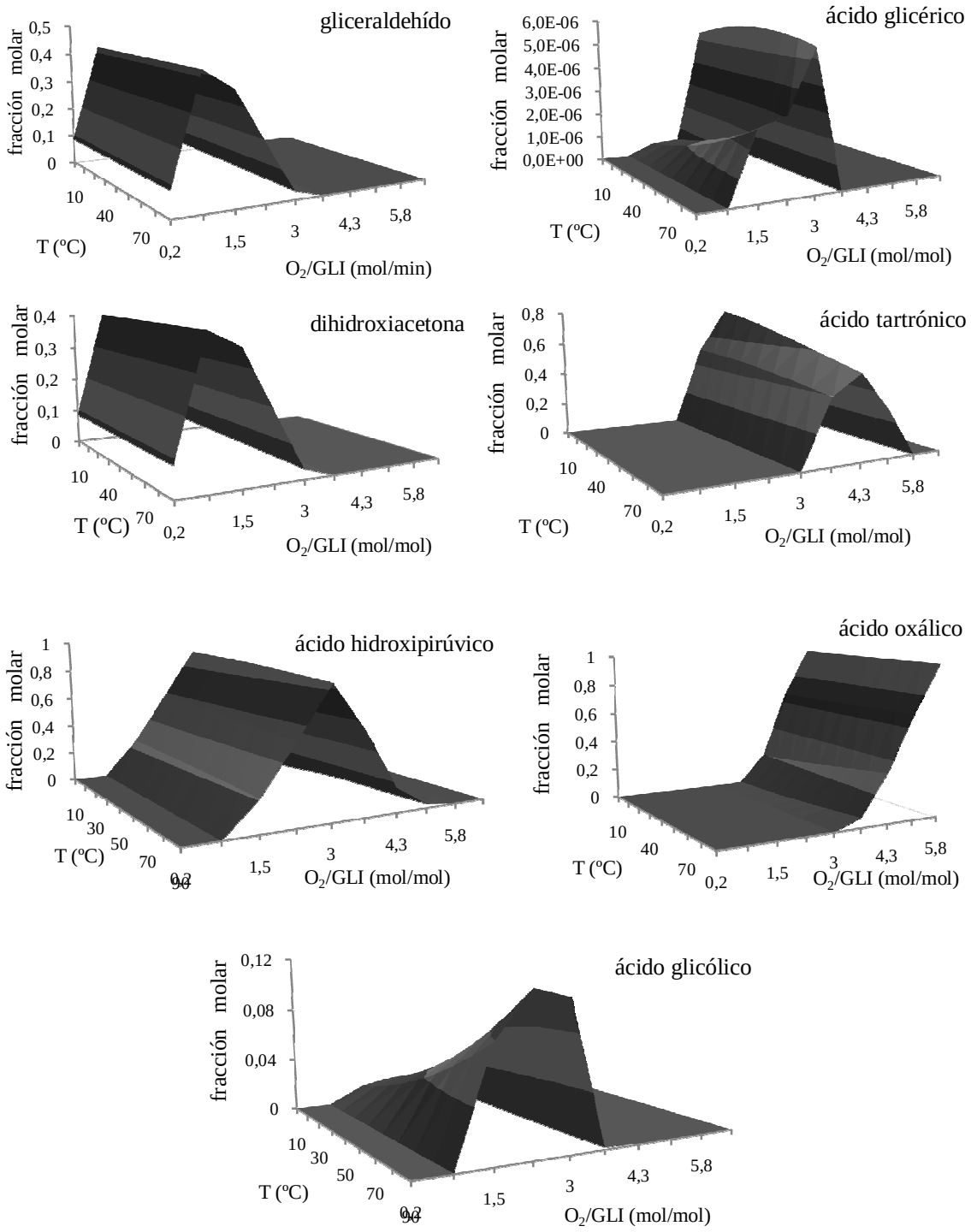


Figura 11. Perfil de concentración en el equilibrio para el gliceraldehído, ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico, ácido oxálico y ácido glicólico en función de la temperatura y el flujo de oxígeno.

Para el caso de la temperatura, el efecto de la misma se nota claramente en la formación de las concentraciones de las sustancias más oxidadas como ácido hidroxipirúvico y tartrónico, para las cuales a mayor temperatura (mayores a 80ºC) disminuye su concentración debido a su posterior oxidación hacia ácido glicólico y ácido oxálico.

Una presentación más clara del efecto del cambio en la relación molar de reactantes se presenta en las figuras 12 y 13, a través de la comparación para un flujo bajo de oxígeno (70 ml/min, relación molar) con un flujo alto de oxígeno (230 ml/min).

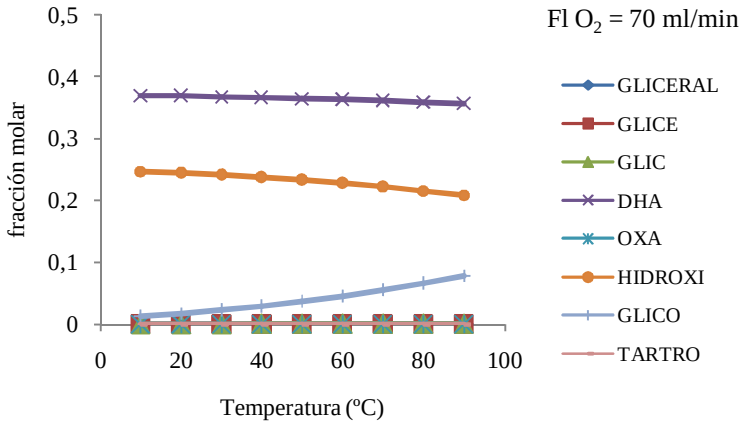


Figura 12. Perfil de fracción molar en el equilibrio para la reacción de oxidación de glicerol en función de la temperatura para un flujo de oxígeno de 70 ml/min

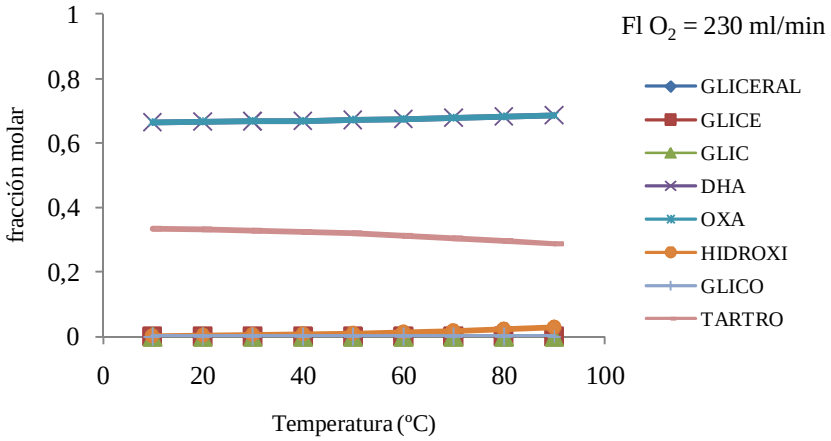


Figura 13. Perfil de fracción molar en el equilibrio para la reacción de oxidación de glicerol en función de la temperatura para un flujo de oxígeno de 230 ml/min.

Para ambas condiciones de reacción, las cantidades en el equilibrio de gliceraldehído y ácido glicérico tienen a cero. A bajos flujos de oxígeno predomina la aparición de dihidroxiacetona y

ácido hidroxipirúvico y a mayor temperatura un ligero aumento en la producción de ácido glicólico debido al rompimiento del enlace C-C. A altos flujos de oxígeno, se favorece la aparición de sustancias más oxidadas como ácido oxálico y ácido tartrónico a costa de la disminución significativa de las concentraciones de gliceraldehído, dihidroxiacetona, ácido glicérico y ácido glicólico.

El análisis termodinámico obtenido, muestra que para el sistema de estudio, antes que la temperatura, es la cantidad de oxígeno la variable que desplaza el equilibrio hacia la producción de sustancias altamente oxidadas como ácido hidroxipirúvico y tartrónico, causando la disminución de las inicialmente formadas como gliceraldehído y dihidroxiacetona. A medida que sigue aumentando la relación entre glicerol y oxígeno, la reacción de formación de ácido glicólico es la reacción favorecida, resultado en conversión total del glicerol hacia el mismo, dentro del intervalo de temperatura analizado.

3. OXIDACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS

El comportamiento de los catalizadores con fase activa de oro en las reacciones de oxidación, está fuertemente influenciado por las propiedades estructurales, la naturaleza del soporte y el tipo de interacción con éste. En este capítulo se presentan los resultados del comportamiento de cuatro catalizadores de oro soportado sobre diferentes óxidos metálicos de origen comercial y óxidos mixtos preparados.

3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Los catalizadores evaluados: 2%Au/CeO_2, 1%Au/Al_2O_3, 1%Au/$Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,5}O_8$ y 2%Au/TiO_2 suministrados por el Laboratorio de Materiales, Superficies y Procesos para la Catálisis (LMSPC) de la Escuela Europea de Química, Polímeros y Materiales de Estrasburgo, Francia, fueron preparados por el método de intercambio iónico directo, el cual fue desarrollado en el mismo laboratorio y garantiza la obtención de nanopartículas de oro [175]. Todos los soportes son de tipo comercial, exceptuando el óxido mixto el cual preparado por el método pseudo sol-gel, cuyo procedimiento es descrito por Vargas [185].
El óxido de cerio es Actalys HSA 5 de Rhodia, y el óxido de titanio es Aeroxide TiO_2 P25 de Evonik. Las especificaciones de los soportes comerciales se presentan en el Anexo 2.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se analizaron a través de las técnicas de difracción de rayos X y sortometría, lo que permite tener información sobre las propiedades morfológicas, texturales y estructurales de los mismos.
El tamaño de partícula de los catalizadores se determinó a través de una prueba de tamizado, cuyos resultados muestran que entre el 70 y 80% de todas las muestras es retenido por la malla 200 (75 µm), con un tamaño máximo de malla 100 (100µm) de y mínimo de malla 325 (45µm). El tamaño de partícula es homogéneo y se mantiene dentro del mismo intervalo para todos los catalizadores.

3.2.1 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX), permite identificar la fase cristalina de los materiales catalíticos y en algunos casos calcular los parámetros de malla y los tamaños de partícula de los polvos analizados.
Los ensayos se realizaron en un equipo X-Pert Pro α1 de PANAlytical con ánodo de NiCu (Kα = 1,540598) que se encuentra en los laboratorios del Instituto INGEOMINAS. En la tabla 5 se

presentan los valores de los parámetros a los cuales se hicieron los ensayos para todos los materiales analizados y en la figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos.

Tabla 5**.** Condiciones y parámetros del equipo para los análisis de DRX para todas las muestras en polvo de catalizador.

Ángulo Inicial (2θ)	20.00
Ángulo Final (2θ)	90.00
Tamaño de paso	0.01671
Tiempo de medición por paso (s)	62.230
Número de pasos	4787
Área de incidencia (cm^2)	3.14
Tipo de medida	Continua
Fuente de Rayos X	Cu
Rayo incidente Soller Slit de 0,02 rad, Mask: 15mm	

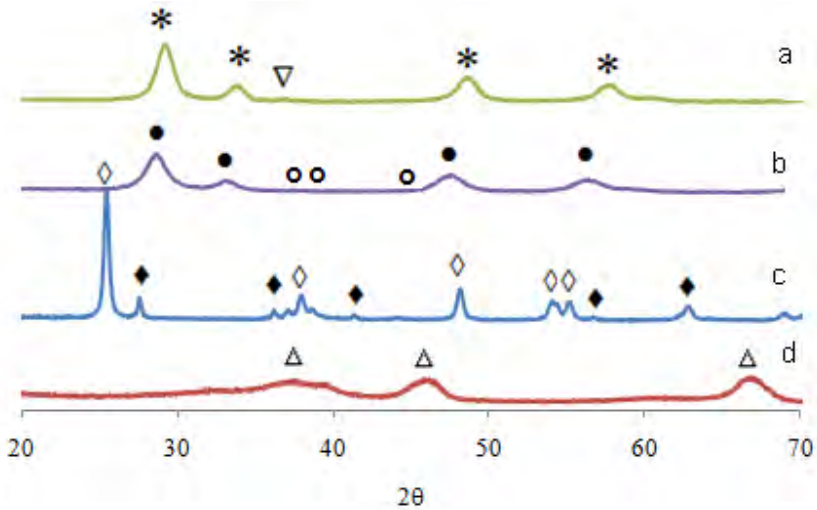


Figura 14**.** Difractogramas de rayos X para los catalizadores analizados a) 2% Au/CeO_2 (∗CeO_2, ∇Au) b) 1%$Au/Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ (•Ce-Zr-O_2, **o** Co_2O_3), c) 2%Au/TiO_2 (◊anatasa♦rutilo), d) 1%Al_2O_3 (Δ bohemita).

Para el difractograma del catalizador 2%Au/CeO_2, (figura 14a), se identifican los picos para las difracciones (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) a los ángulos 28.565°, 33.021°, 47.49 y 56.494° respectivamente, que coinciden con los picos característicos de la estructura tipo fluorita comparados con el patrón de difracción (JCPDS 03-065-5923).

Para el caso del catalizador con soporte tipo óxido mixto, (figura 12b), se identifican picos característicos de la estructura cúbica tipo fluorita del óxido Ce-Zr, que se identifica en los picos 28.091°, 29.366° y 34.035°, para las difracciones (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, al ser comparados con el patrón de difracción (JCPDS 00-054-0017). Se observa un ligero corrimiento de

los picos hacia la izquierda, esto debido posiblemente a la presencia del átomo de cobalto en la estructura Ce-Zr. No se evidencia ningún pico característico de Co_3O_4 y de cobalto metálico, lo que muestra que a estas bajas concentraciones, todo el cobalto se encuentra inmerso en la estructura.

La comparación entre los difractogramas de óxido de cerio (figura 12a) y del óxido mixto de Ce-Zr (figura 12b), muestra un ligero corrimiento de los picos, este desplazamiento es debido al cambio en el parámetro de difracción por la inclusión de zirconio y cobalto en la estructura.

El difractograma de rayos X para el catalizador con óxido de titanio (figura 12c), muestra un material de alta cristalinidad, los picos están bien definidos, y se nota la presencia de la fase anatasa en los ángulos 25.340°, 27.520°, 38.665°, 48.133° (JCPDS 01-089-4921) y de la fase rutilo en los ángulos 36.149°,62.874°, 41.309° (JCPDS 01-078-1510).

El difractograma de rayos X del catalizador Au/Al_2O_3 (figura 12d) muestra un material de baja cristalinidad, los picos son anchos y no se diferencia muy claramente la línea base, sin embargo se identifican los picos característicos de la alúmina a 46.5°, 60.9°,67° y 85º (JCPDS 00-001-1303) y con se encuentra correspondencia de los mismos con el patrón de la fase amorfa bohemita (JCPDS 00-001-0774).

Para el oro (JCPDS 01-071-3755), en ninguno de los difractogramas analizados se encontraron picos característicos, esto debido a la baja cantidad presente en el material o al tamaño de partículas depositadas. En la tabla 6 se presentan los tamaños de cristal calculados para cada uno de los materiales analizados.

Tabla 6. Tamaños de partícula calculados a partir de los resultados de DRX con la ecuación de Debye-Scherrer**.**

Catalizador	tamaño (nm)
2% Au/CeO_2	20.0*
1% Au/Al_2O_3	N.A.
2% Au/TiO_2	33.7$^{\lozenge}$ (53.9$^{\blacklozenge}$)
1% $Au/Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,5}O_8$	16.3*

◊ Fase anatasa, ♦ Fase Rutilo. *Los tamaños calculados se promedian entre los tres picos de mayor intensidad. N.A. = No analizado (no se diferencian picos a un ángulo preciso)

A excepción del catalizador de alúmina, todos los soportes presentan tamaño de cristal no mayor a 20 nm, es de mencionar que para el caso de estructuras de este tamaño, la interacción de las partículas de oro se incrementa, encontrándose mejores resultados comparado con soportes de partículas más grandes.

3.2.2 Sortometría

Los ensayos para la determinación de área superficial se llevaron a cabo con el equipo de sortometría Autosorb-1 de QUANTACHROME, los ensayos se realizaron utilizando nitrógeno

como gas de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a 80°C durante 12 h y los puntos utilizados para el cálculo utilizando el método BET, se encuentran entre p/p^0 entre 0,05 y 0,3. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Área superficial de catalizadores de oro con diferentes óxidos metálicos como soportes, calculado por el método BET

Catalizador	A_{BET} (m^2/g)
2% Au/CeO_2	205.96
1% Au/Al_2O_3	197.69
2% Au/TiO_2	35.37
1%$Au/Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,5}O_8$	12.26

De los catalizadores analizados, la alúmina y el óxido de cerio tienen alta área superficial y el óxido mixto de Ce-Zr-Co y el óxido de titanio tienen baja área. Esto muestra que los catalizadores a evaluar presentan diferencia para tres propiedades: la cantidad de oro presente, la naturaleza del soporte y el área superficial.

3.3 ENSAYOS CATALÍTICOS PARA LA OXIDACIÓN DE GLICEROL

Para los ensayos de oxidación, los valores de las variables de reacción: concentración inicial de glicerol, cantidad de catalizador (relación glicerol/Au), temperatura, relación molar glicerol/soda y flujo de oxígeno, se seleccionaron teniendo en la cuenta los resultados reportados con catalizadores de oro sobre estructuras de carbono y algunos óxidos metálicos, para los cuales se reportan resultados favorables en la oxidación de glicerol [133, 186]. Las condiciones utilizadas en los ensayos para la evaluación catalítica fueron las mismas para todos los catalizadores y se presentan en la tabla 8. En el Anexo 3 se presenta el esquema del sistema de reacción utilizado, el protocolo de operación y los ensayos preliminares realizados.

Tabla 8. Condiciones de reacción iniciales para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de oro sobre diferentes óxidos metálicos.

Temperatura (°C)	60
Concentración inicial Glicerol (M)	1.1
Volumen solución reaccionante (ml)	100
Velocidad de agitación (rpm)	800
Presión	Atmosférica
Flujo de oxígeno (ml/min)	150

Los ensayos de oxidación se llevaron a cabo a presión atmosférica, en un reactor de vidrio, con capacidad de 150 mL y volumen de solución reaccionante de 100 mL. La temperatura de reacción se controló con un baño termostatado y la agitación se llevó a cabo utilizando una plancha de agitación magnética (~800 rpm). Como agente oxidante se utilizó oxígeno puro, que se inyectó al reactor por burbujeo en el medio de reacción utilizando una frita de vidrio. El control del flujo de

gas se realizó con una válvula de apertura y un rotámetro a un flujo de 150 ml/min, temperatura de 60 °C, relación molar glicerol/Au de 2500 y 6 h de reacción.

El seguimiento de la concentración de las sustancias presentes en el medio de reacción se realizó a través del análisis por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), se utilizó una columna Aminex HPX 87H de BIORAD y un equipo para cromatografía ELITE LACHROM de HITACHI, un detector de índice de refracción (IRD) y uno de arreglo de diodos (DAD). El volumen de muestra tomado del medio de reacción fue de 0,5mL, las muestras fueron filtradas (0,45µm) y llevadas a dilución 1 a 3 en la fase móvil utilizada. La especificación de las condiciones utilizadas y el desarrollo del método de cromatografía se presentan en el Anexo 4.

Para cada reacción, la conversión y la selectividad de cada producto se calculó con las expresiones presentadas en las ecuaciones 20 y 21.

$$x_t = \frac{\frac{C_{0\,GLIC}\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_g} - \frac{C_{t\,GLIC}\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_g}}{\frac{C_{0\,GLIC}\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_g}} \qquad (20)$$

x_t (conversión en el tiempo t)
Vl_{rx} (volumen de reacción)= 100 ml
$C_{0,t}$ (concentración inicial de glicerol y concentración en el tiempo t)(mg/ml)
PM_{GLIC} (peso molecular de glicerol) = 92.09 mg/ml

$$S_i = \frac{\frac{C_i\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_i}}{\frac{C_{0\,GLIC}\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_{GLIC}} - \frac{C_{t\,GLIC}\left(\frac{mg}{ml}\right)*Vl_{rx}}{PM_{GLIC}}} \qquad (21)$$

Si (selectividad del componente i)
C_i (concentración del componente i)
PM_i (peso molecular del componente i)

3.3.1 Evaluación catalítica del sistema 2%Au/CeO_2 e influencia de la presencia de soda en el medio de reacción.

Antes de evaluar la actividad del catalizador 2%Au/CeO_2, se realizador dos blancos, uno de ellos con soda y el otro sin ella. En ninguno de los dos ensayos se presentó cambio alguno de la concentración de glicerol durante 8 h. Esto muestra que a estas condiciones no es posible oxidar glicerol solo poniendo en contacto las fases líquida y gaseosa y que la presencia de la base en el medio de reacción no actúa como catalizador y no es capaz por sí solo, de oxidar glicerol en presencia de oxígeno.

Bajo las condiciones presentadas en la tabla 8, se llevaron a cabo los ensayos catalíticos de oxidación para el catalizador 2%Au/CeO_2, en las figuras 15 y 16 se presentan los resultados para la reacción sin presencia de soda.

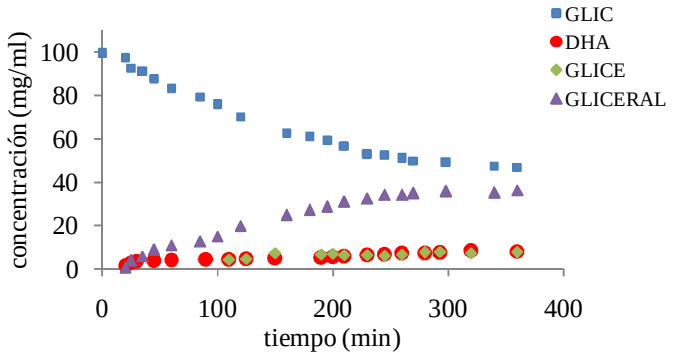


Figura 15. Perfil de concentración de especies, 2%Au/CeO_2, T=60°C.

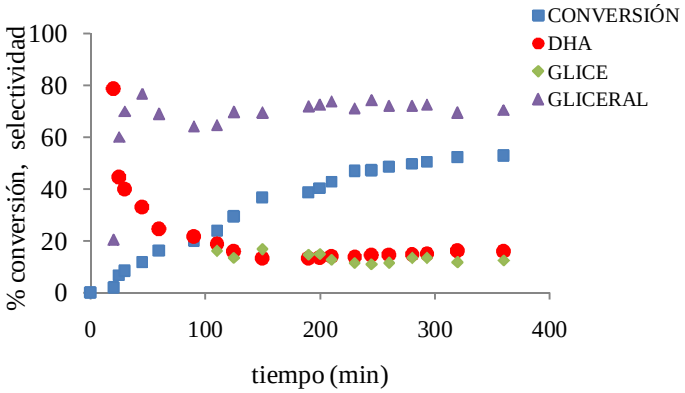


Figura 16. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 2%Au/CeO_2, T=60°C.

Los perfiles de concentración presentados, muestran que el glicerol presenta actividad bajo las condiciones seleccionadas, y que es posible obtener productos de oxidación con el catalizador de fase activa de oro soportado en un óxido metálico a las condiciones inicialmente seleccionadas.

Con el catalizador 2%Au/CeO_2 se alcanzó una conversión de 52.8% con selectividad hacia gliceraldehído, dihidroxiacetona y ácido glicérico de 70.5%, 15.8% y 12.6% respectivamente. Estos resultados muestran que el catalizador presenta mayor selectividad hacia la oxidación del grupo alcohólico primario comparada con la oxidación del grupo secundario. Aunque la concentración de ácido glicérico es relativamente baja, aparece gracias a la oxidación sucesiva de una fracción de gliceraldehído formado. La dihidroxiacetona por el contrario presenta estabilidad en el medio de reacción al no identificarse sustancias como ácido hidroxipirúvico.
Para evaluar el efecto de la soda, se preparó una mezcla reactante acuosa de concentración 1.1 M de glicerol, a la cual se le agregó soda hasta alcanzar una solución isomolar de glicerol, GLIC/NaOH (mol/mol) = 1. Los resultados se presentan en las figuras 17 y 18.

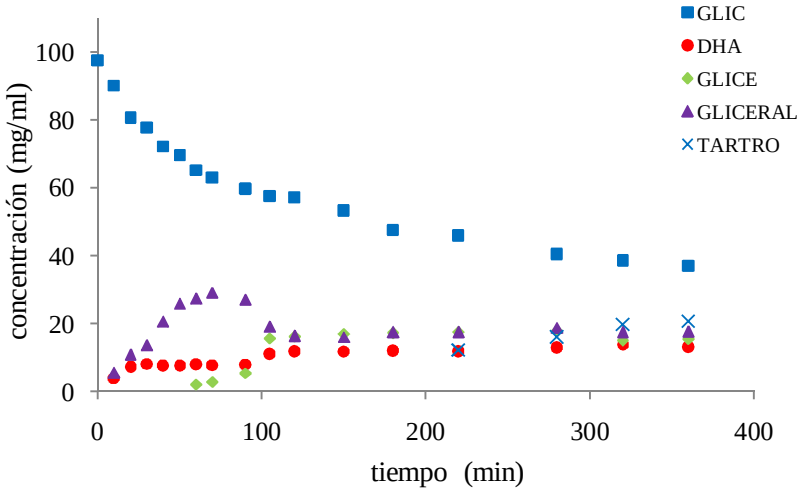


Figura 17. Perfil de concentración de especies, 2%Au/CeO_2, T=60°C, NaOH/GLI =1

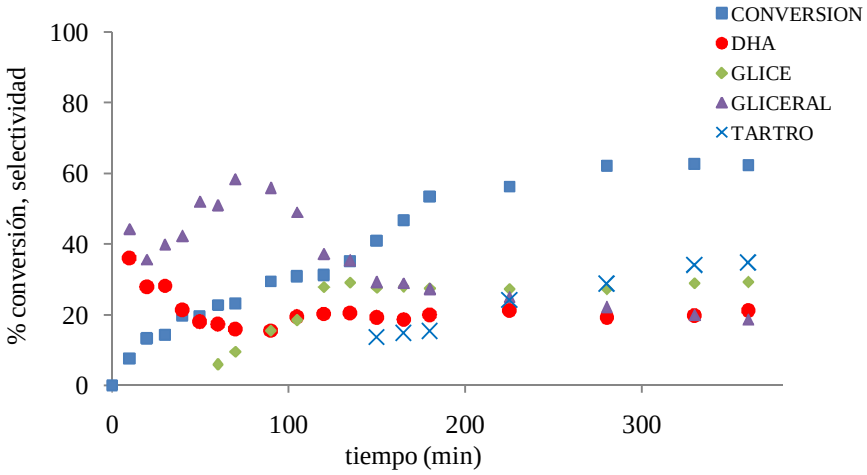


Figura 18. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 2%Au/CeO_2, T=60°C, NaOH/GLI =1

La figura 17, muestra que para el ensayo con el catalizador 2%Au/CeO_2 en presencia de soda, se alcanza una conversión del 62%, 10% mayor a la alcanzada sin presencia de la misma. Sin embargo la principal diferencia entre ambos ensayos, es la aparición de ácido tartrónico gracias a la oxidación consecutiva de gliceraldehído hacia ácido glicérico y posteriormente hacia ácido tartrónico. Las selectividades alcanzadas para estos componentes son 21%, 29% y 30% respectivamente. Para el caso de la DHA, su selectividad al inicio de la reacción disminuye debido al aumento en la cantidad de gliceraldehído producida y luego permanece constante hasta un valor de 21%, 5% mayor a la obtenida sin presencia de soda. Este comportamiento muestra que para el paso inicial de deshidrogenación, la presencia de soda, modifica la selectividad favoreciendo la oxidación del grupo alcohol primario antes que la oxidación del grupo secundario.

La comparación del perfil de concentración de glicerol obtenido para cada una de las reacciones con el catalizador 2%Au/CeO_2 con y sin soda, se presenta en la figura 19. Allí Se evidencia que existe un incremento en la velocidad de reacción y por lo tanto en la conversión final alcanzada en presencia de soda.

Este comportamiento confirma lo ampliamente discutido en la literatura [128, 130, 133, 142], la presencia de soda en el medio aumenta la cinética de reacción. En este caso la presencia de grupos -OH en el medio de reacción que pueden ser adsorbidos en la superficie del catalizador, actúan como sitios deshidrogenantes que tienden a atraer la molécula a través del grupo alcohol [142], así mismo representan sitios de oxidación para los protones extraídos, facilitando su desorción en forma de agua y promoviendo la disponibilidad del sitio activo para una nueva adsorción.

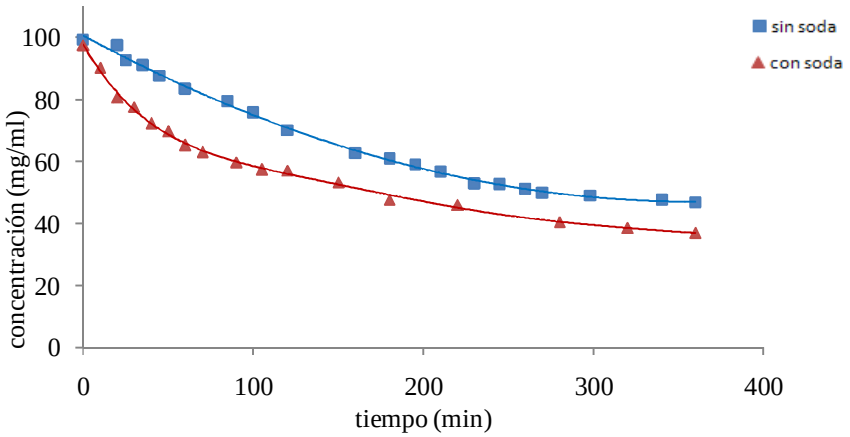


Figura 19**.** Comparación entre los perfiles de concentración de glicerol, 2%Au/CeO_2, para las reacciones de oxidación con y sin presencia de soda, NaOH/GLI (mol/mol) = 1.

La presencia de soda en el medio de reacción no solo influye en la conversión alcanzada sino que también afecta la selectividad de los productos. En este caso, en medio básico, la cantidad final de gliceraldehído disminuye alrededor del 60% a costa del aumento en la concentración de ácido glicérico en 17% y a la aparición de ácido tartrónico (selectividad final de 31%). Para el caso de la dihidroxiacetona, la selectividad final aumentó apenas el 7% y parece ser estable en el medio de reacción. Este comportamiento puede deberse a que los grupos hidroxilo en la superficie del catalizador actúan como sitios fuertes de adsorción que atraen más fácilmente las sustancias recién oxidadas, favoreciendo las oxidaciones sucesivas.

Los resultados obtenidos son comparables con los reportados por Demirel y otros [186], siendo hasta el momento los únicos autores con trabajos publicados para el catalizador Au/CeO_2. En su caso, se obtienen conversiones cercanas al 50% y selectividad hacia ácido glicérico y dihidroxiacetona de 45% y 25% respectivamente.

Los resultados de actividad hasta ahora obtenidos, muestran que es posible que el análisis presentado por el grupo del profesor Corma [122, 123] para el caso de oxidación de alcoholes de menor peso molecular, puede ser extendido a la oxidación de glicerol en fase líquida. En el mecanismo propuesto por ellos (figura 7), se presentan tres fenómenos: interacción entre el óxido de cerio y el oro gracias a la cual se forman especies catiónicas Ce^{+3} y Au^{+1} que hacen parte del ciclo reducción - oxidación del catalizador, la aparición de sitios ácidos tipo Lewis receptores de electrones que atraen la nube electrónica del grupo alcohol promoviendo la deshidrogenación del mismo y la capacidad por si sola del óxido de cerio de aparición de vacancias de oxígeno, que favorecen la formación de especies radicales óxidas y superóxidas en la superficie. El efecto sinérgico entre el oro y el óxido de cerio, se fundamenta en la aparición de las especies catiónicas del oro y en la inhibición por parte del soporte de la total reducción u oxidación del metal, renovando continuamente los sitios de adsorción en el metal [187].

3.3.2 Evaluación catalítica de catalizadores con fase activa de oro, influencia de la naturaleza del soporte en la oxidación de glicerol

Los ensayos de oxidación para los catalizadores 1%Au/Al_2O_3, 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ y 2%Au/TiO_2 se llevaron a cabo a las mismas condiciones de reacción seleccionadas para el catalizador Au/CeO_2. Al encontrar que la presencia de soda favorece la velocidad de reacción, para los siguientes ensayos se utilizó una relación molar GLIC/NaOH=1. Los resultados para el catalizador 1%Au/Al_2O_3, se presentan en la figura 20, los perfiles de concentración y selectividad obtenidos para el catalizador 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ se presentan en las figuras 21 y 22 y finalmente los resultados para el catalizador 2%Au/TiO_2 se muestran en las figuras 23 y 24.

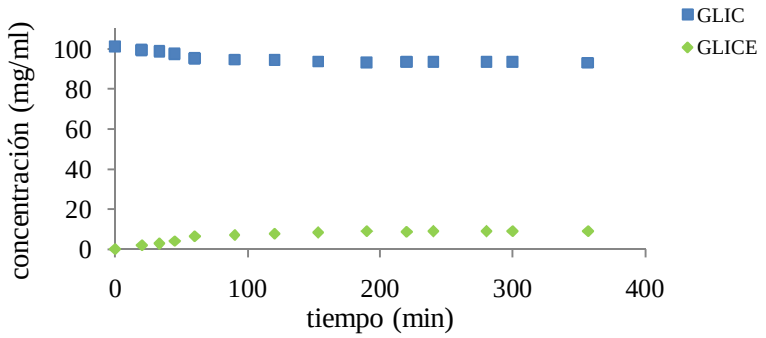


Figura 20. Perfil de concentración de especies, catalizador 1%Au/Al_2O_3, T=60°C, NaOH/GLI =1

El catalizador con soporte de alúmina, presentó muy baja conversión hacia la oxidación de glicerol (7%), después de aproximadamente una hora de reacción la concentración del mismo permanece casi invariable. Sin embargo es de notar que se obtuvo ácido glicérico como único producto de la reacción, debido a la oxidación casi inmediata del gliceraldehído formado, es posible que el tipo de acidez o la presencia de medio básico hayan promovido dicha oxidación.

Estos resultados de baja actividad catalítica pueden ser explicados basándose en las propiedades del soporte, el óxido de alúminio presenta baja cristalinidad y tamaños de partícula relativamente grandes lo que ocasiona que la interacción entre el soporte y el oro sea bajo [58, 188]. Generalmente se ha encontrado que las partículas de oro sobre alúmina son bastante inestables y tienden a ser esféricas, lo que favorece la sinterización y la rápida desactivación del catalizador.

Para otras reacciones de oxidación, como la de CO, este sistema ha mostrado que es activo a temperaturas muy por encima de la temperatura ambiente comparado con otros catalizadores [187] y que requiere de procesos de activación previos. Su desempeño catalítico se ve incrementado solo en el caso en que se utiliza con otros como hierro y cerio [189]. Debido a la baja reactividad de este sistema, no se encuentran estudios sistemáticos de las condiciones de reacción y preparación del catalizador, que permitan correlacionar propiedades como cristalinidad, estructura y área superficial con la actividad catalítica.

En las figuras 21 y 22 se presentan los perfiles de concentración de las especies y selectividad y conversión en el tiempo para el catalizador 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$

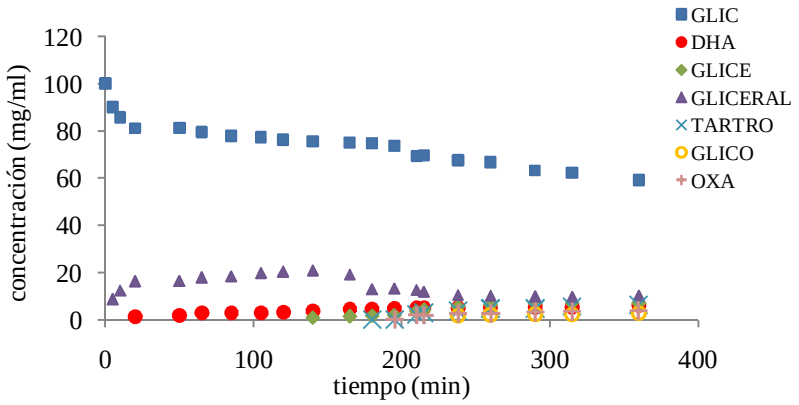


Figura 21. Perfil de concentración de especies, 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

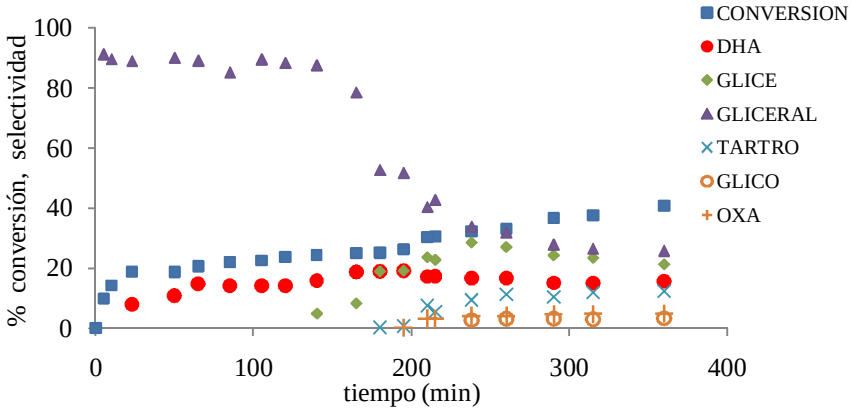


Figura 22.Perfil de conversión y selectividad molar hacia los productos, 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

Las figuras 21 y 22, muestran que el catalizador 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ presenta una disminución en la conversión alcanzada de cerca del 20% respecto al catalizador de óxido de cerio (60.8%). Este comportamiento es contrario al esperado, puesto que la inserción de zirconio en la estructura fluorita del óxido de cerio produce defectos que promueven la movilidad de especies de oxígeno y por lo tanto la actividad en reacciones de oxidación.

Es posible que la presencia de Co, para el cual no se ha encontrado hasta el momento ningún precedente de actividad en el caso de oxidación de polialcoholes, disminuya el desempeño del catalizador. Sin embargo, este comportamiento debe ser verificado con otro tipo de estructura que también favorezcan la movilidad de oxígeno y que no incluya la presencia de cobalto.

Es de notar que la selectividad hacia gliceraldehído y dihidroxiacetona no cambia significativamente, de hecho aumenta un poco comparado con el catalizador de soporte óxido de cerio (7%, para el caso del gliceraldehído), lo que muestra que la superficie a pesar de que es activa hacia la oxidación de grupo alcohólico primario, también permite la activación del grupo secundario. Aparecen también como productos de reacción especies más oxidadas como ácido tartrónico gracias a la oxidación sucesiva del ácido glicérico, así como bajas concentraciones de ácidos C_2 como oxálico y glicólico, posiblemente debido a la presencia de cobalto, promotor del rompimiento del enlaces C-C.

Con los catalizadores Au/CeO_2 y Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$, se encuentra que en los primeros minutos de la reacción, se presenta selectividad hacia la formación de dihidroxiacetona y alta selectividad hacia gliceraldehído, por lo tanto inicialmente se puede deshidrogenar tanto el grupo primario como el secundario, con preferencia hacia el primero. Al incrementarse la capacidad de intercambio de oxígeno superficial, también se incrementa la selectividad hacia sustancias como ácido tartrónico e hidroxipirúvico y en el caso del catalizador de óxido mixto, con presencia de cobalto, la aparición de especies como ácido glicólico y oxálico.

La aparición de sustancias C_2 identificadas por HPLC, permitió encontrar que el seguimiento de la reacción a través de la titulación de la solución de hidróxido de bario no fue un método exitoso para la cuantificación del posible CO_2 formado, la sensibilidad del método por titulación no permite cuantificar los cambios en la concentración de la solución. Además para soluciones con concentración alta de soda, el CO_2 producido puede reaccionar con el NaOH presente para formar carbonato ácido de sodio, que es soluble en agua.

Por último se presentan los resultados obtenidos para el catalizador 2%Au/TiO_2. En la figura 23 se presentan los perfiles de concentración de las especies en el tiempo y en la figura 24 los perfiles de conversión y selectividad.

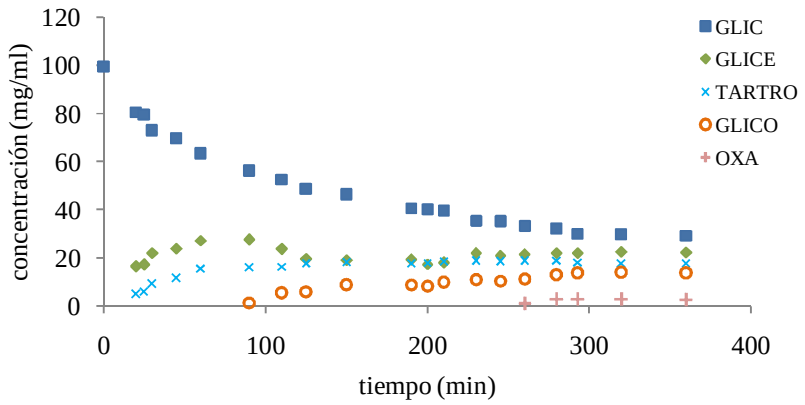


Figura 23.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2 T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

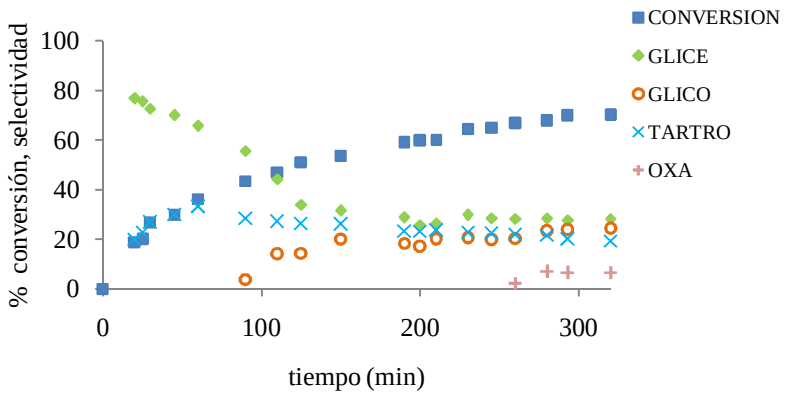


Figura 24.Perfil de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

La conversión alcanzada en el ensayo de oxidación con el catalizador 2%Au/TiO_2 es de 70% y los productos obtenidos son principalmente ácido glicérico, tartrónico y glicólico (selectividad de 28%, 19%, 24%, respectivamente), y en cantidades mucho menores ácido oxálico con una selectividad del 6.5%. Estos resultados muestran que la ruta de oxidación favorecida es la producción de aldehído, que es rápidamente oxidado hasta ácido glicérico y sucesivamente oxidado hasta tartrónico. Es de notar que no se presentó dihidroxiacetona, lo que muestra que antes que promover la oxidación del grupo alcohólico secundario, el catalizador oxida sucesivamente el grupo alcohólico y aldehído primarios y favorece el rompimiento de la molécula para la obtención de ácidos C_2.

Comparativamente con los catalizadores evaluados anteriormente el catalizador de 2%Au/TiO_2 presenta la mayor conversión alcanzada, casi 10% mayor comparada con la obtenida con el catalizador 2%Au/CeO_2 (62%).

La actividad presentada con los catalizadores Au/CeO_2 y Au/TiO_2, permite suponer inicialmente que el mecanismo de oxidación depende de la presencia de sitios ácidos tipo Lewis y de sitios nucleofílicos donde se adsorba el hidrógeno liberado. En el caso del óxido de titanio, al ser el Ti^{+4}

una especie sin coordinación completa de alta densidad electrónica, es posible que el óxido presente cierta acidez tipo Lewis y grupos superficiales -OH [19], que actúan como sitios deshidrogenantes. En el caso del óxido de cerio, la interacción entre el metal y el soporte conjuntamente ocasionan la formación de sitios Lewis involucrados en el mecanismo de oxidación.

Sin embargo la principal diferencia encontrada entre los catalizadores evaluados, es que aquellos que poseen una superficie capaz de promover la movilidad de oxígeno, gracias a la facilidad de óxido-reducción, promueven la formación de dihidroxiacetona a través de la oxidación del grupo secundario.

En este punto, debido a que se encontró que soportes con distintas propiedades presentan diferente actividad, se debe volver hacia el mecanismo generalmente propuesto para la oxidación de glicerol. Entendiendo el proceso de oxidación como la abstracción de grupos –H para ser reemplazados por grupos –O, el mecanismo deshidrogenante tanto del grupo alcohol como para el grupo C-H adyacente al alcohol, permite la formación del enlace carbonilo (C=O) ya sea del aldehído o del ácido. El hidrógeno adsorbido se oxida en presencia de especies de oxígeno, dejando de nuevo disponible el sitio activo metálico.

Existe una discusión alrededor de la presencia favorable o no de especies catiónicas de oro (Au^{+1}, Au^{+3}) en la superficie del soporte para la oxidación de alcoholes, que incluso se extiende para el caso de la oxidación de CO [21, 91]. Para los catalizadores con soporte óxido de titanio, el grupo de Prati [132] verifica que las conversiones más altas de glicerol, se presentan cuando la cantidad de oro depositada como oro metálico es mayor o igual al 80% del total presente y que para muestras que no contienen oro metálico (muestras sin calcinar), el catalizador Au/TiO_2 no presenta actividad alguna.

Por otro lado en el mecanismo propuesto por Corma y otros [121], la formación de especies de oro con estados de oxidación +3 y +1, gracias a la reducción de los cationes Ce^{+4} del soporte, son los sitios aceptores de electrones con capacidad deshidrogenante encargados de la actividad del catalizador, esto para el caso de la oxidación de sustancias como heptanal, octanol y feniletanol. Demirel [56] presenta resultados en la oxidación de glicerol con Au/CeO_2 sin calcinar, notando un aumento del 7% en la conversión máxima alcanzada, que puede atribuirse a una mayor facilidad de formación de cationes de oro. Para algunos autores como Haber y colaboradores [21] y Pestryakov y colaboradores [127], es posible que la presencia de especies Au^{+1}, cumplan el papel análogo a las especies Cu^{+1} y Ag^{+1} en la oxidación de alcoholes de bajo peso molecular en fase gaseosa, disponibles en este caso para la adsorción de grupos –OH ó a la adsorción de especies -H de la molécula.

Para los catalizadores evaluados, los resultados reportados por Ivanova [176], muestran que a través del método de preparación de intercambio iónico directo, predomina la presencia de oro metálico en la superficie.

En este punto, se debe entonces evaluar el papel tanto del oro como del soporte en la oxidación. El estudio de otras reacciones de oxidación catalizadas con oro, revela que este metal no presenta alta afinidad a la adsorción de oxígeno de manera disociativa a bajas temperaturas, [58, 190], por lo tanto, el papel con la inserción o disponibilidad de las especies de oxígeno, debe ser asumida por el soporte. En cuanto a la deshidrogenación, el oro es utilizado en reacciones que implican hidrógeno, lo que sustenta en este caso la capacidad de desprotonar, incluso en algunos casos se ha propuesto un efecto tipo spillover de especies $-H^+$ en la superficie hacia sitios donde estos son oxidados [58].

Para la oxidación de glicerol, la reacción es catalizada tanto con la participación tanto del soporte como del metal, y se lleva a cabo principalmente por sitios tipo Lewis formados, adyacentes a los sitios activos de partículas de oro ya sea a través de un mecanismo de oxido – reducción como en el caso del CeO_2 ó a la acción de los grupos superficiales del soporte como en el caso del TiO_2 Estos sitios presentan afinidad hacia el oxígeno que polariza la molécula, facilitando la extracción del hidrógeno ya sea del grupo alcohol o del grupo C-H [56].

Aunque aún no está muy claro el papel del óxido de titanio en la activación del oxígeno, un acercamiento a lo que sucede, se puede lograr haciendo una analogía con el mecanismo más aceptado para la oxidación del CO. En este caso la adsorción del oxígeno se da en la interfase metal-soporte formando la especie O^{2-} que gracias a la presencia de grupos hidroxilo, provoca la aparición de especies como AuO(OH) responsables de la oxidación de la molécula de monóxido [95].

Al analizar los resultados presentados, se encontró que bajo las mismas condiciones, el catalizador 2%Au/TiO_2, presentó la mayor conversión, y el catalizador 1%Au/Al_2O_3 la menor, en la tabla 9 se presenta las conversiones obtenidas.

Tabla 9. Comparación de la conversión alcanzada para los catalizadores evaluados y las condiciones de reacción

Catalizador	con soda	sin soda	Conversión %
1% Au/Al_2O_3	x		7.9
1%Au/$Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,5}O_8$	x		40.8
2%Au/TiO_2	x		70.5
2%Au/CeO_2	x		62.3
2%Au/CeO_2		x	52.7

Catalizadores preparados por el método DAE, tiempo de reacción de 360 min.

Comparativamente, la reactividad de los soportes se presenta de manera descendente así: 2%Au/TiO_2 > 2%Au/CeO_2 > 1%Au/$Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$> 1%Au/Al_2O_3. Posiblemente el contenido de oro en el catalizador, puede tener alguna influencia, los catalizadores con mayor cantidad de oro son los que presentaron mayor conversión. Entre mayor cantidad de oro, se incrementa el número de sitios activos disponibles para la adsorción y la posterior deshidrogenación del polialcohol. Sin embargo, los resultados hasta el momento presentados no permiten realizar un análisis más profundo y es una variable cuyo efecto será discutido más adelante.

En cuanto al área superficial, aunque se evaluaron catalizadores con alta (200 m^2/g) y baja (40 y 10 m^2/g,) área, los resultados obtenidos no permiten correlacionar esta propiedad con la actividad de oxidación, se debe tener en cuenta que se presentan otras diferencias entre ellos como naturaleza del soporte y cantidad de fase metálica depositada. Aunque generalmente la presencia de alta área superficial, representa mayor cantidad de sitios activos, la actividad no depende directamente del área superficial del soporte sino en muchos casos de la cantidad de metal, el grado de dispersión y la fuerza de interacción entre las fases. En la bibliografía este supuesto es confirmado con el caso de catalizadores Au/SiO_2 donde no se ha encontrado actividad significativa para la oxidación de CO a pesar de contar con soportes de un área hasta de 500 m^2/g [91].

Los resultados muestran que la reactividad y la selectividad obtenidas son sensibles a la naturaleza del soporte. Como ya se ha mencionado, propiedades de tipo estructural, energético y en algunos casos electrónico, se ven modificadas dependiendo del tipo de interacción presentado, el tipo de coordinación o estado de oxidación de la especie metálica depositada, la ubicación de las nanopartículas en los sitios defectuosos, el grado de acidez del mismo, y la posible presencia de fuerzas electrostáticas que determinen el grado de anclaje de las partícula, son algunas de las características que pueden afectar la actividad [58, 101].

La selectividad puede ser orientada a través de la naturaleza del soporte, en la tabla 10 se presentan los resultados hasta ahora obtenidos, para catalizadores que presentan la propiedad superficial de movilidad de oxígeno se favorece tanto la oxidación del grupo alcohol primario como la del secundario. Contrario al caso del óxido de titanio donde debido la presencia de grupos hidroxilos superficiales la ruta de reacción preferencial inicia con la oxidación del alcohol primario, luego la oxidación del aldehído y finalmente la obtención de ácidos ácido carboxílicos.

Tabla 10. Conversión y selectividad hacia los principales productos para los catalizadores evaluados

		% Selectividad						
Catalizador	% Conversión	DHA	GLICERAL	GLICE	GLICO	TARTRO	HIDROXI	OXA
2%Au/CeO_2 (CS)*	62.3	21.0 (22.4)	18.3 (70.3)	29.2 (6.6)		31.1		
2%Au/CeO_2 (NS)	52.9	15.8 (14.4)	70.5 (69.8)	12.6 (13.6)				
1%$Au/Ce_2Zr_{1,5}Co_{0,5}O_8$	40.8	15.6 (13.1)	25.7 (86.4)	21.4	4.3	12.3	2.6	5.5
2%Au/TiO_2	70.5			27.5 (65.7)	23.6	19.1 (33.1)		5.8
1% Au/Al_2O_3	7.9			98.9				

Selectividad final alcanzada (selectividad a la mitad de la conversión total alcanzada), CS = medio de reacción con soda, NaOH/GLI=1, NS = medio de reacción sin soda, *trazas de ácido hidroxipirúvico (concentraciones por debajo de 0,5mg/ml, S<0,1%).

3.3.3 Efecto del incremento de la temperatura en la oxidación de glicerol con el catalizador 2%Au/TiO_2

Para la evaluación del efecto de la temperatura en el medio de reacción, se realizaron dos ensayos con el catalizador que mayor conversión presentó (2%Au/TiO_2). Se seleccionaron dos temperaturas, 80 y 90°C. Los resultados obtenidos para el ensayo a 80ºC se presentan de las figuras 25 y 26, y los perfiles de concentración y selectividad para la reacción a 90ºC se presentan en las figuras 27 y 28.

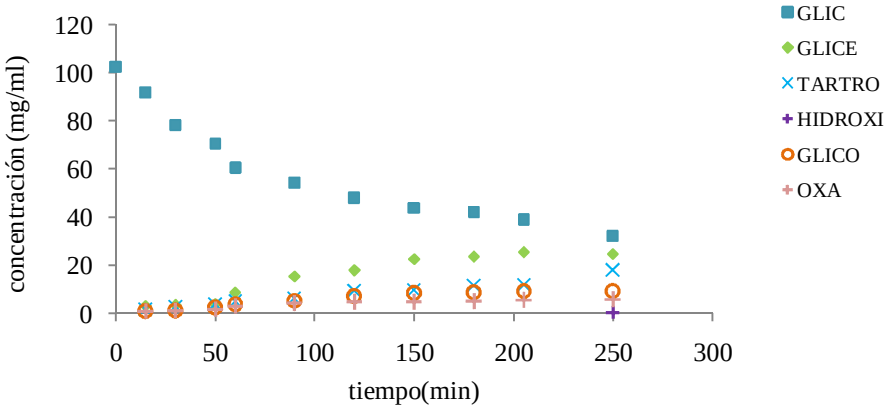


Figura 25.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2, T=80°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

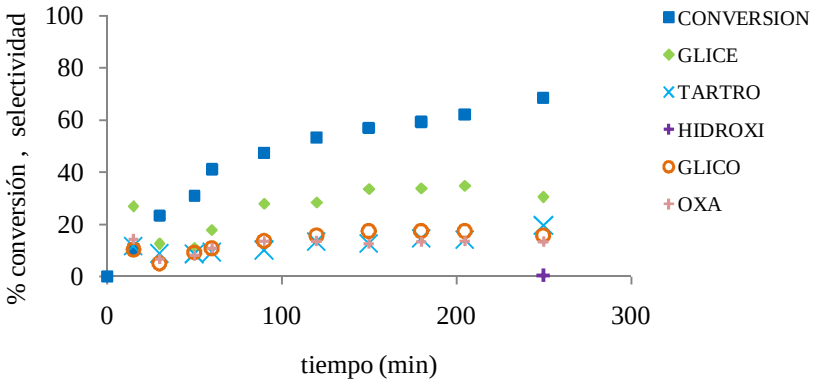


Figura 26. Perfil de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=80°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

El perfil de concentración de glicerol muestra que la velocidad de reacción aumenta al aumentar la temperatura, la conversión alcanzada es cerca del 20% mayor (53% y 70%) respecto a la alcanzada a 60ºC, estos resultados coinciden con los obtenidos en la literatura para el caso de catalizadores 1%Au/C [133], puesto que la facilidad de extracción del hidrógeno del grupo alcohol sobre la superficie catalítica considerado como el paso controlante, aumenta con la temperatura. En cuanto a la selectividad, no aparecen sustancias como gliceraldehído y dihidroxiacetona, se obtienen ácidos carboxílicos tanto C_2 como C_3 y aparece ácido hidroxipirúvico, las sustancias mayoritariamente obtenidas son ácido glicérico y tartrónico con selectividad de 30% y 20%.

Las figuras 27 y 28, muestran los resultados obtenidos para el ensayo a 90ºC con el catalizador 2%Au/TiO_2.

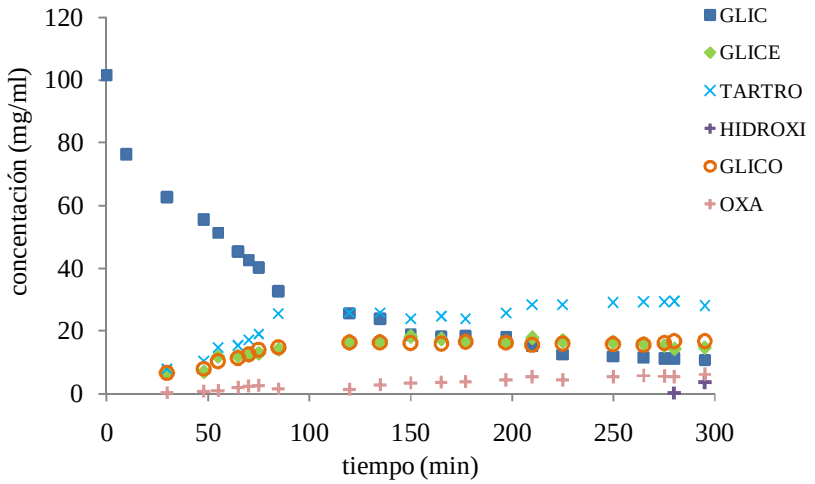


Figura 27.Perfil de concentración de especies, 2%Au/TiO_2, T=90°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

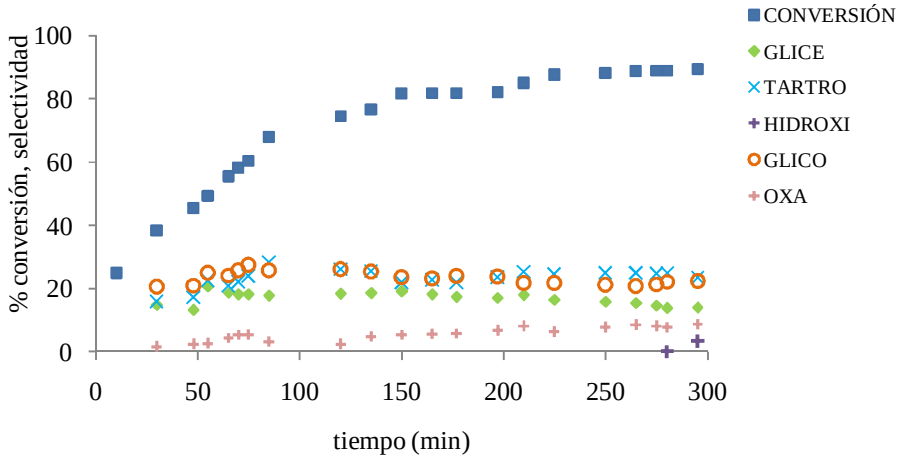


Figura 28**.** Perfil de de conversión y selectividad molar de los productos, 2%Au/TiO_2, T=90°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

Al igual que a 80ºC, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de reacción, a 90ºC se obtuvo una conversión casi del 90%, sin embargo la selectividad cambia, se obtuvo sustancias altamente oxidadas, como glicérico, ácido tartrónico e hidroxipirúvico (selectividad final de 22% y 3% respectivamente), y ácidos C_2 como glicólico y oxálico (selectividad final de 14 %, 22% y 8%), esto muestra que un incremento en la temperatura de reacción promueve el rompimiento de enlaces carbono-carbono, y la estabilidad de las sustancias inicialmente formadas como el gliceraldehído, es nula.

Los resultados coinciden con lo descrito por Demirel [56], un incremento en la temperatura de reacción, incrementa la velocidad de reacción, como lo muestra la comparación de los perfiles para cada temperatura (figura 29). Sin embargo afecta igualmente la selectividad, promueve la producción de especies más oxidadas como ácido hidroxipirúvico, glicólico y glicérico. A medida que se aumenta la temperatura la selectividad hacia ácido glicérico disminuye y aumenta la del ácido glicólico, para el caso de sustancias como ácido tartrónico la selectividad no varía en más del 2% y para el oxálico en un 4%. Se debe mencionar que a 90°C, se identificó un pico cromatográfico de una sustancia no identificada, por el tiempo de retención puede tratarse de un ácido C_2 tal vez ácido mesoxálico o glioxílico. Los resultados se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Conversiones y selectividades alcanzadas para el catalizador 2%Au/TiO_2 a tres temperaturas de reacción.

			% Selectividad						
Catalizador	T(°C)	% Conversión	GLICE	GLICO	TARTRO	HIDROXI	OXA	CO_2	n.i*
2%Au/TiO_2	60	62.1	42.3	11.7	22.7	---	6.0	17.7	---
2%Au/TiO_2	80	79.3	25.0	13.6	18.3	7.7	10.4	23.9	--
2%Au/TiO_2	90	89.4	13.5	19.8	21.7	3.4	9.0	28.9	3.2

Preparados por el método DAE, GLI/NaOH (mol/mol)=1, conversión a 300 min, *pico identificado a 7.789 min (peso molecular asumido=70g/mol)

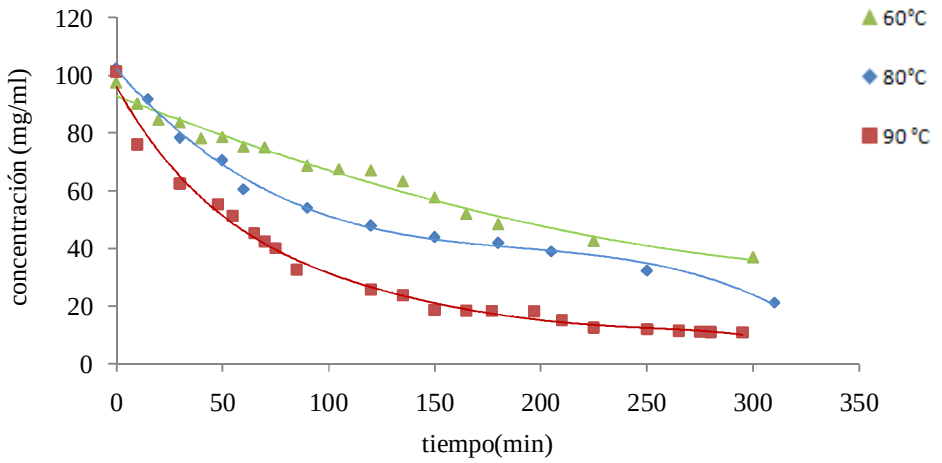


Figura 29. Perfil de concentración de glicerol a diferentes temperaturas, 2%Au/TiO_2, NaOH/GLI (mol/mol)=1

3.4 COMENTARIOS

Los resultados obtenidos hasta el momento permiten analizar el comportamiento de la reacción de oxidación de glicerol frente a tres variables: el tipo de soporte, la presencia de una base en el medio y la temperatura. Estas tres condiciones muestran que tanto la conversión como la selectividad se ven afectadas y pueden ser orientadas hacia el compuesto de interés a través de la naturaleza del soporte y de las condiciones de reacción de temperatura y presencia de soda. Es posible de esta manera, plantear una ruta de oxidación del glicerol a partir de las especies caracterizadas en cada ensayo. La figura

Figura 30, muestra el esquema de la misma.
Dos rutas principales de oxidación se presentan en el esquema, la primera (ruta 1 - rojo) inicia con la oxidación del grupo alcohólico primario para la formación de gliceraldehído y la segunda (ruta 2-verde) con la oxidación del grupo secundario para la formación de dihidroxiacetona. La oxidación consecutiva del aldehído lleva a la formación de ácido glicérico y consecuentemente ácido tartrónico y ácido mesoxálico (para los catalizadores evaluados no se detectó presencia de esta última especie), éstos ácidos, en el caso de ser oxidados con rompimiento del enlace C-C, llevan a la formación de ácidos C_2; glicólico y oxálico, que pueden ser posteriormente oxidados hasta sustancias como formaldehído, ácido acético y ácido fórmico, sin embargo ninguna de ellas es detectada en los productos de reacción.

La ruta 2, inicia con la producción de dihidroxiacetona, su posterior oxidación lleva a la producción del aldehído hidroxipirúvico y al ácido hidroxipirúvico, consecutivamente oxidado hasta ácido oxálico. En esta ruta, coincidiendo con los datos reportados por Carrettin y otros [128], Demirel y otros [133] y Porta y otros [130], se presentan especies intermedias que no fueron detectadas como producto de reacción como el aldehído hidroxipirúvico y el ácido glioxílico, en este caso se asume que la velocidad de formación de las mismas es muy alta (flechas punteadas) y no son fácilmente detectables por el método de caracterización utilizado.

Los resultados hasta ahora obtenidos permiten concluir que la naturaleza del soporte influye tanto en la conversión como en la selectividad alcanzada, soportes que pueden presentar cierto tipo de acidez aunque presentan mayores conversiones, presentan baja selectividad hacia las especies menos oxidadas como dihidroxiacetona y gliceraldehído y promueven la formación de ácidos C_2, (ruta 1). Para el caso de catalizadores con movilidad de oxígeno, ambas rutas son posibles y a pesar de que se encuentran productos de la ruta 1, existe cierta selectividad hacia la producción de dihidroxiacetona (ruta 2).

La presencia de soda en el medio, favorece la velocidad de reacción y al parecer juega un papel en el mecanismo al actuar como sitio que promueve la deshidrogenación, modificando igualmente la selectividad al favorecer oxidaciones sucesivas y promoviendo la aparición de especies más oxidadas (ruta 1). El incremento de la temperatura en un intervalo de 30ºC, a pesar de tener un efecto positivo en la velocidad de reacción, disminuye la selectividad hacia gliceraldehído y promueve la aparición de sustancias más oxidadas hasta ácidos C_2 (ruta 1).

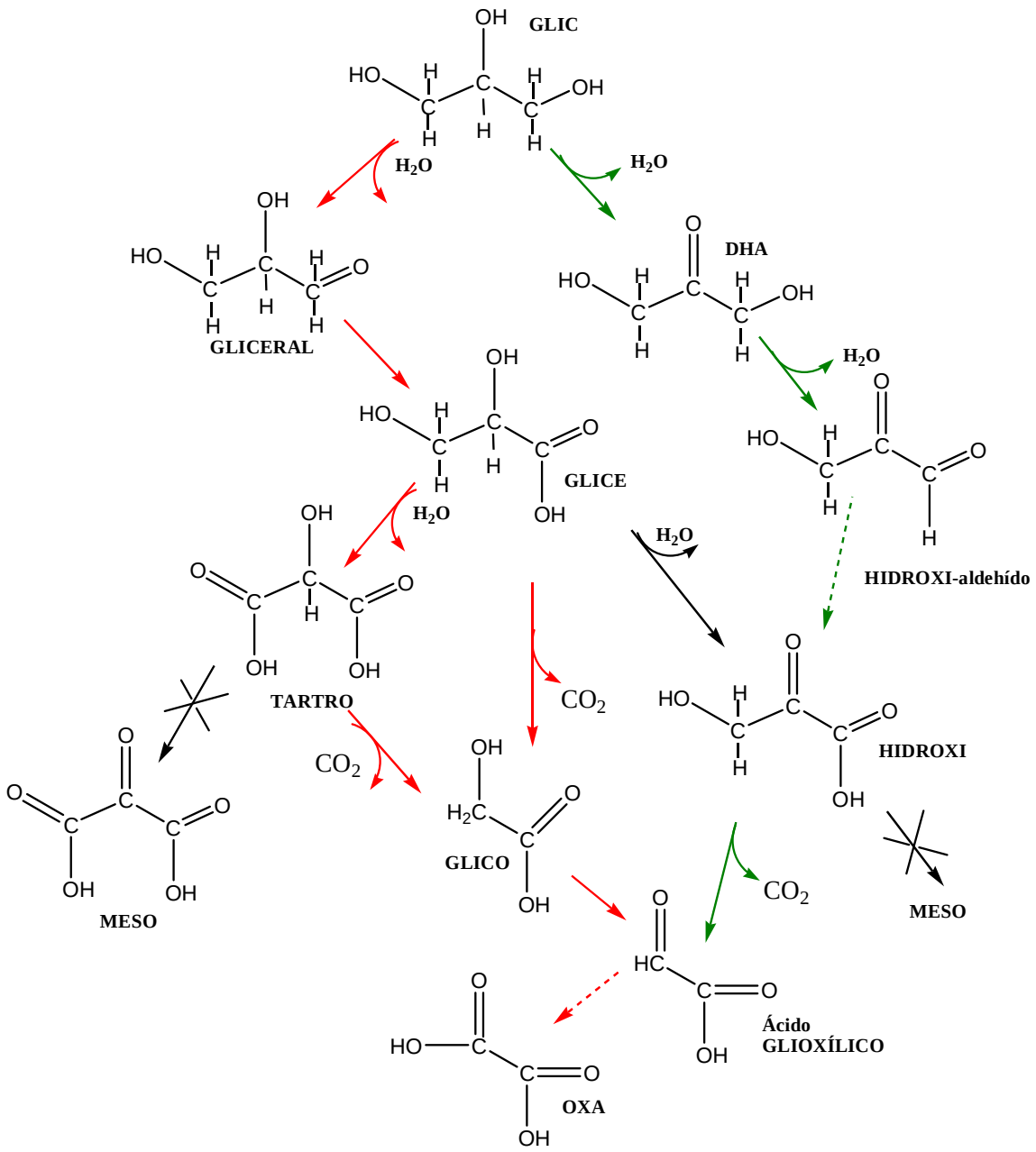


Figura 30**.** Esquema de oxidación del glicerol

4. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR 1%Au/CeO_2 EN LA OXIDACIÓN DE GLICEROL

En este capítulo se presentan comparativamente los resultados obtenidos al evaluar un catalizador 1%Au/CeO_2, preparado por los métodos de impregnación seca, deposición-precipitación e intercambio iónico directo y se analiza la influencia de los mismos en el comportamiento catalítico presentado en la oxidación de glicerol.

4.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR 1% Au/CeO_2

Como ya se mencionó, Corma y otros [123] encuentran que la combinación de partículas de oro de tamaño nanométrico soportado sobre óxido de cerio del mismo tamaño, muestran mayor actividad y comportamiento sinérgico, posiblemente gracias a la mayor interacción metal-soporte. Para aplicar este sistema catalítico en la oxidación parcial de glicerol, se preparó óxido de cerio como soporte, empleando el método desarrollado en el Laboratorio de Materiales, Superficies y Procesos para la Catálisis (LMSPC), que permite obtener partículas entre 10-20 nm del óxido [185].

El método *pseudo* sol-gel (PSG) consiste en la formación de la especie organometálica, propionato de cerio, a partir de ácido propiónico y acetato de cerio (III) hidratado. Inicialmente, se disuelve acetato de cerio en la cantidad de ácido necesaria para llevarlo a una concentración 0.12M y se lleva dicha solución a temperatura alrededor de 130ºC, a reflujo total durante 1h, posteriormente la solución se evapora de manera controlada, hasta obtener una resina que se calcina a 450ºC durante 5 h, con una rampa de calentamiento de 2ºC/min.

Una vez se obtiene el óxido de cerio en polvo, la fijación de las partículas de oro se lleva a cabo a través de los métodos seleccionados de impregnación seca, deposición-precipitación e intercambio iónico directo. Para los tres catalizadores, la cantidad de solución de ácido adicionada se calcula para obtener una concentración nominal de fase activa metálica de 1% en peso, teniendo en la cuenta la eficiencia de deposición reportada para el método [140, 147, 173, 191]. El porcentaje de oro a depositar se selecciona buscando obtener resultados que puedan ser comparados con los catalizadores 1%Au/C, utilizados para la oxidación de glicerol por Carrettin y colaboradores [192] y por Dimitratos y colaboradores [41].

El primer método es el de intercambio aniónico directo (DAE), que se lleva a cabo con base en el procedimiento desarrollado por Ivanova y otros [175]. Inicialmente se prepara una solución de $HAuCl_4$ a una concentración de $1x10^{-4}$ M, y se lleva a 70ºC, se adiciona el óxido de cerio y se mantiene bajo agitación durante 1.5 h. El sólido se separa de la solución ácida por decantación y por filtración a vacío (20 pulgadas de Hg). Posteriormente, el catalizador se lava exhaustivamente con agua desionizada con el fin de retirar las especies cloradas remanentes en el catalizador y evitar la aglomeración de las partículas en los tratamientos térmicos posteriores. Por último se lleva a secado durante 12 h a 80ºC y se calcina a 300ºC durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 2ºC/min.

El segundo método es el de deposición-precipitación (DP). Se preparan dos soluciones, la primera de $HAuCl_4$ (0.02M) y la segunda de NaOH (0.2M), se adiciona la solución de hidróxido de sodio al ácido tetracloraúrico hasta ajustar el pH en un valor de 10, posteriormente esta solución se adiciona gota a gota a una suspensión del soporte de concentración 0.02g/ml, bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 17 h. El catalizador se filtra a vacío y se lava varias veces con agua desionizada y filtración a vacío para retirar el ácido clorhídrico remanente y evitar la aglomeración de las partículas durante la calcinación. El material se seca a 80ºC toda la noche y posteriormente se calcina a 300ºC durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 2ºC/min.

El tercer método es el de impregnación seca incipiente (IWI). Se prepara una solución de ácido a una concentración 0.2M que se adiciona gota a gota al soporte mientras se agita con un agitador tipo *Vortex*. Posteriormente y bajo agitación, se agrega la cantidad necesaria de solución de Na_2CO_3 a una concentración 1M. La mezcla se mantiene bajo agitación durante 1 h, hasta que la consistencia de la pasta es homogénea. La pasta se lava a vacío 5 veces con una solución diluida de Na_2CO_3 y posteriormente con agua desionizada con el fin de retirar los iones y especies remanentes de sodio y cloro que pueden contaminar la muestra y promover la aglomeración. El material se seca durante la noche a 80ºC y se calcina a 300ºC durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 4ºC/min. En la tabla 12 se presenta un resumen de las condiciones de preparación de cada uno de los tres catalizadores y del soporte.

Tabla 12**.** Condiciones experimentales en la preparación del soporte y el catalizador 1%Au/CeO_2 por tres métodos diferentes**.**

Muestra	Método	T preparación (ºC)	t. contacto (min)	[$HAuCl_4.3H_2O$] (M)	%wt Au nominal	T Secado (ºC)	T Calcinación (ºC)
CeO_2	PSG	130	90				450
Au/CeO_2	DAE	70	80	1.05E-04	1.0554	120	300
Au/CeO_2	DP	T.amb	1020	5.51E-04	1.1125	120	300
Au/CeO_2	IWI	T.amb	30	4.39E-04	1.0284	120	300

4.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA DEL CATALIZADOR 1% Au/CeO_2 PREPARADO POR LOS MÉTODOS DAE, IWI Y DP

Los catalizadores preparados se analizaron por difracción de rayos X, sortometría, espectroscopía de absorción atómica y microscopía electrónica de transmisión.

4.2.1 Difracción de rayos X

Bajo las condiciones utilizadas para el análisis de los demás catalizadores, presentadas en la tabla 5, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X para el soporte y los catalizadores preparados. En la figura 31 se presentan los respectivos difractogramas.

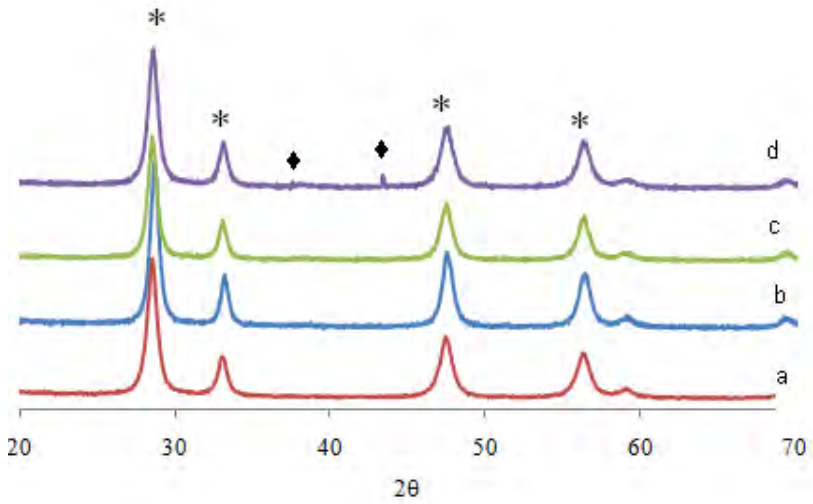


Figura 31. Difractogramas de rayos X para los catalizadores preparados, a) CeO_2, b) Au/CeO_2_IWI, c) Au/CeO_2_DP, d) Au/CeO_2_DAE. (∗ CeO_2, ♦Au)

Los difractogramas muestran catalizadores con alta cristalinidad, los picos están bien definidos y no se aprecia corrimiento alguno entre ellos, aún si se comparan con el soporte. La comparación con el patrón de difracción (JCPDS 03-065-5923), permite identificar los picos de los índices (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) alrededor de los ángulos 2θ de 28.6°, 33.1°, 47.5° y 56.4° respectivamente, característicos de la estructura tipo fluorita del óxido de cerio.

La comparación de los difractogramas de los catalizadores preparados con el del soporte no muestran un corrimiento significativo de los picos característicos, lo que permite decir que la deposición de oro y las condiciones de temperatura al que se sometió el soporte posteriormente a su preparación, no afectaron las propiedades estructurales como parámetros de malla y estructura cúbica.

Para los catalizadores Au/CeO_2_IWI y Au/CeO_2_DP, no se evidencian picos característicos para el oro. Para el catalizador preparado Au/CeO_2_DAE a 38.213° y 44.433° se aprecian los picos que corresponden a oro metálico (JCPDS 01-071-3755), sin embargo su intensidad no permite el cálculo del tamaño de partícula de los cristales. En este caso, al comparar el catalizador Au/CeO_2_DAE con el catalizador 2%Au/CeO_2 (LMSPC) preparado por el mismo método, a pesar de ser el mismo sistema catalítico, de que el tamaño de partícula es similar y que la cantidad de oro depositada es menor, es posible que la aparición de los picos se deba al grado de dispersión del mismo consecuencia del área superficial del soporte.

4.2.2 Espectroscopía de absorción atómica (EAA)

A través de esta técnica se determina la cantidad de oro en cada uno de los tres catalizadores preparados; los ensayos realizados se llevaron a cabo en el Instituto INGEOMINAS en el

Laboratorio de Absorción Atómica con un equipo *Perkin Elmer 3100*. Para ello se preparan las soluciones patrón entre 0.5 y 50 ppm del estándar de oro, con una desviación estándar de 0.0095.

Las muestras en polvo del catalizador se disuelven en 10 ml de agua regia (HCl: HNO_3 = 1:3), se llevan al baño de maría a 70ºC cerca de 1 h y se separa la solución del precipitado formado, a la solución se le agregan 10 ml de MIBK (metil isobutil cetona) y se lleva a análisis. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados del análisis de EAA, para los catalizadores Au/CeO_2 preparados.

Método	catalizador (mg)	ppm	%peso Au	% teórico Au (peso)	% η literatura	% η deposición
IWI	20	19.08	1.05	1.054	95	99.5
DAE	20	23.01	0.98	1.055	95	92.9
DP	21	18.69	1.01	1.112	90	94.4

η (Eficiencia)

Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de oro depositado en cada catalizador es muy similar y que con los métodos seleccionados se depositan efectivamente las cantidades de oro adicionadas, y que los intervalos de eficiencia caen dentro de lo normalmente reportados en la literatura [147, 191, 193]. El método IWI presenta el mejor resultado en cuanto a la cantidad de oro depositada, esto puede ser explicado debido al alto contacto entre la solución del precursor y la del agente precipitante con el soporte y a la penetración del líquido dentro de los poros y los espacios intersticiales de las partículas del soporte, garantizando que el oro quede anclado a la estructura en forma de hidróxido. Un incremento del pH en la solución provoca la hidrólisis del ácido tetracloraúrico hasta la formación de los grupos hidroxilo que precipitan sobre la superficie del catalizador. Aunque estos mecanismos también se presentan para los otros dos métodos los volúmenes de solución son grandes (500-700 mL) y el contacto entre las fases depende de otras variables como el tiempo de contacto, agitación y concentración del precursor.

4.2.3 Sortometría

Los tres catalizadores se analizan por sortometría utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente. El área total es de 52.8, 52.2 y 52,3 m^2/g para los catalizadores preparados por IWI, DAE y DP respectivamente, que comparado con el área del soporte 54,3 m^2/g muestra una ligera disminución del área total posiblemente debido a someter el material de nuevo a tratamiento térmico. El área superficial para estos catalizadores, como es de esperar, es baja, pero acordé con lo esperado para los óxidos preparados por el método "*pseudo* sol-gel" [185].

4.2.4 Microscopía de electrónica de transmisión (MET)

La principal propiedad a evaluar para el caso de los catalizadores con partículas de oro como fase activa, es el tamaño de partícula. La técnica de microscopía electrónica de transmisión permite

visualizar tanto partículas con tamaños de magnitud nanométrica, así como el grado de dispersión de las mismas.

Los análisis de MET se llevaron a cabo en dos equipos diferentes, el primero en un equipo TECNAI G2 20 S-TWIN del Laboratorio del Departamento de Geología de la Universidad Nacional, Sede Bogotá y el segundo en un equipo de HRTEM-JEM-1011 del laboratorio de Citogenética y Microscopía Electrónica de la Universidad Nacional, sede Palmira. Las muestras en polvo de los catalizadores se maceran y luego se suspenden en 15 mL de tolueno, la mezcla se lleva a un baño de ultrasonido durante 15 min, tiempo en el que se obtiene una suspensión homogénea; se toma una gota de la dispersión con un capilar y se carga sobre la celda de cobre. En ambos equipos la potencia de emisión utilizada se encuentra entre 120 y 200 kV.

Las fotografías para cada uno de los catalizadores se presentan en las figuras 32 a la 34, las flechas blancas indican la presencia de partículas metálicas.

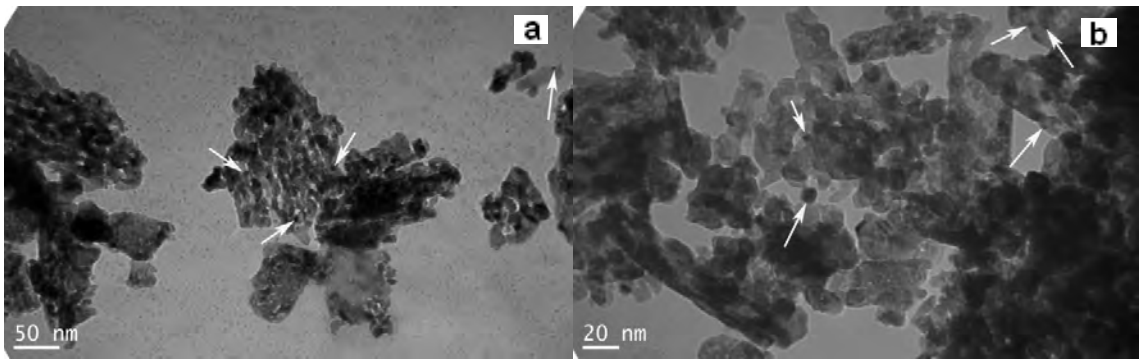


Figura 32. Micrografías para el catalizador Au/CeO_2 _IWI a) 300 000x b) 500 000x

Las fotografias muestran que a pesar del tratamiento con ultrasonido antes del análisis, se presenta cierta aglomeración entre las partículas, por lo que no se puede apreciar facilmente el tamaño del soporte. Sin embargo se resaltan partículas más oscuras de diferente forma, con tamaño alrededor de 5 nm que se atribuyen a la presencia de metal.

En las fotografías tomadas para el catalizador Au/CeO_2_DP, se aprecian partículas metálicas entre 3 y 5 nm, sin embargo el contraste entre las fases sigue siendo bajo y existen zonas de la muestra donde también se presenta algo de aglomeración. A diferencia de las microfotografías del catalizador Au/CeO_2_IWI, las partículas de soporte son un poco más pequeñas y tienen forma más homogénea.

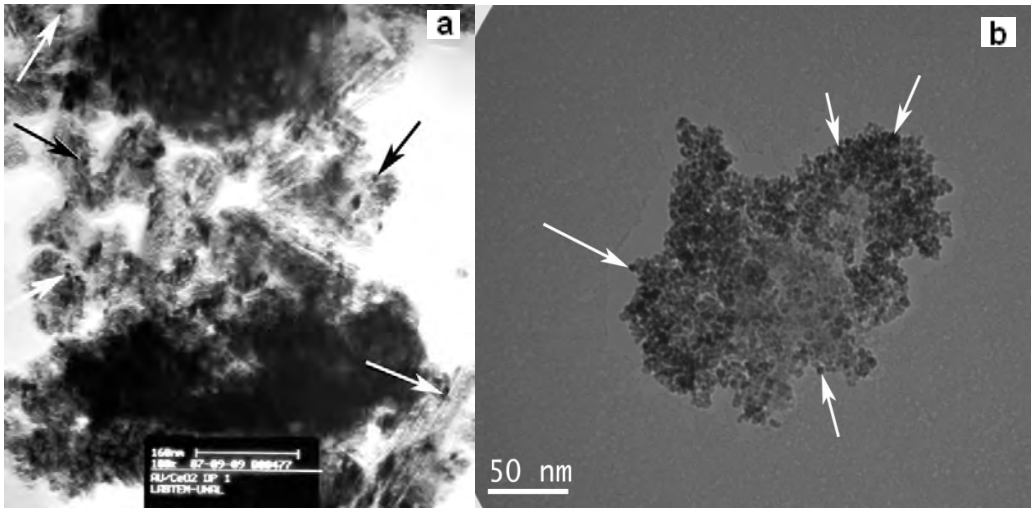


Figura 33. Micrografías para el catalizador Au/CeO_2_DP, a) 100 000x*,b) 400 000x
*Fotografía tomada en el equipo ubicado en Bogotá.

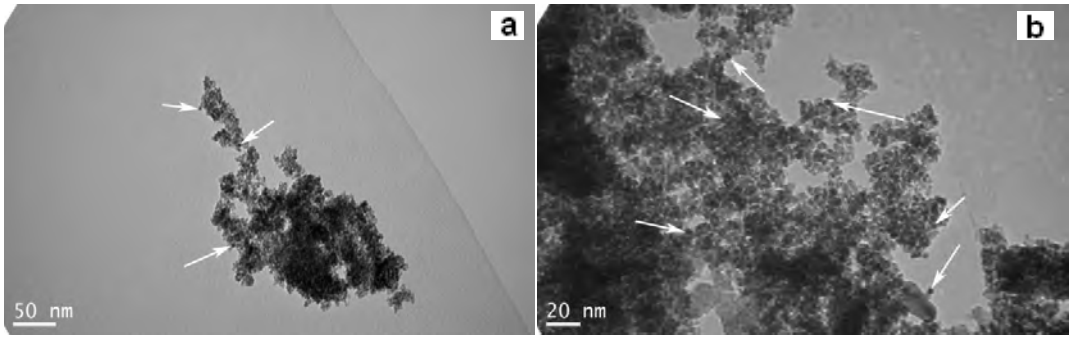


Figura 34**.** Micrografías para el catalizador Au/CeO_2 _DAE, a) 300 000x,b) 600 000x

Al igual que en las otras dos muestras, el contraste entre el metal y el óxido es bajo, sin embargo se aprecia a altas resoluciones partículas metálicas de alrededor de 3 nm, y partículas de soporte más pequeñas comparadas con las del catalizador Au/CeO_2 _IWI.

El análisis de las micrografías tomadas para los tres catalizadores, muestra tamaños de partícula de óxido de cerio, del orden de nanómetros, la medición de las mismas revela un tamaño de partícula alrededor de 10-15 nm, sin embargo en algunos casos la medición se dificulta debido a la aglomeración del material. Para el catalizador Au/CeO_2 _IWI, las partículas se encuentran entre 15 y 20 nm. En cuanto a las partículas de oro, se encuentra que el contraste entre el metal y el óxido es muy bajo, debido al peso molecular de los componentes, lo que dificulta la identificación de las mismas. Desafortunadamente el equipo utilizado en la Universidad Nacional, sede Palmira, donde se obtuvo las fotos con las más altas resoluciones (600 000x), no cuenta con análisis por dispersión de rayos X (EDX) que permita identificar las composiciones químicas locales y globales de cada

muestra. Las partículas metálicas identificadas se encuentran entre 3 y 6 nm, tamaño esperado con los métodos utilizados [147, 176].

4.3 OXIDACIÓN DE GLICEROL CON LOS CATALIZADOR 1%Au/CeO_2 PREPARADO POR LOS MÉTODOS DAE, IWI Y DP

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo utilizando el sistema de reacción a presión atmosférica ya descrito en el capítulo 3. En la tabla 14, se presenta las condiciones para cada reacción y los resultados para los perfiles de concentración obtenidos, la conversión y la selectividad alcanzadas para cada ensayo se presentan desde la figura 37 a la 44. En este caso no se adiciona soda al medio de reacción, debido a que se desea evaluar la actividad catalítica debida únicamente a la estructura catalítica del sistema obtenida en cada método de preparación.

Tabla 14. Condiciones de reacción utilizadas para la evaluación de los catalizadores Au/CeO_2

Catalizador	m. cat. (mg)	Tiempo rx (min)	% Au nominal (peso)
CeO_2	800	420	
Au/CeO_2_IWI	795	320	1
Au/CeO_2_DAE	800	380	1
Au/CeO_2_DP	794	370	1

Flujo de O_2 (ml/min) =150, T (°C) = 60, glicerol/Au (mol/mol) = 2500

Antes de iniciar con el análisis de los resultados obtenidos para los catalizadores 1% Au/CeO_2, se realizaron dos ensayos para evaluar si existe algún tipo de actividad del óxido de cerio sin presencia de la fase activa, con y sin presencia de soda. Los resultados se presentan en las figuras 35 y 36.

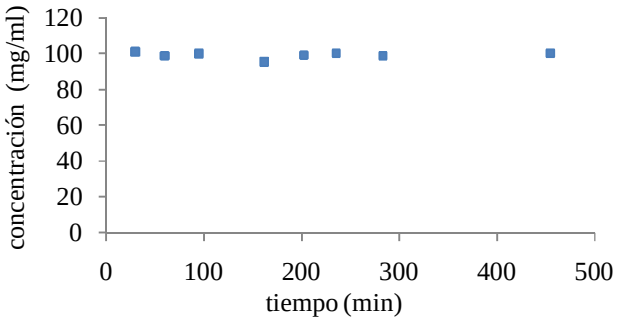


Figura 35. Perfil de concentración de glicerol, reacción con el soporte CeO_2

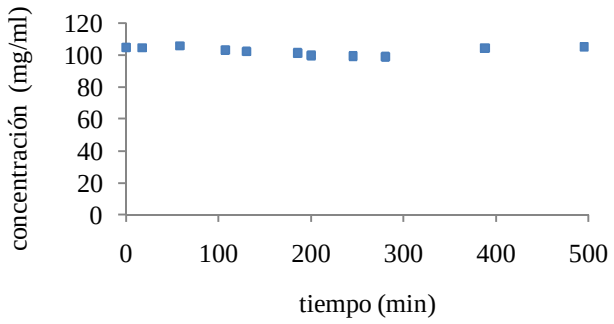


Figura 36. Perfil de concentración de glicerol, reacción con el soporte CeO_2, GLIC/NaOH = 1

Los resultados obtenidos muestran que el glicerol no reacciona en atmósfera oxidante en presencia de óxido de cerio, que no existe una interacción entre el óxido y la soda del medio y que el soporte no es capaz por sí solo de promover la oxidación de la molécula. En las figuras 37 y 38, se presentan los resultados de perfil de concentración y selectividad para la oxidación con el catalizador 1%Au/CeO_2_IWI.

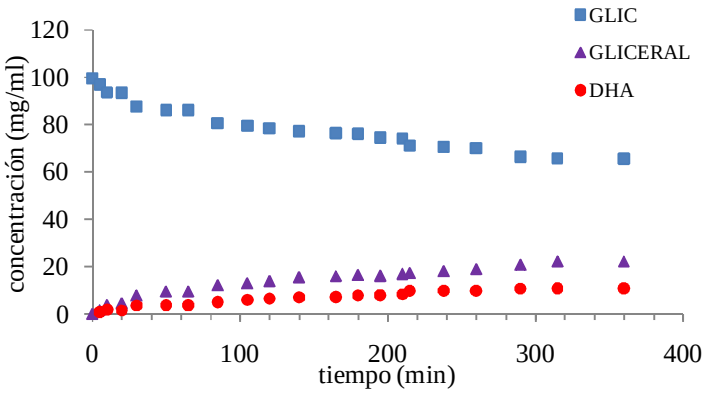


Figura 37. Perfil de concentración de las especies de reacción, 1%Au/CeO_2_IWI, T=60°C, sin soda.

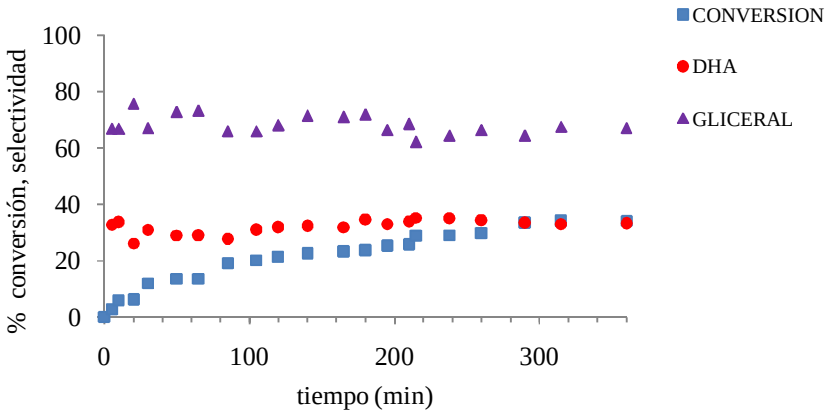


Figura 38. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2 _IWI T=60°C, sin soda.

El catalizador preparado por el método IWI presenta actividad catalítica a 60°C, la conversión alcanzada en 360 min es de 34.1%, menor de la alcanzada por el catalizador 2%Au/CeO_2 (52.7%), donde la cantidad de metal activo es mayor. Es de notar que lo productos obtenidos son mayoritariamente gliceraldehído y dihidroxiacetona, no hay presencia de compuestos más oxidados como ácidos carboxílicos, mostrando que la superficie no presenta selectividad hacia la oxidación del aldehído. Esto se puede atribuir a la presencia de tamaños de partícula más grandes que presentan menor actividad, acorde con los resultados del grupo de Ketchie [129].

En las figuras 39 y 40, se presentan los resultados obtenidos con el catalizador 1%Au/CeO_2_DP; en éstas se presentan los perfiles de concentración de las especies y la selectividad y conversión en el tiempo.

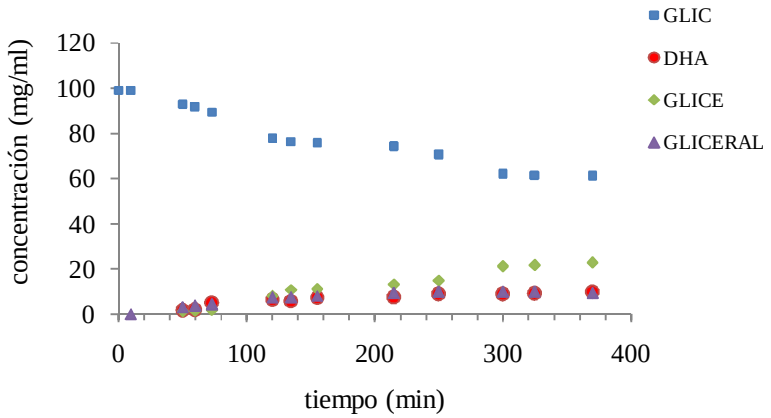


Figura 39. Perfil de concentración de las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DP, T=60°C, sin soda.

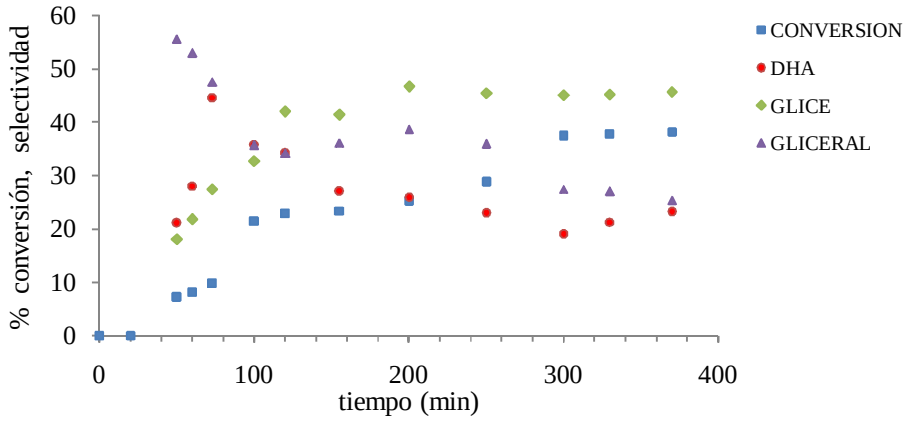


Figura 40. Perfil de selectividad molar hacia los productos, catalizador 1%Au/CeO_2_DP, T=60°C, sin soda.

Este catalizador muestra mayor conversión (38%), 4% mayor al ser comparado con el catalizador 1%Au/CeO_2_IWI. La diferencia principal es la aparición de otra sustancia, al parecer este catalizador es más selectivo hacia la formación del ácido glicérico, producto de la oxidación de gliceraldehído inicialmente formado, disminuyendo la selectividad hacia el mismo alrededor del

40%. Estos resultados permiten inicialmente proponer que el método de preparación no afecta fuertemente la conversión, pero si la selectividad hacia los productos de mayor grado de oxidación.

En las figuras 41 y 42, los resultados obtenidos para el ensayo de oxidación con el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE.

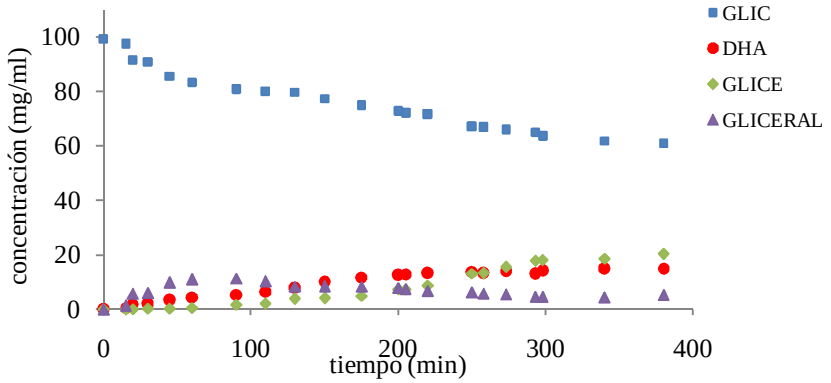


Figura 41. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, sin soda.

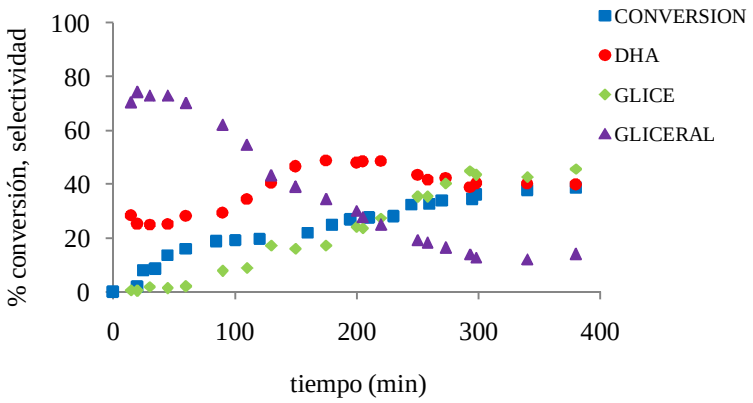


Figura 42**.** Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, sin soda.

El catalizador 1%Au/CeO_2_IWI, presenta casi la misma conversión que la alcanzada por el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE. Sin embargo, la producción de DHA es más alta, con una selectividad de casi 40%, la cantidad producida de gliceraldehído disminuye, y la producción de ácido glicérico es ligeramente menor comparado con el catalizador 1%Au/CeO_2_DP. Es posible que este comportamiento se deba a una mayor selectividad hacia la extracción del hidrógeno ya sea del grupo alcohólico secundario o a la extracción del hidrogeno del enlace C-H del mismo grupo carbonilo, incrementando la producción de DHA.

La comparación de los perfiles para las tres reacciones permite analizar el comportamiento de la reacción frente al mismo catalizador preparado por diferentes métodos. En la figura 43 se muestran

los perfiles de concentración de glicerol para los tres catalizadores y la tabla 15 las conversiones alcanzadas.

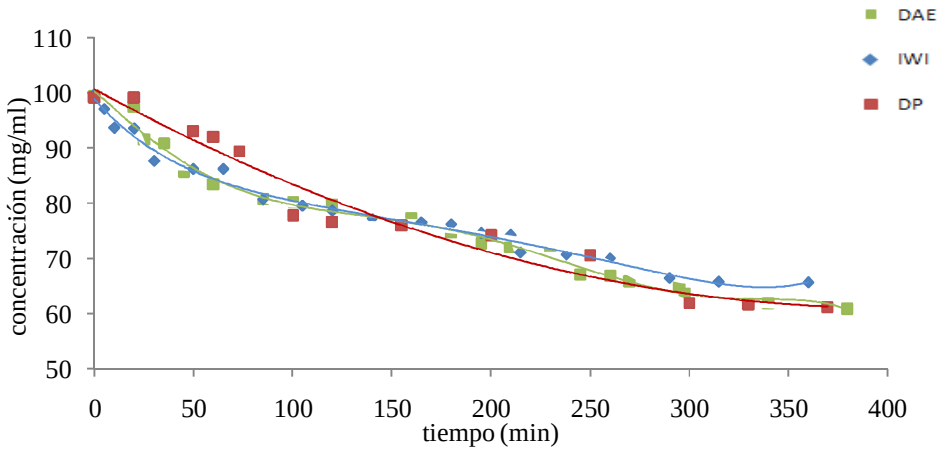


Figura 43. Comparación de perfil de concentración de glicerol para el catalizador 1%Au/CeO_2 preparado por los métodos de IWI, DP y DAE.

Tabla 15. Conversión alcanzada con el catalizador Au/CeO_2 preparado por diferentes métodos.

Catalizador	Método preparación	sin soda	con soda	Tiempo (min)	Conversión %
CeO_2	sol-gel		X	500	---
CeO_2	sol-gel	X		460	---
1%Au/CeO_2	IWI	X		370	34.1
1%Au/CeO_2	DAE	X		370	38.7
1%Au/CeO_2	DP	X		370	38.2

Debido a que los catalizadores presentan diferentes porcentajes de oro, se calculó el valor de TOF para cada uno de ellos a un tiempo de 2 h, expresado como número de moles de glicerol convertidas, por mol de oro, por minuto. Los resultados se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Valores de TOF calculados para los catalizadores 1%Au/CeO_2

Método Preparación	mol glicerol convertidas	tiempo (min)	masa catalizador	% peso Au	mol Au	TOF (min^{-1})
IWI	0.213	120	795	1.05	0.042	0.0419
DAE	0.232	120	800	0.98	0.040	0.0485
DP	0.228	120	794	1.01	0.041	0.0467

4.4 COMENTARIOS

Los resultados obtenidos muestran que no se aprecian cambios significativos en cuanto al perfil de concentración y conversión de glicerol para los tres catalizadores. En orden ascendente de número TOF, los catalizadores se organizan así: 1%Au/CeO_2 _DAE > 1%Au/CeO_2 _DP > 1%Au/CeO_2 _IWI.

Al comparar el catalizador de mayor, con el de menor conversión, se encuentra que una disminución en la cantidad de oro menor al 7%, causa un efecto en la disminución del TOF del 14%. Ya que las diferencias en la cantidad de oro en el catalizador son muy pequeñas, es posible que los resultados obtenidos no se deban solamente a la carga de oro en la superficie, sino a otras propiedades como tamaño de partícula y dispersión de la fase activa, que no se tuvieron en cuenta en la manera como se definió la expresión del TOF.

Para el caso del catalizador Au/CeO_2 _IWI, a pesar de tener la mayor cantidad de oro soportada, fue el que menor TOF presentó (0.419 min^{-1}), el análisis de MET muestra partículas de soporte más grandes; es posible en este caso que la interacción entre el oro y el óxido sea menor comparada con los otros dos catalizadores, o que los sitios activos no sean igualmente accesibles por parte de la molécula de glicerol, explicando la disminución en el TOF.

A pesar de que se cuenta con un sistema catalítico con los mismos componentes (fase activa de oro y el soporte óxido de cerio), la selectividad, al contrario de la conversión, presenta cambios significativos, lo que revela que la producción de una u otra sustancia es sensible al método de preparación del catalizador. Esto concuerda con lo discutido en la bibliografía, para el caso de catalizadores de oro, se ha encontrado que la selectividad se puede ver afectada por el método de preparación, a través de propiedades como dispersión, acidez del soporte, estado electrónico del oro y propiedades redox que orientan la preferencia hacia uno y otro producto [127].

En la tabla 17 se presentan los valores de conversión y selectividad para cada catalizador evaluado. Los tres principales productos son dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido glicérico, es de mencionar que para ninguno de los tres catalizadores se obtienen sustancias como ácido hidroxipirúvico, oxálico y glicólico.

Para el catalizador Au/CeO_2_IWI, no se produce ácido glicérico, contrario a lo obtenido con el catalizador Au/CeO_2_DP, donde se obtiene la mayor cantidad del mismo (selectividad de 52%) debido a la oxidación sucesiva del gliceraldehído. Para el catalizador Au/CeO_2_DAE, la selectividad hacia gliceraldehído es la más baja (14%) debido a la oxidación sucesiva hasta ácido glicérico. En cuanto a la producción de dihidroxiacetona, la mayor selectividad se presenta para el catalizador Au/CeO_2_DAE (39.8%) y la menor con Au/CeO_2_DP (23.2%). Estos resultados muestran que para los catalizadores preparados se presenta afinidad tanto hacia la oxidación del grupo alcohol primario como del secundario.

Tabla 17. Selectividad hacia los productos para los catalizadores Au/CeO_2

Catalizador	% conversión	% Selectividad Final		
		DHA	GLICERAL	GLICE
$1\%Au/CeO_2$_IWI	34.12	33.06	67.05	----
$1\%Au/CeO_2$_DP	38.24	23.20	24.34	51.57
$1\%Au/CeO_2$_DAE	38.73	39.82	14.09	45.70

Tiempo de reacción (min) = 370

En general, para el caso de los catalizadores de oro, dependiendo del método de preparación y el soporte utilizado, es posible obtener diferentes configuraciones del sistema catalítico, que difiere principalmente en el tamaño de partícula y en el grado de interacción entre las fases [91]. Sin embargo en este caso, no se aprecian diferencias marcadas en el tamaño de partícula del metal, para todas las muestras se encuentran tamaños entre de 3 y 6 nm intervalo relativamente restringido como para explicar el comportamiento presentado. Por lo tanto, el tamaño de partícula no es el parámetro de comparación, y se debe tener en la cuenta que el método de preparación posiblemente afecta otras propiedades superficiales como la interacción fase activa-soporte, el grado de dispersión y el estado electrónico de las especies.

Como se mencionó, uno de los mecanismos propuestos con el catalizador Au/CeO_2 incluye la formación de especies catiónicas de oro cuya presencia es bastante sensible al método de preparación, e incluso a las condiciones de tiempo de contacto y temperatura. En los métodos utilizados, el agente precipitante encargado de hidrolizar el precursor para cada método es diferente, así como las condiciones de temperatura y el tipo de contacto entre las fases. Se ha encontrado que para catalizadores de óxido de cerio, la utilización de soda, urea o carbonato de sodio como agentes precipitantes, así como el tiempo de contacto y la temperatura influyen en las propiedades del catalizador obtenido. En presencia de NaOH, a temperaturas alrededor de 80°C y tiempos prolongados de contacto como en el caso del método DP, se observa que el Au^0 predomina sobre la especie Au^{+1} [91].

En este caso, es posible que para cada uno de los métodos, la facilidad de aparición de especies activas se vea influenciada por el grado de interacción entre la fase activa y el soporte, logrado a través del método de preparación. Para el caso del método de intercambio iónico directo (mayor TOF presentado), no se utiliza ningún agente precipitante externo; la deposición del oro se lleva a cabo a través de la formación del hidróxido con los grupos –OH superficiales disponibles en el soporte, esto, al contrario de los otros dos catalizadores, incide en que la interacción presentada con el metal sea mayor. Una mayor interacción fase activa-soporte para el caso del oro, representa cambios electrónicos e incluso morfológicos de la partícula depositada, debido a la deformación de las partículas inducida por la fuerza con el soporte; los números de coordinación disminuyen al igual que la energía de enlace en la interfase y la disponibilidad de los electrones superficiales es mayor, favoreciendo la adsorción de la molécula a reaccionar.

Igualmente se debe tener en cuenta que aunque la temperatura de calcinación seleccionada asegura la descomposición del hidróxido de oro hacia oro metálico, a temperaturas menores a 600ºC, es posible encontrar en algunos casos presencia de especies cloradas o iones de sodio y calcio residuales del agente precipitante utilizado que no fueron removidos en el paso de lavado [90]. El método de intercambio iónico evita que alguna de estas especies se presente, debido a que no se utiliza una sustancia externa modificadora de pH.

4.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SODA EN EL MEDIO DE REACCIÓN CON EL CATALIZADOR 1%Au/CeO_2

Los resultados presentados en el capítulo 1 para el catalizador Au/CeO_2 con soporte de tipo comercial, muestran que la presencia de soda en el medio de reacción favorece el comportamiento catalítico del material así como la conversión alcanzada. Con base en estos resultados se realizan ensayos de oxidación con diferentes concentraciones de soda, se decidió utilizar el catalizador 1%Au/CeO_2, preparado por el método DAE, que mostró la mayor conversión y selectividad hacia DHA.

Los resultados de perfil de concentración, conversión y selectividad para el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE, con una relación molar soda/glicerol=3, presentan en las figuras 44 y 45.

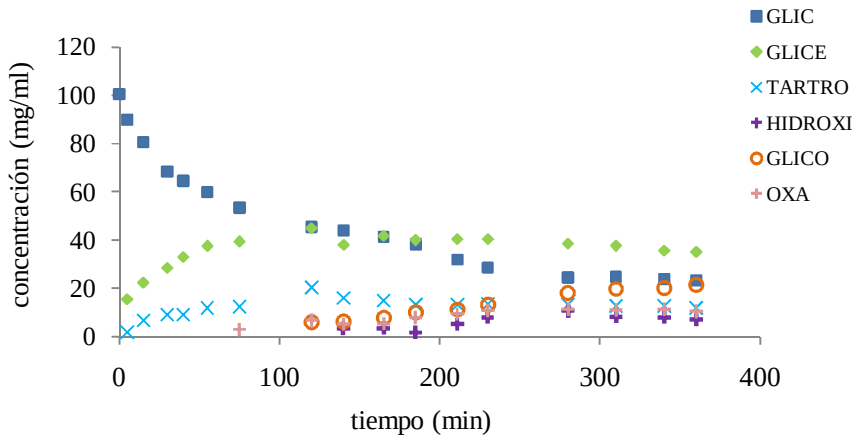


Figura 44. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =3

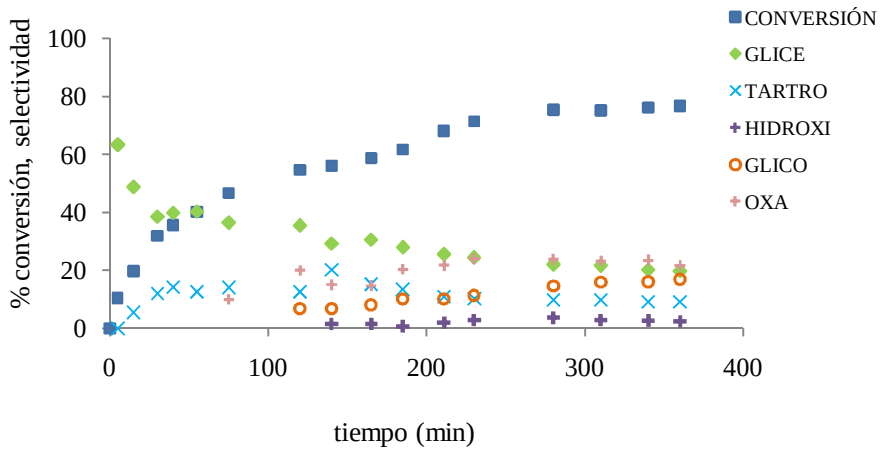


Figura 45. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =3

Un incremento en la concentración de la cantidad de NaOH, muestra un incremento en la velocidad de reacción, confirmando de nuevo el efecto favorable de la presencia de soda frente en la oxidación y coincidiendo tanto con los resultados de los ensayos anteriormente realizados como con lo reportado en la literatura [142]. La selectividad también se ve fuertemente afectada si se tiene en la cuenta que para los ensayos anteriores, con este catalizador los únicos productos obtenidos fueron gliceraldehído, ácido glicérico y dihidroxiacetona. Para esta reacción aparecen sustancias como ácido tartrónico, hidroxipirúvico, glicólico y oxálico y no se identifica la presencia de sustancias como gliceraldehído y la dihidroxiacetona. Se alcanzó una selectividad para ácido tartrónico de 33%, y para ácido glicérico y glicólico de 13% y 8% respectivamente, la formación de estos compuestos se lleva a cabo a expensas de la reacción de gliceraldehído y dihidroxiacetona formados inicialmente.

Al parecer a esta concentración de soda, sustancias como gliceraldehído y dihidroxiacetona son bastante inestables, incluso tanto el ácido glicérico como el ácido tartrónico formados tienden a oxidarse para dar paso a ácidos más oxigenados y de cadena más corta.

En las figuras 46 y 47, se presentan los perfiles de concentración de las especies en el tiempo, y los perfiles de conversión y selectividad obtenidos con el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE, a una relación molar de soda/glicerol = 5

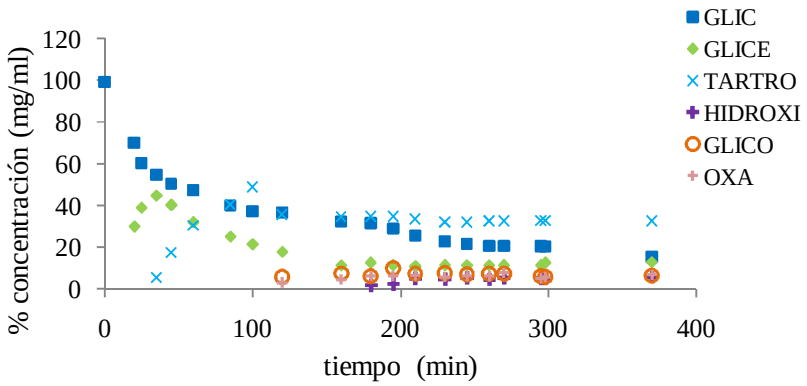


Figura 46. Perfil de concentración para las especies en el medio de reacción, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) = 5

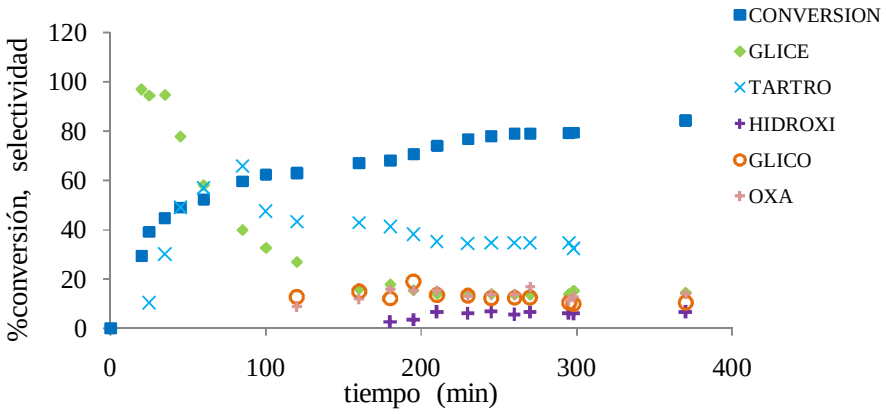


Figura 47. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =5

Concentraciones mayores a 1 M de soda en el medio acuoso evidentemente incrementan la velocidad de reacción. En la figura 46, se aprecia una disminución significativa de la concentración de glicerol en los primeros minutos, las moles de reactivo disminuyen casi a la mitad durante la primera hora. Sin embargo, de nuevo la selectividad se ve fuertemente afectada, se muestra un incremento en la concentración de ácido tartrónico y una disminución de ácido glicérico gracias a la aparición de especies más oxidadas como ácido glicólico y oxálico.

La figura 48, muestra una comparación de los perfiles de concentración para relaciones molares de NaOH/glicerol de 0, 1, 3, 5. Un incremento de 5 veces la cantidad de soda aumenta la conversión alcanzada en 45% para el mismo tiempo de reacción. Esto muestra que el paso deshidrogenante que se considera el paso lento del mecanismo, se ve acelerado por la presencia de grupos –OH en la superficie que actúan como sitios nucleofílicos [128, 192], y atraen la nube electrónica del enlace O-H del alcohol hacia el sitio deshidrogenante.

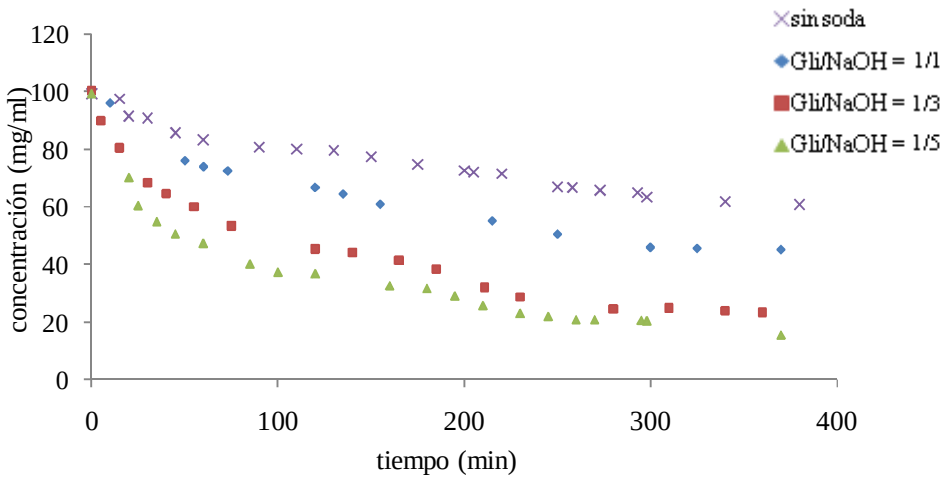


Figura 48. Comparación del perfil de concentración en función de la cantidad de soda, 1% Au/CeO_2_DAE, T= 60°C

A concentraciones mayores de 1M de soda se aprecia la aparición de sustancias como ácido hidroxipirúvico, ácido oxálico y ácido glicólico, y se supone la oxidación casi inmediata del gliceraldehído hacía ácido glicérico que también se sigue oxidando. Los perfiles de concentración de las especies permiten determinar la ruta de oxidación; la concentración de ácido glicérico disminuye a costa de la aparición de ácido tartrónico, sin embargo la selectividad hacia éste también disminuye, originando la aparición de ácido oxálico, glicólico y en menor medida hidroxipirúvico.
Esto muestra que la estabilidad de los productos menos oxidados es baja conforme aumenta la concentración de soda. Es de notar que para las dos reacciones con mayor cantidad de soda, se encontró en los resultados del análisis cromatográfico la presencia de un pico no identificado, a un tiempo de 7.789 min, comparando estos tiempos con los tiempos de retención de otros investigadores [56] y suponiendo la presencia de sustancias más oxidadas, es posible que se trate de especies como ácido glioxílico o ácido mesoxálico, aunque es una selectividad baja y no supera el 5% del total, pueden ser una sustancia con más de un grupo funcional oxidado.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo reportado en la literatura para el caso de catalizadores Au/C [142], a mayores concentraciones de soda, aumenta la velocidad de reacción pero se sacrifica la selectividad hacia sustancias C_3. Es de mencionar que en el caso de catalizadores con soportes de carbono, se reporta que no se encuentra reactividad alguna sin presencia de soda en el medio de reacción [133]. Frente a estos sistemas catalíticos, la utilización de óxidos metálicos presenta una ventaja, el sistema catalítico es capaz por sí solo de activar la molécula y oxidarla, sin necesidad de la presencia de NaOH y al mismo tiempo se tienen la posibilidad de modificar la selectividad deseada con la concentración del medio básico.

Al notar la baja selectividad hacia especies como acido glicérico y dihidroxiacetona, y la aparición de otras como ácido tartrónico, glicólico e hidroxipirúvico, se realizaron ensayos de estabilidad de los productos con el mismo catalizador utilizado a diferentes concentraciones de soda; 1%Au/CeO_2_DAE. Se prepararon mezclas de dihidroxiacetona y ácido glicólico a concentraciones

molares iniciales iguales a las utilizadas para el glicerol, si se asume que todo el glicerol se convierte con selectividad del 100 % para cada uno de ellos, las mezclas también contienen gliceraldehído, sin embargo la concentración inicial del mismo es 10 veces menor a la de los demás componentes debido a las cantidades disponibles del patrón. Esta mezcla se sometió a las mismas condiciones de reacción con y sin presencia de soda y los resultados se presentan en las figuras 49 y 50.

Los resultados revelan que en presencia de soda (relación 1:3), tanto el aldehído como la DHA, son inestables y en poco tiempo han reaccionado casi por completo, promoviendo la producción de ácido glicólico, hidroxipirúvico y tartrónico, coincidiendo con lo obtenido en los ensayos anteriores, sin embargo no se revela la presencia de ácido oxálico, al parecer no se produce por la oxidación de ácido glicólico, sino debido al rompimiento de los ácidos ya formados, como ácido tartrónico e hidroxipirúvico.

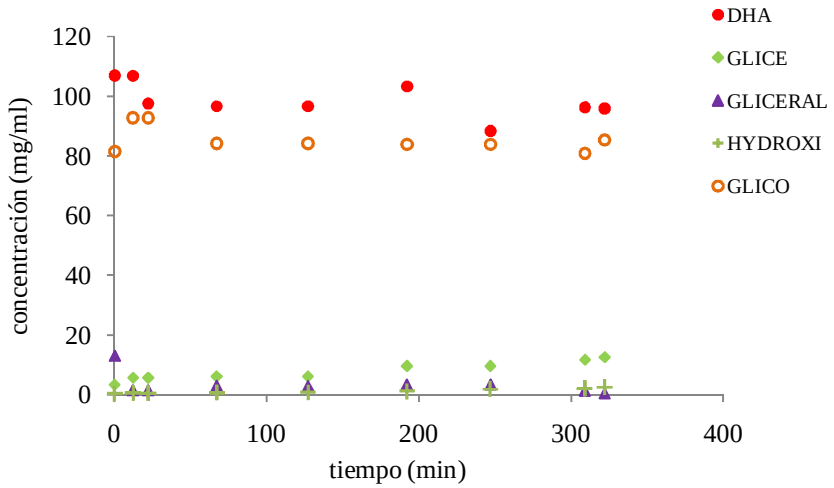


Figura 49. Perfiles de concentración de las especies en la evaluación de estabilidad de productos, 1%Au/CeO_2_DAE, T=60°C, sin soda

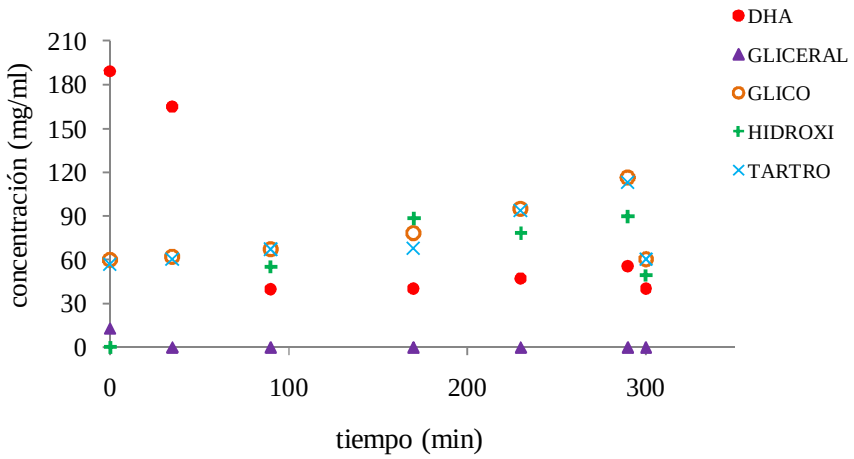


Figura 50. Perfiles de concentración para las especies en la evaluación de estabilidad de productos en presencia de soda. 1%Au/CeO_2_DAE T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=3

Los resultados, concuerdan con lo obtenido en las reacciones anteriores, en un medio ausente de soda, las sustancias producto evaluadas permanecen relativamente estables, se nota la aparición de una concentración baja de ácido glicérico debido a la oxidación de gliceraldehído, igualmente la disminución en la cantidad de dihidroxiacetona explica la aparición de ácido hidroxipirúvico. Sin embargo la oxidación no es total y las sustancias no se oxidan consecutivamente. Lo contrario sucede a una concentración más alta de soda, a una relación molar NaOH/glicerol de 3 la concentración de gliceraldehído cae a cero en los primeros minutos de la reacción, la cantidad de dihidroxiacetona disminuye y la concentración de ácido hidroxipirúvico se incrementa, y el poco ácido glicérico formado, consecuencia de la oxidación del aldehído, explica la aparición de ácido tartrónico en la reacción. Estos resultados concuerdan con las rutas de oxidación propuestas para el glicerol, presentados en el capítulo anterior, confirmando así la secuencia de obtención de los productos de oxidación.

La naturaleza del soporte y las propiedades superficiales del sistema catalítico, influyen directamente en la conversión y la selectividad alcanzada en la oxidación de glicerol. Así mismo el método de preparación al parecer modifica el tipo de interacción entre la fase activa y el soporte y el tipo de especies en la superficie. Propiedades como movilidad de oxígeno y tipo de acidez superficial determinan la ruta de reacción hacia la obtención de los productos de oxidación ya sea a través de la actividad hacia grupos alcohólicos y aldehídos primarios o hacia grupos alcohólicos secundarios.

Los ensayos iniciales realizados muestran que cambiando la naturaleza del soporte y por ende las propiedades superficiales de la estructura catalítica, se obtienen conversiones de glicerol entre el 50 y el 70%. Una de las propiedades que presentan algunos de los catalizadores evaluados es la movilidad de oxígeno o transferencia de especies de oxígeno sobre la superficie del catalizador.

El catalizador 1%Au/CeO_2 preparado por diferentes métodos mostró actividad y resultados de selectividad altos hacia sustancias mono-oxidadas como gliceraldehído y dihidroxiacetona, coincidiendo con los resultados de varios autores [121, 194, 195] que discuten y comprueban que la facilidad de formación de vacancias de oxígeno a través del ciclo de redox del catalizador, favorece la velocidad de reacción en oxidación de alcoholes y aldehídos.

4.6 INFLUENCIA DEL ÁREA SUPERFICIAL Y LA CANTIDAD DE ORO EN EL CATALIZADOR Au/CeO_2

La naturaleza del soporte y el método de preparación son parámetros que influyen significativamente en la conversión y en la selectividad de la oxidación de glicerol con catalizadores de fase activa de oro. Los catalizadores inicialmente evaluados presentan diferencias no solo en cuanto a la naturaleza del soporte, sino en el área superficial y en la cantidad de oro depositada, dos variables que para el caso de catalizadores de oro en la oxidación de otros compuestos como CO han demostrado tener influencia en la actividad catalítica.

En esta sección se comparan los resultados obtenidos con catalizadores Au/CeO_2 con diferente área superficial y cantidad de oro depositada. Para esto se preparó un catalizador $2\%Au/CeO_2$, el soporte fue preparado por el método *pseudo* sol-gel y para la fijación de oro en la superficie se utilizó el método de intercambio aniónico directo. El área superficial de dicho catalizador fue de 52.3 m^2/g, y será llamado $2\%Au/CeO_2$_DAE (LSA).

La actividad de este catalizador se comparó con los otros dos catalizadores de Au/CeO_2, el primero $2\%Au/CeO_2$ que tiene un soporte comercial y tiene alta área superficial (206 m^2/g) y será llamado $2\%Au/CeO_2$_DAE (HSA) y el segundo con el catalizador $2\%Au/CeO_2$_DAE (LSA) ya preparado, cuya área superficial es de 52.2 m^2/g. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 51 y 52.

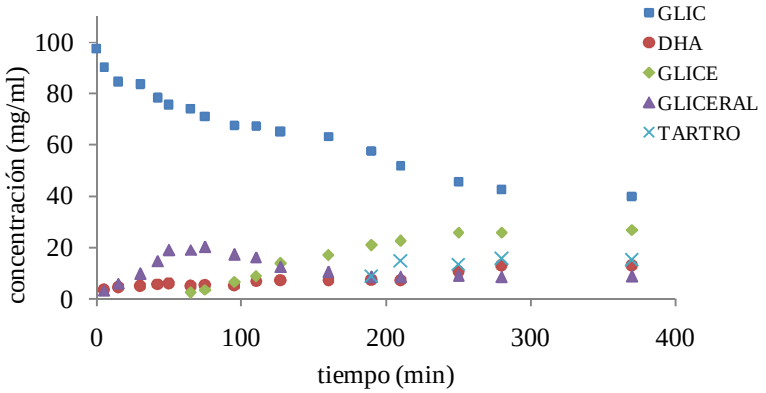


Figura 51. Perfil de concentración de las especies, $2\%Au/CeO_2$_DAE (LSA), T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

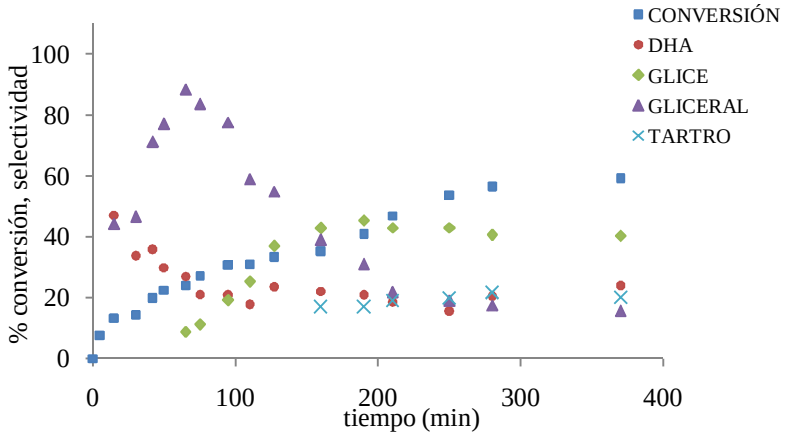


Figura 52. Perfil de selectividad molar hacia los productos, $2\%Au/CeO_2$_DAE (LSA) T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

El catalizador $2\%Au/CeO_2$_DAE (LSA) presentó un conversión final de 59%, con selectividad hacia ácido glicérico, dihidroxiacetona, gliceraldehído y ácido tartrónico, donde predomina la presencia de los dos primeros con valores de selectividad de 40% y 24% respectivamente. Es de

notar que la cantidad de gliceraldehído disminuye conforme aumenta la cantidad de ácido glicérico y que aparece el ácido tartrónico que es una especie más oxidada. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 18.

Tabla 18. Comparación de la actividad catalítica, para el catalizador 2% Au/CeO_2_DAE, con alta (HSA) y baja (LSA) área superficial.

				% Selectividad			
Catalizador	A_{BET} (m^2/g)	t reacción (min)	% Conversión	DHA	GLICERAL	GLICE	TARTRO
2%Au/CeO_2 (HSA)	206	360	62.3	21.0	18.3	29.2	31.2
2%Au/CeO_2 (LSA)	52.3	370	59.0	22.9	15.4	40.2	20.0

Catalizadores preparados por el método DAE, NaOH/GLI (mol/mol) =1

La comparación de los resultados para el sistema 2%Au/CeO_2, muestran que un aumento del área superficial de casi cuatro veces, representa un aumento en la conversión alcanzada de apenas un 3%. En cuanto a la selectividad, no se aprecian cambios significativos para la dihidroxiacetona y el gliceraldehído, diferencias apenas de 1 y 3% respectivamente, contrario ocurre con las cantidades de ácido glicérico y tartrónico, la selectividad hacia ácido glicérico es mayor en un 11% para el catalizador 2%Au/CeO_2 (LSA), mientras que para el ácido tartrónico disminuye en el mismo porcentaje respecto al catalizador 2%Au/CeO_2 (HSA).

Este comportamiento puede ser explicado si se asume que el aumento de la actividad en el caso de la oxidación de glicerol, está determinado por el número de sitios de fase activa presentes, antes que por el número de sitios activos del soporte. Aunque un aumento del área superficial se traduce en un aumento del número de vacancias de oxígeno, estas no son activas hacia la oxidación por si solas y es necesaria la presencia de fase metálica para llevar a cabo el mecanismo. Esto confirma lo supuesto para los ensayos realizados con los catalizadores de diferente tipo de soporte inicialmente evaluados, donde a pesar de encontrar diferencia en el área superficial de los mismos, no se encontró correlación alguna en cuanto a la conversión alcanzada. Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado para el caso de la oxidación de glicerol, Demirel y colaboradores [186] presentan un estudio donde concluyen que la conversión alcanzada no es apreciablemente sensible frente a los cambios en el área específica del soporte en el sistema catalíticos Au/CeO_2 estudiado y se obtienen perfiles de concentración de glicerol similares en el tiempo.

Sin embargo es de notar que se presentó un incremento no despreciable de alrededor del 10% en la producción de los dos ácidos carboxílicos presentes, esto puede ser debido a una mayor cantidad de especies de oxígeno en la superficie del catalizador dispuestas para la oxidación.

En cuanto a la comparación de los catalizadores por la cantidad de fase activa depositada, los resultados obtenidos de los ensayos catalíticos con los catalizadores 1%Au/CeO_2 (LSA) y 2%Au/CeO_2 (LSA) se presentan en la tabla 19.

Tabla 19. Comparación de la actividad catalítica, para el catalizador Au/CeO_2, de baja área superficial con diferente concentración de fase activa.

Catalizador	Conversión %	% Selectividad			
		DHA	GLICERAL	GLICE	TARTRO
$1\%Au/CeO_2$ _DAE(LSA)	52.4	32.0	27.7	22.1	17.0
$2\%Au/CeO_2$_DAE(LSA)	59.0	22.9	15.4	40.2	20.0

Catalizadores preparados por el método DAE, NaOH/GLI (mol/mol) =1, 370 min de reacción

Se obtuvo una conversión de 52% para el catalizador con 1% en peso de oro y de 59% para el catalizador con 2% en peso de fase activa. Para el catalizador $2\%Au/CeO_2$ (LSA) la selectividad hacia ácido glicérico y ácido tartrónico aumento en un 18 y 3% respectivamente comparadas con el catalizador $1\%Au/CeO_2$ (LSA), provocando la disminución en la cantidad de gliceraldehído en la solución debido a su oxidación sucesiva. En el caso de la dihidroxiacetona el catalizador $2\%Au/CeO_2$ (LSA) presentó una selectividad casi 10% menor respecto al otro.

Generalmente, el incremento en la cantidad de fase activa metálica sobre la superficie del catalizador, se traduce en un aumento en la cantidad de sitios activos disponibles de adsorción y deshidrogenación, por lo tanto es de esperar que la conversión aumente, sin embargo los resultados obtenidos muestran que para este caso un incremento en el doble de la cantidad de fase activa, solo representa el aumento de la conversión de glicerol en un 7%. Es posible que este comportamiento se pueda relacionar al cambio de otras propiedades superficiales, como tamaño de partícula y grado de dispersión obtenidos con el método de preparación para esa cantidad de oro a depositar. En el método de intercambio iónico directo se ha demostrado que el número de sitios disponibles de adsorción de las especies de oro de la solución precursora es proporcional al área superficial del soporte [191], en este caso, es posible que se promueva la formación de partículas de metal de mayor tamaño, debido a la baja dispersión lograda ante una cantidad de oro mayor y la misma área de soporte disponible.

Bajo esta suposición, es conveniente entonces que el incremento en el área superficial del soporte esté acompañado por un incremento proporcional en la cantidad de fase activa a depositar, con el fin de mantener, bajo el método de intercambio aniónico, propiedades similares de tamaño de partícula y grado de dispersión obtenidos. En este caso, si se comparan los datos mostrados en las tablas 18 y 19, para los catalizadores $2\%Au/CeO_2$ (HSA) y $1\%Au/CeO_2$ (LSA) el incremento de la conversión es de 10%, siendo un incremento mayor respecto a los obtenidos con catalizadores de mayor cantidad de fase activa en un catalizador de baja área superficial, o el incremento solo del área superficial del soporte para el caso de los catalizadores con un 2% en peso de oro.

5. ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS METÁLICOS PREPARADOS CON EL MÉTODO DE INTERCAMBIO ANIONICO DIRECTO EN LA OXIDACIÓN DE GLICEROL

Los catalizadores de oro soportados sobre óxidos metálicos, preparados por el método de intercambio aniónico directo, han mostrado actividad en la oxidación de glicerol independientemente del soporte o de las condiciones de reacción utilizadas. Para el caso del sistema 1%Au/CeO_2, al ser comparado con otros métodos de preparación, presentó el mejor comportamiento en cuanto a número TOF y selectividad hacia dihidroxiacetona.

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos catalíticos con diferentes catalizadores preparados con el método DAE, cambiando entre ellos el soporte, que parece ser uno de los parámetros que más influye en la selectividad de la reacción y alrededor del cual gira la discusión en la preferencia de uno u otro mecanismo de reacción.

La capacidad de óxido-reducción del óxido de cerio, se ve incrementada con la inserción de átomos de zirconio en la estructura tipo fluorita que aumenta la capacidad de almacenamiento y movilidad de oxígeno a través de la formación de defectos en la estructura [117]. Manteniendo la analogía del mecanismo de reacción propuesto para el óxido de cerio, en cuanto a la promoción de la formación de especies catiónicas de oro sobre la superficie gracias al ciclo de oxido-reducción del soporte [127], se presentan en la siguiente sección los procedimientos y los resultados obtenidos para dos estructuras catalíticas preparadas con fase activa de oro, uno de ellos con soporte tipo óxido mixto Ce-Zr y otro con óxido de zirconio.

Por otra parte, el catalizador con el soporte óxido de titanio, es el catalizador que mayor conversión presentó para la oxidación de glicerol entre todos los catalizadores hasta ahora evaluados. Teniendo en cuenta que la interacción fase activa-soporte se ve incrementada por la disminución del tamaño de partícula tanto del soporte como del metal, se evaluó el catalizador 1%Au/TiO_2 cuyo soporte fue preparado por el método sol-gel, método a través del cual es posible obtener partículas del óxido de tamaño nanométrico.

5.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Preparación de los soportes tipo óxido mixto de $Ce_{0.75}$-$Zr_{0.25}$-O, ZrO_2 y TiO_2

Para el óxido mixto, la relación molar de ambos metales fue Ce:Zr = 3:1, y se seleccionó con base en los resultados reportados por Dobrosz-Gomez y otros [196] en la oxidación de CO para el cual se obtuvo conversión completa a 68C°. Asumiendo que existen analogías en los mecanismos de oxidación en cuanto a la movilidad y formación de especies de oxígeno en la superficie.

El soporte de Ce-Zr se preparó con el método *pseudo* sol-gel, el mismo utilizado para la preparación del óxido de cerio. Siguiendo los procedimientos descritos en la bibliografía [185], se mezcló propionato de cerio producto de la disolución de acetato de cerio (III) hidratado en ácido propiónico una temperatura de ~130°C con reflujo, con el propionato de zirconio preparado de la misma manera a partir de acetil-acetonato de zirconio (IV) y ácido propiónico. Ambos precursores se mezclaron y se mantuvieron bajo agitación y reflujo total durante 1 h. Posteriormente se evaporó lentamente el solvente y el gel obtenido se llevó a calcinación a 550ºC a una velocidad de calentamiento de 2ºC/min.

Para el caso de la preparación del óxido de zirconio, se siguió el mismo procedimiento, esta vez se mezcló únicamente el precursor acetil-acetonato de zirconio (IV) y el ácido propiónico, bajo las mismas condiciones y siguiendo el mismo procedimiento, se obtuvo el gel que se llevó a calcinación a las mismas condiciones de temperatura, tiempo y rampa de calentamiento.

Para el óxido de titanio, se preparó inicialmente una mezcla isopropanol e isopropóxido de titanio al 97% con relación molar IPA/IT de 5, que se adicionó gota a gota a temperatura ambiente, en 700 mL de agua desionizada bajo agitación durante 2 h, manteniendo la relación molar agua/isopropóxido = 200. El lodo formado se filtra y se lava con el fin de retirar el isopropanol remanente. En este punto, una parte del lodo fue llevado a 80°C a secado durante la noche y calcinado a 450°C a una velocidad de 2°C/min, para obtener el material producto de la gelación.

La otra parte del lodo obtenido se lleva a un proceso de gelación, Se mezcla con una solución de ácido nítrico 1 M, manteniendo una relación de volumen HNO_3/sol = 0.25, esta mezcla se lleva a reflujo total a una temperatura de 90°C durante 6 horas bajo agitación, después de esto, el solvente se evapora hasta que la viscosidad se incrementa considerablemente y se nota la formación del gel. El material obtenido se seca a 80°C durante la noche y se lleva a calcinación a 450°C durante 4 h a una velocidad de calentamiento de 4°C/min.

Deposición de la fase activa de oro sobre los soportes preparados

Con base en los resultados y los procedimientos descritos para la deposición de oro sobre estructuras tipo óxido mixto [196, 197] y teniendo en cuenta que los valores de área superficial y punto isoeléctrico para el óxido de Ce-Zr y el de ZrO_2 son similares, se utilizaron las mismas condiciones de temperatura y concentración de la solución precursora de oro para ambos soportes. Para el caso del óxido de titanio, el procedimiento descrito por Ivanova y colaboradores [191], se utiliza una solución de precursor de oro ($HAuCl_4.3H_2O$) a una concentración de $1x10^{-4}$ M y el intercambio se lleva a una temperatura de 70ºC durante aproximadamente1.5 h. En la tabla 20 se describen las condiciones de preparación de los catalizadores.

Tabla 20. Condiciones de preparación de los catalizadores 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ y 1% Au/ZrO_2 y 1% Au/TiO_2 por el método DAE

Material	t. contacto (min)	[$HAuCl_4.3H_2O$] (M)	% peso Au nominal
1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	105	2.25E-04	1.123
1% Au/ZrO_2	100	2.30E-04	1.164
1% Au/TiO_2	110	1.00E-04	1.103

Temperatura de preparación de 70ºC y temperatura de calcinación de 300ºC

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE y 1% Au/ZrO_2_DAE y 1% Au/TiO_2_DAE

A los catalizadores preparados se les realizó, análisis por difracción de rayos X y para el caso de lo catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ y 1% Au/TiO_2 se realizaron análisis de MET.

5.2.1 Difracción de rayos X

En la figura 53 se presentan los difractogramas obtenidos para los catalizadores 1%Au/ZrO_2, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 1%Au/CeO_2 y para el soporte $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$.

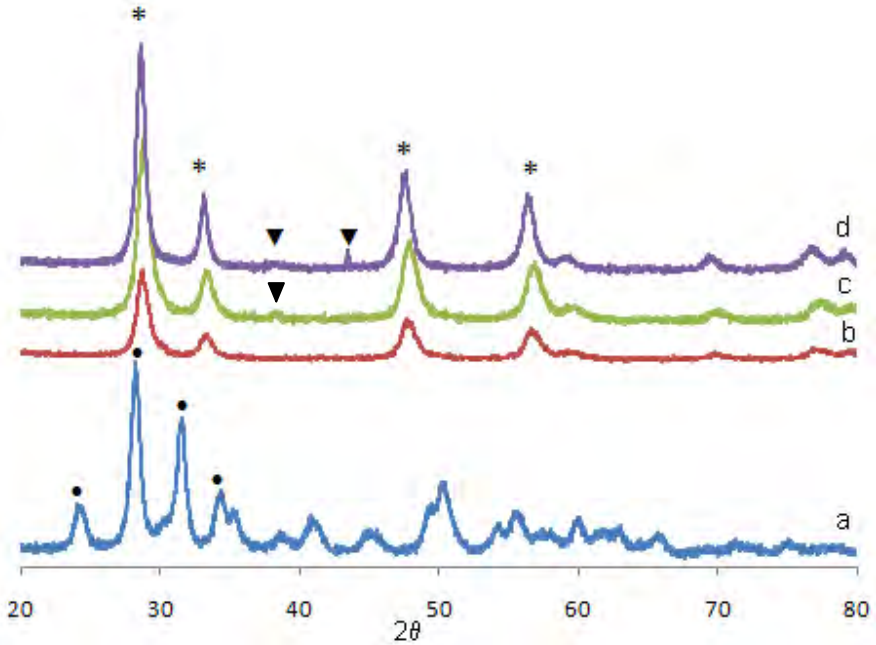


Figura 53. Difractogramas de rayos X para los catalizadores preparados por el método DAE. a) 1%Au/ZrO_2 (•ZrO_2), b) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, c) 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, d) 1%Au/CeO_2 (*CeO2, ▼Au)

El análisis de los difractogramas muestra estructuras de alta cristalinidad, con picos bien definidos. La comparación entre los difractogramas b, c y d de la figura 53, muestran que se mantienen los picos característicos de la estructura tipo fluorita para el catalizador óxido mixto de Ce y Zr, al compararse con el catalizador de óxido de cerio anteriormente preparado. La inclusión de pequeñas cantidades de zirconio en la estructura causa un ligero corrimiento de los ángulos de aparición de los picos que se puede relacionar con un incremento en el parámetro de malla.

Para el catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (figura 53c), se identifican los picos característicos de la estructura tipo fluorita para el óxido mixto a 28.729º, 33.326º, 47.867º y 56.918º al ser comparados con el patrón (00-002-1311), se nota un pequeño pico a un ángulo de 38.328º que se atribuye a oro metálico al compararlo con el patrón (JCPDS 01-071-3755).

Para el caso del catalizador 1%Au/ZrO_2 (figura 53a) los picos identificados a los ángulos 28.183º, 31.651º, 34.348º, 41.825º, corresponden con los picos de la estructura monoclínica del óxido de zirconio, al ser comparados con el patrón (JCPDS 00-037-1484).

En la figura 54 se presenta el difractograma de rayos x para el catalizador con soporte óxido de titanio

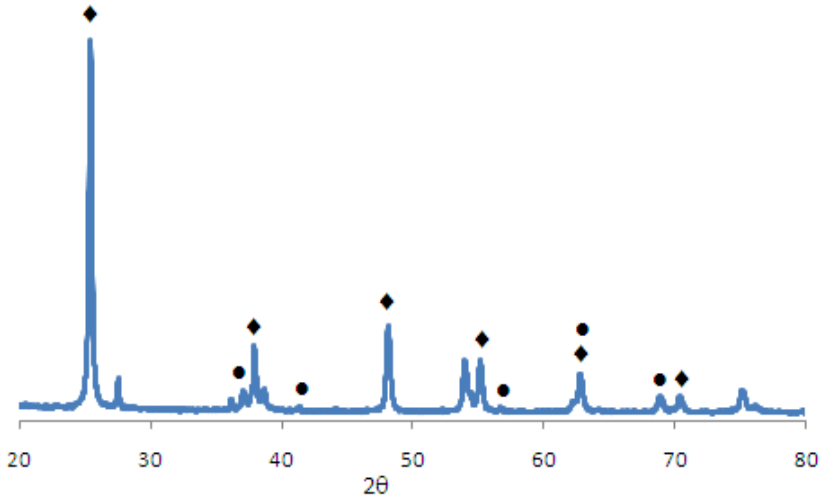


Figura 54. Difractograma de rayos X para el catalizador 1%Au/TiO_2, el soporte preparado por el método sol-gel y el catalizador por el método DAE. (♦Fase anatasa, • Fase rutilo)

La estructura presenta alta cristalinidad y se identifican los picos correspondientes a las fases anatasa y rutilo a 25.364º, 38.66º y 48.195º y 37.92º, 41.174º y 68.96º respectivamente al ser comparados con el patrón de difracción (JCPDS 01-089-4921 y 01-078-1510). Se nota que la estructura se encuentra principalmente en la fase anatasa, debido a la baja aparición e intensidad de la fase rutilo, esto corresponde con lo esperado a la temperatura de calcinación del material. En la tabla 21, se presentan los valores de tamaño de cristal calculados para cada uno de los materiales a partir de los datos obtenidos.

Tabla 21. Valores de tamaño de cristal calculado a través de la ecuación Debye-Scherrer para los catalizadores 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 1%Au/TiO_2 y 1%Au/ZrO_2

Catalizador	tamaño (nm)
1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$	11.2
1%Au/ZrO_2	24.2
1%Au/TiO_2	40.5

El tamaño se calcula como un promedio del tamaño obtenido entre los picos de mayor intensidad, identificados en el difractograma de rayos X.

5.2.2 Sortometría

La determinación del área superficial por el método BET a partir de los datos de las isotermas de adsorción para cada catalizador, muestra que los materiales con soporte óxido de cerio y óxido de Ce-Zr tienen un área superficial de 40.70 y 21.65 m^2/g respectivamente, son áreas relativamente bajas, pero se encuentran dentro de las esperadas para el método de preparación del soporte utilizado. Para el caso del catalizador con óxido de titanio, el área obtenida es de 115.02 m^2/g, un área mucho mayor, teniendo en cuenta que fue preparado con el método sol-gel.

5.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

El catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ se analizó a través de MET, las fotografías obtenidas se muestran a continuación en la figura 55.

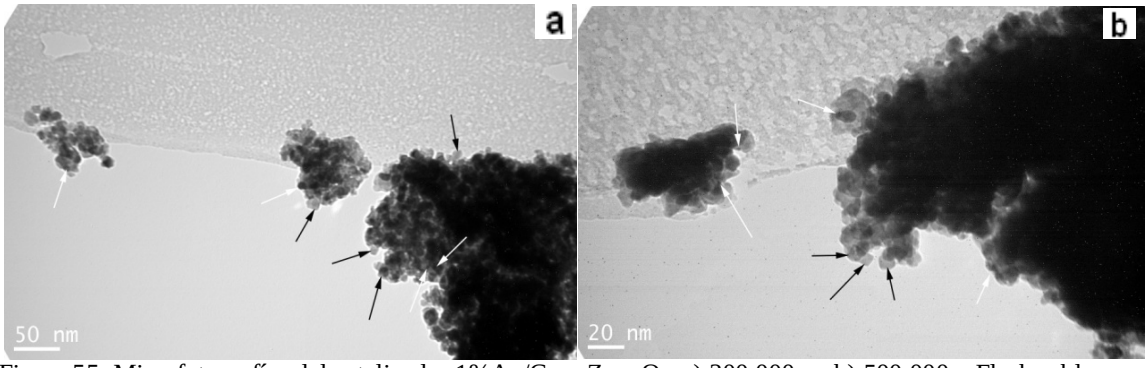


Figura 55**.** Microfotografías del catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, a) 300 000x y b) 500 000x. Flechas blancas, partículas metálicas, flechas negras partículas de soporte.

El análisis de las fotografías tomadas muestra un tamaño para las partículas entre 9 y 13 nm, estos resultados coinciden con los obtenidos por el análisis de difracción de rayos X para el caso del soporte, se identifican algunas partículas metálicas, alrededor de 3 y 5 nm, sin embargo el contraste de las partículas no es muy alto, lo que dificulta la medición de las mismas. Los resultados confirman de nuevo la obtención de partículas muy pequeñas con el método de preparación de intercambio iónico directo.

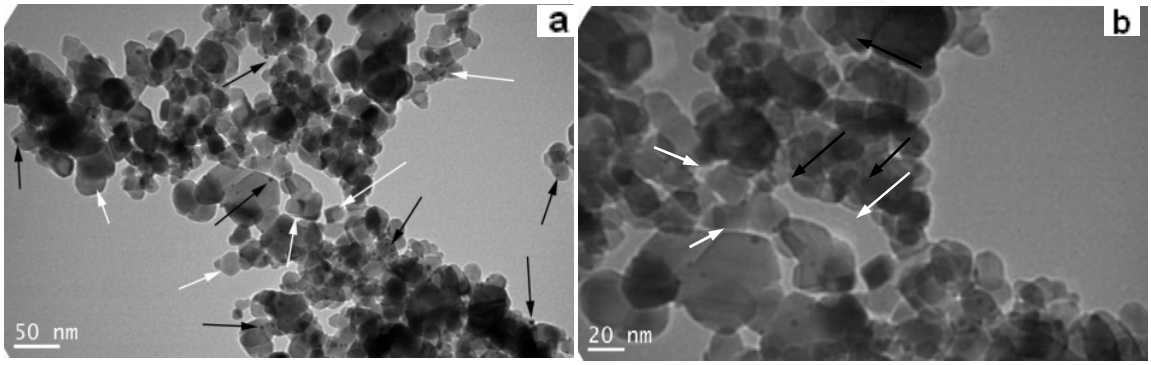


Figura 56. Microfotografías del catalizador 1%Au/TiO_2, a) 300 000x y b) 500 000x. Flechas blancas, partículas metálicas, flechas negras partículas de soporte.

Las microfotografías tomadas para el catalizador de 1%Au/TiO_2 muestran que para estos catalizadores el contraste entre las partículas es mayor, y la diferenciación entre las partículas de soporte y metal es mucho más fácil, para este catalizador se encuentra que se cuenta con partículas de soporte entre 20 y 40 nm y partículas metálicas ente 3 y 5 nm, confirmando de nuevo la obtención de nanopartículas a través de los métodos de preparación utilizados. La fotografía tomada a 300 000x, muestra que para las partículas metálicas, se define bien su forma, no se encuentran aglomeradas y están bien dispersas. El tamaño de partícula encontrado por esta técnica concuerda con el encontrado para el tamaño del cristal calculado por la técnica de difracción de rayos X.

5.3 EVALUACION CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE y 1% Au/ZrO_2_DAE y 1% Au/TiO_2_DAE EN LA OXIDACION DE GLICEROL

Bajo las condiciones seleccionadas, temperatura 60 ºC, flujo de O_2 = 150 ml/min, glicerol/NaOH=1, se realizaron los ensayos para ambos catalizadores.

En las figuras 57 a la 60 se presentan los perfiles obtenidos tanto de concentración de las especies como de selectividad y conversión en el tiempo con el catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE.

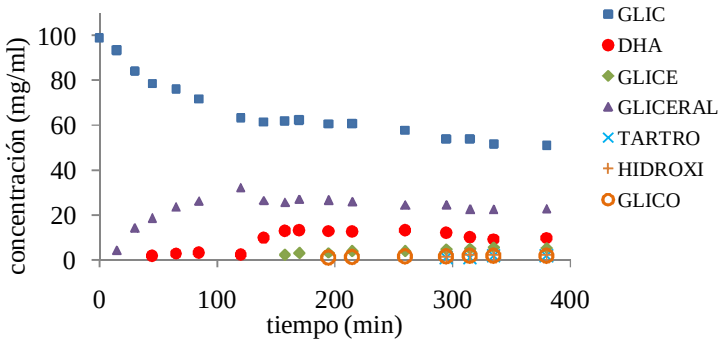


Figura 57.Perfil de concentración de las especie en el medio de reacción, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

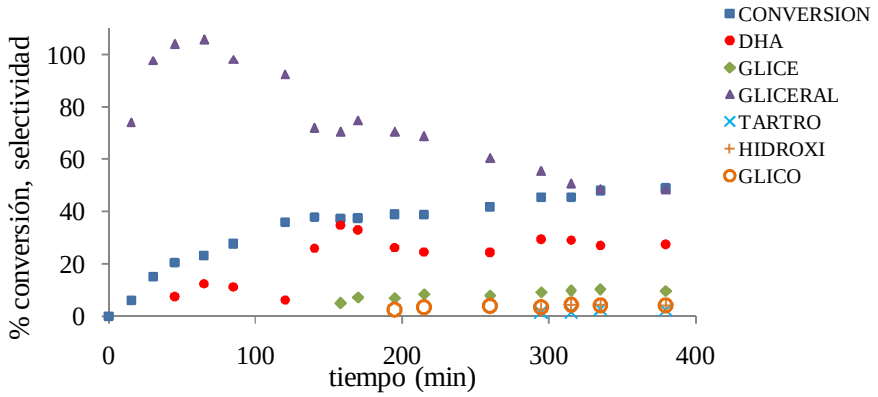


Figura 58. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

La conversión alcanzada para el catalizador mixto de Ce-Zr es de 50%, 2% menor a la alcanzada con el catalizador que solo contiene cerio, la inserción de zirconio en la estructura, antes que incrementar la conversión alcanzada, modifica los valores de selectividad para las especies y produjo cantidades pequeñas de ácido glicólico e hidroxipirúvico, sustancias que no se formaron con el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE, igualmente, la cantidad final de dihidroxiacetona disminuye en un 5% y se incrementa la cantidad de gliceraldehído al final de la reacción en un 20%. Los perfiles de concentración muestran que se mantiene casi constante la concentración de gliceraldehído, a pesar de la aparición de ácido glicérico, tartrónico, hidroxipirúvico e incluso glicólico, al parecer el incremento de la movilidad de oxígeno en la superficie promueve la oxidación y la aparición de ácidos carboxílicos, no obstante en conversiones bajas.

En las figuras 59 y 60 se presentan los resultados obtenidos para los perfiles de concentración y selectividad para la reacción con el catalizador 1%Au/ZrO_2_DAE.

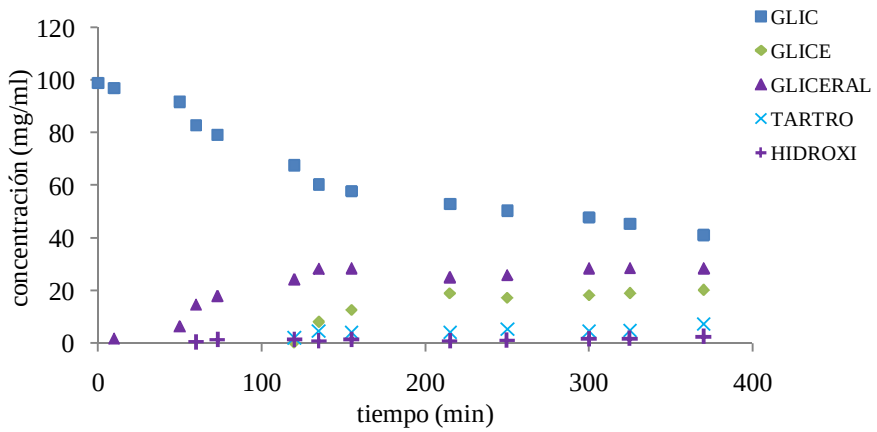


Figura 59. Perfil de concentración de las especies, 1%Au/ZrO_2, _DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

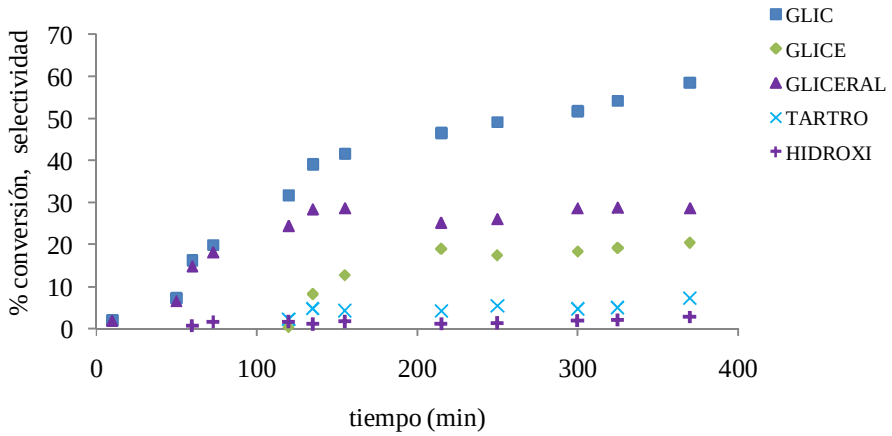


Figura 60. Perfil de selectividad molar hacia los productos, 1%Au/ZrO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol) =1

El óxido de zirconio, no es un soporte que presenta la propiedad de movilidad de oxígeno, pero mostró actividad frente a la oxidación de glicerol y alcanzó una conversión 6% más alta respecto a la obtenida con el catalizador de óxido de cerio a las mismas condiciones. Se formaron especies altamente oxidadas como ácido hidroxipirúvico y tartrónico, sin embargo es de notar, que al igual que con el soporte de óxido de titanio, con el óxido de zirconio no se obtuvo dihidroxiacetona como producto de reacción, lo que indica que en este caso la ruta de oxidación en el paso inicial tiene preferencia a la oxidación del grupo alcohólico primario.

La comparación de los resultados obtenidos en cuanto a conversión y selectividad, se resumen en la tabla 22, una comparación de los perfiles obtenidos se encuentra en la figura 61.

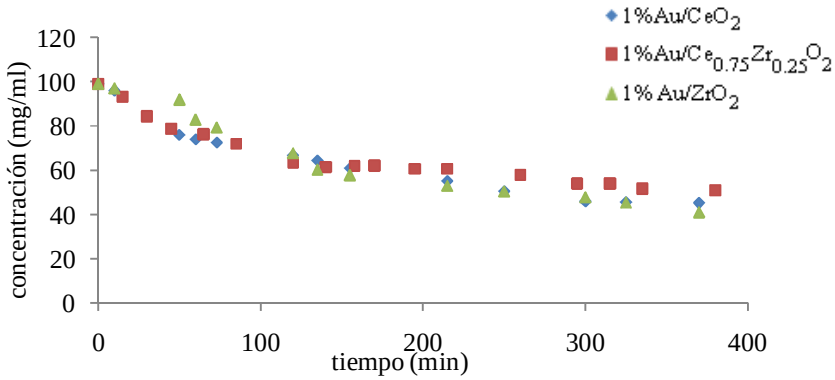


Figura 61. Comparación entre los perfile de concentración de glicerol, bajo la mismas condiciones de reacción, para los catalizadores 1%Au/CeO_2, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, 1%Au/ZrO_2 preparados por el método DAE.

La figura 61, muestra que el perfil de concentración es muy similar para los tres catalizadores evaluados, no se nota una diferencia apreciable en cuanto a conversión o velocidad de reacción, tanto para los catalizadores con y sin movilidad de oxígeno. Es posible que esta propiedad del soporte antes que afectar la conversión afecte la selectividad, es de notar que la presencia de dihidroxiacetona nuevamente se da en las reacciones con catalizadores con propiedades redox.

Tabla 22.Resultados de conversión y selectividad obtenidos para los tres catalizadores de cerio y zirconio

		Selectividad Final					
Catalizador	Conversión	DHA	GLICERAL	GLICE	GLICO	TARTRO	HIDROXI
1%Au/CeO_2_DAE	52.40	32.01	27.71	22.09	---	16.99	---
1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE	50.69	27.27	47.32	9.51	3.98	2.43	4.10
1%Au/ZrO_2_DAE	58.51		45.93	35.97	---	11.50	4.51

Conversión y selectividad final, NaOH/GLI (mol/mol) = 1, T = 60ºC, método de preparación DAE

La comparación de los resultados muestra que respecto a los catalizadores de cerio y cerio-zirconio, la cantidad de ácido glicérico producida por el catalizador de óxido de zirconio es mayor, posiblemente a una mayor fuerza de adsorción y a la acción de los grupos hidroxilo superficiales presentes en el soporte que favorecen la oxidación del gliceraldehído. Sin embargo, no se produjo un aumento en la cantidad de ácido tartrónico significativa, ni tampoco se favoreció la formación de ácido glicólico ni alguna sustancia producto del rompimiento del enlace C-C. Así mismo no se presentó dihidroxiacetona como producto de reacción, mostrando comportamiento similar al catalizador de Au/TiO_2 inicialmente evaluado y siguiendo la ruta preferencial de oxidación del grupo alcohólico primario. Es de notar que la cantidad de ácido hidroxipirúvico es similar a la alcanzada con el catalizador de óxido mixto, (selectividad de 4.5%) producto que no se presentó con el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE.

En las figuras 62 y 63, se presentan los perfiles obtenidos de concentración, conversión y, selectividad, obtenidos para el catalizador 1%Au/TiO_2.

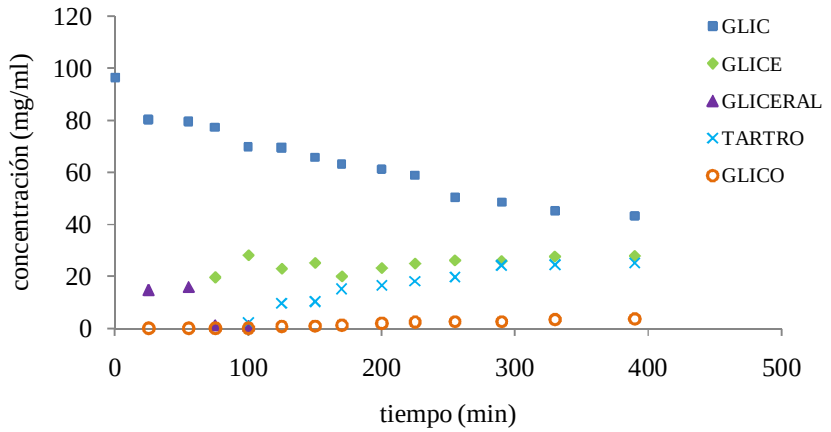


Figura 62. Perfil de concentración de glicerol, 1%Au/TiO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

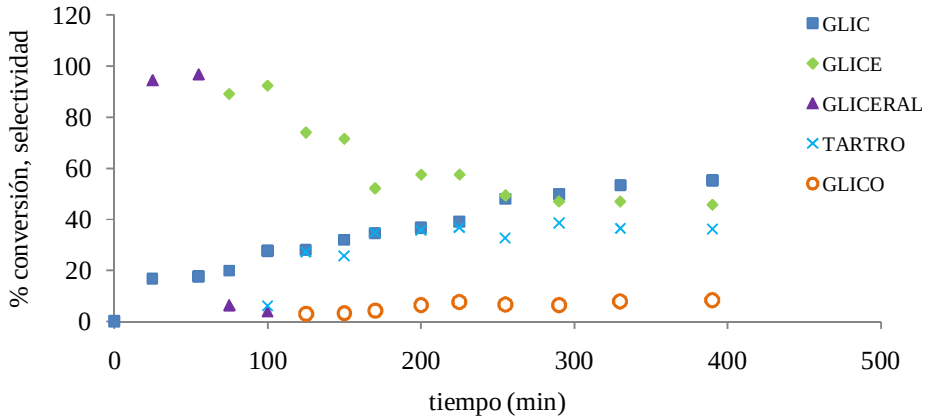


Figura 63.Perfil de selectividad concentración de glicerol, 1%Au/TiO_2_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1

Para la reacción con el catalizador 1%Au/TiO_2, se alcanzó una conversión de 55%, mayor a la obtenida con los catalizadores 1%Au/CeO_2 (52%) y 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (50.7%), y ligeramente menor comparada con el catalizador 1%Au/ZrO_2 (58.5%). Para esta reacción se obtuvo ácido glicérico (selectividad final 45.6%), ácido tartrónico (selectividad final 36.3%) y se produjo ácido glicólico (selectividad final 8.3%). Se obtuvo ácidos altamente oxidados, mostrando que el óxido de titanio favorece las oxidaciones sucesivas vía formación del gliceraldehído, que se identifica en los primeros minutos de la reacción con una alta selectividad, pero que se consume rápidamente para formar ácido glicérico y tartrónico.

Nuevamente y análogo a lo sucedido con el catalizador inicialmente evaluado (2%Au/TiO_2), no se produce dihidroxiacetona, mostrando que no hay preferencia a la oxidación del grupo alcohol secundario por parte de los sitios activos ácidos del catalizador que al parecer presentan mayor selectividad hacia la abstracción inicial del hidrógeno del grupo alcohol y la posterior del carbono adyacente por parte de los grupos hidroxilo superficiales del mismo.

5.3.1 Efecto de la presión para el sistema catalítico 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$

Demirel y otros [133] han encontrado para el caso de la oxidación de glicerol con catalizadores Au/C, que el efecto de la presión no es significativo y no favorece ni desfavorece la conversión alcanzada. Sin embargo se realizó un ensayo entre 10 y 8 bar, teniendo en la cuenta que la propiedad de movilidad de oxígeno se ve incrementada con la presión [117] al igual que la solubilidad del gas en el líquido, lo que en este caso disminuye los efectos de transferencia de masa entre las fases.

Para ello se utilizó un reactor tipo *Parr* de 1lt de capacidad, las condiciones iniciales de reacción fueron las mismas utilizadas para el ensayo a presión atmosférica, glicerol/Au (mol/mol)=2500,

glicerol/NaOH (mol/mol) =1, velocidad de agitación (máxima posible para el sistema utilizado) de 380rpm, la presión del reactor se mantuvo entre 8 y 10 bar. En el Anexo 3 presenta el esquema del sistema de reacción utilizado y el protocolo de operación del mismo. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 64 y 65.

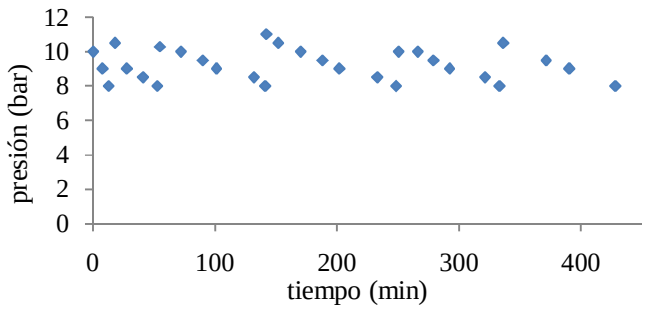


Figura 64. Perfil de presión en el tiempo, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1, P=10-8 bar

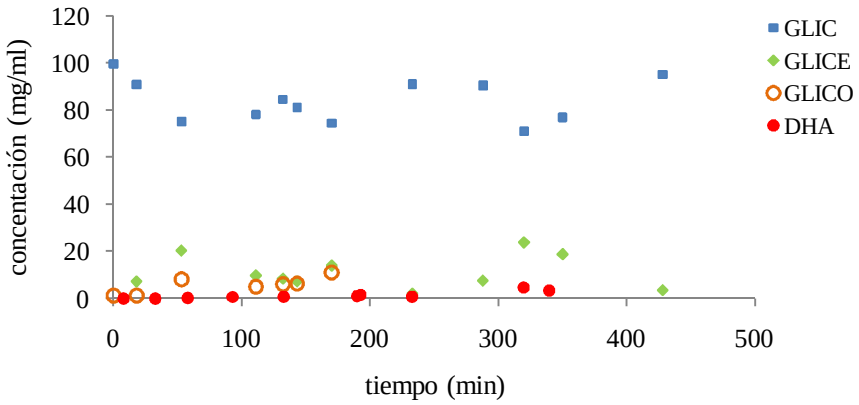


Figura 65. Perfil de concentración de las especies, 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$_DAE, T=60°C, NaOH/GLI (mol/mol)=1, P=8-10 bar.

En la figura 64, se observa que la conversión es baja y la concentración de glicerol oscila entre 90 y 80%. Se aprecia la formación de ácido glicérico, ácido glicólico y dihidroxiacetona a muy bajas concentraciones, no mayores a 30 mg/ml, no se detecta gliceraldehído en las muestras de reacción, por lo que se asume que el gliceraldehído formado reacciona rápidamente hasta ácido glicérico e incluso hasta ácido glicólico. La conversión alcanzada es baja y la explicación a estos resultados y al comportamiento oscilatorio de la concentración de reactivo puede atribuirse a las condiciones de reacción. Para este sistema, la velocidad de agitación es baja, lo que favorece tanto la precipitación del catalizador como el bajo contacto entre las fases y es posible que prácticamente la reacción se lleve a cabo en la interfase líquido-gas. Estas condiciones deben ser evaluadas con más detalle, buscando disminuir los problemas de transferencia de masa y encontrar las condiciones a las cuales el contacto entre las fases al menos igual al logrado para las reacciones con burbujeo de oxígeno.

5.4 COMENTARIOS

En los resultados obtenidos, se observa que la presencia de zirconio en la estructura antes que mostrar un incremento significativo en la conversión, influye en la selectividad alcanzada. Al parecer la presencia de zirconio modifica la fuerza de adsorción del sitio activo, promoviendo la aparición de especies más oxidadas y ácidos C_2. Es de notar, que a pesar de que el óxido mixto presenta mayor número de sitios defectuosos que promueven la propiedad de movilidad de oxígeno, esto no es suficiente para aumentar la conversión alcanzada. Se supone entonces que los sitios activos del soporte no actúan solos en la oxidación y es necesaria la presencia de partículas oro adyacentes a los mismos para completar el ciclo de oxido-reducción de ambos componentes del sistema catalítico.

Los resultados obtenidos para el catalizador 1%Au/ZrO_2, confirman junto con los resultados del catalizador 1%Au/TiO_2, que la propiedad de movilidad de oxígeno no es una condición para la actividad de catalizadores con fase activa de oro en la oxidación de glicerol. Al igual que el óxido de titanio, el óxido de zirconio presenta cierta acidez superficial tipo Lewis y grupos superficiales hidroxílicos, a la que se le atribuye en este caso la actividad presentada [198]. La ruta de oxidación para estos catalizadores es a través de la oxidación del grupo alcohol primario para la formación de gliceraldehído, que posteriormente se oxida a ácido glicérico y a sustancias más oxidadas como ácido tartrónico. Es de notar, que el óxido de titanio, normalmente presenta mayor fuerza de acidez que el óxido de zirconio, y que esto probablemente explique la presencia de ácido glicólico en las oxidaciones con el catalizador 1%Au/TiO_2.

Es posible que el mecanismo superficial de oxidación en catalizador 1%Au/ZrO_2, sea análogo al presentado para el catalizador 1%Au/TiO_2, donde los sitios activos ácidos actúan como sitios nucleofílicos que atraen la molécula de glicerol y promueven la deshidrogenación.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron tres grandes aspectos en la reacción de oxidación parcial de glicerol en fase acuosa con catalizadores de fase activa de oro, el primero fue la influencia de la naturaleza del soporte tipo óxido metálico en el desempeño del catalizador, comparada a través de los valores de conversión y selectividad para cada producto alcanzados. El segundo aspecto fue la influencia de dos variables de reacción: la temperatura y la concentración de soda en el medio, y el tercero y principal objetivo planteado para el proyecto, la influencia del método de preparación de catalizadores Au/CeO_2 en la oxidación de glicerol.

Para la oxidación de glicerol en fase acuosa con los catalizadores $2\%Au/TiO_2$, $2\%Au/CeO_2$, $1\%Au/Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$ y $1\%Au/Al_2O_3$, $1\%Au/Ce_{0.75}Zr_{0.}25O_2$, $1\%Au/ZrO_2$ se obtienen como productos: gliceraldehído, ácido glicérico, dihidroxiacetona, ácido oxálico, ácido tartrónico y ácido glicólico. Entre ellos el catalizador $2\%Au/TiO_2$, fue el que mejor comportamiento presentó, alcanzando una conversión del 70% para un tiempo de reacción de 6 h.

La comparación de los resultados, permite concluir que tanto la fase activa como el soporte participan en el mecanismo de oxidación, por lo tanto es necesario que exista interacción entre ambos componentes para obtener actividad. La presencia de oro metálico en el caso de catalizadores con cierta acidez superficial (TiO_2, ZrO_2), es el encargado del primer paso de deshidrogenación, mientras que para soportes con capacidad de almacenamiento de oxígeno (CeO_2, $Ce_{0.75}Zr_{0.}25O_2$ y $Ce_2Zr_{1.5}Co_{0.5}O_8$) la formación de especies catiónicas de oro son los sitios disponibles para la adsorción de la molécula de glicerol.

La selectividad de la oxidación de glicerol es sensible a la naturaleza del soporte, catalizadores con acidez superficial favorecen la ruta de oxidación de los grupos primarios mientras que los soportes con propiedades de oxido-reducción presentan facilidad inicial de oxidación tanto del grupo primario como del secundario. Para el catalizador $2\%Au/TiO_2$, la ruta de oxidación inicia con la formación de gliceraldehído, luego éste se oxida a ácido glicérico y posteriormente a ácido tartrónico y ácidos C_2. Este catalizador presentó la mayor selectividad para ácido glicérico (27.5%), y ácidos C_2 (23.6% para ácido glicólico y 5.8% para ácido oxálico). El catalizador $2\%Au/CeO_2$ presentó la mayor selectividad hacia dihidroxiacetona (21%), que muestra ser estable en el medio de reacción y no se promueve su oxidación hacia ácido hidroxipirúvico y ácidos C_2.

Se encontró que la presencia de soda en el medio incrementa la velocidad de reacción; para una relación molar NaOH/glicerol =1, se incrementa la conversión alcanzada en un 10% para el catalizador 2%Au/CeO_2. El papel de la presencia de grupos básicos en la superficie del catalizador es el de favorecer el paso deshidrogenante considerado como el paso controlante del mecanismo de la reacción.

La presencia de soda en el medio de reacción afecta la selectividad, favoreciendo la obtención de especies altamente oxidadas. A mayores concentraciones de soda menor estabilidad de los productos inicialmente formados. El papel de la temperatura es análogo al de la presencia de soda, incrementa la velocidad de reacción, un incremento en la temperatura de 30ºC para el catalizador 2%Au/TiO_2, produce un incremento en la conversión del 27% sin embargo las reacciones de oxidación sucesivas que se presentan, así como las de rompimiento del enlace C-C, favorece significativamente la producción de ácidos C_2.

A través de los métodos de preparación de impregnación seca, deposición - precipitación e intercambio iónico directo, es posible fijar partículas de oro de tamaño nanométrico en la superficie de un soporte óxido metálico con eficiencia de deposición entre el 92% y el 99% a una concentración del 1% en peso, para obtener catalizadores activos hacia la oxidación de glicerol y la producción de sustancias como gliceraldehído, ácido glicérico, dihidroxiacetona y ácido glicólico.

Se encontró que con los métodos de preparación seleccionados: impregnación seca, deposición-precipitación e intercambio aniónico directo, las propiedades obtenidas del sistema catalítico cambian, no en cuanto al tamaño de partícula de la fase metálica sino al tipo de interacción logrado entre ambas fases. Esto antes que influir en la conversión influye fuertemente en la selectividad. Una mayor interacción entre la fase activa y el soporte se obtiene con el catalizador 1%Au/CeO_2_DAE, que presentó el mayor valor de TOF y la mayor selectividad hacia dihidroxiacetona (39%).

Para el catalizador 2%Au/CeO_2, un incremento en el área superficial de 52 a 206 m^2/g, representa solamente un aumento en la conversión del 3%, en este caso, antes que mayor cantidad de sitios activos del soporte, es necesario que exista mayor cantidad de sitios interfase fase activa-soporte, que es el sitio del catalizador donde se lleva a cabo el mecanismo.

7. RECOMENDACIONES

Las principales recomendaciones están orientadas a la caracterización más profunda de los sistemas catalíticos evaluados, con el objeto de encontrar propiedades que permitan explicar más a fondo el comportamiento catalítico desde el punto de vista de las especies presentes en el catalizador.

La identificación de las especies catiónicas tanto del oro como del soporte para cada método de preparación y para cada catalizador con diferente soporte, permitirían validar o refutar los mecanismos propuestos alrededor de los cuales gira la discusión de si son las especies catiónicas o las partículas de oro metálicas las encargadas de favorecer uno u otro mecanismo de reacción. Esta caracterización puede ser llevada a cabo por diferentes técnicas, entre ellas se encuentran FTIR y análisis XPS. A través de estas técnicas es posible determinar la composición química superficial y el estado de oxidación del oro (a través de la determinación de las energías de enlace), así como la frecuencia de aparición de especies catiónicas o reducidas en la superficie tanto para la fase metálica como para el soporte, esto permitiría validar los mecanismos propuestos para cada soporte y su influencia en las rutas de oxidación propuestas.

Se recomienda realizar ensayos de determinación de acidez superficial a través de la técnica de desorción de amoniaco a temperatura programa, para determinar tanto el tipo de acidez como la concentración y fuerza de los sitios ácidos del soporte y verificar el efecto de los mismos en la selectividad y conversión de la oxidación, validando los mecanismos propuestos donde estos participan.

Aunque la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas, métodos de caracterización térmicos como TPR y TPO permiten, a través de la comparación de los picos que evidencian la transición electrónica entre especies oxidadas y reducidas, encontrar si a las condiciones trabajadas la presencia de oro en el catalizador con óxido de cerio y óxido mixto de Ce-Zr, acelera el mecanismo redox del soporte. Es posible que se encuentren diferencias para cada método de preparación y para cada catalizador, como evidencia de la variación en la interacción fase activa-soporte y explicación a la selectividad presentada para cada reacción.

Se recomienda utilizar la técnica de METAR (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) para la identificación de las partículas de oro con soportes como CeO_2, debido que con

equipos de MET comunes, la resolución y el contraste entre los componentes máximos alcanzados son bajos y no permiten realizar análisis de distribución de tamaños de partícula que permitan hacer comparaciones precisas entre uno u otro método de preparación. Igualmente, con esta técnica es posible visualizar la morfología y la disposición geométrica de las partículas de oro sobre el soporte lo que permitiría comparar el grado de interacción logrado con cada método de preparación.

Los resultados obtenidos muestran que el óxido de zirconio presentó actividad frente al glicerol, obteniendo productos que siguen la ruta de oxidación preferencial del grupo alcohólico primario y se encontró el catalizador de soporte óxido mixto, presentó selectividad hacia la oxidación del grupo secundario. Con base en estos resultados se recomienda preparar una serie de catalizadores donde se aumente paulatinamente la cantidad de zirconio en la estructura, esto permitiría cambiar secuencialmente las propiedades entre un catalizador con movilidad de oxígeno y otro catalizador con acidez superficial, lo que permitiría hacer un seguimiento de las propiedades superficiales y su influencia en el cambio de selectividad hacia el grupo alcohol primario y secundario.

Se recomienda realizar ensayos de reacción a alta presión, evaluando las condiciones que permitan disminuir los efectos de transferencia de masa entre las fases. Aunque como objetivo del presente trabajo no se buscó realizar ningún tipo de análisis cinético u optimizar las condiciones a las cuales se disminuyen los efectos de transferencia de masa. Se propone inicialmente realizar los ensayos a presión aumentando la velocidad de agitación y trabajando a volúmenes más bajos de mezcla reactiva, que permitan mayor contacto entre las fases y se logren resultados dicientes sobre el efecto de la presión en la reacción para el caso de catalizadores con soporte óxido mixto.

Se recomienda realizar el estudio de los parámetros para el sistema de reacción utilizado, con el objeto de disminuir el efecto de los fenómenos de transferencia de masa entre las fases. El estudio de parámetros como; relación altura/diámetro del reactor, diámetro de la frita de burbujeo, velocidad de agitación, tipo de agitador (magnético o mecánico, configuración del agitador (forma y número de las aspas)), e incluso otras configuraciones para la entrada de gas; como aumento de los tubos de burbujeo, que esta se lleve a cabo por la parte inferior del reactor o a través del mismo agitador, permite aumentar el tiempo de residencia del gas, el grado de contacto entre las fases y consecuentemente la velocidad de reacción extrínseca. Es posible también explorar otras configuraciones para el reactor, como reactores de flujo descendente y flujo contracorriente del gas reaccionante. Se recomienda igualmente, incluir un sistema de control de temperatura que se lleve a

cabo por la medición de la temperatura en el medio de reacción y el control continuo de la temperatura del fluido térmico.

Se recomienda realizar la caracterización de la fase gaseosa a la entrada y a la salida del reactor con técnicas de GC-MS, con el fin de verificar la formación de CO_2 cuando se presentan especies ácidas C_2 y determinar si posiblemente se formen otro tipo de especies que salen del medio en la fase gaseosa.

ANEXOS

ANEXO 1.

Estimación de Propiedades Termodinámicas

Método de Marrero-Gani

El método de Marrero y Gani, propone la utilización de grupos de contribución de primero, segundo y tercer orden para la estimación de propiedades. Los órdenes varían en cuanto a la complejidad del grupo funcional, a la agrupación de algunos de ellos y a las consideraciones de cambios en las energías para el caso de sustancias que presenten asociación, formación de cadenas largas como dímeros y trímeros y a la formación de compuestos cíclicos y policíclicos [178].

Las ecuaciones 22 a la 25, son las expresiones utilizadas para el cálculo de la temperatura de ebullición, energía libre de Gibbs, entalpía de formación y entalpía de vaporización tomando como estado de referencia el gas ideal a 298K. Los términos del lado izquierdo de la ecuación son la sumatoria respectiva para los grupos de primer y segundo nivel (*Ni* y *Mi* respectivamente) de cada propiedad, multiplicados por el número de veces que se repite el grupo funcional en la molécula.

$$\exp(T_b / T_{b0}) = \sum_j NiTb1i + \sum_j MiTb2i \quad (22)$$

$$G_f - G_{f0} = \sum_j NiGf1i + \sum_j MiGf2i \quad (23)$$

$$H_f - H_{f0} = \sum_j NiHf1i + \sum_j MiHf2i \quad (24)$$

$$H_v - H_{v0} = \sum_j NiHv1i + \sum_j MiHv2i \quad (25)$$

En la tabla 23 se presentan los valores de las constantes y los valores para cada grupo funcional utilizadas en el cálculo de las propiedades descritas. En la tabla 24 se presentan los resultados para las sustancias consideradas para las cuales se encuentran datos experimentales reportados y con los cuales son comparados.

Tabla 23.Constantes utilizadas para la estimación de propiedades a través del método de contribución de Marrero-Gani.

Constante	valor	unidades	PRIMER ORDEN				
			grupo	Tbi	Gfi	Hfi	Hvi
Tm0	147.45	K					
Tb0	222.543	K	CH_2	0.714	8.064	-20.829	4.910
Tc	231.239	K	CH	0.292	8.254	-7.122	7.962
Pc1	5.9827	bar	CH_3	0.849	2.878	-42.479	0.127
Pc2	1.09E-05	bar	$CH=CH_2$	1.559	95.738	57.509	4.031
Vc0	7.95	cm^3/mol	COOH	5.110	-33.709	-389.931	17.002
Gf0	-34.967	kJ/mol	CHO	2.538	-100.882	-130.816	12.37
Hf0	5.549	kJ/mol	OH	2.567	-144.051	-178.360	24.214
Hv0	11.733	kJ/mol	CH_2CO	2.676	-120.425	-163.090	19.392
Hfus	-2.806	kJ/mol					

Tabla 24. Datos obtenidos para la estimación de las propiedades termodinámicas de las especies consideradas, a través del método de Marero-Gani.

		Tb	ΔGfg (298K)	ΔHfg(298K)	ΔHv (298K)
Sustancia	grupos	K	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
glicerol	(3OH) (1CH) ($2CH_2$)	499,167	-442,738	-578,311	102,157
gliceraldehído	(2OH) (1CH) (1CHO) ($1CH_2$)	480,905	-407,633	-509,938	85,403
ácido glicólico	(1COOH) ($1CH_2$) (1OH)	473,408	-204,663	-583,571	57,859
ácido glicérico	(2OH) ($1CH_2$) (1CH) (1COOH)	538,664	-340,460	-769,053	90,035
ácido tartrónico	(1CH) (1OH) (2COOH)	572,196	-238,182	-959,795	77,913
dihidroxiacetona	(1CH2) (2OH) ($1CH_2CO$)	476,889	-435,430	-535,090	84,463
ácido hidroxipirúvico	($1CH_2CO$) (1OH) (1COOH)	520,164	-333,152	-725,832	72,341
ácido oxálico	(2COOH)	517,302	-102,385	-774,313	45,737
acroleína	($1CH=CH_2$) (1CHO)	313,918	-40,111	-67,758	28,134
ácido acético	($1CH_3$) (1COOH)	397,251	-65,798	-426,861	28,862
ácido láctico	($1CH_3$) (1COOH) (1CH) (1OH)	484,466	-201,595	-612,343	61,038
ácido glioxílico	(1COOH) (1CHO)	452,798	-169,558	-515,198	41,105
ácido mesoxálico			no aplica		

Método de Joback

El método de Joback es uno de los más conocidos en la estimación de propiedades a través de contribución de grupos y consiste en el cálculo de las propiedades para cada sustancia sumando la contribución de cada uno de los grupos por el factor de frecuencia de los mismos en la molécula. Las ecuaciones muestran las expresiones utilizadas para el cálculo de la energía libre de formación y en entalpía de formación. El estado de referencia es 298K, 1 bar y gas ideal [177].

En la tabla 25, se presentan los valores utilizados para el cálculo de la energía libre de formación, la entalpía de formación y la capacidad calorífica en fase gaseosa, para cada uno de los grupos

funcionales considerados y en la tabla 26 se presentan los resultados para la estimación de las propiedades del glicerol, gliceraldehído y dihidroxiacetona.

$$\Delta G_f^0 = 53.88 + \sum_k N_k \left(g_{f,k} \right) \quad (26)$$

$$\Delta H_f^0 = 68.29 + \sum_k N_k \left(h_{f,k} \right) \quad (27)$$

Tabla 25. Constantes utilizadas para cada propiedad en el método de contribución de grupos de Joback, para cada grupo funcional.

	kJ/mol		Cp (J/mol.K)			
Grupo	Δh	Δg	Δa	Δb	Δc	Δd
$-CH_2$	-20.64	8.42	-0.91	0.10	-5.44E-05	1.19E-08
-CH	29.89	58.36	-23.00	0.20	-2.60E-04	1.20E-07
-OH	-208.04	-189.2	25.70	-0.07	1.77E-04	-9.88E-08
-C(H)=O	-162.03	-143.48	30.90	-0.03	1.60E-04	-9.88E-08
-COOH	-426.72	-387.87	24.10	0.04	8.04E-05	-6.87E-08
-C=O	-133.22	-120.5	6.45	0.07	-3.57E-05	2.86E-09
=CH-	37.97	48.53	-8.00	0.11	-9.63E-05	3.56E-08

Tabla 26. Valores de las propiedades de entalpía, energía libre y entropía de formación del gas a 298 K, calculadas con el método de Joback para los diferentes componentes considerados.

	ΔH°f (298)	ΔG°f (298)	ΔS°(298)*
Sustancia	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol K
glicerol	-567,22	-438,52	-0,43
gliceraldehído	-500,57	-401,22	-0,33
ácido glicólico	-587,11	-514,77	-0,24
ácido glicérico	-765,26	-645,61	-0,40
ácido tartrónico	-963,30	-852,70	-0,37
dihidroxiacetona	-522,29	-428,18	-0,32
ácido hidroxipirúvico	-720,33	-635,27	-0,29
ácido oxálico	-785,15	-721,86	-0,21
acroleína	-70,92	-65,19	-0,02
ácido acético	-435,10	-376,90	-0,20
ácido láctico	-536,58	-464,83	-0,24
ácido glioxílico	-520,46	-477,47	-0,14
ácido mesoxálico	-918,37	-842,36	-0,26

*calculada a partir de la expresión $\Delta G^0_R(T) = \Delta H^0_R(T) - T\Delta S^0_R(T)$

ANEXO 2.

Fichas técnicas de los soportes comerciales utilizados

Rhodia
Electronics & Catalysis

ACTALYS™ HSA 5

IDENTIFICATION AND GENERAL CHARACTERISTICS :

Formula **CeO2**

Cream odorless fine powder

ORIGIN *La Rochelle, France*

TECHNICAL CHARACTERISTICS

"As is" basis

loss on ignition	%	10.0	max
Total REO	%	90.0	min
Initial surface area	m2/g	200	270
Surface area (2h-800°C)	m2/g	45	min
Tap density		1.5	2.0

Rare Earth Oxide Basis

CeO2.....	%	99.5	min

PACKAGING 100 kg metallic drums

SAFETY - STORAGE - HANDLING - LABELLING - TRANSPORTATION AND REGISTRATIONS
Please consult our Material Safety Data Sheet

The information contained in this documentis given in good faith based on our current knowledge
It is only an indication and it in no way binding, particularly as regards
infringement of or prejudice to third party rights through the use of our products.
The analytical methods used are described in our current quality control standards.
We reserve the right to modify the contents of this technical data sheet without prior notification.
(*TM Trade Mark of Rhodia Electronics & Catalysis)

Rhodia Electronics Catalysis
Z.I. 26 rue Chef de Baie
F-17041 - La Rochelle Cedex 1
FRANCE
tel 33 (0)5 46 68 34 56
Fax 33 (0)5 46 68 33 44

Contact : www.rhodia-ec.com

EVONIK INDUSTRIES

Product Information

AEROXIDE® TiO_2 P 25

Hydrophilic Fumed Titanium Dioxide

AEROXIDE® TiO_2 P 25 is a highly dispersed titanium dioxide manufactured according to the AEROSIL® - process.

Applications and Properties

Applications

- Catalyst carrier
- Active component for photocatalytic reactions
- Heat stabilizer for silicone rubber

Properties

- Process related high purity
- Heat stabilizing properties for silicone-elastomers through its effect on redox reactions
  Thereby:
  - Improvement of ageing properties at high temperature (= 200 °C)
  - Positive impact on flammability protection

Physico-chemical Data

Properties	*Unit*	*Typical Value*
Specific surface area (BET)	m^2/g	**50 ± 15**
Average primary particle size	nm	**21**
Tamped density* acc. to DIN EN ISO 787/11, Aug. 1983	g/l	**approx. 130**
Moisture* 2 hours at 105 °C	wt.%	**≤ 1.5**
Ignition loss 2 hours at 1000 °C, based on material dried for 2 hours at 105 °C	wt.%	**≤ 2.0**
pH in 4% dispersion		**3.5 - 4.5**
Titanium dioxide based on ignited material	wt.%	**≥ 99.50**
Al_2O_3 - content based on ignited material	wt.%	**≤ 0.300**
SiO_2 - content based on ignited material	wt.%	**≤ 0.200**
Fe_2O_3 - content based on ignited material	wt.%	**≤ 0.010**
HCl - content based on ignited material	wt.%	**≤ 0.300**
Sieve residue *(by Mocker, 45µm)* acc. to DIN EN ISO 787/18, Apr. 1984	wt.%	**≤ 0.050**

**ex plant*
The data represents typical values (no product specification)

AEROSIL *Invented to improve®*

ANEXO 3.

SISTEMAS DE REACCIÓN UTILIZADOS

Sistema de reacción a presión atmosférica

Para la selección de este sistema y las condiciones de reacción, se tuvo en cuenta que la mayoría de reacciones de oxidación en fase líquida para la obtención de productos en la industria de la química fina, son procesos por lotes, que presenta ventajas en reacciones con tiempos relativamente largos y para poner en contacto tres fases. El diagrama del esquema de reacción se presenta en la figura 66.

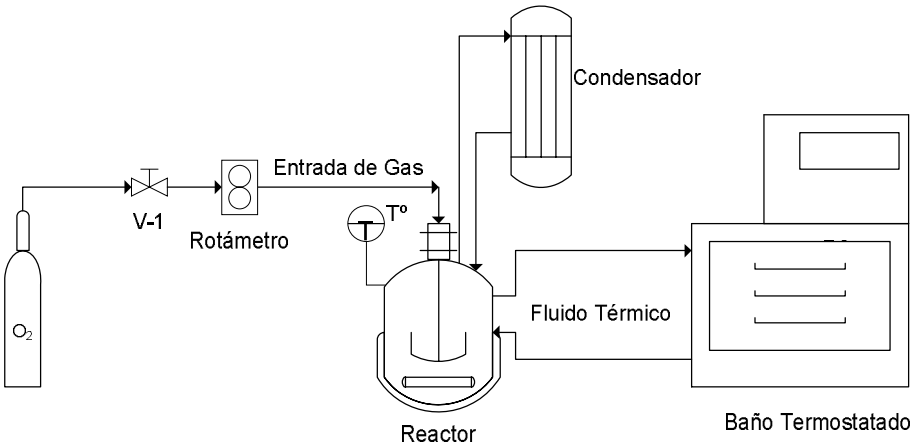


Figura 66. Representación del sistema de reacción utilizado para los ensayos a presión atmosférica.

Teniendo en la cuenta que el glicerol es una sustancia bastante viscosa (1410 cP, a temperatura ambiente), es necesario utilizar un solvente, el agua es la sustancia que mayor ventaja presenta sobre cualquier otro compuesto en el que el glicerol es soluble, como otros alcoholes y aminas que pueden presentar reactividad en medio oxidante y en algunos casos en medio básico, tienen mayor presión de vapor que el agua y presentan cierta toxicidad que no favorece su uso, sobretodo en procesos de obtención de productos que se utilizan como componentes de productos farmacéuticos y cosméticos.
De esta manera, en el intervalo de temperaturas a trabajar y a esta concentración, propiedades de transporte como viscosidad y tensión superficial, son similares a las del agua y pueden facilitar el contacto entre las fases.

Igualmente desde el punto de vista catalítico, a parecer la presencia de agua en las reacciones de oxidación en fase líquida e incluso en el caso de la oxidación de CO, favorece la actividad. Aunque algunos autores [199, 200] discuten que los mecanismos presentados pueden llegar a ser complejos y no hay un consenso acerca del efecto neto en función de las condiciones de reacción, es posible que la presencia de grupos hidroxilos producto de la presencia de agua en los puntos de la interfase metal-soporte jueguen un papel importante o bloqueen estos sitios activos de adsorción

disminuyendo la disponibilidad de los mismos para las moléculas de reactante [63]. Se ha encontrado en algunos casos que el agua oxida las especies catiónicas de oro presentes [201] y es algunos caso éstas son las responsables de la actividad, lo cual conviene al mecanismo de reacción.

La selección de la temperatura de reacción se ve limitada por el punto de ebullición de la mezcla y por la temperatura de descomposición de glicerol (ensayos previos mostraron que a temperaturas cercanas a 140°C se empieza a formar vapores, producto de la descomposición del glicerol, flash point: 190°C). De esta manera, se desea que el catalizador presente reactividad a bajas temperaturas, el oro ya de por si presenta ciertas ventajas al presentar reactividad a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente en reacciones de oxidación y se debe tener en cuenta que nanopartículas de oro presentan baja estabilidad a mayores temperaturas, y tienden a presentar sinterización, lo que disminuye significativamente la actividad catalítica.
La concentración inicial seleccionada de reactante (100mg/ml = 1.1 M), es cerca de 10% en peso de glicerol, a esta concentración propiedades de viscosidad y densidad son muy similares a las del agua (1.3 mPa.s), esto facilita el contacto entre las fases.

El gas de salida del reactor se hizo burbujear en una solución de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2.8H_2O$) con el fin de recoger CO_2 producido en forma de carbonato de bario ($BaCO_3$), que es insoluble en agua, el seguimiento de la concentración de hidróxido de bario se realizó por titulación con biftalato de potasio, usando como indicador fenoftaleína. El tiempo de reacción establecido para todos los ensayos fue de 6 h.

El protocolo de arranque de la reacción se describe a continuación:

1. Se carga el reactor con la solución acuosa de glicerol a una concentración 1.1M
2. Se inicia el calentamiento del mismo con un baño termostatado hasta la temperatura de reacción.
3. Una vez se estabiliza la temperatura de reacción se agrega el catalizador en polvo al medio de reacción.
4. Se inicia el burbujeo de oxígeno ajustando con la válvula de apertura y el rotámetro el flujo de gas reaccionante.
5. Se espera a que se estabilice de nuevo la temperatura de reacción en el medio acuoso y se inicia la agitación.

El burbujeo del gas en el sistema de reacción seleccionado normalmente produce arrastre, teniendo en cuenta esto, se evaluó tanto el efecto del arrastre por burbujeo de oxígeno, así como el producido por la evaporación paulatina del solvente a la temperatura del trabajo y la producida por la agitación en el volumen de la mezcla. Para esto se realizaron dos ensayos al flujo de oxígeno seleccionado, en una solución 1M de glicerol a 10 y 60°C, a las mismas condiciones de agitación seleccionadas. Con un condensador a una temperatura de 10°C, a la salida del reactor, se recogió el líquido arrastrado en un vaso Erlenmeyer sumergido en un baño de hielo.

Se cuantificó el volumen de solución al final del ensayo y se hizo un seguimiento de la concentración de la solución con HPLC, para ambos experimentos. Los datos obtenidos se presentan en las tablas 27 y 28.

Tabla 27. Datos obtenidos de ensayos de arrastre, FlO_2 = 150 ml/min

	10 °C	60 °C
volumen inicial (mL)	100	100
volumen final en el reactor *(mL)	90	35
volumen recogido (mL)	3	60

*Teniendo en cuenta el volumen de las muestras tomadas (6 para 10°C y 3 para el de 60°C, cada una de 0,5mL)

A la mayor temperatura se observa una disminución del volumen de reacción de casi el 70%, debido a la evaporación del solvente, esto afecta claramente el contacto entre las fases y el tiempo de residencia del agente oxidante, así como la concentración de las especies en la solución y el posible arrastre de las mismas, cambiando la concentración de las mismas en el tiempo de reacción.

Tabla 28. Concentración en el tiempo para la solución de glicerol, ensayos de arrastre a FlO_2 = 150 ml/min, para 10 y 60°C

60 °C		10 °C	
tiempo (min)	concentración (mg/ml)	tiempo (min)	concentración (mg/ml)
0	97,06	0	102,0
105	123,7	230	101,8
160	147,3	390	101,0
287	163,1	recogido	101,4
395	219,8		
430	248,2		
recogido	10,4		

Los resultados de los ensayos realizados muestran que el fenómeno que más influye en la disminución del volumen de la solución reaccionante es la evaporación del solvente y el arrastre producido por esta, a baja temperatura, apenas alrededor de 4mL se pierden por arrastre a esta velocidad del gas y otros 4mL debido tal vez a la pérdida del solvente por agitación. A mayor temperatura la disminución del volumen de solución llega a ser mayor al 70% del volumen inicial.

De esta manera se decidió incorporar al sistema de reacción un condensador a reflujo total a una temperatura de fluido refrigerante alrededor de 10°C. Se debe tener en cuenta que un aumento en la concentración de glicerol en el sistema de reacción modificaría considerablemente las condiciones de transferencia de masa en el reactor, debido a un aumento en la densidad del líquido, lo que dificulta el contacto entre las fases y por lo tanto disminuye la velocidad de reacción. Si bien la velocidad del flujo de gas no es responsable principalmente por la posible disminución del volumen

de reacción velocidades mayores, aunque aumentan la relación glicerol/O_2, disminuyen el tiempo de contacto entre las fases.
En la figura 67, se muestra un esquema del sistema de reacción utilizado y en la figura 68 las dimensiones del mismo.

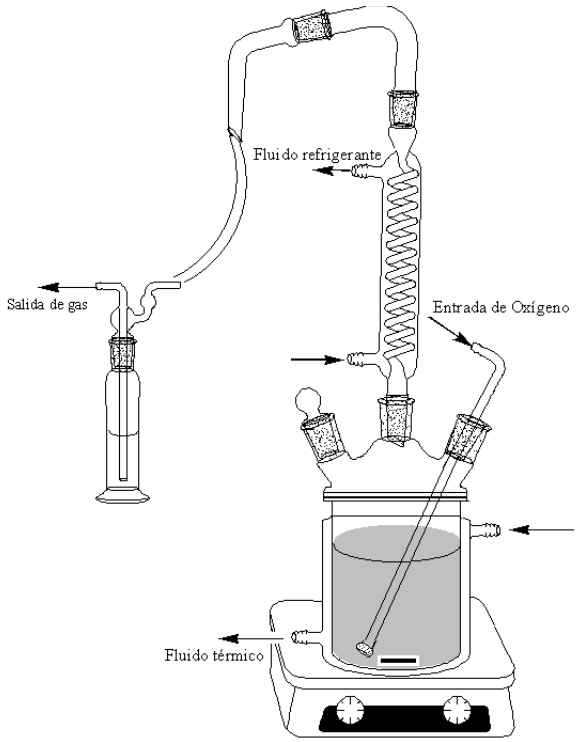


Figura 67. Representación del montaje utilizado como sistema de reacción.

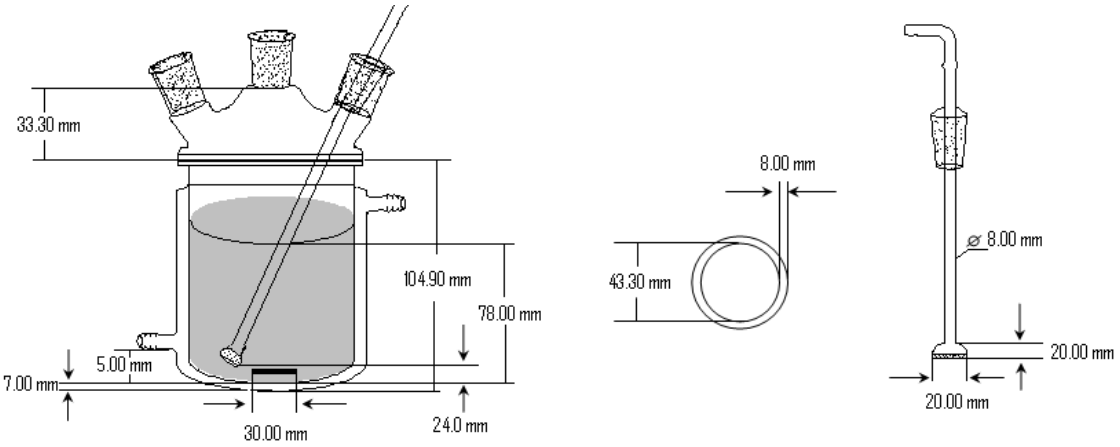


Figura 68. Representación y dimensiones del reactor utilizado. Izq. vaso de reacción. Centro. vista superior del vaso de reacción. Der. burbujeador.

Descripción del reactor:

El reactor utilizado es un vaso de reacción con chaqueta, que permite mantener el sistema de reacción a la temperatura deseada, contralada por un baño termostatado, se debe tener en cuenta que para este sistema la temperatura promedio en el medio de reacción se encuentra un grado por debajo de la temperatura leída para el fluido de calentamiento. Debido a que el intervalo de la temperatura de reacción es relativamente bajo no se mantiene aislamiento en el reactor, sin embargo es necesario leer continuamente la temperatura de reacción para garantizar la misma.

El reactor consta de tres bocas, una central para la entrada del condensador, una lateral para la entrada de gas y la otra para la toma de muestras y la medida de temperatura. La altura de la salida del burbujeador es ajustable y se mantuvo a una distancia de 2.4 cm cuidando que a la mayor velocidad de agitación la frita no fuera golpeada por el agitador. Se debe tener en cuenta que la entrada de gas se realiza por una de las bocas laterales del reactor para evitar que la salida del gas a través de la frita del burbujeador se encuentre en el vórtice de agitación. El burbujeador está completamente sumergido en el líquido de reacción.

Sistema de reacción a alta presión

El sistema de reacción utilizado es un reactor tipo *Parr*, de capacidad 1 lt, con agitación mecánica a una velocidad máxima de 380 rpm, cuenta con un sistema de inyección de oxígeno, salida y entrada de gas, sistema de refrigeración interno utilizando agua como fluido térmico, el calentamiento se lleva a cabo con una resistencia que cuenta con un control de temperatura a través de la medición de la misma con una termocupla. En la figura 69, se presenta un esquema del sistema de reacción.

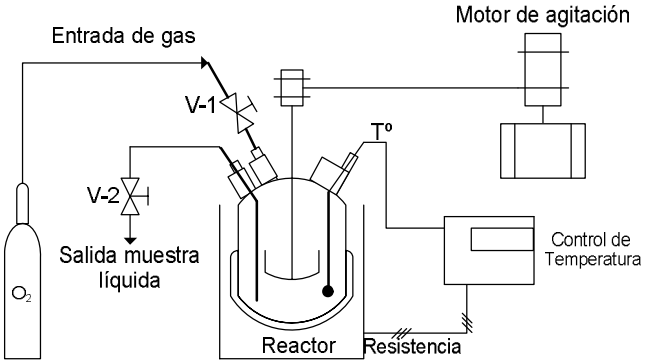


Figura 69. Esquema del sistema de reacción a alta presión.

El protocolo de arranque de la reacción se describe a continuación:

1. Se carga el reactor con 500 mol de la solución 1.1 M de glicerol.
2. Se cierra el reactor adecuadamente cuidando de que no se presenten fugas.
3. Se conecta el sistema de agitación con el motor a través de una correa de transmisión de movimiento.

4. Se pone la termocupla en el termopozo, se conecta al controlador y se ajusta el mismo para la temperatura de reacción seleccionada, se enciende la resistencia.
5. Una vez se alcanza la temperatura de reacción a trabajar se procede a inyectar el oxígeno a través de la válvula de entrada de gas al reactor hasta alcanzar la presión de 10 bar.
6. Se inicia la agitación (380rpm).
7. Se inyecta gas reactivo cada vez que la presión disminuye en 2 bar, hasta ajustarla de nuevo en la presión de reacción.

ANEXO 4.

Desarrollo del método de Cromatografía Líquida de Alto Desempeño (HPLC)

La caracterización de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía líquida de alto desempeño (HPLC), las condiciones del método desarrollado se basaron inicialmente en las condiciones reportadas por Demirel, [56] y Ketchie y colaboradores [129].

Se utilizó una columna Aminex HPX-87H de Biorad, que permite la identificación de ácidos, aldehídos y alcoholes. Como fase móvil se utilizó inicialmente una solución de H_2SO_4 al $5x10^{-3}$M, a un flujo de 0.5 ml/min y una temperatura de columna de 60ºC y como detector se utilizó inicialmente el de índice de refracción (IR) a 40ºC. A estas condiciones se logra la separación del gliceraldehído, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido acético, ácido fórmico y ácido láctico. Sin embargo, se encontró que el tiempo de retención para el glicerol y de DHA es el mismo, por lo tanto fue necesario establecer nuevas condiciones a las cuales es posible identificar la presencia de ácido glicólico, glicerol y gliceraldehído separadamente. Para la preparación de las muestras tomadas del medio de reacción, se tomaron 0.5 ml se llevaron a dilución 1:3 con la fase móvil, y se filtraron con una membrana de celulosa de 0.45μm.

Se ensayaron flujos de fase móvil entre 0.45 y 0.6 ml/min y temperaturas entre 45 y 60ºC (Teniendo en cuenta de no superar las condiciones límites de temperatura y flujo que recomendadas por proveedor de la columna), sin embargo bajo ninguna combinación de condiciones se logró separación alguna.

Fue necesario entonces, utilizar un segundo detector, el de Arreglo de Diodos (DAD). Inicialmente se hizo un barrido de longitud de onda en el espectro UV y el espectro visible entre 190 y 850 nm, encontrándose que para todas las especies las mayores señales de concentración se presentaban entre 190 y 250 nm. Por lo tanto el detector se manejo solamente con la lámpara de Deuterio en el espectro UV.

En los espectros UV obtenidos preliminarmente, el glicerol no presenta señales significativas, se absorbe a longitudes de onda muy cercanas a 190 nm, con señales muy bajas (alrededor del 5% de la línea base), mientras que para la DHA, se encuentra que la mayor señal se presenta entre 200-250 nm. De esta manera, es posible en el cromatograma del espectro UV a 210 nm, cuantificar únicamente DHA. En la tabla 29 se presenta las condiciones del método de cromatografía utilizadas para al método.

Tabla 29. Condiciones del método de caracterización por HPLC

Columna	Aminex HPX-87H
Volumen de inyección	10 ul
Fase móvil	5mM H_2SO_4
Temperatura columna	60ºC
Temperatura detector (IR)	40
Detector (DAD)	190-250 nm
Tiempo de análisis	25 min
Flujo	0,5 ml/min
Factor dilución	1:3
Concentración máxima de detección (mg/ml)*	80
Concentración mínima de detección (mg/ml)*	4

*Sin tener en cuenta la relación de dilución

Para las sustancias ácido tartrónico, ácido hidroxipirúvico y ácido glioxílico, de las cuales no se contaba con el patrón para cromatografía, se realizó la comparación con los datos suministrados por el Laboratorio de Investigación en Catálisis Heterogénea del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad De Virginia, EU, con el cual se tuvo contacto durante buena parte del desarrollo del proyecto.

Se realizó la calibración de concentración de DHA vs. área para ambos detectores, y se correlacionó la señal del detector DAD con la de IR. De esta manera, en el cromatograma del detector de IR, para el pico de glicerol + DHA, es posible saber el área corresponde a la señal de la DHA, la resta de esta área permitirá cuantificar el área producida por la señal de glicerol y por lo tanto su concentración. Igualmente se realizaron las calibraciones para los demás componentes presentes en las muestras de reacción. En la tabla 30, se presentan los tiempos de retención para cada sustancia y el factor de calibración utilizado para su cuantificación. A continuación se presenta el orden de cálculo utilizado para la determinación de la concentración de glicerol y de DHA.

Con la señal obtenida para DHA en el detector de DAD se calculó la concentración de la misma a través del factor de calibración obtenido:

$$C_{DHA}^{DAD} = \left(F.C\,{}^{DAD}_{DHA} * Area\ DAD * F.D\right) \qquad (28)$$

$F.C\,{}^{DAD}_{DHA}$ Factor de calibración de DHA en el cromatograma de DAD
F.D. Factor de dilución

Luego se calcula el equivalente de área de ésta concentración en el cromatograma del detector IR y se resta de la señal obtenida de IR para el tiempo de retención de ambos componentes. De esta manera, la concentración de glicerol, se calcula a través de la expresión de la ecuación 29:

$$Area_{DHA}IR = F.C_{DHA}^{IR} * C_{DHA}^{DAD} \quad (29)$$

$F.C_{DHA}^{IR}$ Factor de calibración de DHA en el cromatograma de IR = (4.96)

$$C_{glicerol}(mg/ml) = (Area_{total}\ IR - Area_{DHA}IR) * F.C_{glicerol} * F.D \quad (30)$$

Tabla 30. Tiempos de retención para las sustancias separadas a través del método de HPLC

Sustancia	tiempo de retención (min)	Intervalo de tiempo de retención del +/- 2%	
		L.I.	L.S
acido oxálico	8,89	8,72	9,07
gliceraldehído	12,59	12,34	12,84
acido glicérico	13,97	13,69	14,25
acido glicólico	14,29	14,01	14,58
acido láctico	14,75	14,46	15,05
glicerol +DHA	15,15 (17.8*)	14,84	15,45
acido acético	17,87	17,51	18,22
acido fórmico	16,99	16,65	17,33
acido tartrónico♦	9,92	9,72	10,12
acido hidroxipirúvico♦	10,88	10,66	11,10

* Tiempo de retención para el detector DAD

♦Comparación con los resultados obtenidos en el Laboratorio de Investigación en Catálisis Heterogénea del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Virginia, EU

Las figuras 70 y 71 , muestran las señales normalmente obtenidas para una muestra de reacción a temperatura 60ºC, presión atmosférica, son presencia de soda, para ambos detectores.

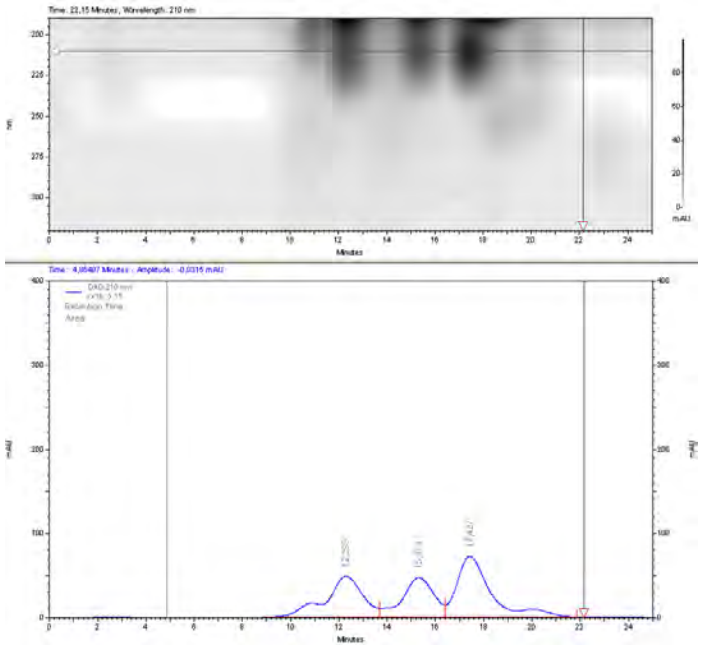


Figura 70. Cromatograma con el detector DAD y espectro en el UV (190-350nm)

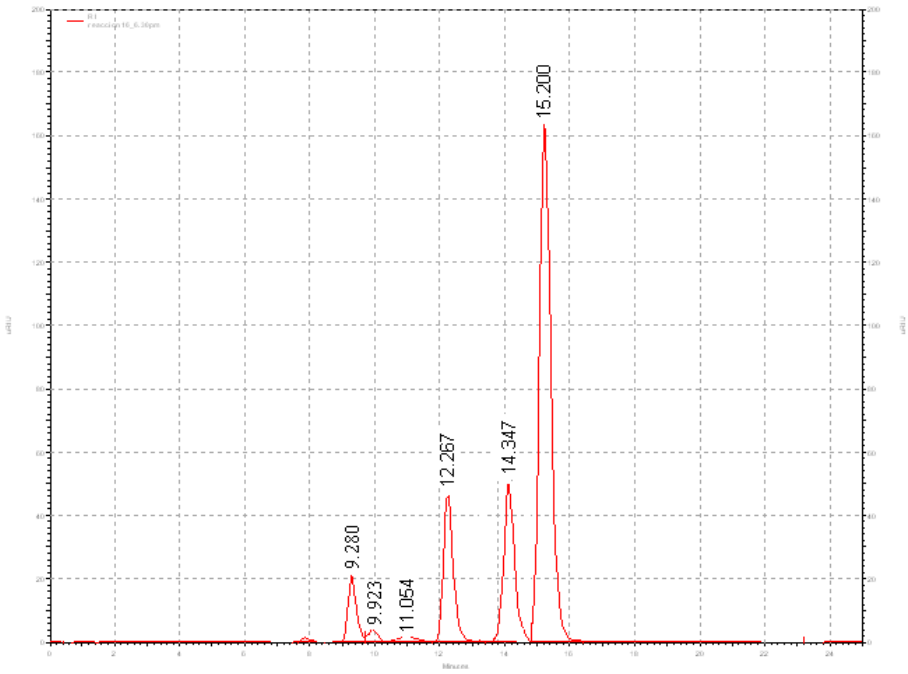


Figura 71. Cromatograma para el detector IR

Tabla 31. Datos del método de separación cromatográfica para una muestra de reacción del catalizador 1%Au/$Ce_{0.75}Zr_{0.25}Co_{0.5}O_8$

Sustancia	tiempo retención (min)	área IR	Factor de calibración	mg/ml	mol/ml	selectividad
OXA	9,28	2857471	1,25E-07	2,30	0,04	12,14
TARTRO	9,92	660844	4,64E-06	1,07	0,01	2,74
GLICERAL	12,26	7618114	3,31E-07	9,20	0,10	31,29
GLICE	14,34	9396671	1,79E-07	7,57	0,07	21,86
DHA	15,20◊ (17.540♦)	3215851	5,23E-07◊ (1,05E-07♦)	5,05	0,06	17,18
HIDROXI	11,05	194456	6,15E-07	0,36	0,003	1,06
GLIC	15,20	28942660	8,06E-07	69,94	0,76	
CO_2*					0,04	12,14

◊ Detector IR
♦ Detector DAD
*La cantidad de CO_2 producida se calculó con base en las moles de los ácidos C_2 cuantificadas, en este caso se asume que por mol de ácido oxálico producido, se produce una mol de CO_2, de esta manera se completa el balance de carbono de la reacción de manera consistente

Para el cálculo de la selectividad, los valores de concentración inicial de glicerol son:

concentración inicial de glicerol (mg/ml)	100.14
mol iniciales de glicerol	1,09
mol glicerol convertidas	0,32

BIBLIOGRAFÍA

1. Ojeda, Y., Sánchez, J.M., León, A., Medina, J., *Tecnologías de Producción de Biodiesel.* Informe de Vigilancia Tecnológica. 2007, Bogotá: Colciencias.
2. Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., *The Biodiesel Handbook*, ed. A. Press. 2005, Illinois.
3. Austin, G.T., *Manual de procesos químicos en la Industria*. 3a ed, ed. McGraw-Hill. 1988, México.
4. Ullman, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2002.
5. Pachauri, N., He, B. 2006: St. Joseph. Conference Report. ASABE Paper No. 066223
6. Bonnardeaux, J., *Glycerol overview*, Department of Agriculture and Food, Editor. 2006: Government of Australia.
7. Pagliaro, M., Rossi, M., *The future of glycerol*, ed. The Royal Society of Chemistry. 2008, Cambridge, UK.
8. *Solubility of various compounds in glycerine*. Copyright © The Dow Chemical Company (1995-2009).
9. Lide, D.R., *CRC Handbook of chemistry and physics* 89th edition ed. 2008, Florida.
10. Maris, E.P., Davis, E.J., Journal of Catalysis, 2007. **249**: p. 328-337.
11. Adhukari, F., Haryanto, A., Energy Fuels, 2007. **21**(4): p. 2306-2310.
12. Karinen, K., Krause, A.O., Applied Catalysis A: General, 2006. **306**: p. 128-133.
13. Wonsaluka, P., Bornscheuerb A., H-Kittikuna, European Journal of Lipid Science and Technology, 2003. **15**: p. 68-73.
14. Demirel, S., Lehnert, K., Lucas, M., Claus, P., Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**: p. 637-643.
15. Dasari, A.M., *Catalytic Conversion of Glycerol and Sugar Alcohols Value-Added Products*. Tesis Doctoral 2006, University of Missouri-Columbia Columbia.p. 1-15.
16. Besson, M., Gallezot, P., Catalysis Today, 2000. **57**: p. 127-134.
17. Korovchenko, P., Donze, C., Gallezot, P., Besson, M., Catalysis Today, 2007. **121**: p. 13-21.
18. Kluytmans, H.J., Markusse, A. P., Kuster, B. F. M. , Marin, G. B., Schouten,J.C., Catalysis Today, 2000. **57**: p. 143-155.
19. Ertl, G. Knözinger H, Weitkamp,J., Schüth , F., *Handbook of heterogeneous catalysis* 1997,Wiley, Weinheim.
20. Blizanac, B.B., Lucas, C.A., Gallagher, M.E., Arenz, M., Ross, P.N., Markovich, N.M., Journal of Physical Chemistry B., 2004. **180**: p. 625.
21. Haber, J., Witko, M., Journal of Catalysis, 2003. **216**(1-2): p. 416-424.
22. Madix, R.J., Roberts, J.T., *Surface Reactions*. 1994, Berlin Springer Verlag.
23. Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry (15th edition)*. 1999: Mc Graw Hill.
24. Waters, W.A., *Mechanism of oxidation of organic compounds.* 1964, London: John Wiley
25. Tkác, J., Navrátil, M., Sturdíka, E., Gemeiner, P., Enzyme and Microbial Technology, 2001. **28**: p. 383-388.
26. Yazdani, S.S., Gonzalez, R., Current Opinion in Biotechnology, 2007. **18**(3): p. 213-219.
27. Foraget, R.G., Foster, M., Claridge, C.A., Journal of Bacteriology 1982. **129**(2): p. 413-419.
28. Mishra, R., RaniJain, S., Kumar, A., *Microbial production of dihydroxyacetone*, in *Biotechnology Advances*. 2008. DOI 10.1016/j.biotechadv.2008.02.00
29. Villa, R., Romano, A., Gandolfi, R., Sinisterra G., Molinari, J., V., Francesco, Tetrahedron Letters, 2002. **43**(34): p. 6059-6061.

30. Biella, S., Castiglioni, G.L., Fumagalli, C., Prati, L., Rossi, M., Catalysis Today 2002. **72**: p. 43-49.
31. Garcia, R., Besson, M., Gallezot, P., Applied Catalysis A: General, 1995. **127**(1-2): p. 165-176.
32. Fordham, P., Besson, M., Gallezot, P., Applied Catalysis A, 1995. **133**(2): p. L179.
33. Mostafa, S.C., Heinrich, J.R., Cuenya, H., Roldan, B., Applied Catalysis A: General, 2009. **366**(2): p. 353-362.
34. Keresszegi, C., Ferri, M., Mallat, D., Baiker, T. A., Journal of Catalysis, 2005. **234**(1): p. 64-75.
35. Duprez, D., Delanoe, F., Barbier, J., Isnard,P., Blanchard,G., Catalysis Today, 1996. **29**: p. 317-322.
36. Gallezot, P., Catalysis Today, 1997. **37**: p. 405-418.
37. Besson, M., Gallezot, P., Catalysis Today, 2003. **81**: p. 547-559.
38. Tillart, V.D., Kuster, B.F., Marin, G.B., *Catalytic Selective Oxidation*, ed. American Chemical Society. 1993, Washington.
39. Mallat, T., Bodnar, Z., Baiker, A., *Catalytic Selective Oxidation* 1993, Washington American Chemical Society
40. Besson, M., Lahmer, F., Gallezot, P., Fuertes, P., Flèche, G., Journal of Catalysis, 1995. **152**: p. 116-121.
41. Dimitratos, N.M., C., Porta, F., Prati,L., Villa,A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **256**: p. 21-28.
42. Kimura, H., Tsuto, K., Wakisaka, T., Kazumi, Y., Inaya, Y., Applied Catalysis A: General, 1993. **96**: p. 217.
43. Hutchings, G.J., Catalysis Today, 2008. **138**(1-2): p. 9-14.
44. Dimitratos, N., DiWang, A.V., Porta, F., Su, D., Prati, L., Journal of Catalysis, 2006. **244**: p. 113-121.
45. Prati, L., Villa, A., Porta, F., Wang, D., Su, D., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 386-390.
46. Enache, D.I., Barker, D., Edwards, J.K., Taylor, S.H., Knight, D.W., Carley, A.F., Hutchings, G.H., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 407-411.
47. Prati, L., Gianmario, M., Gold Bulletin 1999. **32**(3).
48. Haruta, M., Kobasyashi, T., Sano, H., Yamada, N., Chemistry Letters, 1987: p. 405-408.
49. Schwank, J., Gold Bulletin 1983. **16**(4): p. 103-110.
50. Corti, C., Holliday, R., Thompson, D., Gold Bulletin 2002. **35**(4): p. 111-117.
51. Haruta, M., Daté, M., Applied Catalysis A: General 2001. **222**: p. 427-437.
52. Thompson, D.T., Nanotoday, 2007. **2**(4): p. 40-43.
53. Pricker, S., Gold Bulletin, 1996. **29**(2).
54. Shiju, N.R., Guliants, V.V., Applied Catalysis A: General, 2009. **356**: p. 1-17.
55. Scholar, Science, *key word : "Gold+Catalysis"*. 2007.
56. Demirel, S., *Flüssigphasenoxidation von Glycerol an Gold-Katalysatoren*, in *Vom Fachbereich Chemie*, Tesis de Doctorado. 2008, Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt. p. 194.
57. Skouta, R., Jun Li, C., Tetrahedron, 2008. **64**: p. 4917-1938.
58. Meyer, R., Lemire, C., Shaikhutdinov, Sh.S., Freund, H.-J., Gold Bulletin, 2004. **37**(1-2): p. 72-124.
59. Stangland, E.E., Stavens, K.B., Ronald, A., Delgass, W.N., Journal of Catalysis 2000. **191**: p. 332-347.
60. Bravo-Suárez, J.J., Bando, K.K.,Lu, J., Fujitani, T., Oyama, S.T., Journal of Catalysis 2008. **255**: p. 114-126.

61. Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Lu, P., Akita, T., Ichikawa, S., Haruta, M., Journal of catalysis 2001. **202**(2): p. 256-267.
62. Bhargava, S., Akolekar, K., Foran, G., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007. **267**(1-2): p. 57-64.
63. Bond, G., Louis, C., Thompson, D., *Catalysis by Gold*. Catalytic Science Series, Vol. 6. 2006, London, UK: Imperial College Press.
64. Janssens, T.V.W., Clausena, B.S., Hvolbæk, B., Falsig, H., Christensen, C.H., Bligaard, T., Nørskovb, J.K., Topics in Catalysis, 2007. **44**(1-2): p. 15-26.
65. Hutchings, G.J., Gold Bulletin 1996. **29**(4): p. 123-130.
66. Hayashi, T., Tanaka, K., Haruta, M., Journal of Catalysis, 1998. **178**: p. 566-575.
67. Qi, C., Akita, T., Okumura, M., Haruta, M. , Applied Catalysis A:General, 2001. **218**: p. 81-90.
68. Chanchal, S., Applied Catalysis A: General, 2008. **350**(2): p. 133-149.
69. Edwards, J.K., Solsona, B., Landon, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., Journal of Catalysis, 2005. **236**: p. 69-78.
70. Baatz, C., Thielecke, N. Prußе, U., Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **70**: p. 653-660.
71. Lu, G., Ji, D., Qiana, G., Qi, Y., Wanga, X., Suo, J. , Applied Catalysis A:General, 2005. **280**: p. 175-180.
72. Pohl, M.M., Radnik, A., Schneider, J., Bentrup,M., ,Brückner,D., A., Ferguson, E., Journal of Catalysis, 2009. **262**(2): p. 314-323.
73. Rennekea, R., McIntosha, S., Arunajatesana, V., Cruza, M., Chena,B., Thomas T., Topics in Catalysis 2006. **38**(4): p. 279-287.
74. Bare, S.R., Bowman, R.G., Clark, H.J., Hartwell, G.E., Maj, J.J., Copyright © The Dow Chemical Company
75. Patil, N.S., Uphade, B. S., McCulloh, D. G., Bhargava, S. K., Choudhary, V. R., Catalysis Communications, 2004. **5**(11): p. 681-685.
76. Chimenta, R.J., Valencia, G.P., Medina, F., J.Perez, J., Applied Surface Science 2007. **253**: p. 5888-5893.
77. Claus, P., Applied Catalysis A: General, 2005. **291**: p. 222-229.
78. Gennequin, C., Lamallem, M., Cousin, R., Siffert, S., Aıssi, F., Aboukaı, A., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 301-306.
78. Minicò, S., Scirè, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., Galvagno, S., Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **28**(3-4): p. 245-251.
79. Minicò, S., Scirè, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., Galvagno, S., Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **28**(3-4): p. 245-251.
80. Scirè, S., Minicò, S., Crisafulli, C., Satriano, C., Pistonela, A., Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **40**: p. 43-49.
81. Rodriguez, J.A., Ma, S., Liu, P., Hrbek, J., Evans, J., Pérez, M., Science, 2007. **318**: p. 1756-1759.
82. Greaves, J., Al-Mazroai, L., Nuhu, A., Davies, P., Bowker, M, Gold Bulletin, 2006. **39**(4).
83. Andreeva, D., Ivanova, I., Ilieva, L., Sobczak,J.W., Avdeev,G., Tabakova, T., Applied Catalysis A: General, 2007. **333**: p. 153-160.
84. Russo, N., Fino, D., Saracco, G., Specchia, V., Catalysis Today, 2006. **117**: p. 214-219.
85. Weiher, N., Bus, E., Delannoy, L., Louis, C., Ramaker, D.E., D.E., Miller, J.T., van Bokhoven, J.A., Journal of Catalysis, 2006. **240**: p. 100-107.
86. Gluhoi, A.C., Vreeburg, H.S., Bakker, J.W., Nieuwenhuys, B.E., Applied Catalysis A: General, 2005. **291**: p. 145-150.

87. Soares, J.M.C., Morrall, P., Crossley, A., Harris, P., Bowker, M., Journal of Catalysis, 2003. **219**: p. 17-24.
88. Daniells, S.T., Overweg, A.R., Makkee, M., Moulijn, J.A., Journal of Catalysis, 2005. **230**: p. 52-65.
89. Aneggi, E., Llorca, J., Boaro, M., Trovarelli, A., Journal of Catalysis, 2005. **234**: p. 88-95.
90. Haruta, M., Catalysis Today, 1997. **36**: p. 153-166.
91. Casaletto, M.P., Longo, A., Venezia, A.M., Martorana, A., Prestianni, A., Applied Catalysis A: General, 2006. **302**: p. 309-316.
92. Bollinger, M.A., Vannice, M.A., Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **8**: p. 417-443.
93. Grunwaldt, J., Kiener, C., Wögerbauer, C., Baiker, A., Journal of Catalysis, 1999. **181**(2): p. 223-232.
94. Haruta, M., Gold Bulletin, 2004. **37**: p. 27-36.
95. Bond, G.C., Thompson, D., Gold Bulletin, 2000. **33**: p. 41-48.
96. Penkova, A., Chakarova, K., Laguna, O.H., Hadjiivanov, K., Romero S., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., *Redox Chemistry of Gold in a Au/FeOx/CeO2 CO Oxidation Catalyst*, in *Catalysis Communications*. 2009.
97. Manzoli, M., Boccuzzi, F., Chiorino,A., Vindigni, F., Deng, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., Journal of Catalysis, 2007. **245**: p. 308-315.
98. Cunningham, A., Vogel, W., Kageyama, H., Tsubota, S., Haruta, M., Journal of Catalysis, 1998. **177**(1): p. 1-10.
99. Iizuka, Y., Fujiki,H., Yamauchi, N., Chijiiwa,T., Arai, S., Tsubota,S., Haruta, M. , Catalysis Today, 1997. **36**: p. 115-123.
100. Lemire, C., Meyer, R., Shaikhutdinov,Sh.K., Freund, H.J., Surface Science, 2004. **552**: p. 27-34.
101. Haruta, M., Cattech, 2002. **6**(3): p. 102.
102. Lin, S.D., Bollinger, M., Vannice, M.A., Catalysis Letters, 1993. **17**: p. 245.
103. Giorino, C., Boccuzzi, F., Haruta, M., Catalysis Today, 2002. **72**: p. 89-94.
104. Lemire, C., Meyer, R., Shaikhutdinov, S.K., Freund, H.J., Surface Science 2004. **552**: p. 27-34.
105. Yang, Z., Li, J., Yang, X., Xie,X., Wu,Y., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **241**: p. 15-22.
106. Page, J.F.L., *Applied Heterogeneous Catalysis*. 1987, Paris: Editions Technip. 311-328.
107. Porta, F., Prati, L., Applied Catalysis A: General, 2005. **291**: p. 199-203.
108. Biella, S., Prati, L., Rossi, M., Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2003. **197**: p. 207-212.
109. Dimitratos, N., Lopez-Sanchez, J.A., Morgan, D., Carley, A., Prati, L., Hutchings, G.J., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 317-324.
110. Porta, F., Rossi, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **204-205**: p. 553-559.
111. Milone, C., Ingoglia, R., Pistone, A.Neri, G., Galvagno, S., Catalysis Letters, 2003. **87**(3-4): p. 201-209.
112. Gaiassi, A., Prati, L., Catalysis Today, 2009. **141**(3-4): p. 378-384.
113. Enache, D.I., Edwards, J.K, Landon, P., Solsona-Espriu, B., Carley, A.F., Herzing, A.A., Watanabe, M., Kiely,C.J., Knight, D.W., Hutchings G.J., Science, 2006. **311**: p. 362.
114. Berndt, H., Martin, A., Pitsch, I., Prüsse, U., Vorlop, K.D., Catalysis Today, 2004. **91-92**: p. 191-194.
115. Berndt, H., Pitsch, I, Evert, S., Struve, K., Pohl, M.M, Radnik, J., Martin,A., Applied Catalysis A: General, 2003. **244**: p. 169-179.

116. Porta, F., Prati, L., Rossi, M., Coluccia, S., Marta, G. , Catalysis Today, 2000. **61**: p. 165-172.
117. Trovarelli, A., *Catalysis by ceria and related materials*. 2002, London: Imperial College Press.
118. Centeno, M.A., Paulis, M., Montes,M., Odriozola, J.A., Applied Catalysis A: General, 2002. **234**: p. 65-78.
119. Kudriavtseva, S., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M., Chemical Engineering Journal 2003. **98**: p. 41-53.
120. Fu, Q., Deng, W., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M., Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **56**: p. 57-68.
121. Corma, A., Domine, M.E., Chemical Communications, 2005: p. 4042-4044.
122. Abad, A., Almela, C., Corma, A., García, H., Tetrahedrom, 2006. **62**: p. 6666-6672.
123. Abad, A., Concepción, P., Corma, A., Garcia, H., Communication.Angew. Chem. Int. Ed, 2005. **44**: p. 4066-4069.
124. Yin Liu, S., Ming Yang, S., Applied Catalysis A: General, 2008. **334**: p. 92-99.
125. Milone, C., Ingoglia, R., Neri, G., Pistone, A., Galvagno, S., Applied Catalysis A: General, 2001. **211**: p. 251-257.
126. Jia, M., Bai,H., Zhaorigetu, Y. Shen ,Y., Journal of Rare Earths, 2008. **26**: p. 528-531.
127. Pestryakov, A.N., Lunin, V.V., Journal of molecular Catalysis A:Chemical 2000. **158**: p. 325-329.
128. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffn, K., Kiely, C.J., Hutchings, G.J., Physical Chemistry Chemistry Physics, 2003. **5**: p. 1329-1336.
129. Ketchie, W.C., Fang, Y., Wong, M.S., Murayama, M., Davis, R.J., Journal of Catalysis, 2007. **250**: p. 94-101.
130. Porta, F., Prati, L., Journal of Catalysis, 2004. **224**: p. 397-403.
131. Bianchi, C.L., Canton, P., Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L., Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 203-212.
132. Dimitratos, N., Villa, A., Bianchi, C.L., Prati, L., Makkee, M., Applied Catalysis A: General, 2006. **311**: p. 185-192.
133. Demirel, S., Lucas, M., Claus, P., Catalysis Today 2005. **102-103**: p. 166-172.
134. Rodríguez, R., Carbon 1998. **36**(3): p. 159.
135. Velásquez, J.D., *Modificación de las características superficiales de un carbón activado y su aplicación como catalizador en la deshidrogenación oxidativa de isobutano*, Tesis Doctoral. *Departamento de Ingeniería Química*, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá. p. 221.
136. Besson, M., Blackburn, A., Gallezot, P, Kozynchenko, O., Pigamo, A., Tennison, S., Topics in Catalysis, 2000. **13**: p. 253-257.
137. Turkevich, J., *Colloidal Gold Part I.* Gold Bulletin 1985. **18**(3): p. 86-91.
138. Porta, F., Prati, L., Rossi, M., Scari, G., Journal of Catalysis, 2002. **211**: p. 464-469.
139. Dimitratos, N., F. Porta, and L. Prati, Applied Catalysis A: General, 2005. **291**(1-2): p. 210-214.
140. Wolf, A., Schüth, F., Applied Catalysis A: General, 2002. **226**: p. 1-13.
141. Demirel, S., Lucas, M., Claus, P., Catalysis Today 2005. **102-103**: p. 166-172.
142. Ketchie, W., Murayama, M., Davis, R., Topics in Catalysis, 2007. **44**: p. 307-317.
143. Carrettin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, K., Hutchings, G.J., Chemical Communications, 2002. **696 - 697**.
144. Chang, L., Sasirekha, N., Rajesh, B., Chen, Y., Separation and Purification Technology, 2007. **58**(1): p. 211-218.
145. Guo, S., Wang, E., Analytica Chimica Acta, 2007. **598**: p. 181-192.

146. Guczi, L., Horváth, D., Pászti, Z., Petõ, G., Catalysis Today, 2002. **72**: p. 101-105.
147. Bowker, M., Nuhu, A., Soares, J., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 245-247.
148. Baatz, C., Prüße, U., Catalysis Today, 2007. **122**(3-4): p. 325-329.
149. Thielecke, N., Vorlop, K., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 266-269.
150. Regalbuto, J., *Catalyst Preparation.Science and Engineering* 2007, New York: CRC Press
151. Naydenov, A., Konova, P., Nikolov, P., Klingstedt, F., Kumar, N., Kovacheva, D., Stefanov, P., Stoyanova, R., Mehandjiev, D., Catalysis Today, 2008. **137**: p. 471-474.
152. Andersson, T.G., Gold Bulletin, 1982. **15**(1): p. 7-18.
153. Jones, A.C., Hitchman, M. L., *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications.* 2009, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry
154. Jacobs, G., Ricote, S., Patterson, P.M., Applied Catalysis A: General, 2005. **292**: p. 229-243.
155. Turkevich, J., Gold Bulletin, 1985. **18**(4): p. 125-131.
156. Yáñez-Sedeño, P., Pingarrón, J.M., Analytical and Bioanalytical Chemistry 2005. **382**: p. 884-886.
157. Premkumar, T., Kim, K., Lee, K., Geckeler, E., Gold Bulletin, 2007. **40**(4): p. 321-327.
158. George, P.P., Gedanken, A., Perkas, N., Zhong, Z., Ultrasonics Sonochemistry, 2008. **15**(4): p. 539-547.
159. Takatani, H.K., Nakanishi, H., Kobayashi, M., Hori, Y., Oshima, F., Reviews on Advanced Materials Science, 2003. **5**(3): p. 232-238.
160. Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., Applied Catalysis A: General, 2005. **291**(1-2): p. 62-72.
161. Zhu, L., Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F., Detellier, C., Applied Clay Science, 2009. **43**(3-4): p. 439-446.
162. Zanella, R., Louis, C., Catalysis Today, 2005. **107-108**: p. 768-777.
163. Fernandez, A., Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R., Herrmann, J.H., Villain F., Journal Physical Chemistry, 1995. **99**: p. 3303.
164. McDonagh, N.A., Cortie, M., Gold Bulletin, 2006. **40**: p. 310-320.
165. Rossignol, C., Arrii, S., Morfin, F., Piccolo, L., Caps, V., Rousset, J., Journal of Catalysis, 2005. **230**: p. 476-483.
166. Prével, L.B., S. Fanget, A. Hannour, P. Mélinon, A. Perez, J. Gierak, G. Faini, E. Bourhis, D. Mailly, Applied Surface Science, 2004. **226**: p. 173-177.
167. Maskrot, H., Leconte, Y., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Catalysis Today, 2006. **116**: p. 6-11.
168. Benkhaled, M., Descorme, C., Duprez, D., Morin, S., Thomazeau,C., Uzio, D. Applied Catalysis A: General 2008. **346**: p. 36-43.
169. Carrero, A., Calles, J.A., Vizcaíno, A.J., International Journal of Hydrogen Energy 2007. **32**: p. 1450-1461.
170. Concepcion, P., Carrettin, S., Corma, A., Applied Catalysis A: General, 2006. **307**: p. 42-45.
171. Yan, W., Petkov, V., Mahurin, S.M., Overbury, S.H., Dai, S., Catalysis Communications, 2005. **6**: p. 404-408.
172. Fisher, J.M., Gold Bulletin, 2003. **36**: p. 155-162.
173. Moreau, F., Bond G.C., Taylor, A.O., Journal of Catalysis, 2005. **231**: p. 105-114.
174. Tsubota, S., Cunningham, D.A.H, Bando, Y., Haruta, M., Studies Surface Science Catalysis, 1995. **91**: p. 227.
175. Ivanova, S., Petit, C., Pitchon, V., Applied Catalysis A: General, 2004. **267**: p. 191-201.

176. Ivanova, S., *Formation de nanoparticles d'or supportèes : De la préparation à la réactivité catalytique.*Tesis Doctoral, 2004, Université Louis Pasteur de Strasbourg. Strasbourg. p. 221.
177. Joback, K.G., *A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivarialbe Statistical Thecniques*, Tesis de Maestría, *Departament of Chemical Engineering*. 1984, Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts.
178. Marrero, J., Gani, R., Fluid Phase Equilibria 2001. **183-184**: p. 183-208.
179. Gani, R.C., L., Fluid Phase Equilibria, 1996. **116**: p. 75-86.
180. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids* ed. McGraw-Hill. 1987, New York
181. Bastos, M., Nilsson, S-O., Da Silva, R., Wadso, I., Journal of Chemical Thermodynamic, 1988. **20**: p. 1353-1359.
182. Dorofeeva, O.V., Vogt N. , Vogt J. ; Popik M. V. ; Rykov A. N. ; Vilkov L.V., The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(28): p. 6434-6442.
183. Neuberg, A.H., E.; Kobel, M. Copyright for NIST Standard Reference Data. Chemistry Web Book, *Uber die Verbrennungswarme des 1-Glycerinaldehyds*. Biochem., 1931: p. 341-344.
184. Righetti, M.C., Salvetti, G., Tombari, E., Thermochimica Acta, 1998. **316**: p. 193-195.
185. Vargas, S., J.C., Óxidos mixtos Ce – Zr - Co como catalizadores en la producción de hidrógeno por reformado de etanol. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química 2005, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá. p. 226.
186. Demirel, S., Kern, P., Lucas, M., Claus, C., Catalysis Today, 2007. **122**: p. 292-300.
187. Centeno, M.A., Hadjiivanov, K., Venkov T., Klimev, H., Odriozola J.A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **252**: p. 142-149.
188. Costello, C.K., Guzman, J., Yang, J.H., Wang, Y.M., Kung, M.C., Gates, B.C., Kung, H.H., Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**: p. 12529.
189. Somodi, F., Borbáth, Hegedús, M., Lázár, K., Sajó, I.E., Geszti, O., Rojas, S., Garcia Fierro, J.L., Margitfalvi, J.L., Applied Surface Science, 2009. **256**: p. 726-736.
190. Liu, Z.P., Hu, P., Alavi, A., Journal of American Chemical Society 2002. **124**: p. 14770.
191. Ivanova, S., Pitchon, V., Petit, C., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **256**: p. 278-283.
192. Carretin, S., McMorn, P., Johnston, P., Griffin, Kiely, C., Attard, G.A., Hutchings, G.J., Topics in Catalysis, 2004. **27**: p. 131.
193. Yan, W., Petkov, V., Mahurin, S.M., Overbury, S.H., Dai, S., Catalysis Communications, 2005. **6**: p. 404-408.
194. Vicario, M., et al., Journal of Rare Earths, 2009. **27**(2): p. 196-203.
195. Meilin J., H., B., Zhaorigetu, Yuenain, S.,Yanfeng L., Journal of Rare Earths, 2008. **26**(4): p. 528-531.
196. Dobrosz, I., Kocemba, I., Rynkowski, J.M., Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **83**: p. 240-255.
197. Dobrosz, I., Kocemba, I., Rynkowski, J.M., Polish Journal of Environmental Studies, 2006. **15**(6A): p. 32-36.
198. Jackson, D., Hargreaves, S. J., *Metal Oxide Catalysis*, ed. Wiley-VCH. 2009, Berlin. 885.
199. Daté M., Haruta, M., Journal of Catalysis, 2001. **201**: p. 221.
200. Daté M., Okumura, M., Tsubota, S., Haruta, M., Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**: p. 2129.
201. Romero-Sarria, F., Penkova, A., Martinez, L.M., Centeno, M.A., Hadjiivanov, K., Odriozola, J.A., Applied Catalysis B: Environmental 2008. **84**: p. 119-124.