

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS EN UNA ETAPA DE LA METIL ISOBUTIL CETONA
(MIBK) EN FASE LÍQUIDA A PARTIR DE ACETONA USANDO UN
CATALIZADOR DE Pd/Nb₂O₅**

**LUIS ALEJANDRO CUETO AMAYA
BONY EDUARDO ROSA CÓRDOBA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS EN UNA ETAPA DE LA METIL ISOBUTIL CETONA
(MIBK) EN FASE LÍQUIDA A PARTIR DE ACETONA USANDO UN
CATALIZADOR DE Pd/Nb₂O₅**

**LUIS ALEJANDRO CUETO AMAYA
BONY EDUARDO ROSA CÓRDOBA**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

RAMIRO MARTINEZ REY, Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

*A mi madre, mi mayor ejemplo de fuerza y valentía
A mi padre, por su confianza y apoyo
A mis hermanos y sobrinos por su compañía y motivación
A la familia Cerpa Salazar, Edithjo, simplemente gracias
Doña Carmen, Fredy, Johanna, Luis Alejandro,
Yaneth, Edwin, Magi... su colaboración y amistad ha
sido fundamental en mi paso por la universidad*

A la memoria de Yaneth...

BONY EDUARDO ROSA CÓRDOBA

*Al Padre Eterno por su amor, por ser mi refugio cada día, mi fortaleza
A mi madre, promotora de mis sueños, por su comprensión y tenacidad
A mi padre, por su preocupación por mí
A mis hermanas, por su apoyo incondicional, por su amor
A todos mis amigos y a mis pastores, por su amistad, sus consejos
han sido valiosos y fundamentales en mi vida.*

LUIS ALEJANDRO CUETO AMAYA

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Ramiro Martínez Rey.

A los ingenieros Adriana Becerra y Freddy Ávila por sus valiosos aportes y ayuda durante la ejecución de este proyecto.

A Gilma Granados, profesores y compañeros del Centro de Investigación en Catálisis (CICAT).

A la Doctora Elena Stashenko, directora de la Escuela Nacional de Cromatografía, y al Doctor José Antonio Henao, director del Laboratorio de Difracción de Rayos – X (UIS), por su colaboración en los análisis de algunas muestras tomadas durante nuestra investigación.

Al ingeniero Guillermo Aceros, por su colaboración y a Eduardo y Wilson auxiliares del Laboratorio de Operaciones Unitarias por su ayuda.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
<u>1 GENERALIDADES</u>	<u>3</u>
1.1 METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)	3
1.1.1 APLICACIONES INDUSTRIALES	3
1.1.2 SÍNTESIS DE MIBK	3
1.2 PENTÓXIDO DE NIOBIO (Nb₂O₅)	5
1.3 SELECCIÓN DEL PALADIO COMO CATALIZADOR DE HIDROGENACIÓN DE MO A MIBK	6
<u>2 DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	<u>7</u>
2.1 MANTENIMIENTO Y ADECUACIÓN DEL EQUIPO	7
2.1.1 PRUEBAS DE SEGURIDAD.	7
2.2 REACTIVOS	7
2.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR	8
2.3.1 CATALIZADORES PREPARADOS PARA LA CONDENSACIÓN DE ACETONA.	8
2.3.2 CATALIZADORES PREPARADOS PARA LA SÍNTESIS DE MIBK.	8
2.4 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	9
2.5 CONDICIONES DE REACCIÓN	10
<u>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>11</u>
3.1 CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR	11

3.1.1 ESTUDIO DE RAYOS X.	11
3.1.2 ESTUDIOS DE INFRARROJO.	12
3.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO.	15
3.1.4 ÁREA SUPERFICIAL.	17
3.2 CONDENSACIÓN DE ACETONA	17
3.3 PRODUCTOS DE REACCIÓN	19
4 CONCLUSIONES	25
<hr/>	
RECOMENDACIONES	27
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	28
ANEXOS	32

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Conversión y rendimiento en la producción de MIBK utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1	21
Tabla 2. Conversión y selectividad en la producción de MIBK	22

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Posibles caminos de reacción en la síntesis de MIBK de acetona	4
Figura 2. DRX del catalizador NbDG	11
Figura 3. DRX del catalizador NbP1	12
Figura 4. Espectro IR del catalizador NbDG	13
Figura 5. Espectro IR del catalizador NbP1	14
Figura 6. Espectro IR del catalizador NbH₂O	15
Figura 7. Curva TGA del catalizador NbDG	16
Figura 8. Curva TGA del catalizador NbP1	16
Figura 9. Curvas TGA de los catalizadores NbDG y NbP1	17
Figura 10. Reacción de condensación de acetona sobre un catalizador ácido	18
Figura 11. Composición de MO y MIBK en la mezcla de reacción	20
Figura 12. Conversión de acetona versus tiempo de reacción	21
Figura 13. Distribución de productos vs. Conversión de acetona utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1	22
Figura 14. Selectividad vs. Tiempo de reacción usando el catalizador 0.5Pd/NbP1	23

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO 1. Reactor de alta presión Parr Instrument serie 4563	32
ANEXO 2. Controlador de temperatura PID 4842	33
ANEXO 3. Normas y Precauciones para el Manejo del Reactor Parr Instruments 4563	34
ANEXO 4. Normas y Precauciones para el Manejo de Hidrógeno	35
ANEXO 5. Cromatogramas de Mezclas de Reacción en la Producción de MIBK a partir de Acetona usando diferentes Catalizadores	36

RESUMEN

TITULO:

ESTUDIO DE LA SÍNTESIS EN UNA ETAPA DE LA METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK) EN FASE LÍQUIDA A PARTIR DE ACETONA USANDO UN CATALIZADOR DE Pd/Nb₂O₅*

AUTORES:

CUETO AMAYA, Luis Alejandro; ROSA CÓRDOBA, Bony Eduardo**

PALABRAS CLAVES:

Síntesis MIBK, óxido de niobio, condensación aldólica acetona, una etapa, tratamiento ácido, sitio ácido de Lewis, sitio ácido de Bronsted.

DESCRIPCIÓN:

La síntesis en una etapa de la metil isobutil cetona (MIBK) a partir de acetona e hidrogeno fue investigada usando un catalizador de Pd/Nb₂O₅. En la síntesis de MIBK, el catalizador debe promover la condensación de la acetona. El Pd/Nb₂O₅ usado, estaba formado por una mezcla polimórfica de α -Nb₂O₅ y β -Nb₂O₅, el cual mostró baja actividad catalítica en la condensación aldólica de la acetona, debido a la ausencia de sitios ácidos de Bronsted. Por lo que fue necesario, realizar una serie de tratamientos ácidos al óxido de niobio para adicionarle grupos OH. Primero, el Nb₂O₅ fue tratado con agua hirviendo a 95°C por 8 horas, pero el catalizador no mostró ningún cambio en su reactividad. Entonces, el óxido de niobio fue tratado con una solución de ácido fosfórico 1M y con ácido fosfórico concentrado, mostrando ambos catalizadores una reactividad similar en la condensación aldólica de la acetona. Por esta razón, el catalizador de Nb₂O₅ tratado con una solución de ácido fosfórico 1M fue seleccionado para realizar esta reacción. Luego, el catalizador fue impregnado con cloruro de paladio (PdCl₂), para sintetizar la MIBK directamente de la acetona. Los resultados mostraron que la selectividad de este catalizador hacia la MIBK fue alrededor del 70% y la conversión de la acetona alrededor de 16%. En la mezcla de reacción se observó la presencia del óxido de mesitilo y de otras sustancias como el isopropanol, mesitileno y isoforona. La presencia de diacetona alcohol (DAA) no fue detectada.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE:

STUDY OF ONE STEP SYNTHESIS OF METHY ISOBUTYL KETONE (MIBK) IN LIQUID PHASE FROM ACETONE USING Pd/Nb₂O₅ CATALYST*

AUTHORS:

CUETO AMAYA, Luis Alejandro; ROSA CÓRDOBA, Bony Eduardo**

KEYWORDS:

Synthesis MIBK, niobium oxide, aldol condensation acetone, one step, acid treatment, acid site Lewis, acid site Bronsted.

DESCRIPTION:

The one-step synthesis of methyl isobutyl ketone (MIBK) from acetone and hydrogen was investigated by using Pd/Nb₂O₅ catalyst. In the MIBK synthesis, the catalyst has to promote the condensation of acetone. The Nb₂O₅ used, was compounded by α -Nb₂O₅ and β -Nb₂O₅ mixture, and showed low catalytic activity in the aldol condensation of acetone, due to the absence of Bronsted acid sites. It was necessary to make acids treatments to add OH groups to the niobium oxide. First, the Nb₂O₅ was treated with boiling water to 95°C by 8 hours, but it did not show any change in the reactivity. Then, the niobium oxide was treated with a solution of phosphoric acid 1M and with concentrated phosphoric acid, both catalysts showed similar reactivity in the aldol condensation of acetone. For this reason the catalyst of Nb₂O₅ treated with a solution of phosphoric acid 1M was chosen for this reaction. After that, the catalyst was impregnated with palladium chloride (PdCl₂), to synthesize MIBK directly from acetone. The results indicated that the selectivity of this catalyst to MIBK was ca. 70%, with a conversion of acetone ca. 16%. In the reaction mixture was observed the presence of mesityl oxide and other substances like isopropanol, mesitylene and isophorone. The presence of diacetone alcohol (DAA) was not detected.

* Graduation project

**Faculty of Physics – Chemistry Engineering's. School of Chemical Engineering.
Ramiro Martínez Rey, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día hay claros incentivos económicos y ambientales para el desarrollo de catalizadores heterogéneos en orden a reemplazar los convencionales catalizadores homogéneos en muchos procesos industriales. La condensación aldólica de alcoholes, aldehídos y cetonas, que es utilizada industrialmente para la síntesis de una gran variedad de productos, es uno de esos procesos.

De especial interés es la condensación en fase líquida de acetona, pues es un importante proceso industrial que hace parte de la síntesis de Metil-Isobutil-Cetona (MIBK), una de las cetonas alifáticas más usadas en la industria. La MIBK se usa como solvente en pinturas y recubrimientos, como agente extractor en la producción de antibióticos y aceites lubricantes comerciales y en la producción de varios plásticos y resinas.

Tradicionalmente la producción de MIBK es realizada industrialmente en tres etapas utilizando catalizadores homogéneos [1]:

- ♦ La condensación en fase líquida de la acetona para formar diacetona alcohol (DAA).
- ♦ La deshidratación en fase líquida del DAA para formar óxido de mesitilo (MO) y agua.
- ♦ La hidrogenación selectiva del MO insaturado en fase líquida para formar MIBK.

Estas etapas generan corrientes de lavado que deben ser neutralizadas y tratadas de forma apropiada aumentando los costos de proceso. El desarrollo de un catalizador heterogéneo multifuncional, activo y selectivo podría simplificar el proceso de múltiples pasos a un proceso que permita obtener MIBK directamente de la acetona en una sola etapa eliminando las desventajas que presenta el método convencional de producción de MIBK.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio preliminar de la síntesis en un paso de MIBK en fase líquida a partir de acetona en un sistema por lotes utilizando Pd/Nb₂O₅ como catalizador, observando el comportamiento de éste y su desempeño tanto en la condensación de acetona como en la hidrogenación de los productos intermedios de reacción para la obtención de MIBK.

Las memorias de este trabajo se distribuyen en tres capítulos. El primero trata de las aplicaciones industriales y los procesos convencionales de producción de la Metil-Isobutil-Cetona; se muestra el Óxido de Niobio y sus aplicaciones; se explican las razones del uso del Paladio como metal hidrogenante y, en general, se muestra la necesidad de implementar nuevas formas de obtención de MIBK.

En el segundo capítulo se describe la metodología utilizada en la parte experimental. En esta etapa se estudiaron las propiedades del Óxido de Niobio y su efectividad en la condensación de acetona para producir MO y DAA, para luego proceder con la adición del metal hidrogenante (Pd) y el estudio de las capacidades catalíticas de los catalizadores obtenidos para la producción de MIBK.

En el tercer capítulo se resumen los resultados de la experimentación y la discusión de éstos, para finalmente, obtener las conclusiones del trabajo realizado y generar las recomendaciones pertinentes.

1. GENERALIDADES

1.1 METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)

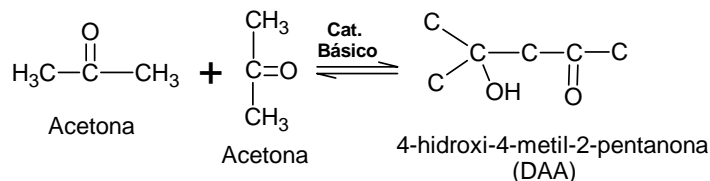
1.1.1 Aplicaciones Industriales

La metil-isobutil-cetona (MIBK o 4-metil-2-pentanona) es un importante solvente industrial usado principalmente en la industria de pinturas y recubrimientos a base de resina y celulosa. En la industria minera es empleada para extraer metales como el plutonio del uranio, el niobio del tántalo, y el zirconio del hafnio. La MIBK es también usada en la extracción del aceite mineral, en las formulaciones de pesticidas, en el acabado del cuero, y en la producción de adhesivos, farmacéuticos y antibióticos [2, 3].

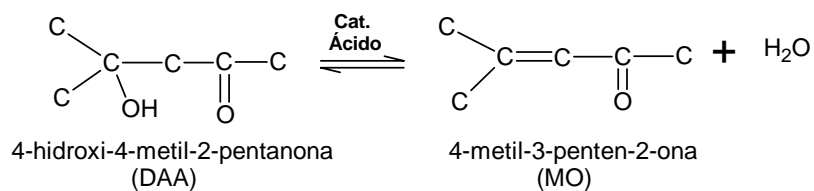
1.1.2 Síntesis de MIBK

La producción a gran escala de la MIBK se ha realizado tradicionalmente por un proceso catalítico en fase líquida a partir de acetona, en tres etapas, con presiones entre 10 a 100 bar, utilizando diferentes catalizadores en cada una de ellas [4-7].

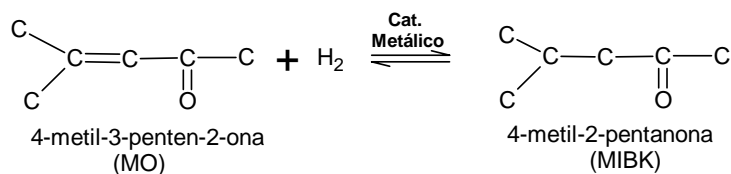
Etapa 1. Condensación aldólica de acetona (Ac) para formar Diacetona Alcohol (DAA, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona) utilizando catalizadores básicos ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) en fase homogénea.



Etapa 2. Deshidratación de DAA para formar óxido de mesitilo (MO, 4-metil-3-penten-2-ona) y agua utilizando catalizadores ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4) en fase homogénea.



Etapa 3. Hidrogenación selectiva de MO para formar MIBK sobre Níquel, Cromita de Cobre, o sobre catalizadores con metales nobles.



Las reacciones mostradas anteriormente forman parte de una gran red de posibles reacciones en la producción de la MIBK a partir de acetona, tal como se ilustra en la Figura 1.

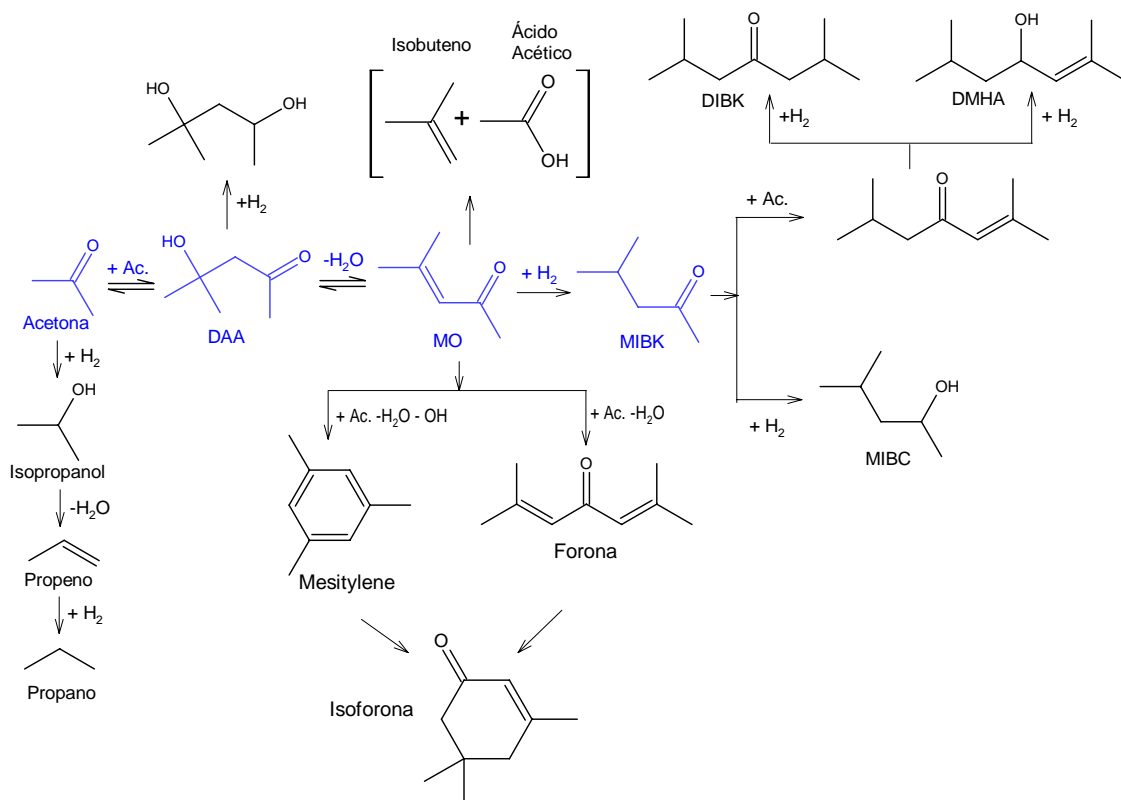


Figura 1. Posibles caminos de reacción en la síntesis de MIBK de acetona [7, 8]

El proceso de producción de MIBK descrito anteriormente presenta varias desventajas. La primera de ellas es que la conversión de las dos primeras reacciones (condensación, deshidratación) esta limitada por el equilibrio termodinámico; la segunda, es que los catalizadores usados en cada etapa crean problemas de corrosión y contaminación ambiental; y por último, las etapas posteriores de separación y purificación son costosas y presentan un bajo rendimiento.

Estos inconvenientes, indujeron fuertemente en la búsqueda de un proceso para la síntesis directa de acetona a MIBK usando un catalizador multifuncional capaz de llevar a cabo la condensación, deshidratación e hidrogenación en forma simultánea. Este proceso es muy ventajoso desde el punto de vista termodinámico y conduce a un incremento en la conversión de los reactivos; lo que resulta favorable económicamente, además de ser un proceso más práctico que el de múltiples pasos.

La síntesis de MIBK en una etapa a partir de acetona se ha estudiado tanto en fase líquida como en fase gaseosa, utilizando varios catalizadores multifuncionales, como lo reporta la literatura. Los estudios en fase líquida han sido desarrollados a presiones de 10 a 100 bar y temperaturas de 120 – 160°C [1, 6, 9-11]. Los estudios en fase gaseosa tienen la ventaja de operar a condiciones de presión atmosférica, mientras la temperatura de reacción es similar a las empleadas en las reacciones en fase líquida [7, 12-15].

1.2 PENTÓXIDO DE NIOBIO (Nb₂O₅)

El Nb₂O₅ (pentóxido de niobio) es un sólido blanco, insoluble en agua y estable en presencia de aire; su peso molecular es 265.81 g, es atacado por el ácido fluorhídrico y se solubiliza en infusiones alcalinas. Su estructura es bastante complicada y presenta un extenso polimorfismo.

La literatura [16] reporta que el óxido de niobio se presenta, principalmente, en tres formas polimórficas:

- *Fase T (γ)*: cristaliza a bajas temperaturas cerca de los 773 K.
- *Fase M(β)*: la cristalización ocurre alrededor de los 1103 K.
- *Fase H(α)*: esta transformación cristalina aparece a temperaturas mayores de 1273 K.

Las propiedades ácidas del óxido de niobio varían a medida que se realizan tratamientos térmicos, debido a la influencia de la temperatura en los cambios estructurales del sólido [17-20]. Por esta razón, cada fase polimórfica posee propiedades ácidas características. La acidez del óxido de niobio, es útil en reacciones de esterificación o policondensación [21, 22], incluida la condensación aldólica de la acetona [23], que es la primera etapa en la producción de la MIBK. Esto condujo a escoger el óxido de niobio como catalizador para la condensación de acetona.

1.3 SELECCIÓN DEL PALADIO COMO CATALIZADOR DE HIDROGENACIÓN DE MO A MIBK

Para la producción de MIBK a partir de acetona, es necesario que el enlace C=C del óxido de mesitilo, el cual es un producto intermedio (Fig.1), sea hidrogenado sobre un catalizador metálico. Teniendo en cuenta que se puede presentar la reacción competente de producción de isopropanol, en donde se hidrogena el grupo carbonilo (C=O) de la acetona, es necesario que el catalizador metálico presente una mayor selectividad hacia el grupo funcional C=C que hacia el grupo C=O.

Se ha reportado, que el paladio es un muy buen catalizador para la hidrogenación de los enlaces C=C o $C\equiv C$, pero un muy mal catalizador para la hidrogenación de los grupos carbonilos (C=O) [24], por lo tanto el paladio fue seleccionado como catalizador metálico para la hidrogenación selectiva del grupo C=C del óxido de mesitilo a MIBK [6].

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 MANTENIMIENTO Y ADECUACIÓN DEL EQUIPO

El reactor por lotes usado para el experimento de condensación de acetona y síntesis de MIBK fue un mini reactor Parr Instruments de alta presión (serie 4563) de 600 mL (Anexo 1) provisto de un agitador de acople magnético (700 rpm) y un controlador de temperatura PID (Parr 4842) (Anexo 2).

El equipo fue desmontado inicialmente para limpiarlo con agua y jabón, y reemplazar algunas partes defectuosas. Terminada la limpieza de cada una de las partes se realizó de nuevo el montaje del equipo y se acondicionó un sistema de refrigeración a la válvula de toma de muestra del reactor para prevenir que las muestras se inflamaran con el aire.

2.1.1 Pruebas de Seguridad. Antes de realizar algún tipo de operación en el reactor se tuvieron en cuenta las respectivas normas y precauciones de seguridad tanto para el manejo del equipo (Anexo 3) como para el manejo del hidrógeno (Anexo 4).

2.2 REACTIVOS

El pentóxido de niobio (Nb_2O_5) fue suministrado por el Center for Catalytic Science & Technology (CCST, University of Delaware), con una pureza del 99.94% conteniendo 0.02% de Ta, 0.01% de Na y 0.01% de F. La acetona utilizada fue del 99.8% de pureza reactivo analítico fabricada por Mallinckrodt®. El Ácido fosfórico (solución acuosa del 85% en peso), fue suministrado por Aldrich Chemical Company y los gases a alta presión de hidrógeno (H_2) y nitrógeno (N_2) fueron proporcionados por AGA Fano S.A.

2.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Se prepararon diferentes catalizadores para observar el comportamiento catalítico del óxido de niobio en la síntesis de MIBK, siguiendo las rutas experimentales planteadas en la literatura [17, 25, 26].

2.3.1 Catalizadores preparados para la condensación de acetona.

- ♦ **NbDG:** una muestra de 2 g de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) se desgasificó por 2 horas a 120°C .
- ♦ **NbP1:** una muestra de 2 g de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) se desgasificó por 2 horas a 120°C . El polvo fue sumergido en 30 mL de una solución acuosa de H_3PO_4 1M dejándose en reposo por 3 horas. El sólido fue decantado y luego se secó a 120°C por 6 horas.
- ♦ **NbPC:** una muestra de 2 g de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) se desgasificó por 2 horas a 120°C . El polvo fue sumergido en 30 mL de H_3PO_4 concentrado dejándose en reposo por 3 horas. El sólido fue decantado y luego se secó a 120°C por 6 horas.
- ♦ **NbH2O:** 2 g de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) fueron tratados con agua hirviendo en reflujo a 95°C por un periodo de 8 horas. Luego la suspensión fue rotoevaporada al vacío a 50°C y 50 rpm hasta sequedad. Finalmente el polvo se secó a 120°C por 6 horas.

2.3.2 Catalizadores preparados para la síntesis de MIBK.

- ♦ **0.5Pd/NbDG:** pentóxido de niobio preparado de la misma forma que NbDG fue impregnado con cloruro de paladio¹ (PdCl_2) disuelto en una solución acuosa de HCl 0.1N, dejándose en reposo por 3 horas. La suspensión se rotoevaporó al vacío a 50°C y 50 rpm hasta sequedad. El polvo se secó en un flujo de N_2 de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 120°C por

¹ La cantidad de PdCl_2 fue disuelta en una relación estequiométrica adecuada para depositar 0.5% en peso de Pd sobre el Nb_2O_5 .

una hora y el cloruro de paladio se redujo con un flujo de H₂ de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 300°C por 4 horas.

- ♦ **0.5Pd/NbP1:** 2 g de pentóxido de niobio fueron impregnados con cloruro de paladio² (PdCl₂) disuelto en una solución acuosa de H₃PO₄ 1M, dejándose en reposo por 3 horas; hay que notar que en esta etapa se realizó de forma simultánea el tratamiento ácido con H₃PO₄ 1M y la impregnación con PdCl₂ del óxido de niobio, siendo este un catalizador diferente al catalizador NbP1. La suspensión se rotoevaporó al vacío a 50°C y 50 rpm hasta obtener una consistencia pastosa. Finalmente, se secó en una mufla a 120°C por 6 horas.
- ♦ **0.5Pd/NbP1R:** pentóxido de niobio preparado de la misma forma que 0.5Pd/NbP1 se puso en un flujo de N₂ de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 120°C por una hora y el cloruro de paladio se redujo con un flujo de H₂ de 100 mL/min a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 220°C por 4 horas.

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Las fases cristalinas y compuestos depositados sobre los catalizadores NbDG y NbP1 fueron identificados por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvo RIGAKU modelo D/MAX IIIB con un monocromador de grafito y radiación CuK α 1. Los estudios de infrarrojo se realizaron a los catalizadores NbDG, NbP1 y NbH₂O; y la toma de espectros fue llevada a cabo a temperatura ambiente usando un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier Shimadzu FTIR – 8400S, utilizando la técnica de la pastilla de KBr (La cantidad de la muestra usada fue equivalente al 1% de la pastilla de KBr). Los análisis térmicos se realizaron a los catalizadores NbDG y NbP1 utilizando una balanza termogravimétrica marca TA Instruments 2050 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y flujo de nitrógeno (N₂) de 100mL/min. La determinación de área BET y de la distribución del volumen de poros se le

² La cantidad de PdCl₂ fue disuelta en una relación estequiométrica adecuada para depositar 0.5% en peso de Pd sobre el Nb₂O₅.

realizaron a las muestras NbDG y NbP1 en un equipo NOVA 1200 High Speed Gas Sorption Analyzer.

2.5 CONDICIONES DE REACCIÓN

En cada reacción, el reactor fue cargado con 80mL de acetona y 2g de catalizador, purgándose, posteriormente, durante un minuto con nitrógeno para remover el oxígeno remanente. Luego se calentó a 160°C y se introdujo el hidrógeno a través de un burbujeador, presurizando a 1,96 MPa (19,6 bar). El hidrógeno fue continuamente suministrado para la compensación del hidrógeno consumido, manteniendo una presión constante de 1,96 MPa. La agitación continua tuvo como función minimizar las limitaciones difusionales de calor y masa entre el seno del fluido (acetona y productos líquidos) y la superficie de las partículas del catalizador.

Todos los catalizadores fueron probados en reacciones de 6 horas bajo las condiciones descritas, tomándose muestras líquidas del reactor periódicamente. La composición química de las muestras fueron analizadas posteriormente por un GC-FID usando un cromatógrafo de gas Agilent Technologies 6890 con una columna capilar HP – INNOWAX (30 m x 320 µm ID x 0,25 µm) y MSD-GC usando un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5975 m/z 40-350 cuadrupole, usando metanol como estándar interno. Las pruebas de todos los catalizadores se realizaron por duplicado.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACION DEL CATALIZADOR

3.1.1 Estudio de rayos X. El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras NbDG y NbP1 se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del Internacional Center for Diffraction Data (ICDD).

El resultado del DRX del catalizador NbDG, muestra que este es una mezcla polimórfica del α -óxido de niobio (patrón rojo) y del β -óxido de niobio (patrón azul), puesto que el perfil DRX del catalizador puede ser representado por la superposición de los perfiles de estos óxidos como se observa en la Figura 2.

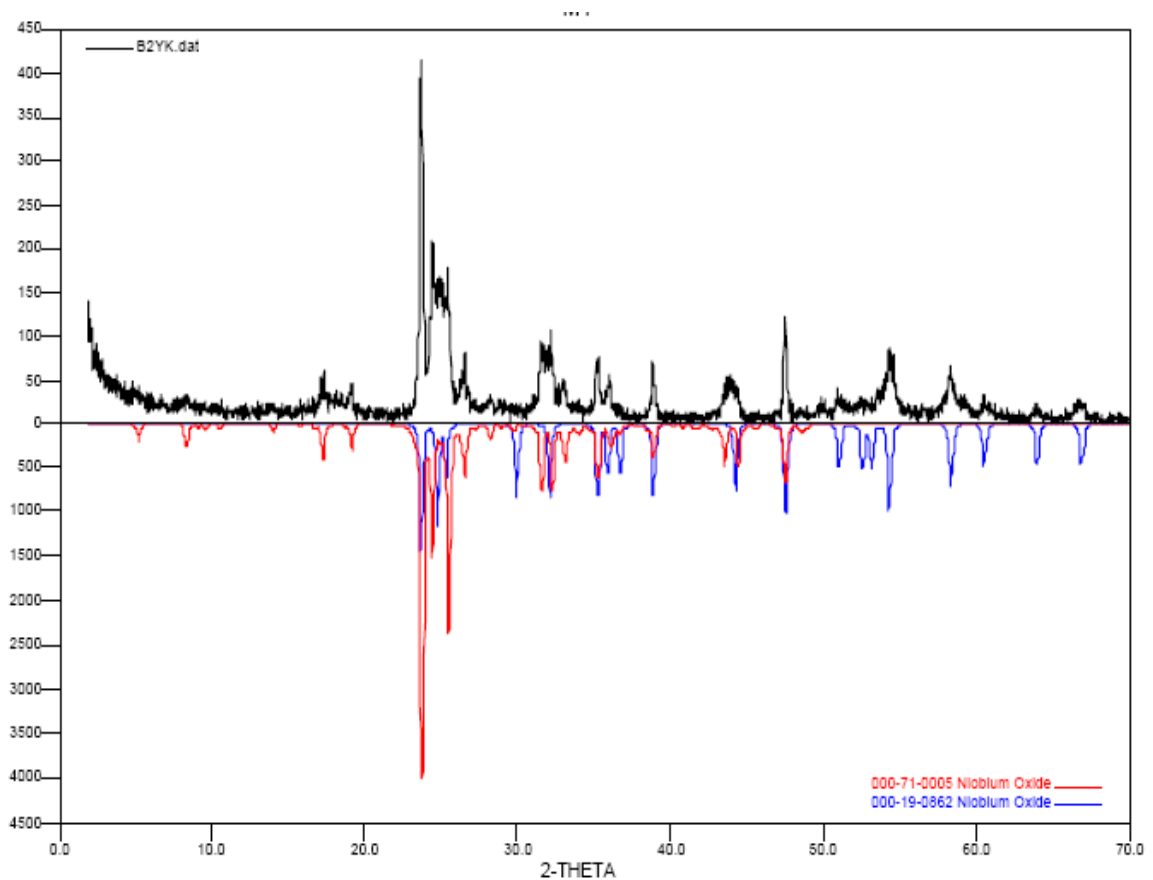


Figura 2. DRX del catalizador NbDG.

En la Figura 3, el perfil DRX del catalizador NbP1 muestra una disminución en la intensidad de los picos ubicados alrededor de $23,8^\circ$, $24,7^\circ$ y $25,4^\circ$ respecto al perfil del catalizador NbDG. También se observa la aparición de dos nuevos picos representativos alrededor de $20,4^\circ$ y $27,7^\circ$, que corresponden al fosfato de niobio (NbPO_5 , patrón azul) y al fosfato de óxido de niobio ($\text{NbO}(\text{PO}_4)$, patrón verde) respectivamente. El pico de mayor intensidad (■) no fue identificado, lo que hace suponer que puede tratarse de alguna impureza.

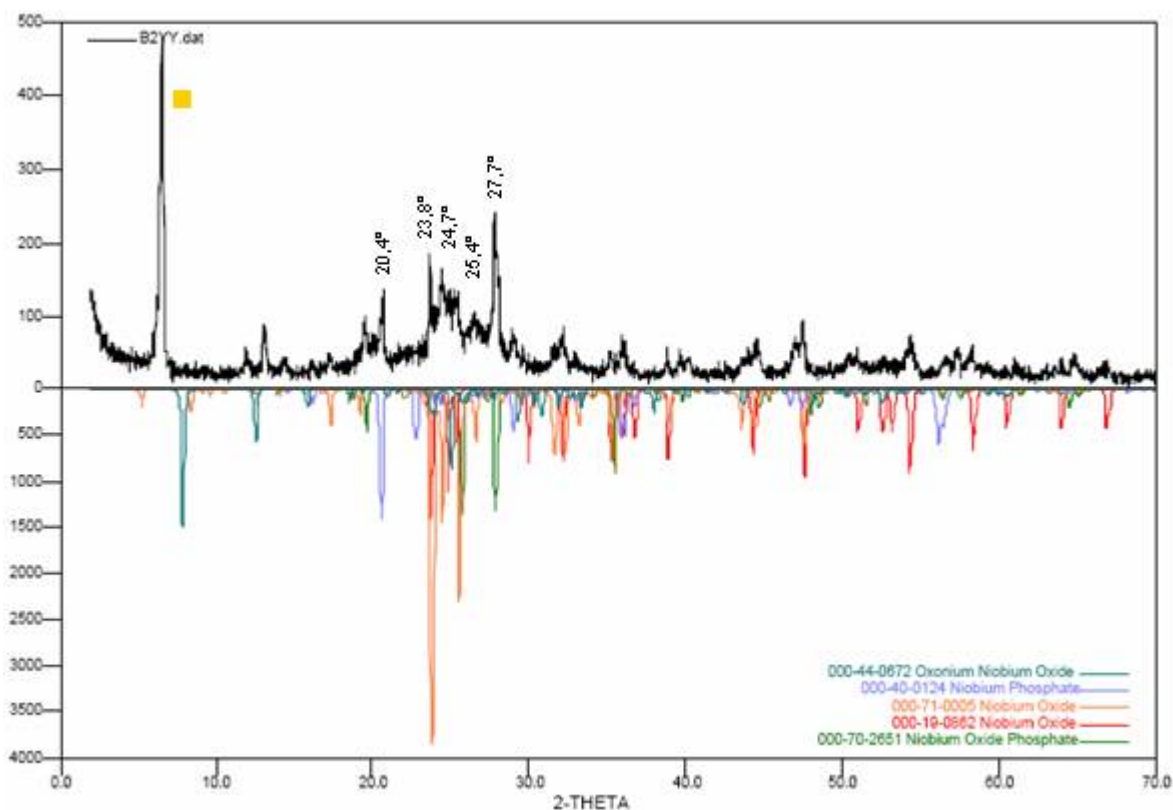


Figura 3. DRX del catalizador NbP1.

Los resultados anteriores permiten concluir que el catalizador NbDG está compuesto de α y β -óxido de niobio, y que el catalizador NbP1 (el cual es el resultado de tratar con ácido fosfórico al catalizador NbDG) mostró la presencia de fosfatos de niobio, los cuales pueden deberse a posibles reacciones del ácido fosfórico con el óxido de niobio.

3.1.2 Estudios de infrarrojo. Las principales informaciones estructurales de las fases del óxido de niobio han sido derivadas de espectroscopía Raman e IR. En el

espectro de infrarrojo del catalizador NbDG (Fig. 4) aparece un pico pronunciado cerca de 830 cm^{-1} , el cual ha sido asignado [27] al NbO_6 octaédrico altamente distorsionado conteniendo enlaces $\text{Nb}=\text{O}$. Cerca de 500 cm^{-1} se encuentra un pico de baja intensidad, asignado al enlace $\text{Nb}-\text{O}$ del ligeramente distorsionado NbO_6 octaédrico. El pico a 708 cm^{-1} puede ser asignado al enlace $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$.

Según estudios realizados [27-30], los sitios de NbO_6 octaédrico altamente distorsionado corresponden a sitios ácidos de Lewis y los sitios superficiales de NbO_6 octaédrico ligeramente distorsionado, también como los sitios NbO_7 y NbO_8 son asociados con los sitios ácidos de Bronsted, lo que indica que el catalizador NbDG contiene principalmente sitios ácidos de Lewis.

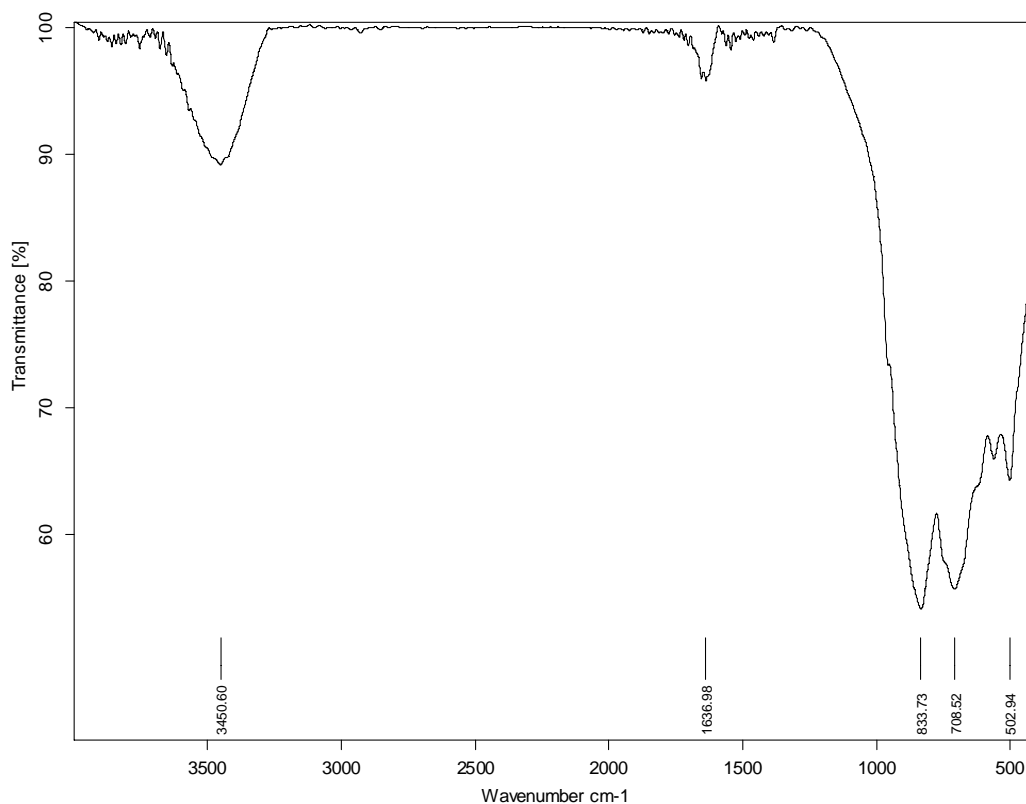


Figura 4. Espectro IR del catalizador NbDG.

En el espectro de infrarrojo del catalizador NbP1 (Fig. 5) muestra una banda entre $3750 - 2500\text{ cm}^{-1}$, teniendo dos máximos a 3390 y 2931 cm^{-1} . Estos hacen referencia a los fuertes puentes de hidrógeno entre los grupos OH de las moléculas de agua e hidrógenos enlazados al oxígeno del grupo fosfato, los

cuales pueden ser atribuidos a los largos puentes de hidrógeno $P-O-H \cdots O-H$ y $P-O-H \cdots O \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}$. La curva pronunciada a 1641 cm^{-1} corresponde a la vibración por deformación de las moléculas intersticiales de agua y los grupos hidroxilos [$\delta(H_2O)$ y (OH)]. La banda entre $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ son asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas para los grupos fosfatos. Como son el pico identificable a 1261 cm^{-1} y el ancho y fuerte pico a 1024 cm^{-1} debido a vibraciones por deformación de los grupos $P-OH$ [$\delta_2(P-OH)$]. El pico a 698 cm^{-1} corresponde a la tensión de $P-O$ mientras que los picos 499 y $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones interatómicas de $O-P-O$ y $O-Nb-O$ [31, 32].

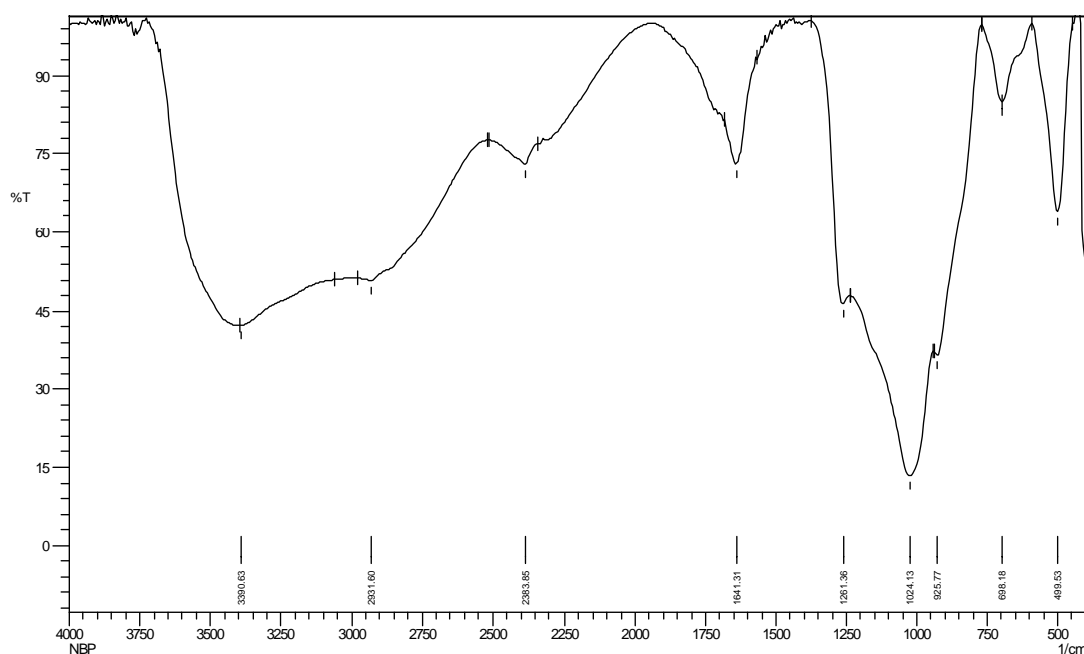


Figura 5. Espectro IR del catalizador NbP1.

El espectro IR del catalizador NbH₂O (Fig. 6) es bastante similar al espectro del catalizador NbDG, de donde se deduce que el tratamiento realizado a este catalizador no presenta modificaciones estructurales apreciables en el IR. Esto sugiere que el tratamiento con agua hirviente no es lo suficientemente agresivo para incorporar una cantidad considerable de grupos hidroxilos sobre el catalizador, que era el objetivo de este tratamiento.

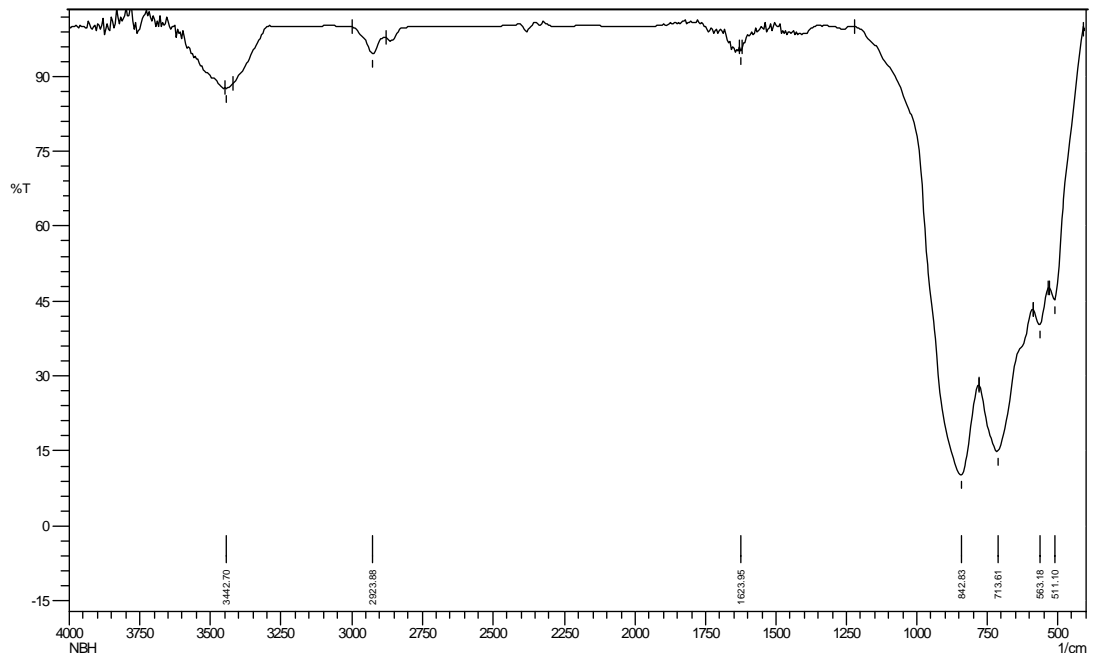


Figura 6. Espectro IR del catalizador NbH₂O

El análisis de los espectros IR permitió deducir que el catalizador NbDG contiene principalmente sitios ácidos de Lewis. Por otra parte, el catalizador NbP1 mostró un cambio estructural destacable, exhibiendo una presencia sobresaliente de grupos OH (sitios ácidos de Bronsted), los cuales están enlazados a los fosfatos de niobio formados en el tratamiento con ácido fosfórico del pentóxido de niobio. Estos fosfatos fueron identificados previamente en los estudios de rayos X. El espectro del catalizador NbH₂O no presentó diferencias notorias respecto al catalizador NbDG, por lo que al igual que este presenta principalmente sitios ácidos de Lewis sin incorporaciones notorias de grupos hidroxilos.

3.1.3 Análisis térmico. La Figura 7 muestra la curva de análisis termogravimétrico para el catalizador NbDG. En ella se puede observar que la pérdida de peso del material fue sólo del 1%, lo que indica que el catalizador no presentaba ni agua adsorbida ni agua estructural.

La curva TGA para el catalizador NbP1 (Fig.8) muestra una pérdida de peso abrupta alrededor de los 100°C. Esta pérdida se puede atribuir a la desorción del agua superficial contenida en la muestra. El catalizador sigue disminuyendo de peso gradualmente hasta alrededor de los 400°C donde se presenta otra caída

notable. En este caso la pérdida de peso es atribuida al agua desprendida del catalizador por reordenamiento de los grupos hidroxilos [33].

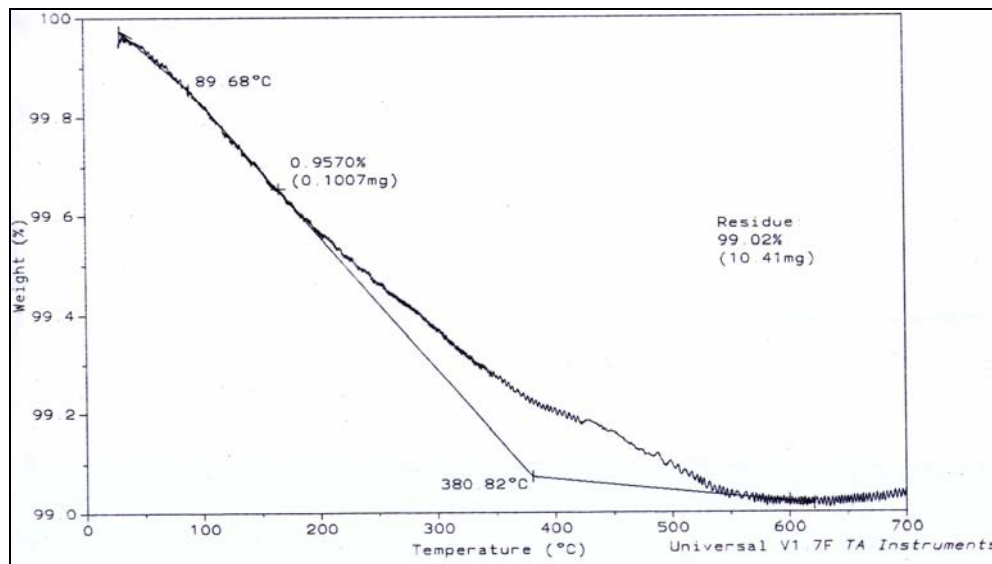


Figura 7. Curva TGA del catalizador NbDG

La Figura 9 muestra las curvas TGA anteriormente analizadas en una misma escala, donde se evidencia que el tratamiento del óxido de niobio con ácido fosfórico le suministra grupos OH al catalizador, los cuales son desprendidos por efecto térmico; mientras que el óxido de niobio sin tratar presenta una pérdida de peso despreciable.

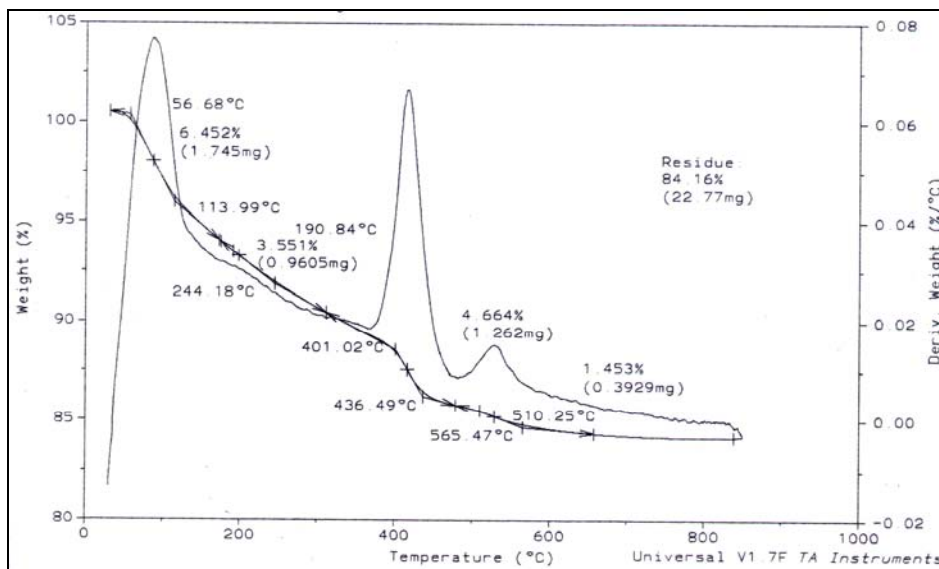


Figura 8. Curva TGA del catalizador NbP1.

El análisis termogravimétrico es coherente con los resultados obtenidos en los estudios de rayos X e infrarrojo, demostrándose de esta manera, que el tratamiento del óxido de niobio con ácido fosfórico permite la formación de fosfatos que están enlazados a grupos OH, quienes le brindan al catalizador sitios ácidos de Bronsted que mejoran las propiedades catalíticas del óxido de niobio para la condensación de acetona. Sin embargo, los estudios realizados no permiten determinar si la formación de los fosfatos de niobio fue llevada a cabo en la superficie de catalizador o si el ácido fosfórico penetró la red cristalina y formó los fosfatos en el seno del óxido. Cabe decir que la literatura reporta que el ácido fosfórico penetra a las capas internas del óxido de niobio [25].

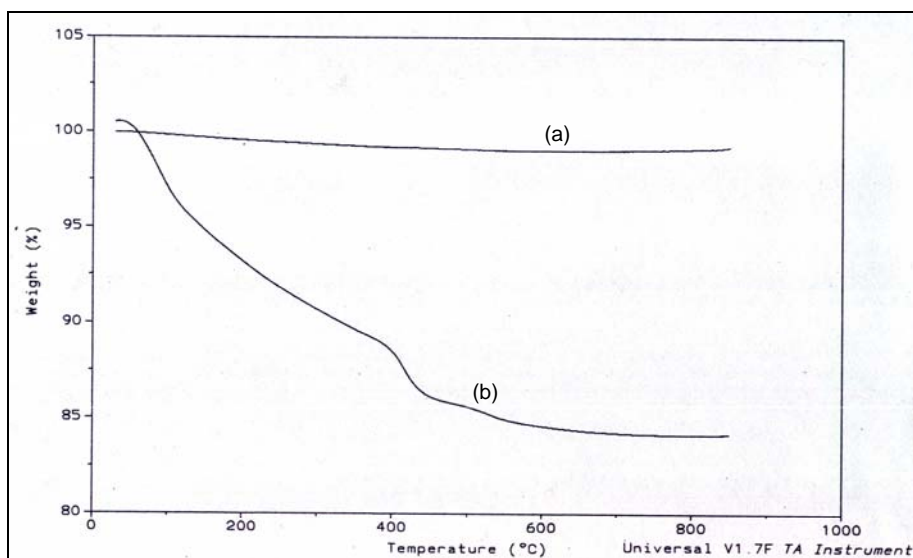


Figura 9. Curvas TGA de los catalizadores NbDG (a) y NbP1 (b).

3.1.4 Área superficial. Los resultados muestran que tanto para la muestra Nb y la muestra NbP1, el área superficial específica es menor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ con un volumen de poros total estimado de $2.484 \text{ e}^{-3} \text{ cc/g}$. Esto está de acuerdo con lo publicado por otros autores [25, 26].

3.2 CONDENSACIÓN DE ACETONA

La conversión selectiva de acetona a MIBK requiere un catalizador multifuncional capaz de condensar la acetona sobre los sitios ácidos de un sólido para producir diacetona alcohol (DAA) y óxido de mesitilo (MO), los cuales son posteriormente

hidrogenados sobre sitios metálicos activos para producir MIBK [9], como se muestra en la Figura 1. Por lo tanto, el catalizador debe estar compuesto por un sólido que posea sitios ácidos, y contenga un metal disperso sobre su superficie. El sólido y el metal deben interactuar y desarrollar efectos cooperativos que logren un buen desempeño del sistema catalítico [34].

Como se pudo observar en los resultados de los estudios de IR, el catalizador NbDG utilizado carece de sitios ácidos de Bronsted, razón por la cual mostró reactividad nula para la condensación de acetona. Esto se debe a que tanto los sitios ácidos de Bronsted como los sitios ácidos Lewis son necesarios para que la condensación de la acetona se lleve a cabo [6]. En la Figura 10 se proponen las etapas de la reacción de condensación de acetona sobre un catalizador ácido [35, 36].

En la Figura 10 se observa que los sitios ácidos de Lewis son necesarios para la formación del enol producido por el reordenamiento de una molécula de acetona. Posteriormente, el enol reacciona con otra acetona quimisorbida sobre un sitio ácido de Bronsted para formar DAA o MO.

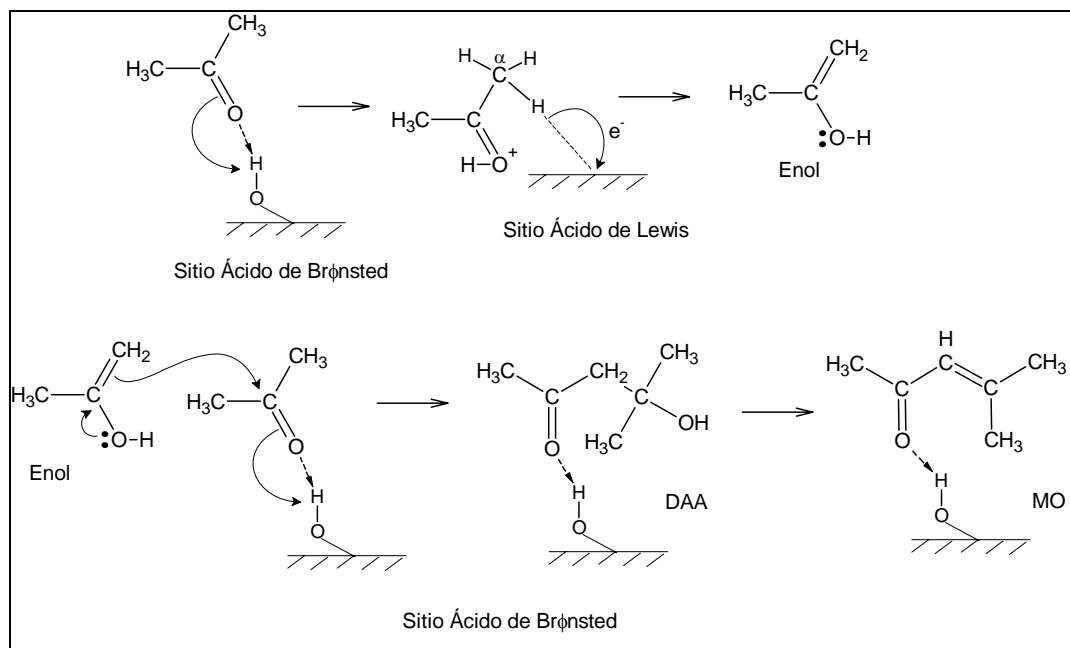


Figura 10. Reacción de condensación de acetona sobre un catalizador ácido

Frente a la necesidad de incorporar grupos OH al óxido de niobio, que posee mayoritariamente sitios ácidos de Lewis, se realizaron una serie de tratamientos con agua hirviendo y ácido fosfórico que permitieran mejorar el desempeño del catalizador.

El óxido de niobio tratado con agua hirviendo (catalizador NbH₂O) no presentó ninguna reactividad en la condensación de la acetona debido a que los grupos OH adicionados tal vez no fueron los suficientes. Esto sugiere que el tratamiento debería ser más agresivo utilizando posiblemente condiciones más severas, como pueden ser un aumento en el tiempo de contacto con el vapor de agua y un aumento en la temperatura del vapor.

El Nb₂O₅ tratado con ácido fosfórico presenta una reactividad significativa en la condensación de acetona. No se observaron diferencias considerables en el desempeño de los catalizadores de Nb₂O₅ tratado con ácido fosfórico concentrado (catalizador NbPC) y del Nb₂O₅ tratado con solución de ácido fosfórico 1M (catalizador NbP1). Por lo tanto se decidió usar como catalizador el Nb₂O₅ tratado con solución de ácido fosfórico 1M (catalizador NbP1) en la reacción de condensación de acetona a DAA y MO. La similitud en las mejoras observadas en los catalizadores NbP1 y NbPC utilizados en reacciones catalizadas sobre sitios ácidos de Bronsted y Lewis, concuerdan con los resultados reportados en la literatura [20, 25, 26].

3.3 PRODUCTOS DE REACCIÓN

Usando el catalizador 0.5Pd/NbP1, los productos de reacción resultantes de la conversión de acetona en fase líquida fueron isopropanol (IPA), metil isobutil cetona (MIBK), óxido de mesitilo (MO), mesitileno, isoforona y trazas de diisobutil cetona (DIBK), ácido acético y pentanol (Anexo 5). Los productos anteriores eran los esperados según el esquema de reacción mostrado en la Figura 1. La conversión de acetona (X_A), la selectividad (S) y el rendimiento (Y_D) de cada uno de los productos fue definida en base de la acetona convertida [9].

$$X_A = \frac{y_M + 2y_D + 3y_T}{y_A + y_M + 2y_D + 3y_T} \quad [1]$$

$$S_1 = \frac{y_M}{y_M + 2y_D + 3y_T} \quad [2]$$

$$S_2 = \frac{2y_D}{y_M + 2y_D + 3y_T} \quad [3]$$

$$S_3 = \frac{3y_T}{y_M + 2y_D + 3y_T} \quad [4]$$

$$Y_D = \frac{N_D}{N_{A_0} - N_A} \quad [5]$$

Donde y_A, y_M, y_D y y_T son respectivamente las fracciones molares de la acetona, los monómeros (IPA), los dímeros (MO, MIBK) y los trímeros (mesitileno e isoforona) en la mezcla de reacción, y N_D, N_{A_0}, N_A son respectivamente los números de moles de los productos de reacción (MIBK, MO, IPA, Mesitileno e Isoforona) y los números de moles de la acetona inicial y final.

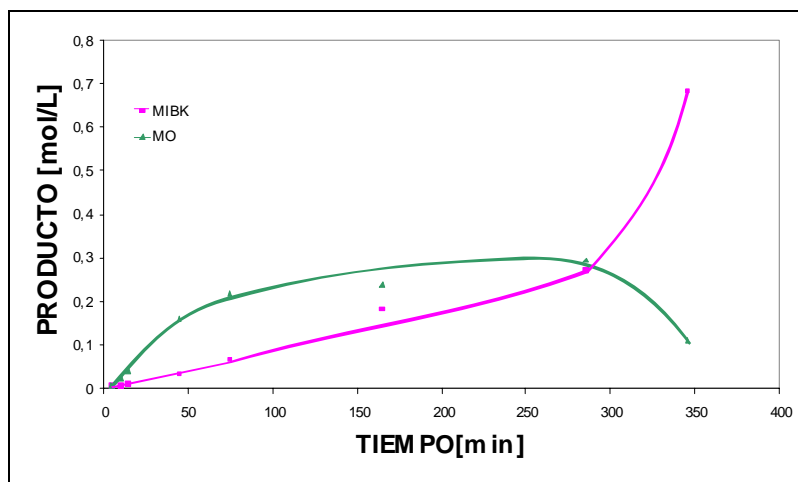


Figura 11. Composición de MO y MIBK en la mezcla de reacción

La Figura 11 muestra la composición de los productos de reacción MIBK y MO versus el perfil de tiempo para la síntesis de MIBK usando el catalizador 0.5Pd/NbP1. En la primera hora de reacción se observa que se produce principalmente MO y pocas cantidades de MIBK. En las horas siguientes se observa un incremento en la producción de MIBK pero menor aún que la producción de MO. Alrededor de las 4.5 horas las concentraciones de MIBK y de MO se igualan, notándose a partir de este punto un incremento pronunciado en la producción de MIBK y el decremento de la concentración de MO. Este

comportamiento lleva a pensar que después de alcanzarse determinada producción de MO se aumenta de manera considerable la producción de MIBK.

La conversión alcanzada después de 350 minutos de reacción en la producción de MIBK a partir de acetona utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1 fue del 15.87% como se muestra en la Figura 12.

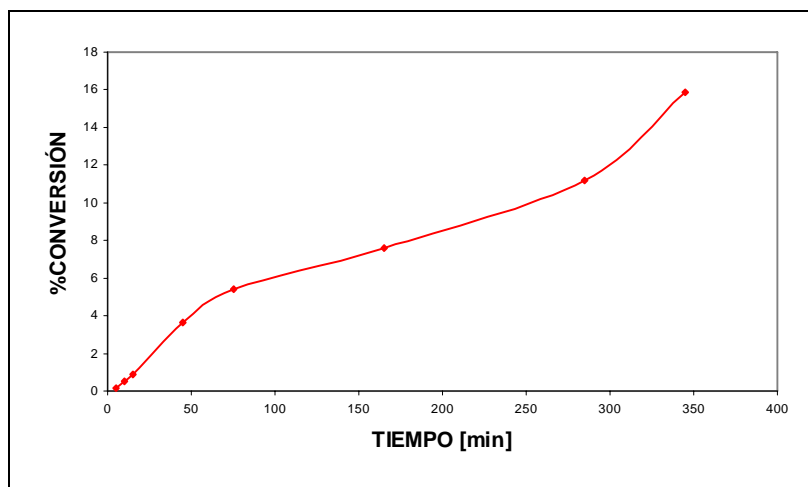


Figura 12. Conversión de acetona versus tiempo de reacción

La Figura anterior muestra que la conversión aumenta linealmente alrededor de la primera hora. Este comportamiento cambia observándose una disminución en la pendiente de la curva hasta la quinta hora de reacción, momento en el cual se presenta un incremento considerable en la conversión de acetona. Los rendimientos y las selectividades de los productos de la reacción se encuentran resumidos en las Tablas 1 y 2.

	Tiempo [min]							
	5	10	15	45	75	165	285	345
% CONVERSIÓN	0,17	0,52	0,89	3,65	5,42	7,57	11,24	15,87
%RENDIMIENTO								
MIBK	32,47	14,32	12,25	8,42	12,43	22,94	23,37	40,17
IPA	11,17	7,30	6,05	3,40	3,58	4,18	2,84	3,24
MO	22,88	44,27	45,19	43,48	39,75	30,26	25,44	6,68
MESITILENO	0,00	0,88	2,70	6,66	6,12	5,00	8,55	7,44
ISOFORONA	0,00	0,00	0,00	2,32	2,20	1,35	2,15	3,28

Tabla 1. Conversión y rendimiento en la producción de MIBK utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1.

La Figura 13 reporta la distribución de productos versus la conversión de acetona, mostrando que la mayor cantidad de compuestos producidos por mol de acetona convertida corresponde a la MIBK y el MO, donde el rendimiento de MO es mayor a conversiones menores, mientras que el rendimiento de MIBK incrementa al aumentar la conversión de la reacción.

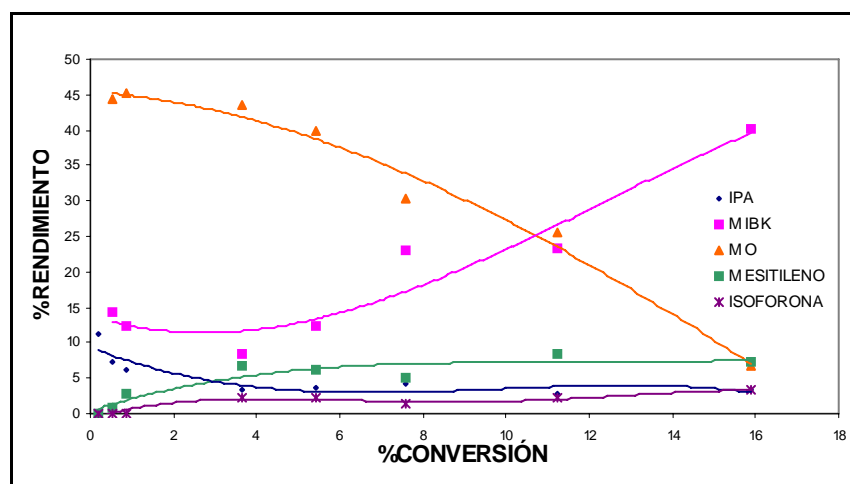


Figura 13. Distribución de productos vs. Conversión de acetona utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1.

Este comportamiento mostrado por el MO, donde se puede observar un punto máximo de rendimiento, puede ser explicado por la hidrogenación de este compuesto hacia MIBK, comprobando que el MO es un producto intermedio de la reacción en un paso de acetona a MIBK.

	Tiempo [min]							
	5	10	15	45	75	165	285	345
% CONVERSIÓN	0,17	0,52	0,89	3,65	5,42	7,57	11,24	15,87
% SELECTIVIDAD								
MIBK	53,29	22,53	18,98	12,56	18,70	35,39	35,26	62,24
IPA	9,17	5,74	4,69	2,53	2,69	3,22	2,14	2,51
MO	37,55	69,66	70,05	64,83	59,82	46,69	38,39	10,35
MESITILENO	0,00	2,08	6,28	14,89	13,81	11,58	19,34	17,28
ISOFORONA	0,00	0,00	0,00	5,19	4,97	3,12	4,87	7,62

Tabla 2. Conversión y selectividad en la producción de MIBK

La principal reacción competente con la reacción de producción de MIBK, es la de producción de mesitileno, ya que al aumentar el rendimiento de este se observa

un decremento del rendimiento de la MIBK. Sin embargo, la MIBK tiene la mayor tendencia a ser el producto principal de la reacción, debido a que su rendimiento es superior frente a los demás productos de reacción, sin incluir el óxido de mesitilo ya que este es un producto intermedio.

La selectividad de la MIBK al final de la reacción resultó ser del 62.2%, siendo este el producto con mayor selectividad obtenido, como lo muestra la Figura 14, en donde se observa el comportamiento de esta variable a través del tiempo. En ella también se puede observar que después de la primera hora, la curva de selectividad de MIBK tiende a aumentar con el tiempo, mientras que la curva del óxido de mesitilo muestra un comportamiento contrario. Por su parte, la isoforona y el isopropanol mantienen una selectividad más o menos constante a través del tiempo de reacción, mientras que el mesitileno presenta una ligera tendencia al aumento, lo que confirma que la reacción de producción de mesitileno es la principal reacción competente frente a la producción de MIBK a partir de acetona usando el catalizador 0.5Pd/NbP1.

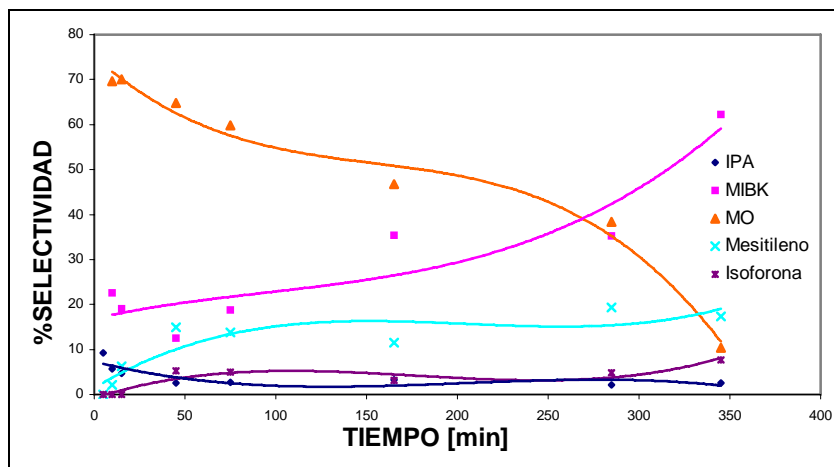


Figura 14. Selectividad vs. Tiempo de reacción usando el catalizador 0.5Pd/NbP1

El catalizador 0.5Pd/NbP1 mostró una buena selectividad para la formación de metil-isobutil-cetona. Este catalizador es multifuncional: los sitios ácidos sobre el óxido de niobio tratado con ácido fosfórico 1M catalizan la condensación de acetona a óxido de mesitilo, y el paladio depositado sobre la superficie del catalizador, hidrogena selectivamente el óxido de mesitilo a MIBK. Es importante anotar que la diacetona alcohol no se detectó en la mezcla de reacción obtenida,

por lo que se puede suponer, que la reacción procede a través de un mecanismo consecutivo, en cual el óxido de mesitilo es formado directamente por la condensación de acetona, sin la formación de diacetona alcohol como producto intermedio, siendo posteriormente hidrogenado para convertirse a MIBK.

El uso del catalizador 0.5Pd/NbDG no mostró actividad alguna en la producción de MIBK. Este resultado era el esperado ya que, como se discutió anteriormente, este catalizador carece de los grupos hidroxilos necesarios para la condensación de la acetona, observándose así, que es necesario que el catalizador promueva la condensación de la acetona para lograr obtener como producto final la MIBK.

En la reacción llevada a cabo utilizando el catalizador de óxido de niobio tratado con solución de ácido fosfórico 1M, impregnado con PdCl₂ y sometido a reducción (0.5Pd/NbP1R), no se observó ninguna reactividad en el sistema, contrario a las expectativas generadas, ya que se esperaba que el paladio reducido aumentara la producción de MIBK en una proporción mayor que el catalizador 0.5Pd/NbP1, el cual no fue sometido a proceso de reducción del paladio. Este comportamiento se pudo presentar porque tal vez las condiciones de reducción no fueron las adecuadas y posiblemente la temperatura utilizada generó una pérdida considerable de los grupos hidroxilos proporcionados por el tratamiento ácido. En caso de comprobar la hipótesis planteada, se recomendaría el uso de agentes reductores como la hidracina, que no necesiten procesos térmicos [37].

4 CONCLUSIONES

- Se comprobó que el catalizador sólido y el metal hidrogenante deben tener un efecto cooperativo en la condensación de la acetona y en la posterior producción de MIBK, siendo de gran importancia que el catalizador sólido promueva inicialmente la condensación de la acetona.
- Se advirtió que los catalizadores ácidos para la condensación de la acetona deben poseer tanto sitios ácidos de Bronsted como sitios ácidos de Lewis para lograr la producción de óxido de mesitilo como producto intermedio en la obtención de MIBK.
- Se demostró que el óxido de niobio utilizado está formado por una mezcla de óxidos: el α -óxido de niobio y el β -óxido de niobio, que son altamente cristalinos. El análisis termogravimétrico mostró que el pentóxido de niobio utilizado es térmicamente estable, mientras que los estudios de los espectros IR mostraron que el pentóxido de niobio usado poseía principalmente sitios ácidos de Lewis y que la presencia de grupos OH (sitios ácidos de Bronsted) era baja. La carencia de sitios ácidos de Bronsted hace al óxido de niobio utilizado inadecuado para la condensación de acetona, y por ende para la producción de MIBK.
- En el catalizador de óxido de niobio tratado con H_3PO_4 1M se observó que la formación de fosfatos sobre el pentóxido de niobio modificó el carácter ácido del catalizador, mejorando su desempeño en la síntesis de MIBK a partir de acetona. Esta mejora se apreció fundamentalmente por la impregnación de sitios ácidos de Bronsted (grupos OH) en el sólido, debido a la condensación del ácido fosfórico con el óxido de niobio, formando diferentes fosfatos de niobio. Se apreció que usando el catalizador de óxido de niobio tratado con

solución de ácido fosfórico 1M, impregnado con PdCl_2 (catalizador 0.5Pd/NbP1), la producción de MIBK incrementa abruptamente cuando una determinada cantidad de óxido de mesitilo se alcanza en la mezcla de reacción. A partir de ese punto, la producción de óxido de mesitilo empieza a decaer notablemente. Esto sugiere que el MO y la MIBK se encuentran conectados en la misma red de reacciones, confirmando entonces el esquema de reacciones mostrado en la Figura 1.

- Se formuló la hipótesis que la reacción de producción de MIBK usando el catalizador de óxido de niobio tratado con solución de ácido fosfórico 1M, impregnado con PdCl_2 (catalizador 0.5Pd/NbP1) procede siguiendo un mecanismo consecutivo, en el cual el óxido de mesitilo es formado directamente por la condensación de acetona, sin la formación de diacetona alcohol como producto intermedio, siendo el óxido de mesitilo, posteriormente hidrogenado para convertirse a MIBK.
- Se señaló que la principal reacción competitiva a la de producción de MIBK utilizando el catalizador de óxido de niobio tratado con solución de ácido fosfórico 1M, impregnado con PdCl_2 (catalizador 0.5Pd/NbP1) fue la reacción de producción de mesitileno. Sin embargo, la selectividad final hacia este compuesto fue del 17.3%, exhibiendo un rendimiento del 7.4%, frente al 62.2% de selectividad y el 40.2% de rendimiento alcanzados por la reacción de MIBK. Esto indica, que la MIBK se produce en cantidades apreciablemente mayores que el mesitileno.

RECOMENDACIONES

- ✓ Una de las etapas principales de este trabajo, fue la adición de sitios ácidos de Bronsted (grupos OH) al óxido de niobio para lograr llevar a cabo la condensación de acetona, debido a que estos sitios son fundamentales en dicha condensación. Para el caso particular se partió de óxido de niobio ya preparado y estos sitios se adicionaron por medio de tratamientos ácidos. Se recomienda estudiar los efectos del catalizador en la síntesis de MIBK usando sales precursoras para la obtención del óxido de niobio tratando de adicionar los sitios ácidos de Bronsted en su proceso de preparación, como se han reportado en la literatura [33, 38, 39].
- ✓ Al utilizar el catalizador de óxido de niobio tratado con solución de ácido fosfórico 1M, impregnado con PdCl₂ y sometido a reducción (catalizador 0.5Pd/NbP1R), ninguna de las expectativas que este catalizador había generado fueron superadas debido a que no se presentó reactividad alguna. Se recomienda que se realice un estudio detallado de lo que sucede con este catalizador en el proceso de reducción del cloruro de paladio, teniendo en cuenta la posible reactividad de los fosfatos con el hidrógeno y los efectos de las temperaturas de reducción. También se puede probar la reducción del paladio con agentes reductores que no requieran tratamientos térmicos como la hidracina.
- ✓ De igual manera se recomienda realizar un tratamiento más agresivo al óxido de niobio con vapor de agua a altas temperaturas y altos tiempos de contacto, para determinar si se logran adicionar los grupos hidroxilos necesarios para la condensación de acetona.

BIBLIOGRAFÍA

1. NICOL, W. and E.L. DU TOIT, One-step Methyl-Isobutyl-Ketone Synthesis From Acetone and Hydrogen Using Amberlyst® CH28. *Chemical Engineering and Processing*, 2004. **43**: p. 1539-1545.
2. Company, R.a.H., Multifunctional Catalyst Aldolization Methyl Isobutyl Ketone. Dehydration and Hydrogenation. Disponible en <http://www.rohmhaas.com/ionexchange/IP>. 2003: Philadelphia, USA.
3. ANITOLE, K., TOXICOLOGICAL REVIEW for METHYL ISOBUTYL KETONE (CAS No. 108-10-1). 2003, U.S. Environmental Protection Agency, EPA: Washington DC. p. 68.
4. WATERS, G., O. RICHTER, and B. KRAUSHAAR-CZARNETZKI, Gas-Phase Conversion of Acetone to MIBK Over Bifunctional Metal/Carbon Catalysts. I. Investigation of the Acid-Base Sites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006. **45**: p. 5701-5707.
5. NIKOLOPOULOS, A.A., B.W.-L. JANG, and J.J. SPIVEY, Acetone Condensation and Selective Hydrogenation to MIBK on Pd and Pt Hydrotalcite-Derived Mg–Al Mixed Oxide Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005. **296**: p. 128 - 136.
6. CHEN, Y.Z., et al., One-Step Synthesis of Methyl-Isobutyl-Ketone from Acetone and Hydrogen Over Pd/(Nb₂O₅/SiO₂) Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **205**: p. 61-69.
7. MATTOS, L.V., F.B. NORONHA, and J.L.F. MONTEIRO, Bifunctional Metal/Base Catalysts (Pt/X) for the Direct Synthesis of MIBK from Acetone. *Journal of Catalysis*, 2002. **209**: p. 166-176.
8. O'KEEFE, W.K., et al., Liquid Phase Kinetics For the Selective Hydrogenation of Mesityl Oxide to Methyl Isobutyl Ketone in Acetone Over a Pd/Al₂O₃ Catalyst. *Chemical Engineering Science*, 2005. **60**: p. 4131 - 4140.
9. WATANABE, Y., et al., Synthesis of Methyl-Isobutyl-Ketone from Acetone and Hydrogen Catalyzed by Palladium Supported on Zirconium Phosphate. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974. **47**: p. 2922 - 2925.

10. WINTER, F., J. VAN DILLEN, and K.P. DE JONG, Single-Stage Liquid-Phase of Methyl-Isobutyl-Ketone Under Mild Conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004. **219**: p. 273-281.
11. WINTER, F., et al., A Hydrotalcite-Based Catalyst System for the Single-Stage Liquid-Phase Synthesis MIBK. *Applied Catalysis A: General*, 2006. **307**: p. 231-238.
12. YANG, P.P., et al., Preparation, Characterization of MCM-56 and Catalytic Activity in One-Step Synthesis of MIBK from Acetone. *Catalysis Communications*, 2005. **6**: p. 107-111.
13. CHIKÁN, V., Á. MOLNÁR, and K. BALÁZSIK, One-Step Synthesis of Methyl-Isobutyl-Ketone from Acetone and Hydrogen Over Cu-on-MgO Catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999. **184**: p. 134-143.
14. NARAYANAN, S. and R. UNNIKRIISHNAN, Selective Hydrogenation of Acetone to Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) Over Co-Precipitated Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1996. **145**: p. 231-236.
15. MELO, L., et al., Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone Using Pt-H[Al]ZSM5 Bifunctional Catalyst. III. Effect of nPt/nA Parameter on the xPt-H[Al]ZSM5(y) Catalysts. *Catalysis Letters*, 1998. **51**: p. 207-212.
16. HOLTZBERG, F., et al., Chemistry of the Group VB Pentoxides. VI. The Polymorphism of Nb₂O₅. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957. **79**: p. 2039 - 2044.
17. GUO, C. and Z. QIAN, Acidic and Catalytic Properties of Niobic Acid Crystallized at Low Temperature. *Catalysis Today*, 1993. **16**: p. 379 - 385.
18. IIZUKA, T., K. OGASAWARA, and K. TANABE, Acidic and Catalytic Properties of Niobium Pentaoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983. **56**: p. 2927 - 2931.
19. CARNITI, P., et al., Intrinsic and Effective Acidity Study of Niobic Acid and Niobium Phosphate by a Multitechnique Approach. *Chem. Mater.*, 2005. **17**: p. 6128 - 6136.
20. KUROSAKI, A., T. OKUYAMA, and S. OKAZA, Surface Properties and Catalytic Activities of Niobic Acid Treated with Diluted Phosphoric Acid. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987. **60**: p. 3541-3545.

21. NOWAK, I. and M. ZIOLEK, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. Chem. Rev., 1999. **99**: p. 3603 - 3624.
22. CHEN, Z.-h., T. IIZUKA, and K. TANABE, Niobic acid as an efficient catalyst for vapor phase esterification of ethyl alcohol with acetic acid. Chemistry Letters, 1984: p. 1085 - 1088.
23. TANABE, K., Catalytic application of niobium compounds. Catalysis Today, 2003. **78**: p. 75-77.
24. PONEC, V., On the Role of Promoters in Hydrogenations on Metals; α,β -Unsaturated Aldehydes and Ketones. Applied Catalysis A: General, 1997. **149**: p. 27-48.
25. OKAZAKI, S., et al., The Effect of Phosphoric Acid Treatment on the Catalytic Property of Niobic Acid. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987. **60**: p. 37 - 41.
26. OKAZAKI, S. and A. KUROSAKI, Acidic Properties and Catalytic Activities of Niobic Acid Treated with Phosphoric Acid. Catalysis Today, 1990. **8**: p. 113 - 122.
27. PAULIS, M., et al., Preparation and Characterization of Niobium Oxide for the Catalytic Aldol Condensation of Acetone. Applied Catalysis A: General, 1999. **180**: p. 411-420.
28. BURKE, P.A. and E.I. Ko, Acidic Properties of Oxides Containing Niobia on Silica and Niobia in Silica. Journal of Catalysis, 1991. **129**: p. 38-46.
29. BURCHAM, L., J. DATKA, and I.E. WACHS, In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. J. Phys. Chem., 1999. **103**: p. 6015-6024.
30. JEHNG, J.-M. and I.E. WACHS, The Molecular Structures and Reactivity of Supported Niobium Oxide Catalysts. Catalysis Today, 1990. **8**: p. 37-55.
31. QURESHI, M., et al., Synthesis, Dehydration Studies, and Cation-Exchange Behavior of a New Phase of Niobium(V) Phosphate. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986. **59**: p. 3247 - 3255.

32. QURESHI, M., et al., Ion-Exchange Properties of Niobium(V) Materials. II. Synthesis and Characterization of Crystalline Niobium (V) Phosphate. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1988. **61**: p. 2181-2184.
33. INOUE, Y., H. YAMAZAKI, and Y. KIMURA, Studies on Hydrous Niobium(V) Oxide Ion Exchanger. I. A Method for Synthesis and Some Properties. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985. **58**: p. 2481 - 2486.
34. CHEIKHI, N., et al., Direct Synthesis of Methyl-Isobutyl-Ketone in Gas-Phase Reaction Over Palladium-Loaded Hydroxyapatite. Journal of Catalysis, 2005. **232**: p. 257-267.
35. BIAGLOW, A.I., et al., A ^{13}C NMR Study of the Condensation Chemistry of Acetone and Acetaldehyde Adsorbed at the Bronsted Acid Sites in H-ZSM-5. Journal of Catalysis, 1995. **151**: p. 373 - 384.
36. MORRISON, R.T. and R.N. BOYD, Química Orgánica. 5ª ed. 1998, México: Pearson Education.
37. BRAYNER, R., et al., Preparation, Characterization and Reactivity of Pd/Nb₂O₅ Catalysts in Hexa-1,5-Diene Hydrogenation. Catalysis Today, 2000. **57**: p. 187-192.
38. FRANCISCO, M.S.P., W.S. CARDOSO, and Y. GUSHIKEM, Surface Modification with Phosphoric Acid of SiO₂/Nb₂O₅ Prepared by the Sol-Gel Method: Structural-Textural and Acid Sites Studies and an Ion Exchange Model. Langmuir, 2004. **20**: p. 8707 - 8714.
39. INOUE, Y., H. YAMAZAKI, and Y. MATZUDA, Studies of the Hydrous Niobium(V) Oxide Ion Exchanger. III. The Effect of Heat Treatment. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1985. **58**: p. 3225 - 3228.
40. Catálogo 4500 Parr Instrument. 2005.
41. Manual de Seguridad Para el Manejo de Hidrógeno, AGA-Fano, Colombia. 2000.

ANEXO 1



Reactor de alta presión Parr Instrument serie 4563

ANEXO 2



Controlador de temperatura PID 4842

ANEXO 3

NORMAS Y PRECAUCIONES PARA EL MANEJO DEL REACTOR PARR

4563[40]

Este reactor esta consta de una vasija removible con capacidad de 600 ml y construida en acero al carbón diseñada para soportar condiciones máximas de operación de 350°C de temperatura y 3000 psi de presión.

Evaluación de fugas

Antes de utilizar el equipo por primera vez se ensambla con la vasija vacía para evaluar las posibles fugas de gas. La vasija fue llenada con hidrógeno a 40 psi. Se cerraron todas las válvulas que permite el paso de hidrógeno al reactor. Se registró la presión inicial leída en el manómetro y se dejó por un día el sistema. La ausencia de fugas fue comprobada por que la presión se mantuvo constante. En caso de presentarse fugas, esta deben detectarse aplicando solución jabonosa a todas las juntas y corregirse.

Precauciones generales

Las reacciones a presión con hidrógeno no resultan peligrosas si el usuario mantiene el reactor en buenas condiciones y controla cuidadosamente y en todo momento las presiones de reacción. Aunque los catalizadores de metal virgen son generalmente seguros por sí solos, se debe tener mucho cuidado con ellos, pues al contacto con líquidos orgánicos o vapores combustibles en presencia de oxígeno muestran una alta naturaleza reactiva. Cualquier catalizador que se haya expuesto al hidrógeno es también potencialmente peligroso y puede encenderse espontáneamente cuando está seco.

No se debe adicionar catalizador seco a una botella que contenga un vapor o solución inflamable. Se debe tomar precauciones para lavar el catalizador de la termocupla cuando abrimos la botella, ya que cualquier desecho de catalizador en ella puede encenderse al contacto con el aire. Si ocurre un derrame, debe limpiarse el área contaminada inmediatamente con grandes volúmenes de agua y mantenga el área húmeda hasta que todas las trazas de catalizador se hayan removido. Se debe procurar mantener el equipo libre de impureza, las cuales pueden envenenar el catalizador. Aunque una pequeña cantidad de aire atrapado en la vasija no interfiere en la mayoría de hidrogenaciones la velocidad de reacción puede mejorarse evacuando el contenido de aire en la botella antes de adicionar el hidrógeno, venteando por lo menos tres veces.

ANEXO 4

NORMAS Y PRECAUCIONES PARA EL MANEJO DE HIDRÓGENO[41]

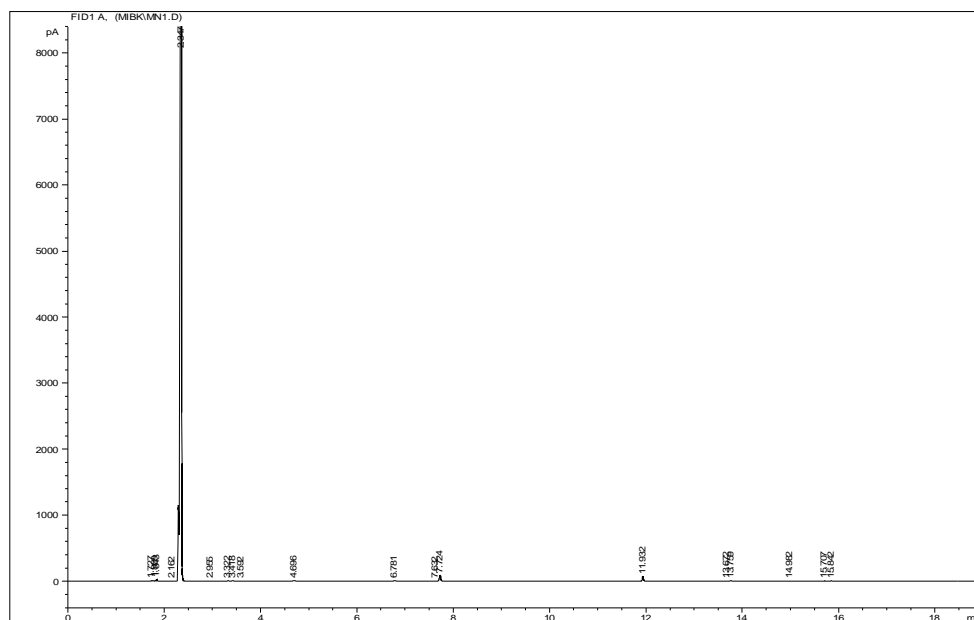
El hidrógeno es el primer elemento químico de la tabla periódica; es un gas incoloro, inodoro, y se comporta como gas insípido, compuesto de moléculas diatómicas de fórmula molecular H_2 ideal. Gran parte del hidrógeno se emplea en la síntesis del amoníaco, procesos especiales de soldadura y corte, laboratorios, formación de atmósferas reductoras (industria del vidrio) y en la hidrogenación catalítica de los aceites vegetales no saturados para obtener grasas sólidas.

El hidrógeno es un gas licuado inflamable que arde con una llama apenas luminosa. Usualmente se debe envasar y almacenar a una temperatura ligeramente por encima de su punto de ebullición a presión atmosférica. Los escapes de alta presión frecuentemente se inflaman produciendo una llama muy caliente y casi invisible, mezclas de "aire-hidrógeno" en una proporción del 4.1% al 74.2%, dependiendo de la presión inicial, temperatura y humedad, La manera más eficaz de combatir un incendio por hidrógeno es desconectar la fuente de hidrógeno, en el caso del cilindro, cierre la válvula. El equipo que esté a su alrededor debe ser enfriado con agua y espuma durante el incendio. El hidrógeno no es tóxico, pero puede causar asfixia en recinto cerrado, puede causar quemaduras a la piel u otros tejidos al ponerlos en contacto con él.

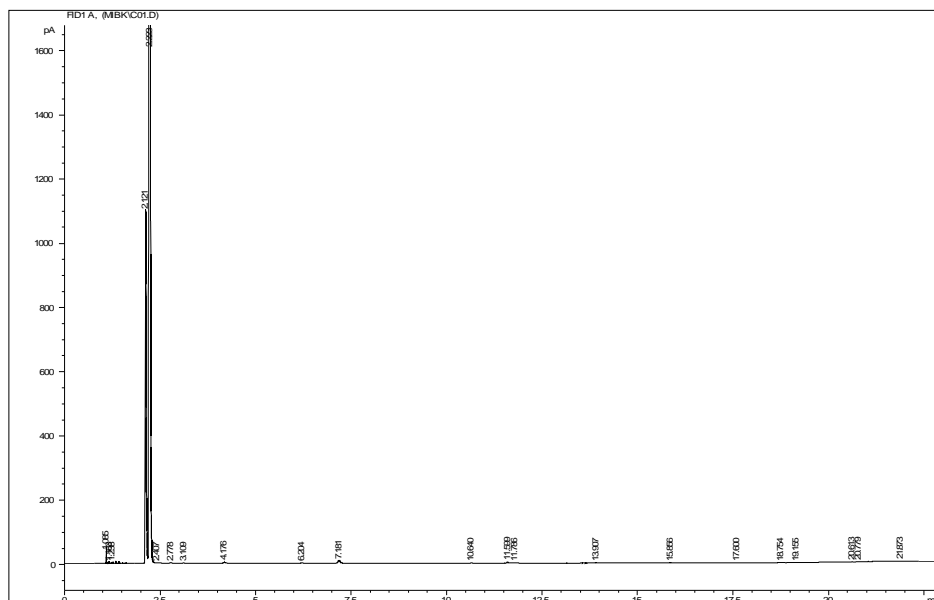
Es importante recordar que los cilindros son envases a presión bastante resistentes, por eso son pesados. Dentro de los cilindros existe alta presión, lo cuál también es un riesgo. Lo importante es recordar siempre que todos los gases deben ser manejados con la mayor seguridad y la mejor protección contra riesgos, además es necesario tener el mayor conocimiento de los procedimientos correctos sobre el manejo de gases

ANEXO 5

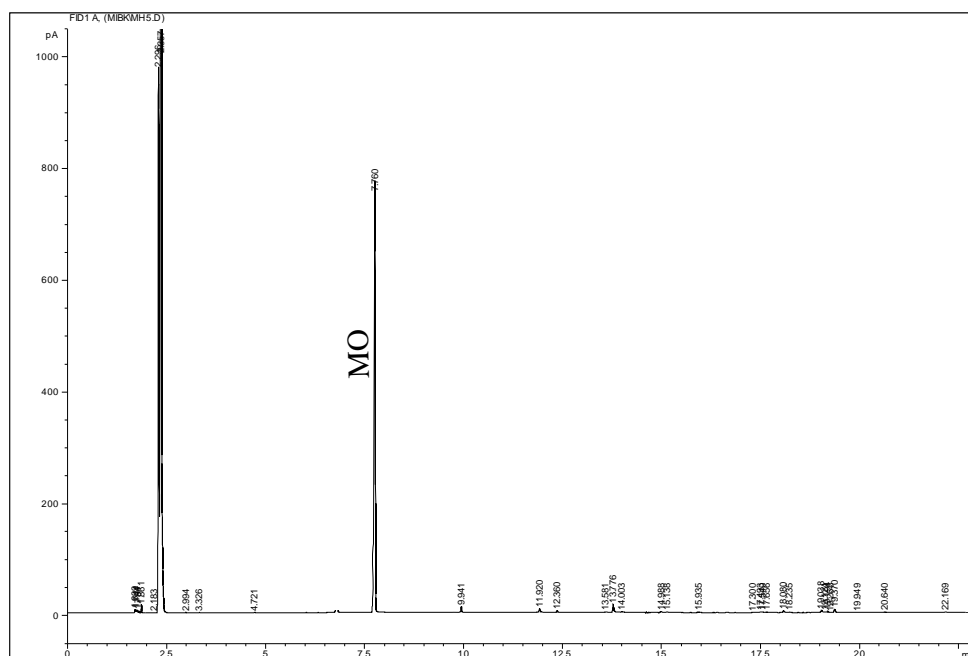
CROMATOGRAMAS DE MEZCLAS DE REACCIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE MIBK A PARTIR DE ACETONA USANDO DIFERENTES CATALIZADORES



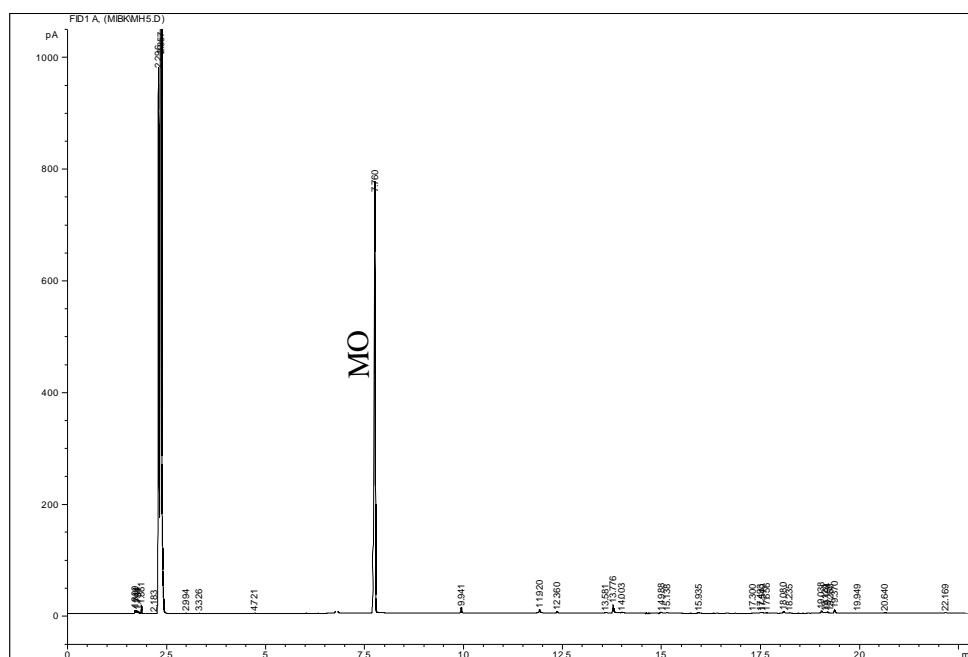
Cromatograma de la mezcla de reacción a 4h utilizando el catalizador NbDG



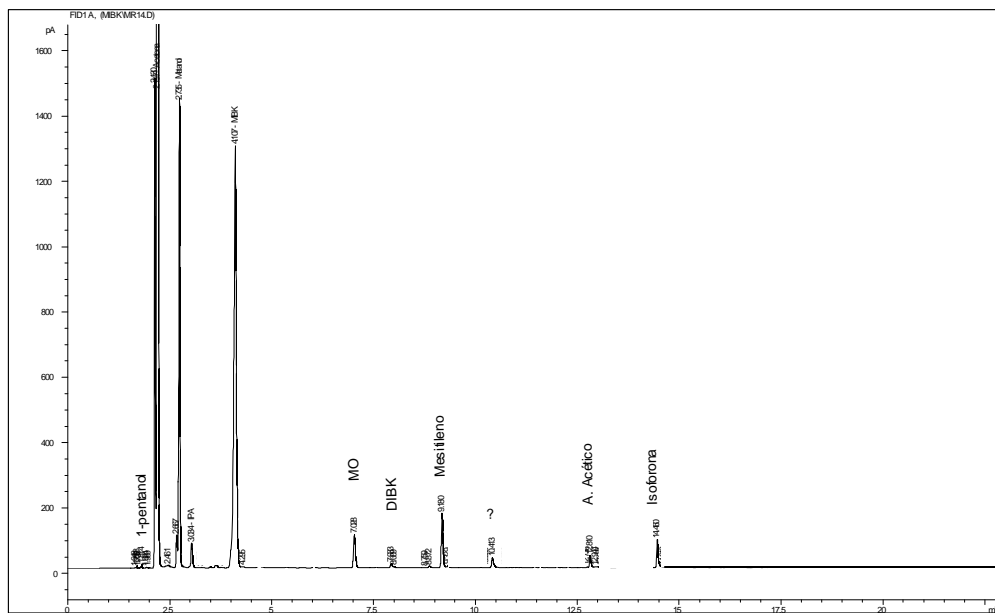
Cromatograma de la mezcla de reacción a 4h utilizando el catalizador NbH₂O



Cromatograma de la mezcla de reacción a 4h utilizando el catalizador NbP1



Cromatograma de la mezcla de reacción a 4h utilizando el catalizador NbPC



Cromatograma de la mezcla de reacción a 6h utilizando el catalizador 0.5Pd/NbP1