Detección de intermediarios en reacciones de oxidación catalizadas por óxidos metálicos en modo operando

Valentina Erazo Zuleta y Tatiana Andrea Tobar Cañas

Trabajo de grado para optar título de Ingeniera química

Directora

Luz Marina Ballesteros Rueda

Ph. D. Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Codirector

Wilson Germán Oyola Naranjo

Químico, MSc

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Química

Escuela De Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios por todas las bendiciones y oportunidades que he tenido a lo largo de mi carrera, por siempre estar en los mejores momentos y en aquellos donde no tenía fuerzas para continuar.

A mis padres Erica y Carlos quienes con su amor incondicionalidad, esfuerzo y paciencia hicieron posible este logro, gracias por enseñarme que las dificultades no importan y que siempre se puede empezar de nuevo, por todos aquellos consejos llenos de amor y fortaleza.

A mi abuela Aley por ser la más hermosa de mundo, por brindarme palabras de apoyo y de fortaleza, por ser mi confidente, por todas sus oraciones y por siempre estar atenta a cualquier circunstancia que pase a mi alrededor.

A mis tíos, Jaine y Heriberto por ser mi ejemplo a seguir tanto en lo personal como en lo profesional, por su amor incondicional y por todo el apoyo brindado durante mi carrera universitaria.

A mis Hermanos Carlos Andrés y Pablo Andrés por hacer mi vida más divertida, por recordarme que la vida es más sencilla de lo que parece.

A Anderson mi novio por enseñarme que las inseguridades solo son mentales y que no hay límites para cumplir sueños, gracias por la paciencia y el gran apoyo durante mi carrera y sobre todo por el amor brindado.

Especialmente quiero dedicar este logro a mis abuelos José Heriberto, Pablo Luis y Yolanda que partieron de este mundo al inicio de mi carrera, pero que gracias a ellos estuve llena de fortaleza y determinación durante todo este proceso.

Tatiana Andrea Tobar Cañas

Dedicatoria

A las mujeres de mi familia por demostrarme que la distancia no es un impedimento para sentirnos cerca y dar apoyo en cualquier momento, por enseñarme que no necesitamos a nadie más que a nosotras mismas para salir adelante.

A mi mamá por ser una guerrera, por escucharme y demostrarme que, a pesar de todas las circunstancias, siempre se puede empezar de cero.

A mi tía Mónica por ser un apoyo, por ser mi compinche, cómplice y estar en todos los momentos, difíciles y bonitos por los que he pasado.

A mi abuela, por su amor incondicional y su gran corazón, por ser la mejor abuela y mamá del mundo.

A mi hermana Carolina, por sus sacrificios y por ser esa mujer fuerte, empoderada e incondicional, por demostrarme que nada es imposible y que el amor lo puede todo.

A mi hermana Daniela, por darme a esos dos regalitos que, con decirme tía me impulsan cada día a ser mejor y a demostrarle a el mundo que puedo ser una mujer llena de capacidades.

A mis amigas, por darme aliento en momentos de frustración, por hacerme ver las cosas lindas de la vida y que no se necesita tener la misma sangre para ser familia.

Y finalmente a Cris, por quererme en días en los que ni yo me soportaba, por su paciencia, por hacerme ver que no está mal hablar del cómo me siento y que debo confiar más en mis capacidades.

Valentina Erazo Zuleta

Agradecimientos

Agradecemos a nuestra directora de proyecto la profesora Luz Marina por darnos la oportunidad de trabajar en este gran proyecto, por escucharnos en situaciones difíciles y en momentos donde no obteníamos resultados.

A nuestro codirector Wilson German por enseñarnos y guiarnos durante el proceso de investigación, por sus consejos de vida y toda la paciencia brindada para lograr culminar juntos este proyecto.

A los miembros del centro de investigación de catálisis porque siempre estuvieron dispuestos a ayudarnos y a enseñarnos durante nuestro paso por el laboratorio.

A la Agencia Nacional de Hidrocarburos, MinCiencias, Ecopetrol y el Centro de Investigaciones de Catálisis (CICAT) por el apoyo financiero mediante el proyecto FP44842-365-2018 titulado: Preparación de nanomateriales basados en metales de transición para procesos ligados al recobro térmico de crudos colombianos y análisis de su comportamiento catalítico en procesos de combustión in-situ.

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por la oportunidad brindada durante tantos años y finalmente a la planta profesoral por todas las enseñanzas profesionales y personales brindadas durante todo este proceso.

Muchas gracias a todos.

Valentina Erazo Zuleta

Tatiana Andrea Tobar Cañas

Tabla de contenido

Pág.

Introducción 12
1. Objetivos 16
1.1 Objetivo general 16
1.2 Objetivos específicos 16
2. Estado del arte 17
3. Metodología 18
3.1 Etapa I 19
3.1.1 Impregnación de catalizadores 19
3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA) 20
3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 20
3.2 Etapa II 21
3.2.1 Pruebas catalíticas de oxidación en reactor Parr por lotes 21
3.2.1.1 Preparación de muestras para la prueba de oxidación. 21
3.2.1.2 Montaje y condiciones de trabajo en el reactor Parr 22
3.2.2 Análisis cromatográfico 22
3.2.3 Montaje DRIFTS 23
3.2.3.1 Isoterma de adsorción 24
3.2.3.2 Reacción de oxidación de AB en la celda DRIFTS 25
4. Resultados 26
4.1 Impregnación de catalizadores 26
4.2 Análisis termogravimétrico (TGA) 27
4.3 Calorimetría diferencial de barrido 29
4.4 Reacción de oxidación de AB en estado estacionario 30
4.5 Reacción de oxidación de AB en modo operando 31
4.5.1 Curva de adsorción de AB sobre MnO_2 31
4.5.2 Reacción de oxidación de a 140°C en modo operando en la celda DRIFTS 34
5. Conclusiones 39
Referencias Bibliográficas 40
Apéndices 44

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Condiciones de operación TGA....20
Tabla 2. Condiciones de operación DSC....21
Tabla 3. Composición de las muestras de reacción en estado estacionario....22
Tabla 4. Condiciones de reacción de oxidación de AB en microreactor Parr....22
Tabla 5. Parámetros de configuración de la Celda DRIFTS....25
Tabla 6. Porcentaje de saturación y pérdida de masa de los catalizadores....28
Tabla 7. Temperaturas de reacción para la ruta de oxidación del AB.....30
Tabla 8. Cálculos considerando la geometría una esfera....47
Tabla 9. Resultados del cálculo de la cantidad mínima de AB para impregnar el área del catalizador....49
Tabla 10. Condiciones de reacción para la prueba en el reactor parr....51

Lista de figuras

Pág.

Figura 1. Metodología propuesta para el cumplimiento de los objetivos planteado 18
Figura 2. Montaje DRIFTS 24
Figura 3.Esquema del evaporador de AB diseñado y adaptado a la celda DRIFTS.....24
Figura 4. Diagramas de flujo de los procesos llevados a cabo en la Celda DRIFTS.....26
Figura 5. Espectro infrarrojo de referencia del catalizador AB 27
Figura 6. Espectros infrarrojos de la impregnación de una solución de AB en MoO_3 27
Figura 7. Análisis termogravimétrico de los catalizadores impregnados con AB 28
Figura 8. Ruta de oxidación del AB.....29
Figura 9. Calorimetría diferencial de barrido de las muestras de cuatro catalizadores impregnados con AB.....29
Figura 10. Cromatogramas de oxidación de AB en estado estacionario de tres catalizadores 31
Figura 11. Espectros de dispersión DRIFT del proceso de AB sobre el catalizador de MnO_2. 32
Figura 12. Espectro infrarrojo en modo ATR de AB y adsorción de AB en MnO_2 en modo DRIFTS.....32
Figura 13. Isotermas de adsorción de AB en MnO_2 33
Figura 14. Isoterma de desorción de AB en MnO_2 a 200°C.....33
Figura 15. Oxidación de alcohol bencílico en modo operando DRIFTS.....34
Figura 16. Espectros de dispersión DRIFTS de la reacción de oxidación de AB. 35
Figura 17. Tiempo intermedio de la reacción de oxidación de AB en modo operando 35
Figura 18. Espectro de la simulación de los productos de la reacción de oxidación de alcohol bencílico en Gaussian 36
Figura 19. Espectro de la simulación de intermediarios en la reacción de oxidación de alcohol bencílico en Gaussian 36
Figura 20. Detección de intermediarios de reacción de oxidación de AB sobre MnO_2. 37
Figura 21. Variación de la intensidad de radiación dispersada en picos de intermediarios.....38
Figura 22. Diagrama de la cámara de volumen reducido HVC. 52
Figura 23. Diagrama P&ID para el sistema de dosificación de gases DRIFTS/MS.....53

Lista de apéndices

Pág.

Apéndice A. Síntesis de catalizadores 44
Apéndice B. Cálculo de la cantidad mínima de AB 46
Apéndice C. Descripción de equipos 49
Apéndice D. Cálculo de la presión requerida para el montaje del reactor parr 50
Apéndice E. Montaje DRIFTS 51

Abreviaturas

AB: Alcohol bencílico

B: Benzaldehído

AC: Ácido benzoico

DCM: Diclorometano

Fe_2O_3 (1): Óxido de hierro sintetizado por la primera ruta

Fe_2O_3 (2): Óxido de hierro sintetizado por la segunda ruta

MnO_2: Óxido de manganeso

MoO_3: Óxido de molibdeno

Ar: Argón

Resumen

Título: Detección de intermediarios en reacciones de oxidación catalizadas por óxidos metálicos en modo operando*

Autores: Valentina Erazo Zuleta**, Tatiana Andrea Tobar Cañas**

Palabras claves: combustión *in situ*, Oxidación, Catalizadores, Celda DRIFTS

Descripción:

Durante el proceso de combustión *in situ*, en recuperación mejorada de petróleo, se producen oxidaciones parciales de los hidrocarburos del yacimiento a bajas temperaturas (Dabbous & Fulton, 1974), menores a 204°C, que inician la formación del perfil de temperatura necesario (Fassihi et al., 1990). Las reacciones de oxidación a bajas temperaturas (LTO por sus siglas en inglés) consumen el oxígeno del aire inyectado y producen gas de combustión (que contiene principalmente NOx, CO_2 e hidrocarburos ligeros), para desplazar el crudo. El efecto térmico generado por la reacción representa una disminución significativa de la viscosidad del petróleo permitiendo así el desplazamiento a través del medio poroso (Niu et al., 2011).

En este proyecto se realizaron las reacciones de oxidación a bajas temperaturas (140°C) de alcohol bencílico (AB), representativo de los compuestos oxigenados del crudo, usando catalizadores de óxidos metálicos en modo operando (DRIFTS), con el objetivo de determinar intermediarios a partir de picos de absorción infrarroja en las regiones entre los 1800 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} mediante la presencia de benzaldehído como producto de la reacción.

La temperatura para las oxidaciones del alcohol bencílico (AB) se obtuvieron por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente se realizaron reacciones en un reactor Batch, evidenciando mediante cromatografía que es posible realizar la oxidación de AB a bajas temperaturas, finalmente se realizó la combustión de AB en modo operando, usando la celda (DRIFTS) a la misma temperatura que se operó el reactor Batch. Con base en los resultados obtenidos se logró identificar que el MnO_2 es un catalizador que puede generar reacciones de oxidación a bajas temperaturas, adicionalmente se logran identificar los intermediarios de esta reacción que efectúan un recorrido hacia benzaldehído.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Luz Marina Ballesteros. Codirector Wilson Germán Oyola

Abstract

Title: Detection of intermediates in oxidation reactions catalyzed by metal oxides in operando mode*

Authors: Valentina Erazo Zuleta**, Tatiana Andrea Tobar Cañas**

Key words: in-situ combustion, Oxidation, Catalysts, DRIFTS Cell

Description:

During the in situ combustion process in enhanced oil recovery, partial oxidation of reservoir hydrocarbons occurs at low temperatures (Dabbous & Fulton, 1974), below 204°C, which initiates the formation of the required temperature profile (Fassihi et al., 1990). Low temperature oxidation (LTO) reactions consume oxygen from the injected air and produce flue gas (containing mainly NOx, CO2 and light hydrocarbons) to displace the crude oil. The thermal effect generated by the reaction represents a significant decrease in the viscosity of the oil thus allowing displacement through the porous media (Niu et al., 2011).

In this project, low-temperature (140°C) oxidation reactions of benzyl alcohol (AB), representative of oxygenated crude oil compounds were performed using mode-operating metal oxide catalysts (DRIFTS), with the aim to determine intermediates from infrared absorption peaks in the regions between 1800 cm-1 and 1000 cm-1 in the presence of benzaldehyde as a reaction product.

The temperature for the benzyl alcohol (AB) oxidations were obtained by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, reactions were carried out in a Batch reactor, demonstrating by chromatography that it is possible to perform the oxidation of AB at low temperatures. Finally, the combustion of AB was carried out in operating mode, using the cell (DRIFTS) at the same temperature as the Batch reactor was operated. Based on the results obtained, it was possible to identify that MnO2 is a catalyst that can generate oxidation reactions at low temperatures; additionally, it was possible to identify the intermediates of this reaction that carry out a path towards benzaldehyde.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora Luz Marina Ballesteros. Codirector Wilson Germán Oyola

Introducción

El petróleo es una mezcla compleja que contiene principalmente hidrocarburos (moléculas con átomos de carbono e hidrógeno), compuestos con heteroátomos, tales como: azufre, nitrógeno u oxígeno y con metales en bajas concentraciones. Algunos de estos compuestos presentes son: alcoholes, aldehídos, ácidos, aminas, entre otros. La industria petrolera se encarga de la exploración, explotación, producción y refinación de hidrocarburos. Dentro de las etapas de producción se encuentran los mecanismos de recobro terciario o recuperación mejorada.

Los Mecanismos de recobro terciario son el conjunto de tecnologías que permiten repotenciar los yacimientos con el fin de lograr una mayor recuperación del hidrocarburo presente. Una vez que la energía natural del yacimiento se va agotando en la primera etapa de producción, la recuperación terciaria puede llevar a recuperaciones de crudo superiores al 50% logrando hasta cerca del 80% por lo que es esencial para una óptima explotación del recurso (Arias, 2019).

Las tecnologías de recobro terciario pueden dividirse en métodos químicos (polímeros, álcalis y tensoactivos), métodos de inyección de gases (no miscibles, miscibles (CO_2 y N2) o vapores), métodos térmicos (Inyección de vapor, inyección cíclica de vapor, combustión in situ, SAGD etc.), métodos biológicos MEOR (por sus siglas en inglés Microbial Enhanced Oil Recovery), acústicos y electromagnéticos.

En Colombia el 38% del aceite original en sitio está representado por crudos pesados que se encuentran en el Magdalena Medio y los Llanos Orientales. En este tipo de yacimientos se acepta que los métodos térmicos de recobro mejorado son los más apropiados(Upme, 2018).

La combustión *in situ* (CIS por sus siglas en español), es un proceso en el cual se inyecta aire comprimido desde la superficie al seno del yacimiento con el fin de generar diversas

reacciones químicas, las cuales se forman a partir de la mezcla del aire y los componentes de hidrocarburos. Esta técnica térmica de recobro mejorada tiene como principal objetivo la disminución de la viscosidad de un crudo pesado en yacimiento con el fin de aumentar la producción de dicho campo (Garzón & Mu, 2011). Inicialmente el aire se difunde en el medio poroso cerca a la cara del pozo produciendo reacciones denominadas de oxidación a bajas temperaturas LTO (por sus siglas en Inglés Low Temperature Oxidation). Estas también conocidas como reacciones de adición se encargan de aumentar la temperatura, puesto que son exotérmicas y por lo tanto juegan un papel importante en la ignición del crudo, debido a que ocasionan reacciones por radicales libres en las cadenas, produciendo rupturas de enlaces C-C, C-H y C-heteroátomo (Mehrabi-Kalajahi et al., 2018). Uno de los principales problemas de la combustión *in situ*, es la dificultad para analizar el proceso de la reacción de oxidación que se lleva a cabo, esto debido a que no se obtiene la suficiente información sobre la evolución fisicoquímica y termodinámica de los procesos de oxidación y combustión que ocurren en el seno del yacimiento.

Para que una reacción química tenga lugar, se debe superar el valor de la energía de activación, una vez vencida esa barrera el sistema evoluciona de forma tal que llegará al estado final de la reacción; una de las maneras de vencer esta barrera es disminuyendo la energía de activación y para esto se emplean los catalizadores, que en combinación con los reactivos producen un estado de transición de menor energía comparado con el estado de transición de la reacción no catalizada(Carballo Suarez, 2002). Varios ejemplos de ellos son Fe_2O_3, MnO_2 y MoO_3, usados, sintetizados y estudiados en el centro de investigación de catálisis (CICAT) en reacciones de oxidación.

El desarrollo de este trabajo de investigación se realizó con el objetivo de obtener información sobre la detección de intermediarios en la reacción de oxidación catalizada por óxidos metálicos de AB, como molécula representativa de los compuestos oxigenados del

petróleo en reacciones de LTO, que ocurren en los procesos de recuperación mejorada en la combustión *in situ*, a partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos en modo operando en una celda DRIFTS (por sus siglas en inglés *Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*).

La espectroscopia infrarroja ofrece un potencial para el estudio *in situ* de reacciones de oxidación, especialmente adecuada para el estudio de intermediarios catalíticos y mecanismos de reacción, debido que las interacciones adsorbato-catalizador se pueden observar de manera específica por mediciones de radiación DRIFTS (Huggias, 2017). La técnica DRIFTS es utilizada en modo operando para estudiar la reactividad superficial de las especies a condiciones reales de reacción, esto mediante técnicas analíticas de caracterización espectroscópica de los materiales en reacción. La principal preocupación es el establecimiento de las relaciones estructura-reactividad / selectividad de los catalizadores y, por lo tanto, producir información sobre los mecanismos de reacción; generalmente esta técnica es considerada como una de tipo cualitativa.

Para cumplir con los objetivos de este trabajo de investigación se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), para determinar las temperaturas iniciales de reacción. Se ejecutaron pruebas de reacción a las condiciones de temperatura, éstas pruebas fueron realizadas en un microreactor marca Paar en modo Batch con el fin de comparar los catalizadores y, posteriormente, oxidar el AB en modo operando. El seguimiento de la reacción en estado estacionario se hizo por cromatografía de gases CG-FID (detector de ionización en llama). De la comparación de los resultados obtenidos para tres catalizadores de óxidos metálicos se seleccionó el MnO_2 para analizar los intermediarios de la reacción de oxidación de AB en la celda DRIFTS, ya que éste presentó una mayor actividad a bajas temperaturas. Inicialmente, se saturó una corriente de Argón con AB y se inyectó sobre el catalizador de óxido metálico ubicado en el reactor, y finalmente, se determinaron las

condiciones iniciales de reacción del AB catalizado por óxidos metálicos en modo operando en un reactor acoplado a una celda DRIFTS y con ello se determinó la presencia de intermediarios durante el proceso de oxidación.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Detectar estados de transición en reacciones de oxidación utilizando una molécula representativa del crudo catalizada por distintos óxidos metálicos en modo operando.

1.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones iniciales de reacción para una molécula representativa del crudo catalizada por nanopartículas de óxidos metálicos.
- Identificar los estados de transición que ocurren en la reacción de oxidación catalizada por óxidos metálicos usando el método operando con una celda DRIFTS.

2. Estado del arte

Para llevar a cabo este trabajo de investigación, se realizó una búsqueda exhaustiva de información iniciando con estudios elaborados anteriormente acerca de la técnica DRIFTS; Alejo Aguirre, Sebastián Collins estudiaron la oxidación de CO sobre un catalizador de Au/TiO_2, mediante espectroscopia DRIFTS en modo operando en estado estacionario, combinado con análisis de transientes a alta velocidad de adquisición espectral (TRS)[1] y con experimentos modulados (MES-PSD); detectando en los espectros IR adquiridos señales de [CO (g)] y [CO (ads)] y un conjunto de bandas muy intensas correspondientes a los grupos carbonato adsorbidos en el soporte (Aguirre, 2016). Mientras, que Huggias realizó la reacción de oxidación catalítica de metanol con oxígeno molecular (combustión catalítica); empleando γ–alúmina y Pd-Pb/γ–alúmina como catalizadores, realizando el seguimiento *in situ* de la misma técnica DRIFTS; permitiendo observar que la reacción es selectiva para la formación de dimetiléter (Huggias, 2017).

Para conocer acerca de la oxidación de AB usando catalizadores; Majid M. Heravi, Nastaran Ghalavand, usaron peróxido de hidrógeno como un oxidante eficaz, selectivo, verde y privilegiado para la oxidación catalizada de alcoholes bencílicos y heterocíclicos primarios y secundarios hacia los correspondientes compuestos carbonílicos. Esta reacción se llevó a cabo en diferentes medios tales como medios acuosos, en condiciones libres de solventes, diversos compuestos orgánicos, solvente y sistema de doble fase (M. Heravi et al., 2020) y además Roushown Ali, Kholoud Nour dieron a conocer la oxidación selectiva de alcoholes bencílicos hacia aldehídos utilizando oxígeno molecular como agente oxidante mediante

[1] Un transiente es una señal o forma de onda. Cuando se hace un análisis de espectro a transientes, generalmente no se generan series de armónicos, se genera un espectro continuo en el que la energía está distribuida sobre el rango de frecuencias.

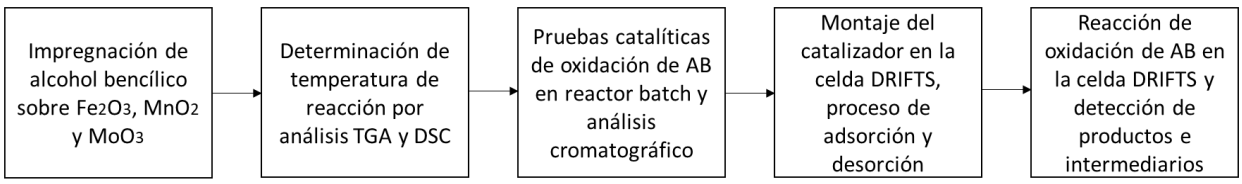
nanopartículas de óxidos mixtos de cobre-manganeso (CuMn 2) (Cu / Mn = 1: 2) (Ali et al., 2015).

Con respecto a la oxidación a bajas temperaturas se tuvo en cuenta un estudio realizado por Jin Hee Lee,a Hyeyeon Jang donde hicieron una oxidación completa de benceno a baja temperatura por debajo de los 200°C. Además, demostraron para este sistema, la oxidación del benceno a través del mecanismo Marks-van Krevelen (Lee et al., 2020) y finalmente Ruiz realiza la oxidación del metanol a baja temperatura sobre nanopartículas de óxido de cobre y óxido mixto de cerio-zirconio decorado con plata (CZCuAg) soportadas en Pd mediante un estudio DRIFTS *in situ* acoplado a la espectrometría de masas. Con esta información es importante comparar los mecanismos propuestos a mayor temperatura y el diseño de catalizadores más activos a bajas temperaturas. Además de investigar la naturaleza de las especies adsorbidas de metanol, las especies intermedias formadas y la reactividad de estas especies (Wojcieszak et al., 2014).

3. Metodología

El procedimiento consistió en dos etapas: En la primera se realizaron análisis termogravimétrico TGA y calorimetría diferencial de barrido DSC determinando las condiciones iniciales de reacción de oxidación de AB y en la segunda etapa se realizó la reacción de oxidación de AB en modo operando DRIFTS. Lo anterior ocurrió bajo el uso de catalizadores de óxidos metálicos (Figura 1).

Figura 1. *Metodología propuesta para el cumplimiento de los objetivos planteado*



3.1 Etapa I

Para lograr determinar las condiciones iniciales de reacción se hizo la impregnación de catalizadores de óxidos metálicos, óxido de molibdeno (MoO_3), óxido de manganeso (MnO_2) y óxido de hierro (Fe_2O_3). Estos catalizadores fueron previamente sintetizados en el centro de investigación en Catálisis (CICAT) y sus rutas de síntesis se encuentran descritas en el Apéndice A de este documento.

3.1.1 Impregnación de catalizadores

Se impregnaron los catalizadores con AB por medio de una solución del reactivo. Para la selección de este método se tuvo en cuenta que las principales variables que influyen durante el proceso de impregnación de catalizadores son:

- Naturaleza de las materias primas.
- Condiciones de impregnación o precipitación (velocidad de agitación, concentración de las soluciones, pH, temperatura, tiempo de agitación y añejamiento de la solución, etc.).
- Condiciones de secado (tiempo y temperatura).
- Condiciones de tratamiento térmico.

Las variables mencionadas anteriormente fueron tomadas de (Aguilar Ventura, 2001).

A continuación, se presenta a detalle el protocolo experimental para la impregnación de los catalizadores.

Se preparó una solución al 20% de AB en DCM usando este último como solvente debido a su bajo punto de ebullición. Se realiza una impregnación de AB a 100 µl, 200 µl y 300 µl de solución debido a que la cantidad mínima calculada en el Apéndice B no es suficiente

para ser detectada en el infrarrojo. Por tanto, se realiza una sobresaturación hasta observar las bandas del AB sobre el MoO_3. Se realizó un secado durante 10 minutos en un horno a 100°C, para eliminar el DCM. Adicionalmente, se hizo un análisis FT-IR, para determinar la presencia del AB.

3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos para estimar el porcentaje de pérdida de peso de la muestra, mientras la temperatura cambia en el tiempo. Las pruebas se efectuaron sobre los catalizadores (Fe_2O_3 (1), Fe_2O_3 (2), MoO_3 y MnO_2), impregnados con una solución de 300 µl de AB, usando la metodología previamente descrita. Las pruebas termogravimétricas se llevaron a cabo en el grupo de investigación de polímeros (GIP), ubicado en el parque tecnológico Guatiguará (PTG). Las condiciones de operación utilizadas se presentan en la tabla 1, mostrada a continuación.

Tabla 1. *Condiciones de operación TGA*

CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA ANÁLISIS TERMOGAVIMÉTRICO	
Temperatura inicial	30°C
Temperatura final	300°C
Rampa de temperatura	2°C/min
Flujo de aire TGA	25 ml/min

3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

De igual forma que en el TGA, se hicieron análisis DSC sobre los catalizadores impregnados con 300 µl de solución de AB, utilizando las condiciones de operación mostradas en la tabla 2. Las pruebas DSC se realizaron en los laboratorios de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

Tabla 2. *Condiciones de operación DSC*

CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	
Temperatura inicial	30°C
Temperatura final	300°C
Rampa de temperatura	2°C/min
Flujo de aire TGA	l/min

3.2 Etapa II

En esta etapa se seleccionó la temperatura de reacción a partir de las pruebas de TGA y DSC. Se realizó una prueba de reacción con óxido de molibdeno (MoO_3), óxido de manganeso (MnO_2) y óxido de hierro (Fe_2O_3 (1)) en un reactor Batch a 140°C para observar la oxidación parcial de AB. Al finalizar la prueba de la reacción se analizaron los productos por cromatográfica de gases de forma cualitativa y se seleccionó el mejor catalizador.

Se procedió a realizar el montaje de reacción de oxidación de AB, en la celda DRIFTS, en modo operando con las condiciones previamente determinadas en el reactor Batch y las pruebas TGA y DSC con el catalizador seleccionado, adicionalmente se elaboró una isoterma de adsorción de AB sobre el catalizador a 140°C, esto con el objetivo de identificar los picos de adsorción del AB, y así, hacer seguimiento a la aparición de los picos de los productos e intermediarios de la reacción. La metodología de estas pruebas se describirá a continuación.

3.2.1 Pruebas catalíticas de oxidación en reactor Parr por lotes

3.2.1.1 Preparación de muestras para la prueba de oxidación.

Se preparó una solución madre de 100 ml a una concentración de 5000 ppm de AB en tolueno, la cual se dividió en cuatro partes, añadiendo una porción de catalizador a tres de ellas y dejando un blanco de reacción para su posterior análisis. De esta forma se procede a realizar cuatro pruebas separadas en el reactor. En la tabla 3 se muestra la composición de las muestras de reacción.

Tabla 3. *Composición de las muestras de reacción en estado estacionario*

MUESTRA	BLANCO	Fe_2O_3 (1)	MnO_2	MoO_3
Volumen de la solución [ml]	25	25	25	25
Cantidad de AB [µl]	96,153	96,153	96,153	96,153
Cantidad de catalizador [g]	0	0,03	0,03	0,03

3.2.1.2 Montaje y condiciones de trabajo en el reactor Parr

Se cargó el microreactor Parr para cada mezcla de reacción de acuerdo con las indicaciones de composición de la tabla 3. El reactor usado se encuentra descrito en detalle en el Apéndice C. Se configuró el controlador de temperatura a 140°C de acuerdo con los resultados obtenidos en el TGA y DSC. La presión se determinó a partir de los cálculos de oxígeno requeridos en la relación estequiométrica. Este cálculo se encuentra descrito en el Apéndice D presente en este documento. Se estableció un tiempo de reacción de 2 horas para la oxidación y las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 4. Posteriormente, se realizaron estudios cromatográficos para determinar la presencia de benzaldehído y ácido benzoico.

Tabla 4. *Condiciones de reacción de oxidación de AB en microreactor Parr*

CONDICIONES REACTOR PARR	
Temperatura [°C]	140
Presión [psi]	55,96
Tiempo [h]	2
Agitación (nivel)	3/5

3.2.2 Análisis cromatográfico

Con el fin de verificar la presencia de los productos de la oxidación de AB realizada en el reactor Parr, se adicionó una muestra de cada lote en un vial de 2 ml usando filtros de jeringa; esta prueba se realizó durante 14 min a una temperatura constante de 250°C en el cromatógrafo Agilent ubicado en el centro de investigación de catálisis (CICAT) en el Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG).

3.2.3 Montaje DRIFTS

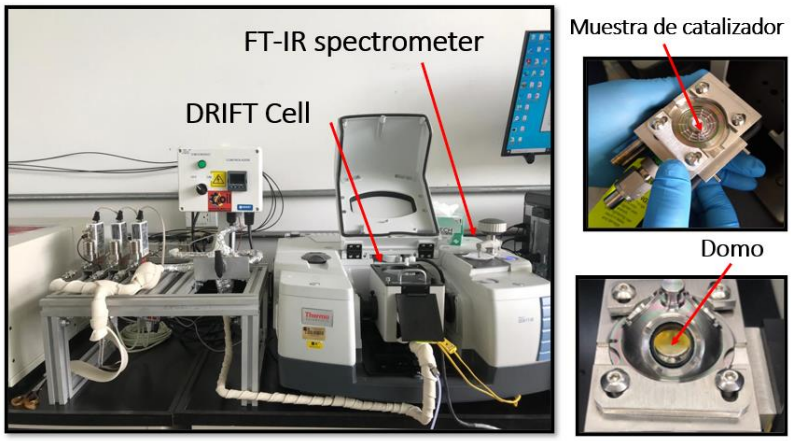
La espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFTS) es una herramienta importante para el estudio de rutas de reacción en superficies con capacidad de adsorción ya que permite la detección de las especies adsorbidas bajo condiciones reales de reacción (Aguirre & Collins, 2011).

La radiación IR interactúa con la superficie y las moléculas adsorbidas, permitiendo que la luz se difunda o se disperse a medida que se mueve por la muestra. Un juego de espejos dirige esta energía dispersada al detector en el espectrómetro. El detector registra el haz IR alterado como una señal de interferograma (Thermo, 2013).

El MCT - High D* consiste en un detector de Mercúrico Teluro Cadmio Teluro. El cual consta de una alta sensibilidad y produce una gran señal en una medición de bajo flujo, además muestra una señal relativamente constante frente a la velocidad de recogida de datos y es, por tanto, ideal para las mediciones cinéticas (Kenneth D. Kempfert, Eric Y. Jiang, Sherwin Oas, 2001).

Se acondicionó el detector MCT - High D* ubicado en el equipo FT-IR (Figura 2) con nitrógeno líquido y se ajustaron los parámetros para medición de espectros DRIFTS. Sobre el porta muestras del microreactor se adicionó el catalizador MnO_2 sometiéndolo a un proceso de secado durante 15 minutos a una temperatura de 200°C como se indica en la Figura 4A, usando un flujo de Argón de 2,5 mL/min, con el fin de eliminar el agua y otras impurezas en la superficie.

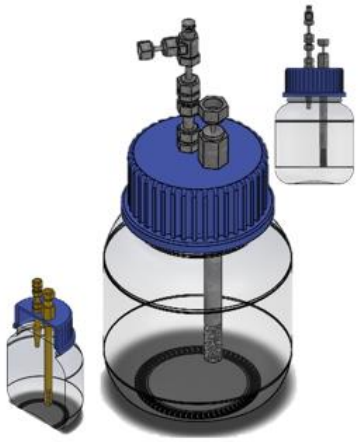
Figura 2. *Montaje DRIFTS*



3.2.3.1 Isoterma de adsorción

Para identificar la ubicación de los picos representativos de AB adsorbido por el óxido de manganeso en la celda DRIFTS se midió la isoterma de adsorción de AB a 140°C. Se suministró un flujo de Argón (Ar) a través de un evaporador de lecho fijo[2] cargado con AB como se muestra en la figura 3, y así saturar la corriente de Ar con el AB para transportarlo sobre el catalizador MnO_2. El sistema del evaporador y las líneas de flujo se sometieron a una temperatura de 80°C. Se tomaron mediciones de espectros DRIFTS como lo indica la figura 4B.

Figura 3.*Esquema del evaporador de AB diseñado y adaptado a la celda DRIFTS*



[2] Diseñado y adaptado al reactor de la celda DRIFTS, por las autoras

Después de adsorberse el AB en la superficie del catalizador hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, se realizó la prueba de desorción a 200°C retirando el AB y manteniendo el flujo de Argón a las mismas condiciones de flujo durante 2 horas.

3.2.3.2 Reacción de oxidación de AB en la celda DRIFTS

Nuevamente se impregna el MnO_2 con AB para llevar a cabo la reacción de oxidación a 140°C suministrando una mezcla de Ar, oxígeno y vapor de AB desde el evaporador hasta microreactor de la celda. La realización de la prueba se encuentra especificado en la Figura 4C.

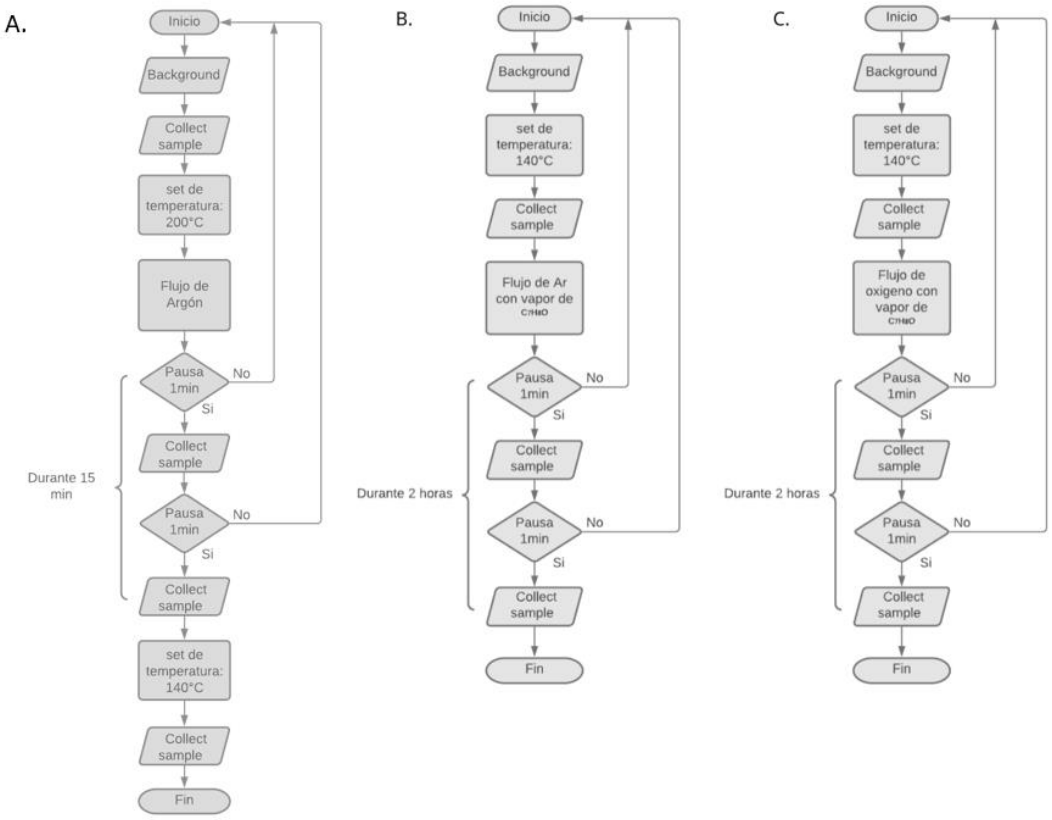
Los procesos mencionados anteriormente se llevaron a cabo en el equipo Nicolet iS50 Analytical FTIR Spectrometer con una celda DRIFTS; los parámetros usados se muestran en la tabla 5. El montaje de la celda DRIFTS está detallado en el Apéndice E.

Tabla 5. *Parámetros de configuración de la Celda DRIFTS*

PARAMETER	VALUE
Sample compartment	Main
Detector	MCT-High D*
Beamsplitter	KBr
Source	IR
Accesory	DRIFTS
Window	ZnSe
Recommended range	4000-800
Max range limit	4000
Min range limit	1000
Gain:1	1.0
Optical velocity	2.5317
Aperture	87
Attenuation	None
Max	0,78

En las siguientes figuras se muestran los diagramas de flujo para la ejecución del secado del catalizador, adsorción de AB sobre MnO_2 y reacción de oxidación en la celda DRIFTS.

Figura 4. *Diagramas de flujo de los procesos llevados a cabo en la Celda DRIFTS*



Nota. A) Diagrama de flujo sobre el proceso de secado del catalizador. B) Diagrama de flujo proceso de absorción del AB sobre la superficie del catalizador. C) Diagrama de flujo proceso de oxidación del AB. Los equipos usados durante la metodología de este trabajo de investigación se detallan en el Apéndice C.

4. Resultados

4.1 Impregnación de catalizadores

Se efectuó la impregnación de los catalizadores por medio de una solución al 20% de AB logrando una mezcla homogénea y asegurando que toda la cantidad de material se impregnara por el AB. En la Figura 5. se indican los espectros de adsorción infrarroja del AB de referencia. En la Figura 6. se evidencia el aumento de la altura de los picos en la región de 2950 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} correspondientes a las bandas de tensión del enlace C-H de los grupos CH y CH_2, 1464 cm^{-1} correspondiente a las bandas de flexión del enlace C=C aromático y 1202

cm^{-1} de la tensión del enlace C-O del reactivo debido al incremento de la cantidad de la solución impregnada (Fernández, 2016), comparado con el espectro del catalizador no impregnado. Se estableció la impregnación con 300 µl de solución de AB en DCM.

Figura 5. *Espectro infrarrojo de referencia del catalizador AB*

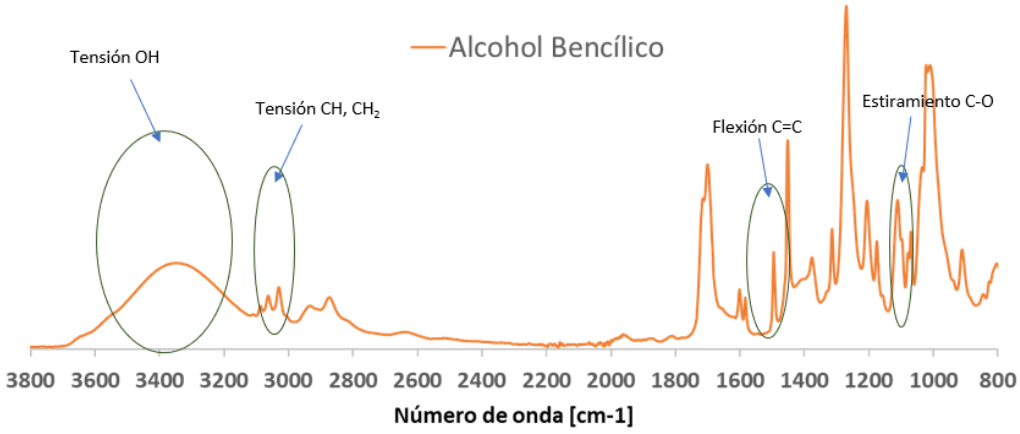
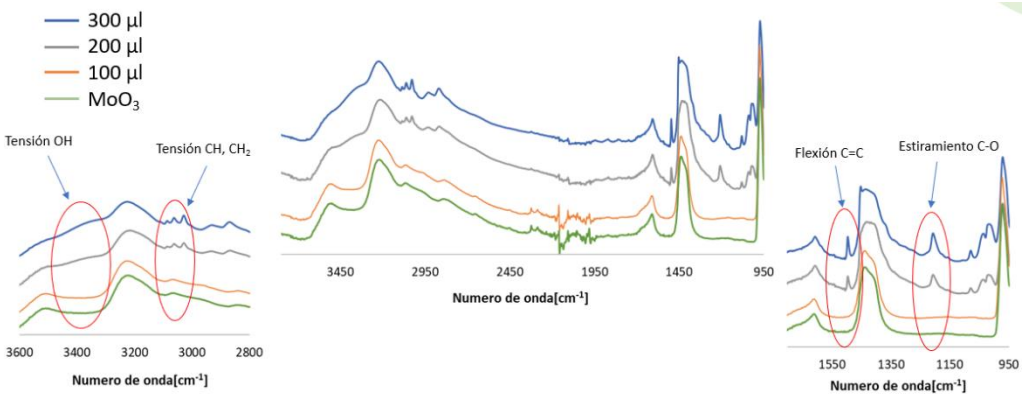


Figura 6. *Espectros infrarrojos de la impregnación de una solución de AB en MoO_3*



4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis de resultados del TGA y del DSC se hicieron para los catalizadores impregnados Fe_2O_3 (1), Fe_2O_3 (2), MoO_3 y MnO_2. En la Figura 7 se presenta el análisis termogravimétrico de los catalizadores impregnados con AB. Para los cuatro óxidos metálicos se evidencia una pérdida masa desde la temperatura inicial hasta los 75°C, lo cual corresponde a una sobresaturación del AB sobre los catalizadores con respecto a los cálculos realizados para la adsorción superficial mínima que se muestra en el Apéndice B, esta pérdida de AB ocurrió

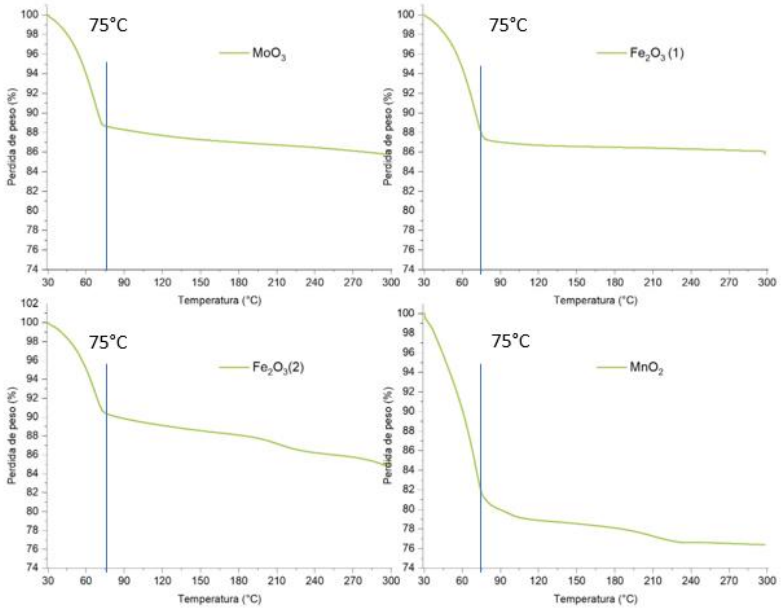
por arrastre con el flujo de Aire suministrado al proceso. A partir de los 75°C hasta los 300°C se presentan los procesos de oxidación y su correspondiente pérdida de masa.

En la Tabla 6 se muestra el porcentaje de pérdida de masa y de sobresaturación calculada con respecto a la cantidad mínima impregnación en el Apéndice B para cada catalizador y además se determinó que el MnO_2 fue el que presentó una mayor impregnación con el AB, ya que la sobresaturación fue de 83% y el porcentaje de pérdida de masa con respecto a la sobresaturación fue menor comparado con los otros tres catalizadores.

Tabla 6. *Porcentaje de saturación y pérdida de masa de los catalizadores*

ÓXIDO METÁLICO	% SOBRESATURACIÓN	(%) PÉRDIDA DE MASA
Fe_2O_3 (1)	88,4	87
Fe_2O_3 (2)	90,5	88.9
MoO_3	97,3	86
MnO_2	83	76

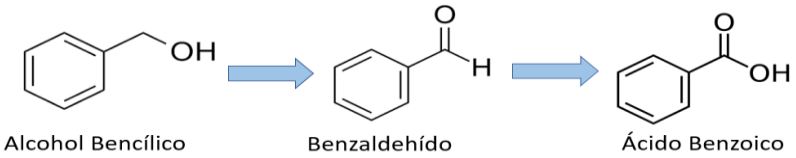
Figura 7. *Análisis termogravimétrico de los catalizadores impregnados con AB*



4.3 Calorimetría diferencial de barrido

Para el análisis de calorimetría diferencial de barrido, se elaboraron deconvoluciones con el fin de identificar señales de procesos exotérmicos en la oxidación de AB. En la Figura 9 se presenta la calorimetría diferencial de barrido de los catalizadores impregnados con AB. Se observan procesos exotérmicos a partir de 80°C los cuales ocurren por la oxidación del AB a B como lo indica la Figura 8, luego a diferentes temperaturas ocurre la reacción de oxidación del B a AC y los procesos de oxidación avanzada que involucran la descarboxilación y ruptura del ciclo aromático hasta los 300°C.

Figura 8. *Ruta de oxidación del AB*



$$AB \rightarrow B \rightarrow AC \rightarrow oxidación\ avanzada$$

Donde, AB, B y AC representa alcohol bencílico, benzaldehído y ácido benzoico respectivamente.

Figura 9. *Calorimetría diferencial de barrido de las muestras de cuatro catalizadores impregnados con AB*

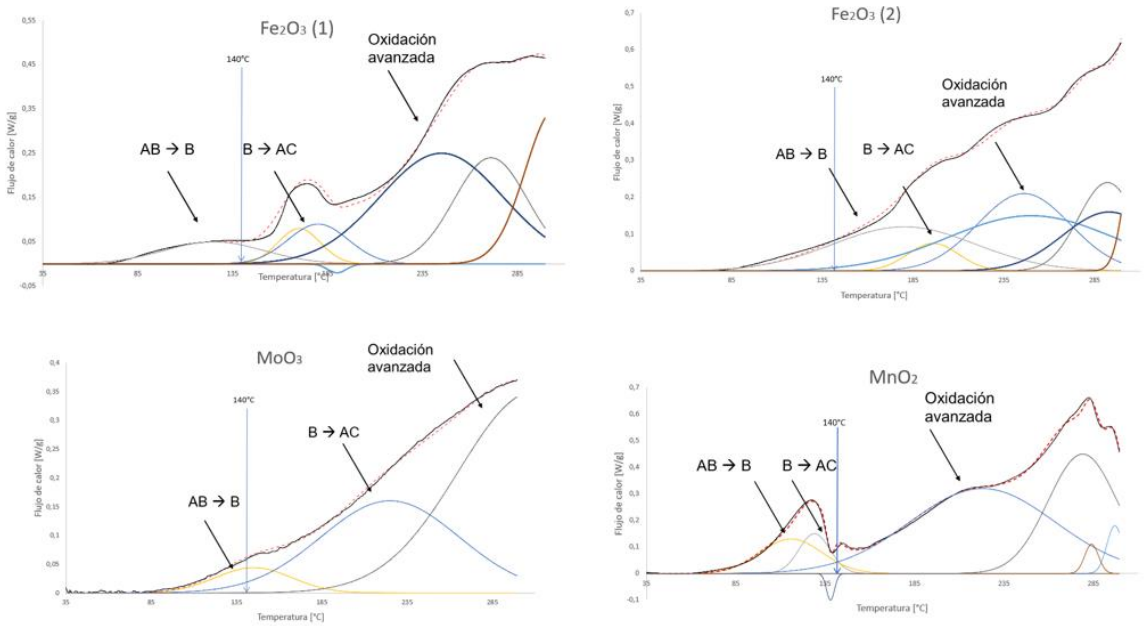


Tabla 7. *Temperaturas de reacción para la ruta de oxidación del AB.*

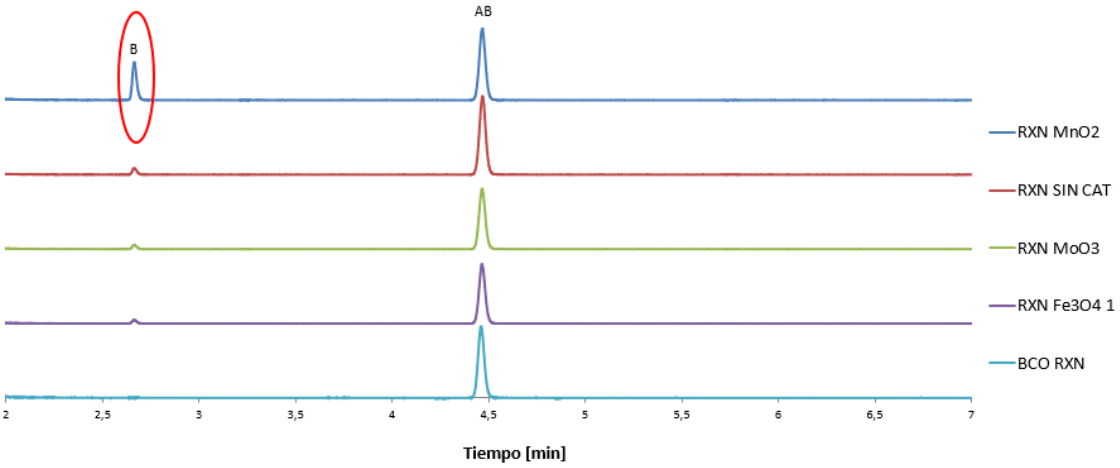
TEMPERATURA DE REACCIÓN [°C]		
Catalizador	AB → B	B → AC
Fe_2O_3 (1)	121	168
Fe_2O_3 (2)	173	192
MoO_3	134	218
MnO_2	115	129

En la tabla 7 se presentan los máximos de temperatura para las dos primeras señales que corresponden a la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído y a ácido benzoico. Se determinó que la mayor reactividad de los cuatro catalizadores la presenta el MnO_2 debido a que los máximos de temperatura de reacción de oxidación son menores comparadas con las demás. Se estableció una temperatura de oxidación de 140 °C para la oxidación de AB, ya que a esta temperatura se garantiza la oxidación con los cuatro catalizadores según los resultados DSC.

4.4 Reacción de oxidación de AB en estado estacionario

Para verificar los resultados obtenidos en el análisis DSC, se hicieron reacciones en un microreactor batch marca Parr a una temperatura de 140°C con presión autógena de oxígeno. Las condiciones de reacción se mostraron en la tabla 4. Se realizó un análisis cromatográfico para los productos de reacción en el equipo descrito en el apéndice C que se muestran en la Figura 10. Se observa la presencia del pico AB en un tiempo de retención de 4.47 minutos para todas las muestras y el pico de B a 2.66 minutos como producto de la reacción de oxidación a 140°C. La altura del pico para el catalizador de MnO_2 en la reacción de oxidación de AB a B es superior a la de los demás catalizadores.

Figura 10. *Cromatogramas de oxidación de AB en estado estacionario de tres catalizadores*



Por lo tanto, acorde con los resultados del DSC se logra concluir en este análisis que el catalizador que presenta mayor actividad catalítica es el MnO_2.

4.5 Reacción de oxidación de AB en modo operando

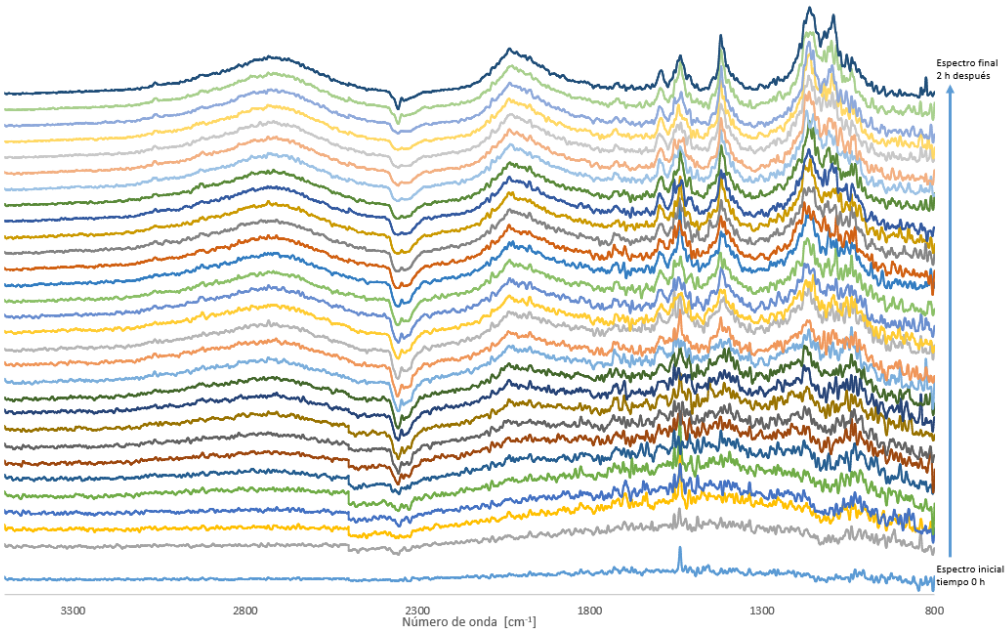
Para realizar el análisis de los datos obtenidos en la celda DRIFTS es de gran importancia aclarar que el primer proceso de impregnación de AB sobre el catalizador para determinar las condiciones iniciales de reacción en los estudios TGA y DSC, fue una impregnación de tipo superficial sobresaturada, mientras que para las pruebas de reacción en modo operando la impregnación ocurre debido a una interacción entre el sitio activo del óxido metálico y la molécula, a causa de la energía superficial del catalizador.

4.5.1 Curva de adsorción de AB sobre MnO_2

Se estudió la adsorción sobre el catalizador en modo operando con la celda DRIFTS. En la Figura 11 se muestran los espectros de dispersión DRIFT en el proceso de adsorción de AB sobre el catalizador MnO_2. Los picos más representativos del AB se presentan en 1159 cm^{-1}, 1419 cm^{-1}, 1536 cm^{-1}, y 2778 cm^{-1} sobre el óxido metálico. Estas bandas no son correspondientes con las de adsorción del AB (Fernández, 2016), sus corrimientos

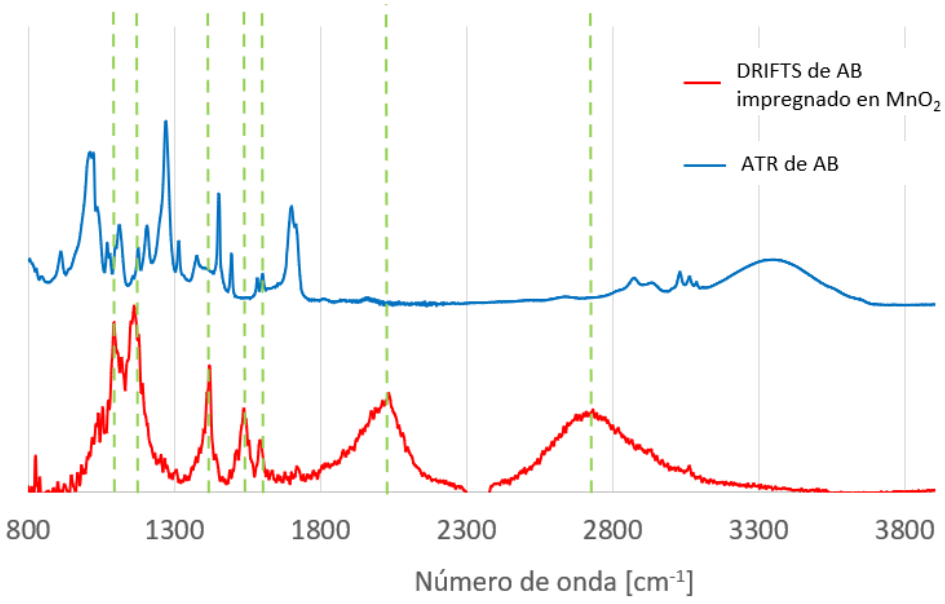
corresponden a la interacción de la molécula con el sitio activo del catalizador y su energía como se indica en la Figura 12.

Figura 11. *Espectros de dispersión DRIFT del proceso de AB sobre el catalizador de MnO_2.*



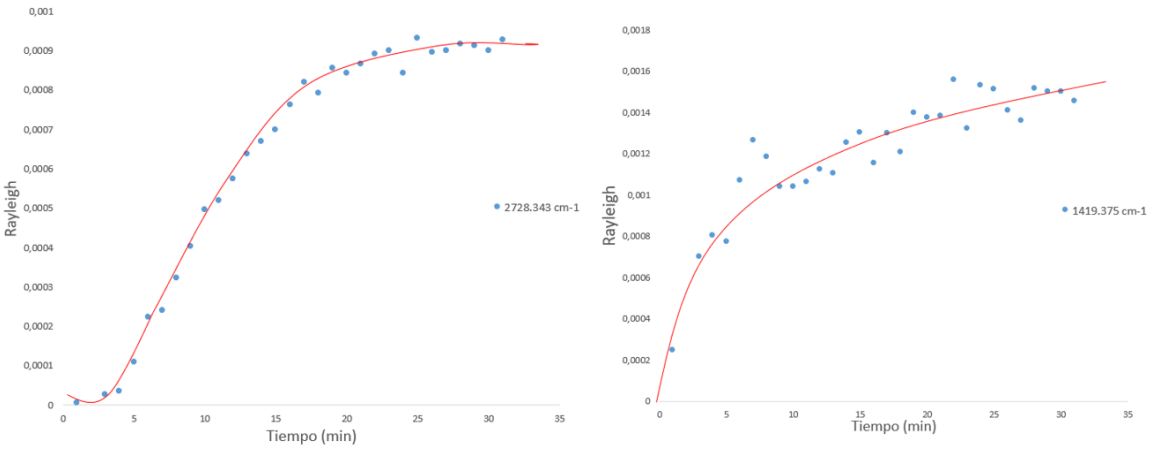
Cada una de las bandas de dispersión está relacionada con la energía del sitio activo y la molécula de AB, de tal manera que su identificación es más compleja.

Figura 12. *Espectro infrarrojo en modo ATR de AB y adsorción de AB en MnO_2 en modo DRIFTS*.



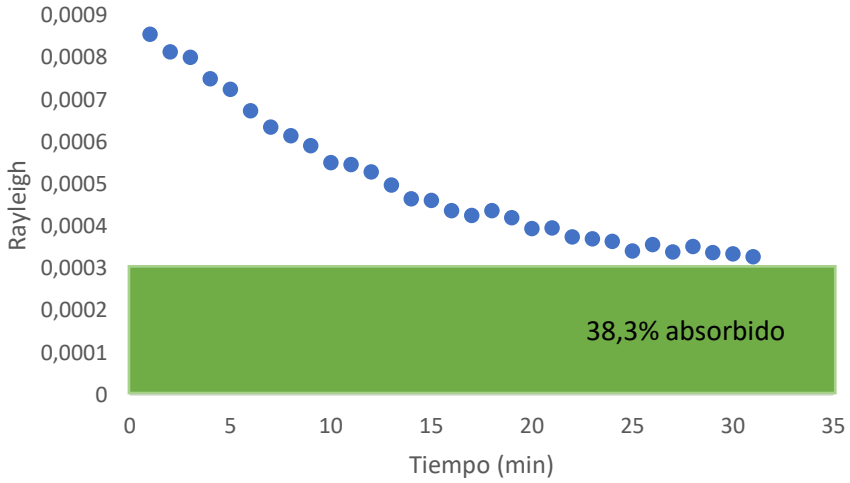
La Figura 13 muestra las isotermas de adsorción a diferente número de onda, en las señales más características de la impregnación 1419 cm^{-1} y 2728 cm^{-1}. En las figuras se observa el equilibrio termodinámico alcanzado después de 35 minutos.

Figura 13. *Isotermas de adsorción de AB en MnO_2*



Se estudió la absorción a partir de la desorción. La Figura 14 presenta la isoterma de desorción de AB en el catalizador MnO_2 a 200°C con arrastre de Argón. Se observa una desorción de 61,7% de AB medido a partir de la altura del pico de 2728 cm^{-1} que se mantiene después de los 30 minutos. Un 38% de AB está quimisorbido sobre el catalizador de óxido metálico a 200 °C.

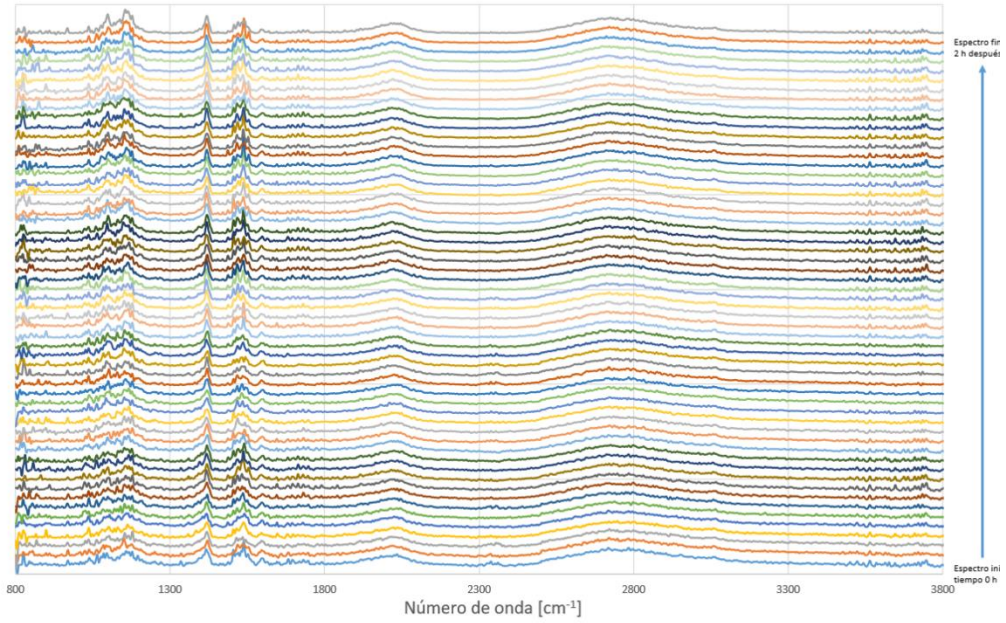
Figura 14. *Isoterma de desorción de AB en MnO_2 a 200°C*



4.5.2 Reacción de oxidación de a 140°C en modo operando en la celda DRIFTS

En la figura 15 se muestra la reacción de oxidación de AB sobre MnO_2 en la celda DRIFTS. El seguimiento de la reacción se hizo en modo operando, donde se pudo observar la presencia de diferentes picos a distintos números de onda. La reacción de oxidación se efectuó sobre la adsorción de AB en el catalizador que corresponde al espectro inferior del proceso.

Figura 15. *Oxidación de alcohol bencílico en modo operando DRIFTS.*



En las figuras 16 y 17 se analiza la presencia de productos de reacción en la superficie catalítica. En la figura 16, se puede observar el crecimiento de dos picos de benzaldehído y ácido benzoico alrededor de los 1400 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} (Tolstorozhev et al., 2012), además, en la Figura 17 se muestra la presencia de los dos picos en equilibrio de reacción, los cuales se aprecian de manera constante, estas señales evidencian la tensión C = O para el benzaldehído y el ácido benzoico con corrimientos relativos a la interacción con el sitio activo del catalizador (Tolstorozhev et al., 2012) (Lepodise, 2020).

Figura 16. *Espectros de dispersión DRIFTS de la reacción de oxidación de AB.*

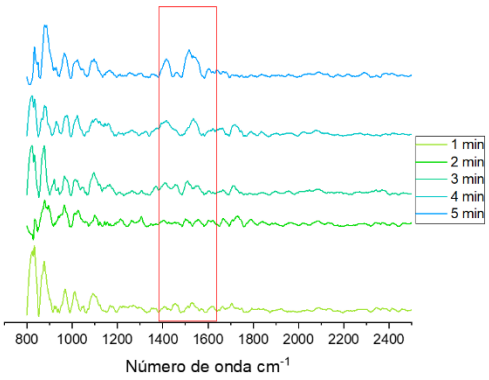
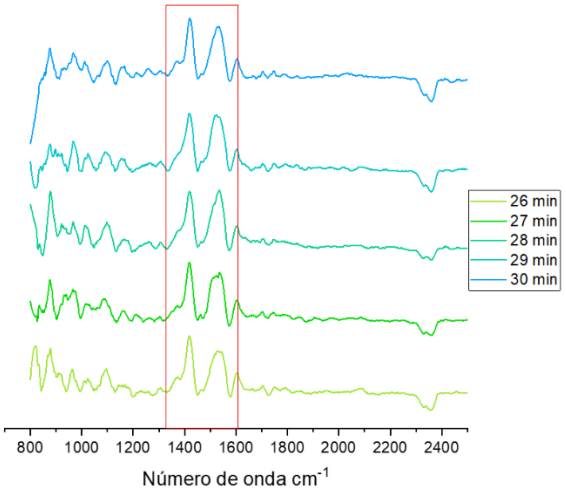
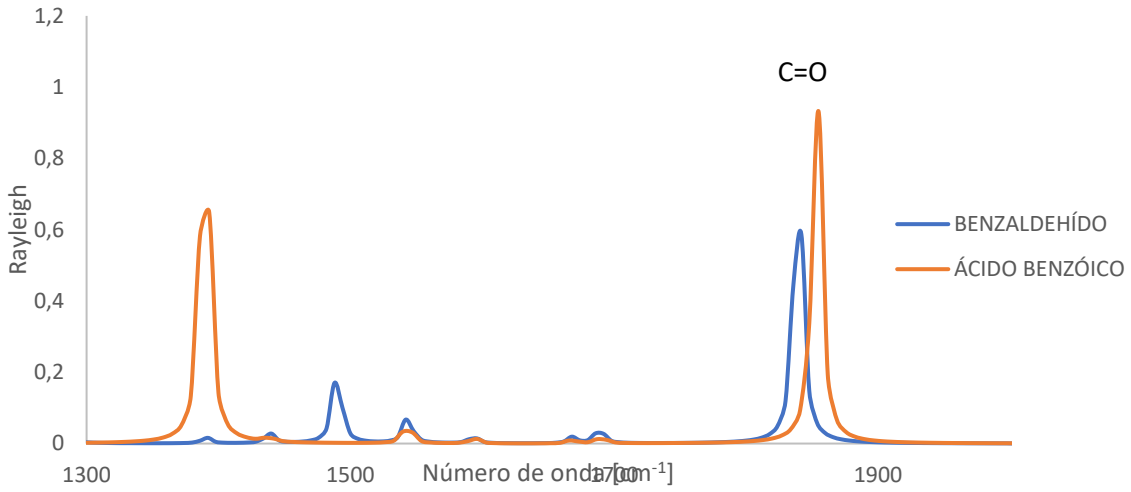


Figura 17. *Tiempo intermedio de la reacción de oxidación de AB en modo operando*



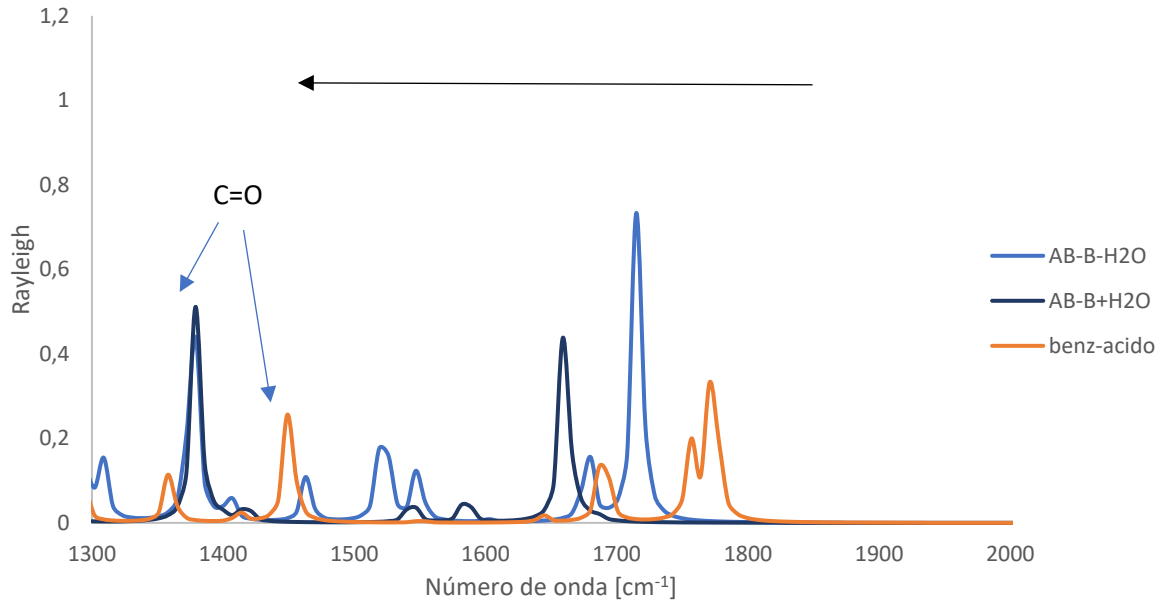
Adicionalmente se simuló el benzaldehído y el ácido benzoico en el software Gaussian para determinar la presencia de los picos mostrados en la figura 16 y 17. Aunque las señales mostradas en el espectro de la Figura 18. no corresponden al número de onda de la reacción de oxidación de AB realizada mediante la celda DRIFTS esto se debe a la interacción entre la molécula y la energía del sitio activo del catalizador.

Figura 18. *Espectro de la simulación de los productos de la reacción de oxidación de alcohol bencílico en Gaussian*



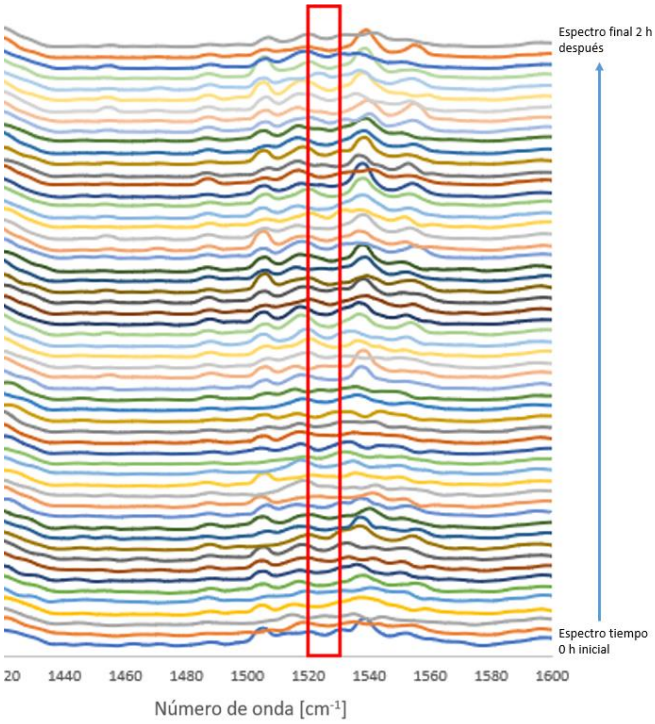
También se simularon dos intermediarios en el software Gaussian donde se observa en la Figura 19. la transformación del alcohol bencílico a benzaldehído con la interacción con agua de igual forma la transformación del benzaldehído a ácido benzoico con la interacción del agua.

Figura 19. *Espectro de la simulación de intermediarios en la reacción de oxidación de alcohol bencílico en Gaussian*



En la figura 20 se muestra la aparición y desaparición de ciertos picos con diferentes intensidades con respecto al tiempo, indicando un proceso de transformación y eliminación denominado intermediarios de reacción.

Figura 20. *Detección de intermediarios de reacción de oxidación de AB sobre MnO_2.*



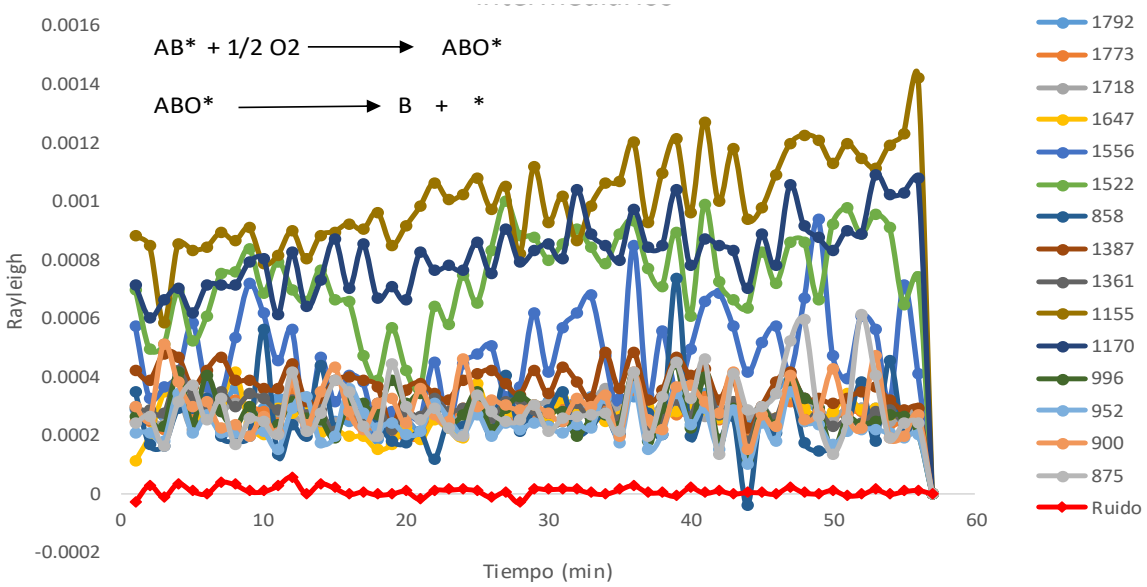
En la figura 21 se muestra la variación de la intensidad de diferentes picos de reacción para detección de intermediarios. Para diferenciar la señal del ruido se incluye el espectro de variación de la intensidad a 2175 cm^{-1} donde no hay señal. Adicionalmente se muestra la variación de intensidad de los intermediarios los cuales fueron suavizados y normalizados con la misma línea base. Cabe mencionar que los intermediarios cuentan con un tiempo de vida muy corto. Sin embargo, debido a las condiciones del controlador MCT - High D* se alcanza a detectar de manera intermitente, que el estado intermediario sale de la superficie liberando el sitio activo del catalizador.

$$AB^* + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow ABO^* \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$ABO^* \rightarrow B + * \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Donde, AB* indica la quimisorción que hay entre el catalizador y el AB, ABO* representa el intermediario de oxidación adsorbido en el sitio activo y B + * muestra la separación de B más la liberación del sitio activo del óxido metálico.

Figura 21. *Variación de la intensidad de radiación dispersada en picos de intermediarios.*



Estos picos se consideran intermediarios debido a que no son productos de acumulación como en la adsorción, sino que, como hacen parte del equilibrio termodinámico su comportamiento debe ser intermitente. Esta variación se pudo identificar por las características del detector MCT – High D*.

Con los resultados se pudo establecer que la ruta de oxidación de AB es:

$$AB + * \rightarrow AB^* \; adsorción\; de\; AB\; en\; el\; sitio\; activo$$
$$AB^* + \frac{1}{2}\, O_2 \rightarrow [ABO^*]^{\neq} \; formación\; del\; estado\; de\; transición$$
$$[ABO^*]^{\neq} \rightarrow B + * \; liberación\; del\; producto\; de\; oxidación$$
$$B + * \rightarrow B^* \; adsorción\; de\; B\; en\; el\; sitio\; activo\; (C = O\; 1415\; cm^{-1})$$
$$B^* + \frac{1}{2}\, O_2 \rightarrow [BO^*]^{\neq} \; formación\; del\; estado\; de\; transición$$
$$[BO^*]^{\neq} \rightarrow AC + * \; liberación\; del\; producto\; de\; oxidación$$
$$AC + * \rightarrow AC^* \; adsorción\; de\; AC\; en\; el\; sitio\; activo\; (C = O\; 1537\; cm^{-1})$$
$$AC^* + \frac{1}{2}\, O_2 \rightarrow [ACO^*]^{\neq} \; formación\; del\; estado\; de\; transición$$
$$[ACO^*]^{\neq} \rightarrow productos\; de\; oxidación\; avanzada + *$$

5. Conclusiones

A partir del análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido fue posible determinar que 140°C fue una temperatura adecuada para seleccionar el catalizador con mayor actividad en la oxidación de AB, ya que a esta temperatura todos los catalizadores presentaban actividad oxidativa hasta B según la calorimetría diferencial.

Tras el análisis cromatográfico realizado a las pruebas de oxidación en un reactor batch usando los catalizadores Fe_2O_3, MoO_3 y MnO_2 y un blanco de reacción sin catalizador, se comprobó que hubo oxidación de AB generando como producto B, y a partir de la altura del pico de B se identificó la actividad catalítica para el MnO_2.

Basado en el proceso de adsorción del AB sobre MnO_2 en la DRIFTS se conocieron los picos representativos de AB en el espectro de dispersión presentando un corrimiento con respecto de su espectro de adsorción, los cuales se ven afectados por la energía del sitio activo.

La desorción permitió identificar que el 38.3% de la señal corresponde a una quimisorción de AB sobre el catalizador a 200°C.

De acuerdo con el análisis de datos de la prueba DRIFTS, se comprobó la existencia de benzaldehído y ácido benzoico durante la reacción de AB, y mediante el análisis de gráficas del proceso en modo operando se observó la presencia de intermediarios de la oxidación, las cuales son señales que aumentaban y disminuían su intensidad con el transcurso del tiempo, indicando que no existió acumulación y por el contrario hubo un proceso de transformación y eliminación de dichos intermediarios.

Referencias Bibliográficas

Aguilar Ventura, A. (2001). *PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt, SOPORTADO EN TiO2 Y ZrO2 ESTABILIZADOS CON La2O3 PARA LA ELIMINACIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO OPCIÓN*.

Aguirre, A. (2016). *Estudios Mecanísticos y Cinéticos Empleando Micro-Reactores Espectroscópicos*.

Aguirre, A., & Collins, S. (2011). *Experimentos de Espectroscopia DRIFT-Operando en Modo de Excitación Modulada para el Estudio de la Oxidación de CO sobre Au / TiO 2*. *229*, 3782.

Ali, R., Nour, K., Al-warthan, A., & Siddiqui, M. R. H. (2015). Selective oxidation of benzylic alcohols using copper-manganese mixed oxide nanoparticles as catalyst. *Arabian Journal of Chemistry*, *8*(4), 512–517. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.012

Arias, J. E. (2019). *ESTADO DEL ARTE Y MARCO CONCEPTUAL DE LAS TECNOLOGÍAS DE MACHINE LEARNING APLICADAS AL RECOBRO MEJORADO*.

Carballo Suarez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*.

Dabbous, M. K., & Fulton, P. F. (1974). Low-Temperature-Oxidation Reaction Kinetics and Effects on the In-Situ Combustion Process. *Society of Petroleum Engineers Journal*, *14*(03), 253–262. https://doi.org/10.2118/4143-PA

Fassihi, M. R., Meyers, K. O., & Baslie, P. F. (1990). Low-Temperature Oxidation of Viscous Crude Oils. *SPE Reservoir Engineering*, *5*(04), 609–616. https://doi.org/10.2118/15648-PA

Fernández, G. (2016). *ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO*. Espectro IR: Alcoholes y

Fenoles.

Garzon, C. Y., & Mu, S. F. (2011). Una Nueva Mirada a La Combustión in-Situ: Tratando De Romper Un Viejo Paradigma. *Revista Fuentes El Reventón Energético*, *9*(1).

Huggias, S. (2017). *"Estudio de Reacciones de Oxidación Empleando la Técnica de DRIFT."*

Kenneth D. Kempfert, Eric Y. Jiang, Sherwin Oas, J. C. (2001). Detectors for Fourier Transform Spectroscopy. *Thermo Nicolet Application Note*. http://mmrc.caltech.edu/FTIR/Nicolet/DetectorsforFTIR1204.pdf

Lee, J. H., Jang, H., Kim, J. H., Park, J. H., Lee, K. Y., Park, M. B., Kang, S. B., Chang, T. S., & Heo, I. (2020). Low temperature benzene oxidation over copper-silver catalyst: roles of copper oxide and silver on cerium-zirconium mixed oxide. *Catalysis Science and Technology*, *10*(20), 6780–6789. https://doi.org/10.1039/d0cy00691b

Lepodise, L. M. (2020). Wide temperature range studies of the low frequency THz spectrum of benzoic acid using FTIR spectroscopy. *Heliyon*, *6*(11), e05577–e05577. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05577

M. Heravi, M., Ghalavand, N., & Hashemi, E. (2020). Hydrogen Peroxide as a Green Oxidant for the Selective Catalytic Oxidation of Benzylic and Heterocyclic Alcohols in Different Media: An Overview. *Chemistry*, *2*(1), 101–178. https://doi.org/10.3390/chemistry2010010

Mehrabi-Kalajahi, S. S., Varfolomeev, M. A., Yuan, C., Emelianov, D. A., Khayarov, K. R., Klimovitskii, A. I., Rodionov, A. A., Orlinskii, S. B., Gafurov, M. R., Afanasiev, I. S., Fedorchenko, G. D., & Lubnina, E. V. (2018). EPR as a complementary tool for the analysis of low-temperature oxidation reactions of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *169*(January), 673–682.

https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.049

Mercado, D. F., Caregnato, P., Villata, L. S., & Gonzalez, M. C. (2018). Ilex paraguariensis Extract-Coated Magnetite Nanoparticles: A Sustainable Nano-adsorbent and Antioxidant. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, *28*(2), 519–527. https://doi.org/10.1007/s10904-017-0757-8

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L., & Chen, B. (2011). Low-Temperature Oxidation of Oil Components in an Air Injection Process for Improved Oil Recovery. *Energy & Fuels*, *25*(10), 4299–4304. https://doi.org/10.1021/ef200891u

Thermo, S. (2013). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 1–8. www.thermoscientific.com

Tolstorozhev, G. B., Skornyakov, I. V, Bel'kov, M. V, Shadyro, O. I., Brinkevich, S. D., & Samovich, S. N. (2012). IR spectra of benzaldehyde and its derivatives in different aggregate states. *Optics and Spectroscopy*, *113*(2), 179–183. https://doi.org/10.1134/S0030400X12070247

Upme, U. temporal prospección. (2018). EVALUACIÓN DE LAS CUENCAS Y ESTRUCTURACIÓN DE ESCENARIOS DE OFERTA DE HIDROCARBUROS CONVENCIONALES Y NO CONVENCIONALES. *Upme V 4.0*, *11*.

Wang, W., Kan, Y., Yu, B., Pan, Y., Liew, K. M., Song, L., & Hu, Y. (2017). Synthesis of MnO2 nanoparticles with different morphologies and application for improving the fire safety of epoxy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *95*, 173–182. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.01.009

Wang, X., & Li, Y. (2003). Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods. *Chemistry - A European Journal*, *9*(1), 300–306.

https://doi.org/10.1002/chem.200390024

Wojcieszak, R., Karelovic, A., Gaigneaux, E. M., & Ruiz, P. (2014). Oxidation of methanol to methyl formate over supported Pd nanoparticles: Insights into the reaction mechanism at low temperature. *Catalysis Science and Technology*, *4*(9), 3298–3305. https://doi.org/10.1039/c4cy00531g

Apéndices

Apéndice A. Síntesis de catalizadores

Síntesis de óxido de Molibdeno

La síntesis de MoO_3 se realiza por medio de la acidificación y descomposición de heptamolibdato de amonio en agua a condiciones de temperatura y presión. Sin embargo, esta síntesis lleva a la obtención de partículas de tamaños del orden de los micrómetros, por lo que se realizaron modificaciones con el objeto de alcanzar tamaños menores sin crecimiento preferencial. La reacción se puede describir por medio de la ecuación 1.

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O + 6HNO_3 \rightarrow 7H_2MoO_4 + 6NH_4NO_3 \quad \text{(Ec. 1)}$$

$$7H_2MoO_4 \xrightarrow{\Delta} 7MoO_3 + 7H_2O \quad \text{(Ec. 2)}$$

Síntesis de óxido de Hierro

Para realizar el presente trabajo de investigación se usaron dos nanocatalizadores de óxido de hierro (Fe_2O_3) dichos catalizadores fueron sintetizados por diferentes rutas, estas se presentarán a continuación:

Para la primera ruta de síntesis presentada y por motivos de la investigación, se ha designado el nombre Fe_2O_3 1 al catalizador sintetizado por la siguiente ruta: Se disolvieron aproximadamente 3.7 g de $FeCl_3$ y 4.2 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ en 100 mL de agua Tipo I, manteniendo agitación constante y una temperatura de 90°C, la magnetita fue co-precipitada mediante la adición de 10 mL de hidróxido de amonio al 25% v/v. Esta suspensión se mantuvo en agitación y calentamiento alrededor de 30 min. Pasado este tiempo las partículas fueron recuperadas haciendo uso de un imán de neodimio y lavadas entre 3 y 4 veces con agua desionizada (Tipo I). Después se procedió a secar las muestras en un horno a 60°C durante 24h. Finalmente, las partículas de magnetita fueron molidas y calcinadas

a 550°C durante 6 horas, este procedimiento se apoyó en un protocolo previamente reportado (Mercado et al., 2018)

$$FeCl_3 \xrightarrow[water]{} Fe^{+3} + 3Cl^{-1} \quad \text{(Ec. 3)}$$

$$FeSO_4 \xrightarrow[water]{} Fe^{+2} + SO_4^{-2} \quad \text{(Ec. 4)}$$

$$2Fe^{+3} + Fe^{+2} + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 \downarrow + 8NH_4^+ + 4H_2O \quad \text{(Ec. 5)}$$

$$2Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3 \quad \text{(Ec. 6)}$$

En la segunda ruta de síntesis presentada y por motivos de la investigación se ha designado el nombre Fe_2O_3 2 al catalizador sintetizado por la siguiente ruta: se realiza a partir de la reacción de neutralización de $FeCl_3$ con una base teniendo en cuenta que el cloruro de hierro se disocia en el agua para formar el hidróxido de Fe y HCl el cual es neutralizado con NaOH para la formación del FeOOH, el producto es llevado a horno sobre los 400°C para eliminar agua y formar el Fe_2O_3 según la ecuación 7. La síntesis de partículas de Fe_2O_3 se modificó cambiando la ruta de reacción para llegar directamente al óxido como se muestra en la ecuación 10. Para ello se emplean reactivos grado analítico.

$$2FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6HCl \quad \text{(Ec. 7)}$$

$$2Fe(OH)_3 + 6HCl + 6NaOH \rightarrow Fe_2O_3 + 6NaCl + 3H_2O \quad \text{(Ec. 8)}$$

$$2FeCl_3 + 6NaOH \rightarrow Fe_2O_3 + 6NaCl \quad \text{(Ec. 9)}$$

El pH es debido a la disociación de HCl, La reacción que se propone es:

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 6NaCl + 9CO_2 \quad \text{(Ec. 10)}$$

Síntesis de óxido de Manganeso

La ruta de preparación del dióxido de manganeso (MnO_2) se fundamentó en un protocolo previamente reportado (X. Wang & Li, 2003). Se utilizaron como reactivos $MnSO_4$ y $(NH_4)_2S_2O_8$ siguiendo la ruta de reacción:

$$MnSO_{4(S)} + (NH_4)_2S_2O_{8(S)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow MnO_{2(S)} + (NH_4)_2SO_{4(ac)} + 2H_2SO_{4(ac)}$$

(Ec. 11)

Para la síntesis, cantidades equimolares (0.008 mol) de los reactivos se disolvieron en 40 mL de agua desionizada a temperatura ambiente y dicha solución se introdujo en un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón (W. Wang et al., 2017). El sistema de reacción se sometió a 140 °C por 12 h. Los productos de la reacción se centrifugaron a 3000 rpm por 10 min y se lavaron con agua desionizada hasta obtener un pH~5, se recuperaron nuevamente en centrífuga y se secaron a 60 °C. Este material se denominará MnO_2 para el documento.

Apéndice B. Cálculo de la cantidad mínima de AB

Se hicieron cálculos teniendo en cuenta el diámetro de partícula de cada catalizador, se consideró que la forma de las partículas es aproximadamente la misma y con el diámetro se aproximó al área de una esfera (Ecuación 1), de acuerdo con la ecuación 2 se realizó el cálculo de volumen para una esfera, además se determinó las masa con la densidad del sólido y el volumen calculado anteriormente y finalmente se halló el área superficial de las partículas con el cociente entre el área y la masa calculada (ecuación 4).

Donde A, V, m, y As indican área, volumen, masa y área superficial respectivamente de la esfera. Además, d y ρ representan el diámetro de partícula de catalizador la densidad del catalizador.

$$A = \pi * d^2 \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$V = \frac{4}{3}\pi * \frac{d^3}{8} \quad \text{(Ec. 2)}$$

$$m = \rho * V \quad \text{(Ec. 3)}$$

$$As = \frac{A}{m} \quad \text{(Ec. 4)}$$

Los cálculos teniendo en cuenta la aproximación realizada para cada catalizador se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 8. *Cálculos considerando la geometría una esfera*

Catalizador	FE_2O_3 1	FE_2O_3 2	MnO_2	MoO_3
Densidad [Kg/m^3]	5242	5242	5026	4690
Diámetro [nm]	80	75	65	400
Área [m^2]	2,0106E-14	1,7671E-14	1,3273E-14	5,0265E-13
Volumen [m^3]	2,6808E-22	2,2089E-22	1,4379E-22	3,351E-20
masa [g]	1,4052E-15	1,1579E-15	7,2271E-16	1,5716E-13
Área superficial [m^2/g]	14,3075	15,2613	18,3660	3,1982

Posteriormente, se realizó el cálculo de la cantidad mínima de AB considerando la geometría de la molécula como una esfera. Se usó la longitud de enlace (Le) del benceno debido a la similitud geométrica que tiene respecto al AB. Se halló el diámetro aproximado con la ecuación 5 y el área aproximada de molécula con la ecuación 6.

$$Daprox = Le * 2 \quad \text{(Ec. 5)}$$

$$Aaprox = \pi * Le^2 \quad \text{(Ec. 6)}$$

Donde, Le, D_{aprox}, A_{aprox} indican longitud de enlace, diámetro aproximado área aproximada respectivamente.

Se consideró que la impregnación solo se realizará en el área media del catalizador

(Ecuación 7).

$$Am = \frac{Ae}{2} \quad \text{(Ec. 7)}$$

Donde, A_e y A_m representan área esfera y área media del catalizador respectivamente.

Se halló el número de moléculas teniendo en cuenta el área aproximada de molécula y el área media de catalizador a impregnar.

$$Nm = \frac{Am}{Aaprox} \quad \text{(Ec. 8)}$$

Donde, N_m, A_m y A_a indican número de moléculas, área media del catalizador y área aproximada respectivamente.

Se calculó la masa del AB, teniendo en cuenta el número de moléculas calculado, para este cálculo se usó la ecuación 9.

$$m = \frac{Nm}{6{,}022x10^{23} * 159{,}69} \quad \text{(Ec. 9)}$$

Se procedió a realizar el cálculo de la cantidad de AB para una masa de catalizador de aproximadamente 0,2 g (Ecuación 10)

$$mab = \frac{mcat * m}{me} \quad \text{(Ec. 10)}$$

Donde, m_{ab}, m_{cat}, m y m_e indican masa del AB, masa del catalizador, masa aproximada del alcohol y masa de la esfera respectivamente. Y el volumen final de impregnación se halló con la densidad del AB y la masa calculada.

$$Vab = \frac{mab}{\rho ab} \quad \text{(Ec. 11)}$$

Donde, V_{ab}, m_{ab} y ρ_{ab} indican volumen, masa y densidad del AB respectivamente.

En la tabla 9. se muestran los valores calculados para cada catalizador

Tabla 9. Resultados del cálculo de la cantidad mínima de AB para impregnar el área del catalizador

CATALIZADOR	Fe_2O_3 1	Fe_2O_3 2	MnO_2	MoO_3
Long enlace del benceno [nm]	0,139	0,139	0,139	0,139
Diámetro aprox de la molécula [nm]	0,278	0,278	0,278	0,278
Área aprox de la molécula [m3]	6,069E-20	6,069E-20	6,069E-20	6,069E-20
Área media del catalizador para impregnar	1,005E-14	8,835E-15	6,636E-15	2,513E-13
Numero de moléculas	165622,897	145567	109336,991	4140572,43
Masa [g]	4,391E-17	3,860E-17	2,899E-17	1,098E-15
Masa de catalizador [g]	0,2	0,2	0,2	0,2025
Masa de alcohol [g]	0,006	0,006	0,008	0,001
Densidad [g/cm3]	1,04	1,04	1,04	1,04
Volumen [cm3]	0,006	0,006	0,007	0,001

Apéndice C. Descripción de equipos

Se presenta la descripción detallada de los equipos usados a lo largo del proyecto para las pruebas realizadas.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Para el análisis de las muestras se usó una Balanza Termogravimétrica (TGA) 5500 de la marca TA INSTRUMENTS, la cual tiene como principio de funcionamiento una técnica termo analítica en la que es medida la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a temperatura en una atmósfera controlada. La variación de la masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El equipo cuenta con una bandeja con capacidad de 25 muestras y un auto-muestreador encargado de montar la muestra haciéndolo de forma totalmente automática. Además, tiene como accesorios canastillas que posibilita realizar experimentos desde temperatura ambiente hasta 1200 °C. El sistema incluye una entrada de gas el cual permite el uso de atmósferas de aire, argón, helio, nitrógeno y oxígeno.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC marca TA Instruments, modelo Q10, rango de temperatura desde -80 hasta 450°C. El sistema puede trabajar con atmosferas de aire y nitrógeno.

Micro reactor marca Parr

El reactor parr 4842 cuenta con un agitador, un sistema de inyección de gas, un regulador de presión, un controlador de temperatura, un sistema de refrigeración y un sistema de calentamiento, ubicado en el centro de investigación de catálisis (CICAT) en la sede UIS Guatiguará.

Análisis cromatográfico

Equipo cromatográfico Agilent Technologies, Inc. 122-7032UI, Columna DB-WAX UI 30x 0,250 mm, 20 to 250/260C, 0,25 Micron, SN: UST325763H ubicado en el centro de investigación de catálisis (CICAT) en la sede UIS Guatiguará.

Celda DRIFTS

Nicolet iS50 Analytical FTIR Spectrometer con una celda DRIFTS, consta de un reactor Praying Mantis Diffuse Reflection Accessory, dos controladores de temperaturas, dos detectores KBr y MCT - High D*, tres controladores de flujo (CH_4, O_2 y Ar). El sistema trabaja con tres software (ONMIC, flowDDE, Harric).

Apéndice D. Cálculo de la presión requerida para el montaje del reactor parr

Para realizar el cálculo de la presión requerida en el reactor, se tuvo en cuenta la relación estequiométrica de la reacción de oxidación del AB (Ecuación 1).

$$2C_7H_8O + O_2 \rightarrow 2C_7H_6O + 2H_2O \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Se tuvo en cuenta la pureza del AB, con esta se realizó el cálculo de final de la cantidad de AB necesario para la reacción, con los moles finales de AB se calculó el oxígeno requerido teniendo en cuenta la Ecuación 1, posteriormente, se calculó el oxígeno necesario para la reacción teniendo en cuenta un 50% en exceso, se realizó el cálculo del nitrógeno requerido con la relación 79/21 de aire, ya que este fue el gas inyectado al reactor. Finalmente, con las moles de Aire finales y teniendo en cuenta las condiciones del sistema (tabla 10), se usó la ecuación de los gases ideales y se encontró la presión requerida del sistema.

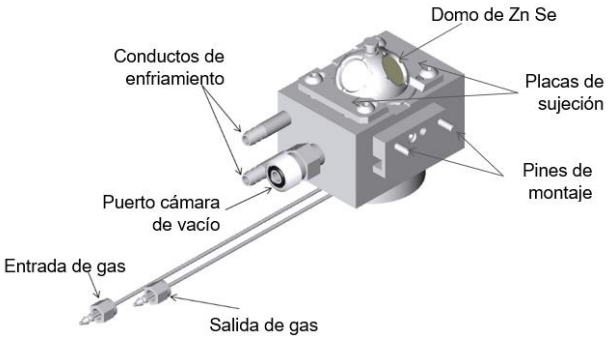
Tabla 10. *Condiciones de reacción para la prueba en el reactor parr*

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Moles de aire [mol]	3,37E-03
Volumen [m^3]	30
Temperatura [°C]	140
R [$Pa.m^3/mol.k$]	8,314
Presión [psi]	55,965

Apéndice E. Montaje DRIFTS

la cámara de muestra de volumen reducido HVC (Figura 22.) permite realizar análisis DRIFTS *in-situ* u *operando* entre 30-500°C y presión total de 1.5MPa bajo atmosfera controlada de reactivos. La HVC tiene dos cámaras que están selladas entre sí: la cámara de vacío y la cámara de muestra. La Figura 20. muestra los puertos de cada cámara, así como los conductos de enfriamiento. Los tubos de entrada y salida de gas no son intercambiables; el gas debe introducirse únicamente a través del tubo de entrada. El tubo de salida lleva el gas a través de la muestra y lo saca de la cámara a través de un orificio debajo de la muestra.

Figura 22. *Diagrama de la cámara de volumen reducido HVC.*



La cámara de muestra se puede presurizar a una presión de funcionamiento máxima de 1.5 MPa (217 psi) cuando se ensambla con un domo estándar con ventanas de ZnSe de 2 mm de espesor. Para el funcionamiento por encima de 150°C, conecte los accesorios dentados al baño de enfriamiento. El flujo de agua o refrigerante mejora el aislamiento térmico entre la cámara de muestra y la cámara exterior, lo que evita daños en los sellos y ventanas, y minimiza los artefactos espectrales no deseados, incluido el ruido extraño. El caudal mínimo recomendado es 388 $mL \cdot min^{-1}$.

Por otra parte, el esquema del diagrama de flujo del sistema que dosifica los reactivos a la cámara de reacción se presenta en la Figura 23. En general, el sistema permite alimentar dos mezclas completamente independientes por medio de una válvula bola de cuatro vías (V1) y, en conjunto, realizar análisis en línea del efluente de la cámara de reacción a través de espectrometría de masas (MS, QGA Hiden). En este sistema, los gases se alimentan por medio de válvulas de bola (1a, 1b, 1c, 1d), luego pasan por filtros de partículas de 5 µm (2a, 2b, 2c, 2d) para asegurar la vida útil de los controladores de flujo masico (MFC, Bronkhorst), estos últimos dosifican los gases de reacción entre 0-250 $mL.min^{-1}$ a condiciones normales (273K, 100 kPa). En este caso, el flujo proveniente del controlador MFC2 puede alternarse entre alimentos por medio de una válvula de bola de tres vías (V2). Posteriormente, los gases pasan por válvulas antirretorno con presión de apertura de 1psig (3a, 3b, 3c, 3d), se mezclan y precalientan. Por otra parte, los líquidos son dosificados mediante una bomba de jeringa (SP,

King) a un flujo entre 10 µl.min^{-1} a 50 µl.min^{-1}, luego, esta corriente pasa a través de una válvula antirretorno con presión de apertura de 1psig (3e) y un serpentín de evaporación para luego mezclarse con la corriente de gases precalentada. Una vez mezcladas las corrientes, estas pasan por una válvula de bola de cuatro vías (V1) que permite intercambiar los alimentos que llegan a la cámara de reacción. Finalmente, la temperatura de la zona externa y de zona de reacción de la cámara se controla por medio un crio-termóstato (CRT, King) entre -20-120°C y un controlador PID (TC2, Watlow) entre 30-500°C, respectivamente; mientras el control de temperatura de las líneas de flujo se realiza mediante un controlador PID (TC1, Omega) entre 30-150°C conectado a una resistencia en acero inoxidable con un punto de registro de temperatura en el serpentín de evaporación de líquidos.

Figura 23. *Diagrama P&ID para el sistema de dosificación de gases DRIFTS/MS.*

