

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ACETOFENONA CON CATALIZADORES DE NÍQUEL, COBALTO Y COBRE SOPORTADOS. INFLUENCIA DEL METAL Y DEL SOLVENTE

Nicolás M. Bertero, Carlos R. Apesteguía, Alberto J. Marchi

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) - Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) - Facultad de Ingeniería Química (FIQ) - Universidad Nacional del Litoral (UNL) – CONICET.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de compuestos carbonílicos es de gran importancia en las industrias relacionadas con Química Fina. En particular, en la hidrogenación de acetofenona (AF) los productos más importantes son 1-feniletanol (FE) y ciclohexiletanol (CHE) por su aplicación en las industrias farmacéutica y de cosméticos. FE se obtiene por hidrogenación

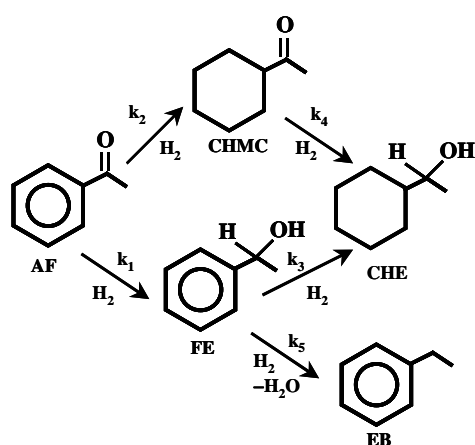


Figura 1: Esquema general de reacción en la hidrogenación de AF.

selectiva del grupo carbonilo de AF (Fig. 1), mientras que la hidrogenación del anillo aromático de AF produce ciclohexilmetilcetona (CHMC). Tanto FE como CHMC pueden ser posteriormente hidrogenados a CHE. Por otra parte, el FE puede ser convertido a etilbenceno (EB) por hidrogenólisis sobre sitios metálicos. La mayoría de los trabajos publicados sobre la hidrogenación selectiva de AF utilizan catalizadores soportados de Pt, Pd, Rh, Ru y Ni [1-3] o másicos de Ni [4]. En general, los catalizadores de Pt, Rh y Ru dan FE, CHE y CHMC en cantidades comparables. En cambio, con Pd se tiene como productos principales FE y EB. Los catalizadores de Ni presentan un comportamiento intermedio.

Por otra parte, es sabido que la velocidad de hidrogenación de compuestos carbonílicos puede ser afectada por el tipo de solvente utilizado. Con catalizadores de Pd se encontró que la hidrogenación de AF transcurre más rápidamente en presencia de solventes polares [1]. Por el contrario, con catalizadores de Ru se observó una tendencia opuesta [3]. En pocos casos se da una explicación sobre la influencia del solvente [2].

OBJETIVOS

En este trabajo, se estudia la hidrogenación de AF sobre catalizadores de Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ utilizando solventes polares y no polares. Uno de los objetivos del trabajo es realizar una comparación del comportamiento cualitativo y cuantitativo de los 3 metales en cuanto a su actividad y selectividad en la reacción mencionada. Por otro lado resulta de gran interés explicar los diferentes comportamientos de cada metal cuando se varía el solvente de la reacción. Una explicación basada en las posibles interacciones reactivo-catalizador, solvente-catalizador y solvente-reactivo se propone para interpretar los resultados obtenidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los catalizadores soportados Ni(8%)/SiO₂, Co(8%)/SiO₂ y Cu(8%)/SiO₂ se prepararon por impregnación a humedad incipiente, agregando gota a gota solución de Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂ o Cu(NO₃)₂ sobre SiO₂ comercial (Grace G62, 99,7%, Sg = 230 m²/g, Vp = 0,49 cm³/g). Los precursores obtenidos se secaron en estufa durante 12 horas a 100°C y luego se calcinaron a 400°C durante 3 horas.

La hidrogenación de AF (Aldrich, 99%) se llevó a cabo en un reactor Parr 4843 a 90°C y 10 bar, usando isopropanol (IPA), ciclohexano (CH), tolueno (T) y benceno (B) como solventes. El reactor se cargó con 150 ml de solvente y 0,5-1,0 g de catalizador. Las muestras fueron activadas *ex-situ* en flujo de hidrógeno (30 ml/min), a 360°C para Ni/SiO₂, a 400°C para Co/SiO₂ y a 270°C en el caso de Cu/SiO₂, durante 2 horas. Después de la activación, las muestras fueron trasvasadas al reactor en atmósfera inerte. Luego, el sistema se calentó hasta la temperatura de reacción a 2°C/min. A continuación, se inyectaron 3 ml de AF y la presión se aumentó rápidamente a 10 bar con H₂. Este instante se consideró el tiempo cero de reacción. Los experimentos se llevaron a cabo con una velocidad de agitación de 570 rpm y un tamaño de partícula menor que 100 μm, para asegurar la ausencia de limitaciones difusionales sobre la cinética de la reacción. Las evoluciones de las concentraciones de productos y reactivos durante la reacción se siguieron con un cromatógrafo gaseoso Agilent 6850 GC equipado con una columna capilar Innowax (Agilent) de 30 m de longitud.

Las muestras de Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de H₂, adsorción de N₂ a -196°C y absorción atómica (AA).

RESULTADOS

Caracterización de los catalizadores

Un resumen de las características fisicoquímicas de las muestras empleadas en este trabajo se da en Tabla I. En general se observa que la superficie específica del soporte no se ve afectada por el proceso de impregnación-calcinación. Después de la calcinación, para Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂, se obtuvo la fase del óxido correspondiente con cristalitas de tamaño grande (13-20 nm). De acuerdo con los perfiles de RTP, dichas fases son reducibles en las condiciones de activación utilizadas.

Tabla I: caracterización de las muestras Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂.

Muestra	Precursor	Óxido ^(a)	L _{MO} ^(b) (nm)	T _{Máx} ^(c) (°C)	V _I ^(d)	Sg (m ² /g)
Ni/SiO ₂	Ni(NO ₃) ₂	NiO	13.5	380	0.97	245
Co/SiO ₂	Co(NO ₃) ₂	Co ₃ O ₄	13.1	310 y 380	0.16	240
Cu/SiO ₂	Cu(NO ₃) ₂	CuO	19.0	250	0.08	220

(a) DRX; (b) ecuación de Debye-Scherrer; (c) RTP; (d) volumen irreversible de H₂ quimisorbido.

En el caso de Ni/SiO₂, considerando estequiometría H/Ni = 1, se obtuvo una dispersión de 6,5%. Es decir, se obtuvo una fase de Ni⁰ pobremente dispersa, en acuerdo con el hecho de que la fase de NiO del precursor óxido está constituida también por partículas grandes.

En consecuencia, es esperable que las fases de Co^0 y Cu^0 presente también una baja dispersión.

Para el catalizador de Co/SiO_2 la reducción del Co_3O_4 ocurre en dos etapas, la primera la reducción a CoO y luego la segunda a Co^0 , por eso en la tabla figuran dos valores de $T_{\text{Máx}}$.

La diferencia más notable entre las muestras es la capacidad de quimisorción de H_2 . El volumen de H_2 quimisorbido irreversiblemente es aproximadamente un orden mayor para el Ni/SiO_2 . Además, en Ni/SiO_2 la mayor parte del hidrógeno está adsorbido de modo irreversible.

Catalizador Ni/SiO_2

Las evoluciones de la conversión de AF en los distintos solventes se representa en Figura 2. De estas evoluciones se puede inferir el siguiente patrón para la velocidad de conversión de AF en función del solvente usado: $\text{IPA} > \text{CH} > \text{T} \gg \text{B}$.

En general, los productos detectados fueron FE, CHMC, CHE y EB (Figura 3), lo que está de acuerdo con el esquema de reacción de Figura 1. En base a la distribución de productos obtenida y a las tendencias de las concentraciones de éstos con el tiempo, los datos de actividad catalítica se ajustaron empleando un modelo pseudohomogéneo de primer orden, representado por las ecuaciones (1)-(5). En todos los casos, se obtuvo con este modelo un ajuste satisfactorio (Figura 3), tanto desde el punto de vista estadístico como

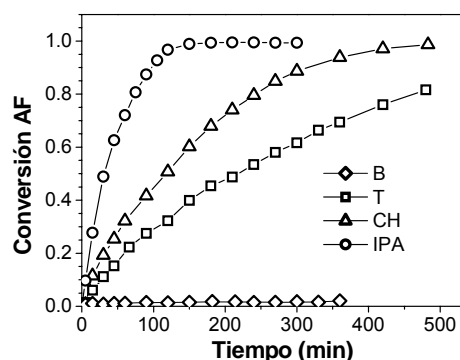


Figura 2: Conversión de AF con Ni/SiO_2 [90°C , 10 bar, $W_{\text{cat}}=0,5$ g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

físico, de los datos experimentales. Por lo tanto, los valores de k_i estimados se consideran representativos para el cálculo de velocidades de reacción y selectividades. Los valores obtenidos para las constantes cinéticas k_1 y k_2 , las velocidades iniciales de conversión de AF y selectividades iniciales se dan en Tabla II. Las constantes k_i ($i=1-5$), para un nivel de confianza del 95%, fueron significativamente distintas de cero en todos los casos.

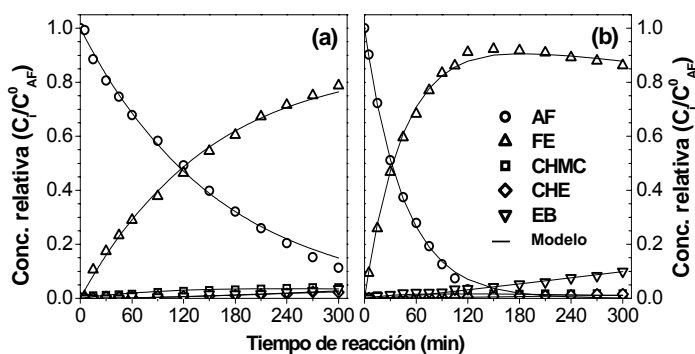


Figura 3: Distribución de productos en la hidrogenación de AF con Ni/SiO_2 en CH (a) e IPA (b) [90°C , 10 bar, $W_{\text{cat}} = 0,5$ g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

$$dC_{AF}/dt = -(k_1+k_2) \cdot C_{AF} \quad (1)$$

$$dC_{FE}/dt = k_1 \cdot C_{AF} - (k_3 + k_5) C_{FE} \quad (2)$$

$$dC_{CHMC}/dt = k_2 \cdot C_{AF} - k_4 C_{CHMC} \quad (3)$$

$$dC_{CHE}/dt = k_3 \cdot C_{FE} + k_4 C_{CHMC} \quad (4)$$

$$dC_{EB}/dt = k_5 \cdot C_{FE} \quad (5)$$

Los valores obtenidos para k_1 , k_2 y r_0 confirman la tendencia anterior para la velocidad de hidrogenación de AF en función del solvente. Además, se observó que en general la selectividad inicial a FE es siempre mayor del 90%, obteniéndose la mayor selectividad inicial (98%) en el caso que se usó IPA como solvente. Por otra parte, la velocidad inicial (r_0) de conversión de AF resultó un orden mayor con IPA que para el caso de T o CH (Tabla II).

Tabla II: Constantes cinéticas y velocidades iniciales de reacción para la hidrogenación de AF con catalizadores Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ [T=90°C, p_{H2}=10bar, AF:Solvente=3:150(ml)].

Catalizador	Solvente	Orden AF	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	k_5 (min^{-1})	$r_0^{(a)}$ ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ni/SiO ₂	IPA	1	2.2×10^{-2}	4.9×10^{-4}	4.2×10^{-4}	1.5×10^{-2}
	CH	1	5.9×10^{-3}	4.3×10^{-4}	1.8×10^{-4}	4.0×10^{-3}
	T	1	3.2×10^{-3}	1.2×10^{-4}	4.4×10^{-4}	2.1×10^{-3}
	B	–	–	–	–	4.0×10^{-4}
Co/SiO ₂	IPA	1	3.6×10^{-2}	0	6.3×10^{-3}	1.4×10^{-2}
	CH	0	5.9×10^{-3}	0	1.9×10^{-2}	2.0×10^{-3}
	T	1	6.7×10^{-3}	0	6.9×10^{-3}	2.2×10^{-3}
	B	1	3.6×10^{-3}	0	1.8×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Cu/SiO ₂	IPA	1	2.9×10^{-3}	0	0	9.5×10^{-4}
	CH	0	4.5×10^{-3}	0	0	1.5×10^{-3}
	T	0	3.2×10^{-3}	0	0	1.1×10^{-3}
	B	–	–	–	–	1.1×10^{-3}

(a): IPA, CH y T: modelo seudohomogéneo; B: regresión polinómica para Ni/SiO₂ y Cu/SiO₂.

Catalizador Co/SiO₂

Experimentos de hidrogenación de AF, a 90°C y 10 bar, con los mismos solventes que en el caso de Ni/SiO₂, se llevaron a cabo empleando Co/SiO₂ como catalizador. Los únicos productos detectados en este caso fueron FE y EB. La evolución de la conversión de AF en función del tiempo, para los distintos solventes, se muestra en Figura 4. De estas evoluciones se infiere que el patrón para la velocidad de conversión de AF en función del solvente usado resulta: IPA > CH \cong T > B.

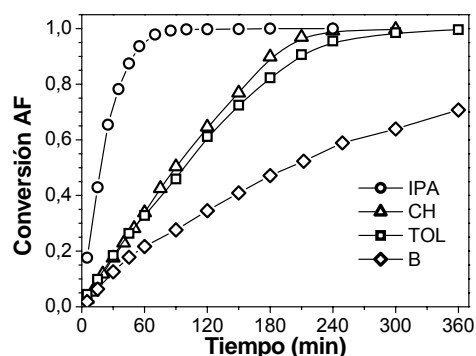


Figura 4: Conversión de AF con Co/SiO₂ [90°C, 10 bar, W_{cat} = 1 g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

En los casos que se utilizó IPA y T como solventes, se obtuvo una variación de la concentración de reactivo y productos similar a las observadas con Ni/SiO₂. En consecuencia, los datos de actividad catalítica para estos casos se ajustaron empleando un modelo seudohomogéneo de primer orden, que se puede representar con las ecuaciones (6)-(8).

$$dC_{AF}/dt = -k_1 \cdot C_{AF} \quad (6)$$

$$dC_{FE}/dt = k_1 \cdot C_{AF} - k_5 \cdot C_{FE} \quad (7)$$

$$dC_{EB}/dt = k_5 \cdot C_{FE} \quad (8)$$

En cambio, con CH, el orden de reacción para la AF en la reacción de hidrogenación resulto nulo, por lo que el sistema de ecuaciones para este caso está representado por (9)-(11).

$$dC_{AF}/dt = -k_1 \quad (9)$$

$$dC_{FE}/dt = k_1 - k_5 \cdot C_{FE} \quad (10)$$

$$dC_{EB}/dt = k_5 \cdot C_{FE} \quad (11)$$

En todos los casos, se obtuvo un ajuste satisfactorio (Figura 5), tanto desde el punto de vista estadístico como físico, de los datos experimentales. Por lo tanto, los valores de k_1 obtenidos se pueden considerar adecuados para estimar valores de velocidades de reacción. Los valores para la constante cinética k_1 y la velocidad inicial de conversión de AF se dan en Tabla II. En general, las constantes k_1 y k_5 resultó significativamente distinta de cero, para un nivel de confianza del 95%.

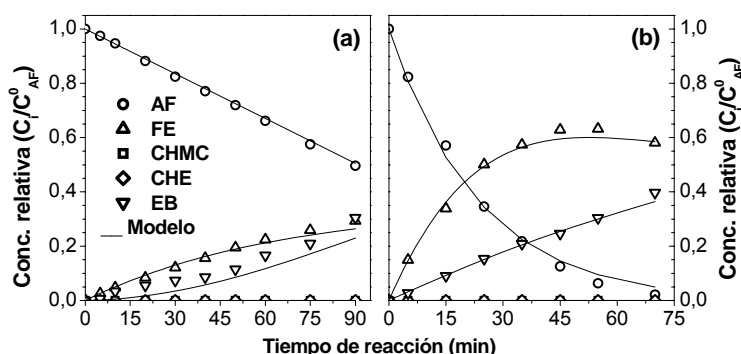


Figura 5: Distribución de productos en la hidrogenación de AF con Co/SiO₂ en CH (a) e IPA (b) [90°C, 10 bar, Wcat = 1 g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

Se observó que Co/SiO₂ resultó menos activo en la conversión de AF y menos selectivo a FE que Ni/SiO₂. En el caso de Co/SiO₂ la reacción de hidrogenólisis del FE está mucho más favorecida que en el caso de Ni/SiO₂, aunque no así la hidrogenación del anillo aromático.

Catalizador Cu/SiO₂

Con este catalizador se realizaron los mismos experimentos de hidrogenación de AF, a 90°C y 10 bar, con los mismos solventes que en los casos anteriores. El único producto detectado con Cu/SiO₂ fue FE. La evolución de la conversión de AF en función del tiempo, para los distintos solventes, se muestra en Figura 6. De estas evoluciones se infiere el siguiente patrón para la velocidad de conversión de AF en función del solvente usado: IPA > CH > T >> B.

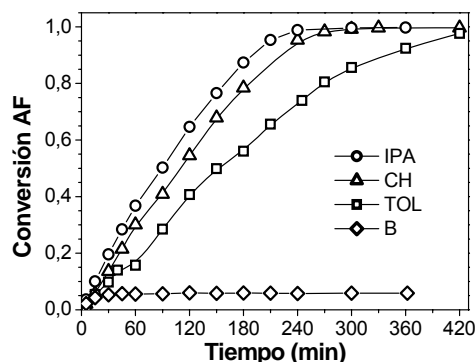


Figura 6: Conversión de AF con Cu/SiO₂ [90°C, 10 bar, Wcat = 1 g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

En el caso que se utilizó IPA como solvente, se obtuvo una variación de la concentración de reactivo y productos similares a las observadas con Ni/SiO₂. En

consecuencia, los datos de actividad catalítica para este caso se ajustaron empleando un modelo pseudohomogéneo de primer orden, que se puede representar con las ecuaciones (12)-(13) con $n=1$. En cambio, con CH y T, hasta aproximadamente un 70% de conversión de AF, se observó una variación lineal de ésta con el tiempo, por lo que ahora se considero $n=0$, en ecuaciones (12)-(13).

$$dC_{AF}/dt = -k_1 \cdot (C_{AF})^n \quad (12)$$

$$dC_{FE}/dt = k_1 \cdot (C_{AF})^n \quad (13)$$

En todos los casos, se obtuvo un ajuste satisfactorio (Figura 7), tanto desde el punto de vista estadístico como físico, de los datos experimentales. Por lo tanto, los valores de k_1 obtenidos se pueden considerar adecuados para estimar valores de velocidades de reacción. Los valores para la constante cinética k_1 y la velocidad inicial de conversión de AF se dan en Tabla II. En general, la constante k_1 resultó significativamente distinta de cero, para un nivel de confianza del 95%. Estos valores, salvo con B, confirman la tendencia anterior para la actividad.

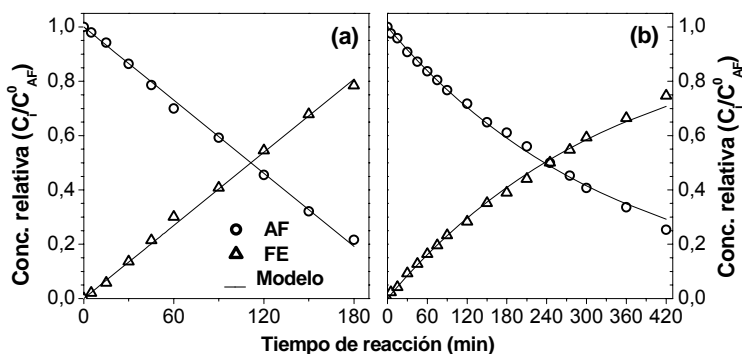


Figura 7: Distribución de productos en la hidrogenación de AF con Cu/SiO₂ en CH (a) e IPA (b) [90°C, 10 bar, Wcat = 1 g, AF:Solvente = 3:150(ml)]

En general, se determinó que Cu/SiO₂ resultó menos activo en la conversión de AF pero más selectivo a FE que Ni/SiO₂ y Co/SiO₂. La diferencia más importante respecto de Ni/SiO₂ se obtuvo para el caso en que se utilizó IPA como solvente ya que la velocidad inicial de reacción fue al menos un orden mayor con Ni/SiO₂ que con Cu/SiO₂. Además, es importante remarcar el hecho de que el catalizador Cu/SiO₂ no promueve ni la hidrogenación del anillo aromático de la AF (que ocurre en el caso de Ni/SiO₂), ni la hidrogenólisis del FE a EB (que se observa con el catalizador de Co/SiO₂).

DISCUSIÓN

Las diferencias de actividad para los tres metales ensayados se puede observar en la Figura 8 (cuando se utilizó CH como solvente), donde para la realización de la misma se consideró las diferentes masas de catalizador utilizado. La mayor actividad del Ni respecto del Co y del Cu en la hidrogenación de AF en fase líquida se puede atribuir a los siguientes hechos: a) mayor capacidad de adsorción disociativa de hidrógeno de Ni/SiO₂ respecto de Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ (Tabla I); b) mayor interacción de AF con Ni/SiO₂ que con Co/SiO₂ y Cu/SiO₂.

Las evoluciones en la selectividad para las muestras ensayadas se muestran en la Figura 9 (cuando se utilizó CH como solvente). La mayor selectividad a FE en Cu/SiO₂ se puede explicar en función de la relación fuerzas de repulsión a fuerzas de atracción (F_R/F_A) entre la superficie del metal y el anillo aromático de la molécula de AF [5]. Para un mismo sustrato, F_R/F_A aumenta con la extensión y llenado de los orbitales d del metal. En el caso del cobre, con orbitales d completos, la relación F_R/F_A es suficientemente alta como

para que la interacción del anillo aromático con la superficie del Cu^0 sea muy baja. En cambio, el Ni, con orbitales d insaturados, presenta una relación F_R/F_A menor y ahora la interacción del anillo aromático con la superficie de Ni^0 es suficiente como para permitir la hidrogenación de AF a CHMC y de FE a CHE. Además, el Ni^0 presenta un carácter hidrogenolítico mayor que el Cu^0 , tal como se refleja del hecho de que es posible convertir el FE a EB con Ni/SiO_2 lo cual no resulta posible con Cu/SiO_2 . Teniendo en cuenta que los alcoholes se pueden adsorber *on-top* sobre la superficie de metales, a través del par de electrones del oxígeno [6], es muy factible que esta interacción sea más efectiva sobre Ni^0 , probablemente debido a la insaturación de los orbitales d , lo que permitiría una ruptura más fácil del enlace C-O que en el caso de Cu^0 .

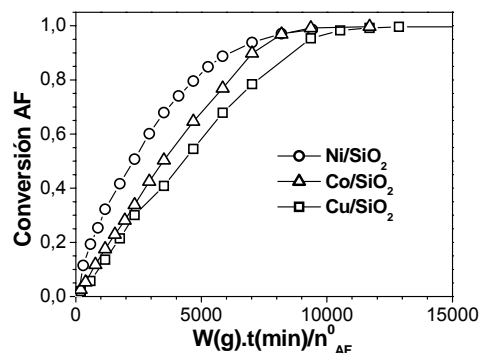


Figura 8: Conversión de AF con M/SiO_2 [90°C, 10 bar, $W_{cat} = 0.5-1$ g, AF:Solvente = 3:150(ml), Solvente: CH]

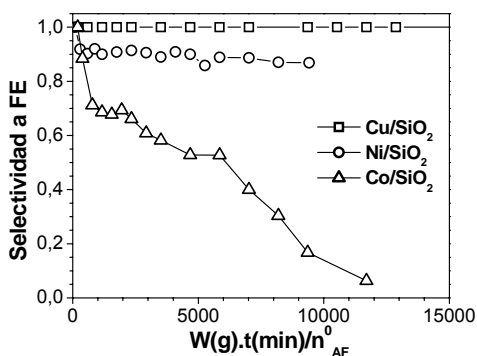


Figura 9: Selectividad a FE con M/SiO_2 [90°C, 10 bar, $W_{cat} = 0.5-1$ g, AF:Solvente = 3:150(ml), Solvente: CHE]

En el caso del Co, éste presenta un menor llenado de los orbitales d , pero en contrapartida, una mayor extensión de éstos respecto del Cu y Ni. Al ser mayor el tamaño de los orbitales d , resulta menor la posibilidad de que el anillo aromático de la AF interactúe con la superficie de Co metálico dado que la relación F_R/F_A aumenta nuevamente, lo que explica que no se detecten productos de hidrogenación del anillo aromático (CHMC y CHE). Por otro lado el Co^0 muestra un comportamiento hidrogenolítico mucho más notable que en el caso del Ni^0 dando idea de que la interacción *on-top* del alcohol con la superficie metálica resulta más intensa.

Se determinó además que existe un efecto importante del solvente sobre la velocidad de hidrogenación de AF en fase líquida. Considerando los solventes no polares, se estableció para ambos metales el siguiente orden de velocidad de hidrogenación: $\text{CH} > \text{T} > \text{B}$. En algunos casos, la influencia del solvente sobre la velocidad de hidrogenación ha sido explicada por diferencias en la constante dieléctrica del solvente o en la solubilidad del H_2 . Sin embargo, en el caso del CH, T y B, no se presentan diferencias importantes ni en la constante dieléctrica ni en la solubilidad de H_2 [6,7], por lo cual no se puede atribuir las diferentes velocidades de hidrogenación a alguno de estos factores. Una diferencia importante a tener en cuenta es que T y B son aromáticos y CH no. La interacción del anillo aromático con la superficie de Ni^0 y Cu^0 es relativamente importante y mayor para B que para T [8], mientras que en el caso del Co^0 parece ser menos importante. En cambio, la interacción de CHE con las superficies de Ni^0 , Co^0 y Cu^0 es mucho menor. Es esperable, entonces, el siguiente orden para la fuerza de interacción solvente-metal: $\text{B} > \text{T} > \text{CH}$. En consecuencia, la competición entre las moléculas de AF y solvente por los sitios metálicos seguirá este mismo orden. A mayor fuerza de interacción solvente-metal, es de esperar mayor cubrimiento de la superficie metálica por el solvente y, consecuentemente, menor accesibilidad superficial para la adsorción de AF. Esta interpretación explica el orden determinado para la velocidad de hidrogenación de AF cuando se usan B, T y CH.

El IPA, al igual que el CH, no posee anillo aromático en su estructura. Sin embargo, mientras el CH tiene una polaridad muy baja, el IPA posee una polaridad importante y es probable que interaccione con la molécula de AF, de polaridad y constante dieléctrica similares a la de IPA [7], solvatándola e inhibiendo en cierta medida su adsorción sobre la superficie metálica. Esto no permite explicar el patrón de actividad determinado, dado que al utilizar IPA, las velocidades de hidrogenación de AF resultaron mayores que con los demás solventes. Es entonces factible pensar que la presencia de IPA en el medio reaccionante produce, de alguna manera, un aumento de la probabilidad de interacción entre las moléculas de AF y los sitios activos en las superficies de Ni⁰, Co⁰ y Cu⁰. Una posible explicación a esto sería que la adsorción del IPA ocurre en forma disociativa, dejando hidrógeno quimisorbido en la superficie de los metales. Estos átomos de hidrógeno quimisorbidos aumentan el número de sitios con los cuales la molécula de AF puede interaccionar e hidrogenarse.

CONCLUSIONES

Los catalizadores de Ni/SiO₂, Co/SiO₂, y Cu/SiO₂ resultan activos en la hidrogenación en fase líquida de AF, aunque los mismos presentan diferencias marcadas en cuanto a la actividad y a la distribución de productos que generan. El catalizador de Ni/SiO₂ resultó ser el más activo de la serie, aunque como contrapartida presenta una leve tendencia a hidrogenar el anillo aromático de la AF (formando CHMC y CHE) y a hidrogenolizar el FE generando cantidades apreciables de EB. Por otro lado el catalizador de Co/SiO₂ resultó segundo en orden de actividad, y aunque no se observen productos de hidrogenación del anillo aromático, este catalizador presenta una fuerte tendencia a hidrogenolizar el FE y a generar cantidades notables de EB. Por último considerando la actividad, se encuentra el catalizador de Cu/SiO₂, el cual presenta como ventaja una muy alta selectividad a FE sin hidrogenar el anillo aromático ni a hidrogenolizar el FE.

En esta reacción el solvente utilizado juega un rol muy importante como se pudo comprobar experimentalmente. Los solventes que no son polares ni aromáticos como es el CH podrían presentar una muy débil o nula interacción con la superficie catalítica, dejando los sitios activos más accesibles a las moléculas de AF para adsorberse y reaccionar. Contrariamente, los solventes aromáticos podrían adsorberse fuertemente en la superficie metálica bloqueando sitios catalíticamente activos para la hidrogenación de AF, y que sin embargo no son activos para las moléculas de los solventes (ya que no se detectaron otros productos de reacción). Esto se traduciría en un descenso de la velocidad de hidrogenación de AF al utilizar T y B, lo que coincide con lo obtenido experimentalmente. En caso que la adsorción del solvente sobre el metal sea muy fuerte, dicho solvente se comportaría como un veneno para dicho catalizador.

Otro tipo de interacción ocurriría con los solventes polares próticos como es el IPA, el cual puede adsorberse disociativamente sobre los metales dejando hidrógeno quimisorbido que se suma al proveniente de la fase gas, lo que produce un aumento en la velocidad de hidrogenación de la AF por aumentar el número de sitios activos.

En resumen para estudiar el efecto de diferentes solventes sobre la actividad en la reacción de hidrogenación de AF se deben considerar: adsorciones competitivas solvente-reactivo que bloquearían sitios activos (B y T), adsorción del solvente poco importante o

nula que dejaría sitios activos disponibles al reactivo (CHE) y adsorciones de solvente disociativas, que aumentarían la concentración superficial de H (IPA).

Por otro lado, si se quiere estudiar como se modifica la selectividad con el solvente se deben tener en cuenta factores como: moléculas de solvente adsorbidas o especies provenientes de estos que modifican los modos de adsorción del reactivo e interacciones solvente-reactivo de tipo solvatación. Otro factor de peso lo constituye la relación F_R/F_A íntimamente relacionadas con la naturaleza de la molécula en cuestión y la extensión y llenado de los orbitales d del metal.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral (UNL), CONICET y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por el apoyo económico.

REFERENCIAS

- [1] A. Drelinkiewicz; A. Waksmundzka; W. Makowski; J.W. Sobczak; A. Król; A. Zięba, Catal. Lett. 94 (2004) 143.
- [2] E. Toukoniitty; P. Mäki-Arvela; J. Kuusisto; V. Nieminen; J. Päivärinta; M. Hotokka; T. Salmi; D. Yu. Murzin, J. Mol. Catal. A: Chemical 192 (2003) 135.
- [3] L. Červený; Z. Bělohav; M.N.H. Hamed, Res. Chem. Intermed. 22(1) (1996) 15.
- [4] J. Masson; P. Cividino; J. Court, Appl. Catal. A: General 161 (1997) 191.
- [5] F. Delbecq and P. Sautet, J. Catal. 152 (1995) 217.
- [6] P. Lühring; A. Schumpe, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 250.
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast; M. J. Astle, Eds.; CRC Press, Inc., Florida, 1980; E-57.
- [8] A. K. Myers; J.B. Benziger, Langmuir 3 (1987) 414.