

HIDROGENACIÓN DE ANHÍDRIDO MALEICO EN FASE GAS SOBRE CATALIZADORES SOPORTADOS DE Cu Y Ni: EFECTO DEL SOPORTE Y DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

HIDROGENATION OF MALEIC ANHYDRIDE IN GAS PHASE ON Cu AND Ni SUPPORTED CATALYSTS: EFFECT OF THE SUPPORT AND METHOD OF PREPARATION

Camilo I. Meyer, Silvina A. Regenhardt, Matías I. Bertone, Alberto J. Marchi y Teresita F. Garetto*
GICIC Grupo de Investigaciones en Ciencia e Ingeniería Catalítica (INCAPE –UNL-CONICET),
Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe - Argentina
*autor de contacto (e-mail: tgaretto@fiq.unl.edu.ar)

Recibido: 29/03/2011 - Evaluado: 19/05/2011 - Aceptado: 30/05/2011

RESUMEN

Se estudió la hidrogenación de anhídrido maleico en fase gas empleando catalizadores de Cu y/o Ni, soportados sobre SiO₂ y SiO₂-Al₂O₃, preparados por impregnación a humedad incipiente y precipitación-deposición. La carga metálica total fue del orden del 10% en todos los casos. Las muestras fueron caracterizadas por DRX, RTP y quimisorción de H₂. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en fase gas, a presión atmosférica y a temperaturas entre 170-220 °C. Se encontró que tanto el método de preparación como el soporte influyen sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de los sólidos preparados. Como consecuencia, es posible obtener catalizadores de Ni con diferente capacidad hidrogenolítica. Los catalizadores bimetalicos Cu-Ni resultaron más selectivos en la hidrogenólisis del anhídrido succínico a γ -butirolactona. Esto se atribuyó a la formación de una fase bimetalica de Cu-Ni, la cual se puede obtener más fácilmente por el método de precipitación-deposición.

ABSTRACT

The gas-phase hydrogenation of maleic anhydride was studied using Cu and/or Ni based catalysts, supported on SiO₂ and SiO₂-Al₂O₃. These catalysts were prepared by incipient wetness impregnation and precipitation-deposition methods. The total metal load was around 10%. Samples were characterized by XRD, TPR and H₂ chemisorption. The catalytic activity tests were carried out in gas phase, at atmospheric pressure and between 170 °C and 220 °C. It was found that the preparation method and the support are playing an important role on the physicochemical properties and catalytic activity of the solids prepared in this work. As a consequence, it is possible to obtain Ni-based catalysts with different hydrogenolytic capability. The bimetallic Cu-Ni catalysts showed the highest selectivity in the hydrogenolysis of succinic anhydride to γ -butyrolactone. This was attributed to the formation of a bimetallic Cu-Ni phase, which can be more easily obtained when the precipitation-deposition method is used.

Palabras claves: hidrogenación; catalizadores metálicos; anhídrido maleico; γ -butirolactona
Keywords: hydrogenation; metallic catalysts; maleic anhydride; γ -butyrolactone

INTRODUCCIÓN

La γ -butirolactona (GBL) encuentra una amplia aplicación en la industria química como solvente, especialmente en reemplazo de solventes clorados, y como intermediario para la fabricación de agroquímicos, productos farmacéuticos y polímeros biodegradables. Como ejemplos específicos se pueden citar la síntesis de N-metilpirrolidona y pirrolidona, la formulación de herbicidas y la obtención de α -acetobutirolactona, intermediario en la síntesis de vitamina B1.

La GBL se puede obtener a través de distintos procesos industriales, siendo los más importantes la deshidrogenación en fase gas del 1,4-butanodiol (BDO) (Oka, 1962), la hidrogenación de ésteres maleicos (Scarlett et al., 1995), la acetoxilación de butadieno (Onoda et al., 1975; Toriya y Shiraga, 1977) y la hidrogenación de anhídrido maleico (AM) (Asano y Kanetaka, 1966; Asano y Kanetaka, 1969; Kanetaka et al., 1970). De estos cuatro procesos, el de mayor interés en este caso es el último, ya que además de ser la ruta más directa y que menos problemas operativos presenta, en Argentina se cuenta con la materia prima necesaria para llevarlo a cabo

En la Figura 1 se presenta el esquema propuesto de reacción, donde se muestran las reacciones involucradas en la conversión de AM en GBL. La primera etapa (r_1) implica la hidrogenación del doble enlace C=C del AM para dar el producto primario anhídrido succínico (AS). La segunda etapa (r_2) consiste en la reducción de un grupo carbonilo por hidrogenólisis del doble enlace C=O, para dar como producto GBL. Las etapas r_3 , r_3' y r_4 representan la hidrogenólisis de AS y AM para dar ácido propiónico (AP) y CO, y de la GBL para dar AP y CH_4 . El Cu y el Ni son metales que han sido ampliamente utilizados como catalizadores en reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis como las que se muestran en Figura 1 (Messori y Vaccari, 1994; Schlander y Turek, 1999; Ohlinger y Kraushaar-Czarnetzki, 2003; Muller et al., 2003; Lu et al., 2003; Li et al., 2010). En un trabajo previo (Meyer et al., 2009) se analizó el comportamiento catalítico del catalizador Cu/SiO₂ en distintas condiciones de operación. Dicho catalizador sufre una importante desactivación a lo largo de la reacción.

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de catalizadores basados en Ni en la hidrogenación de AM en fase a gas a presión atmosférica. Se verificó además la influencia del soporte, del método de preparación y de la adición de pequeñas cantidades de Cu sobre la actividad y la selectividad del Ni.

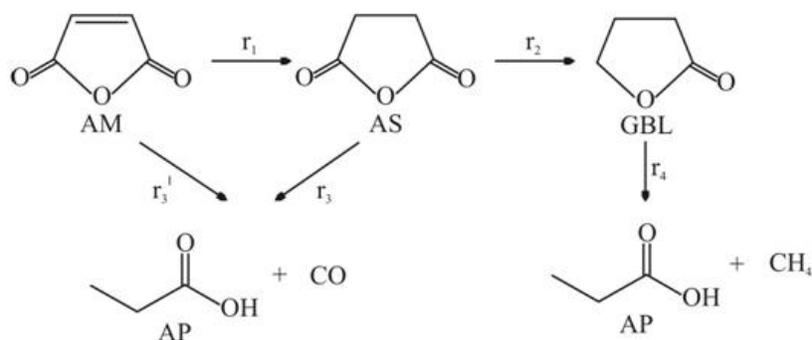


Fig. 1: Esquema general de reacción de la hidrogenación de anhídrido maleico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los catalizadores utilizados se prepararon por los métodos de impregnación a humedad incipiente y precipitación-deposición, de manera de obtener cargas metálicas del 10 % en peso. Previo a la preparación los soportes utilizados, SiO₂ ($S_g = 254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $V_p = 0,88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y SiO₂-Al₂O₃ ($S_g = 467 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $V_p = 0,676 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), fueron calcinados a 500 °C en flujo de aire durante 4 horas. Para la preparación por impregnación a humedad incipiente se emplearon soluciones de nitratos de Cu y/o Ni de concentración 0,7 M. Todas las

muestras preparadas se calcinaron a 500 °C en flujo de aire durante 2 horas. Para la preparación por precipitación-deposición se agregaron en forma simultánea una solución de nitrato de Ni y/o Cu, de concentración 1 M, y una solución de K_2CO_3 1M, a una suspensión del soporte en agua destilada, mientras se agitaba vigorosamente. Durante el agregado de las soluciones de nitratos y de carbonato se mantuvo la temperatura a 60 °C y el pH entre 7 y 7,5. Luego se filtró para recuperar el sólido, el cual se secó en estufa a 90 °C durante toda la noche. Finalmente las muestras se calcinaron a 500 °C en flujo de aire durante 6 horas.

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por reducción a temperatura programada (RTP), difracción de rayos X (DRX) y quimisorción de H_2 . Los perfiles de consumo de H_2 fueron obtenidos usando un equipo Micromeritics AutoChem 2920 con un detector de conductividad térmica. Para la obtención de estos perfiles se hizo pasar una corriente gaseosa de 5% H_2/Ar , con un caudal de 60 cm^3/min , a través del lecho conteniendo 50-100 mg de la muestra, mientras la temperatura se aumentó desde 25 °C hasta la temperatura final a razón de 10 °C/min. Los difractogramas de rayos X fueron registrados con un difractómetro Shimadzu D-1 y empleando radiación $Cu-K\alpha$ ($\alpha=1.5418 \text{ \AA}$) y filtro de Ni. La velocidad de barrido fue de 2°/min. La quimisorción de H_2 fue medida a temperatura ambiente usando un equipo de adsorción volumétrico con vacío. Las isothermas fueron determinadas entre 0 y 0,15 bar y la extrapolación a presión cero fue usada como una medida de la cantidad de H_2 adsorbido sobre la fase metálica.

Las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un equipo de flujo continuo con reactor de lecho fijo. En todos los casos, el reactor se cargó con 50 mg de catalizador. Las muestras fueron activadas "in-situ" en flujo de H_2 durante una hora a 500 °C. Luego se enfrió el reactor hasta la temperatura de reacción y se comenzó a alimentar la mezcla reaccionante AM/H_2 . Para esto, se hizo circular H_2 , por un saturador a 85°C, que arrastra AM de la fase vapor. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en línea. Los reactivos y productos detectados y cuantificados fueron anhídrido maleico, anhídrido succínico, γ -butirolactona, ácido propiónico y metano.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica

Los perfiles de RTP de los precursores óxidos monometálicos preparados por impregnación se muestran en la Figura 2.

Para Cu/SiO_2 , se observó un pico ancho de consumo de H_2 , con un máximo a 230 °C. Para Ni/SiO_2 también se obtuvo un pico ancho, pero el máximo se observó a 400 °C, aproximadamente. En ambos casos, estos picos anchos y asimétricos se pueden atribuir a la reducción de partículas grandes de óxido de cobre o níquel, con una distribución heterogénea de tamaños de partículas, interaccionando débilmente con la superficie del soporte (Messori y Vaccari, 1994). La muestra $Cu/SiO_2-Al_2O_3$ presentó un consumo máximo de H_2 alrededor de los 250 °C, temperatura levemente superior a la observada para Cu/SiO_2 . Esto puede deberse a una mayor interacción del CuO con la superficie de $SiO_2-Al_2O_3$ que con la de SiO_2 . El perfil de RTP de la muestra $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ muestra dos picos de consumo de H_2 , con máximos a 380 °C y 530 °C, aproximadamente. Este resultado indica la presencia de al menos dos fases bien diferenciadas de Ni^{2+} sobre la superficie del soporte. El pico de consumo a menor temperatura podría resultar de la reducción de una fase de NiO , interaccionando débilmente con el soporte, formada por partículas de menor tamaño que las que se tienen sobre SiO_2 . El pico a mayor temperatura correspondería a la reducción de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con la superficie de $SiO_2-Al_2O_3$. Estos resultados muestran que: 1) las fases de NiO , tanto sobre SiO_2 como $SiO_2-Al_2O_3$, son menos reducibles que las de CuO ; 2) la interacción de estos óxidos es mayor con $SiO_2-Al_2O_3$ que con SiO_2 . Bajo las condiciones de calcinación empleadas, la formación de espinelas del tipo $NiAl_2O_4$ es posible, y es a su vez responsable del corrimiento del pico de reducción a temperaturas mayores. En base a los perfiles de RTP y al método de preparación se puede analizar la interacción entre el metal y los soportes.

La Figura 3 presenta los perfiles de RTP de los precursores óxidos monometálicos preparados por precipitación-deposición.

El perfil de RTP de la muestra Cu/SiO_2 presenta un máximo de consumo de H_2 a una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$, en el orden del valor observado para la misma muestra preparada por impregnación. En cambio, para la muestra Ni/SiO_2 el máximo se obtuvo alrededor de $660\text{ }^\circ\text{C}$. Este pico se encuentra desplazado más de $200\text{ }^\circ\text{C}$ hacia temperaturas superiores respecto al observado para la muestra Ni/SiO_2 preparada por impregnación. Esto podría indicar que en este caso, la fase de NiO se encuentra interaccionando fuertemente con la superficie de SiO_2 . Esta mayor interacción podría dar como resultado en el catalizador final una fase de níquel metálico mucho más dispersa que cuando se emplea el método de impregnación.

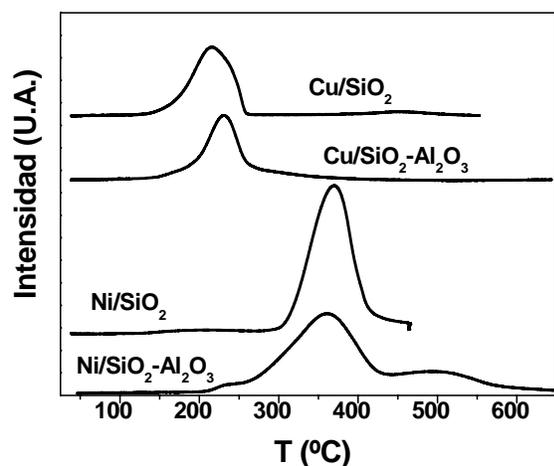


Fig. 2: RTP de los precursores óxidos preparados por impregnación

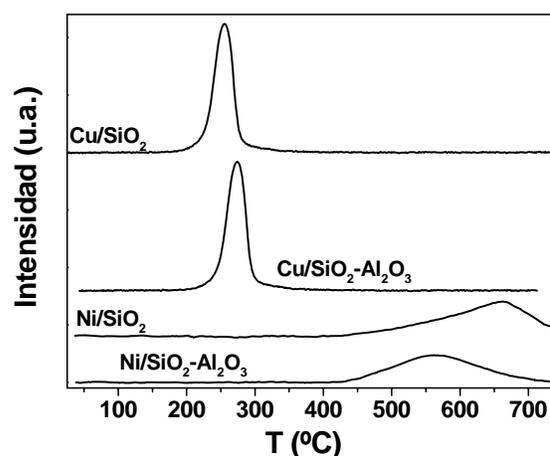


Fig. 3: RTP de los precursores óxidos preparados por precipitación-deposición

En acuerdo con la hipótesis anterior, las medidas realizadas por quimisorción de H_2 dieron una dispersión del orden del 2 % para la muestra Ni/SiO_2 preparada por impregnación, mientras que para la muestra Ni/SiO_2 preparada por precipitación-deposición se obtuvo una dispersión del 11 %. La muestra de $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un pico de consumo de H_2 con un máximo a $280\text{ }^\circ\text{C}$ y que comienza aproximadamente a $220\text{ }^\circ\text{C}$. En cambio, la muestra de $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó un único pico con máximo a $560\text{ }^\circ\text{C}$, lo que también está indicando una interacción con el soporte mayor que la observada para la muestra $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por impregnación.

En la Figura 4 se presentan los perfiles de RTP de los precursores óxidos bimetálicos preparados por impregnación y precipitación-deposición.

En el caso de la muestra $\text{Cu-Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada por impregnación se observaron dos picos: uno con un máximo a aproximadamente $390\text{ }^\circ\text{C}$, que coincide con el pico previamente asignado a la reducción de partículas de NiO con baja interacción con el soporte, y otro con un máximo alrededor de $530\text{ }^\circ\text{C}$, previamente asignado a la reducción de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con el soporte. No se observó ningún pico asignable a la reducción de CuO .

Es posible que los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} estén interaccionando íntimamente, de manera que los iones Cu^{2+} se encuentran insertos dentro de la fase de NiO o formando un óxido mixto de Cu y Ni . Para la muestra preparada por precipitación-deposición se observó un único pico de consumo de H_2 que tiene un máximo a $260\text{ }^\circ\text{C}$. No se observó el pico de consumo a alta temperatura, asignado a la reducción de las especies de Ni^{2+} interaccionando fuertemente con la superficie de la $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este perfil sugiere entonces, la posible formación de un óxido

mixto $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$. La formación de este óxido mixto estaría favorecida por una íntima interacción entre los iones Cu^{2+} y Ni^{2+} , que puede ser obtenida con el método de preparación utilizado. En síntesis, las diferencias observadas respecto del perfil de RTP para la muestra de composición similar preparada por impregnación, estarían indicando que los precursores óxidos obtenidos por ambos métodos son sustancialmente diferentes.

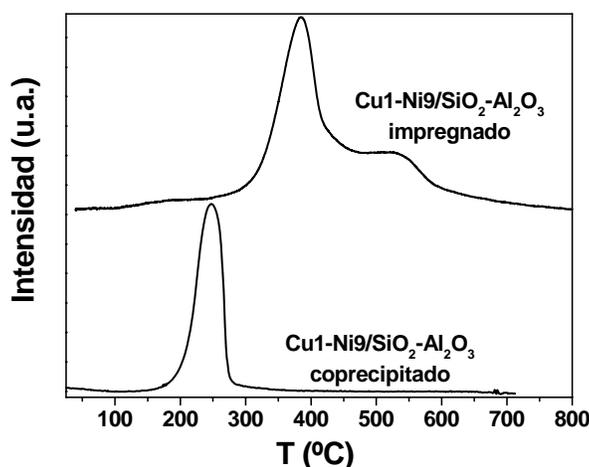


Fig. 4: RTP de los precursores óxidos binarios preparados por impregnación y por precipitación-deposición

La Figura 5 muestra los difractogramas de DRX de las muestras de Ni preparadas por impregnación. Los difractogramas de los precursores óxidos Ni/SiO_2 , $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Cu1-Ni9}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ permiten ver claramente la formación de una única fase policristalina de NiO sobre el soporte (JCPDS N° 22-1189). El ancho medio de estos picos indica que en todos los casos los cristalitas de NiO son grandes.

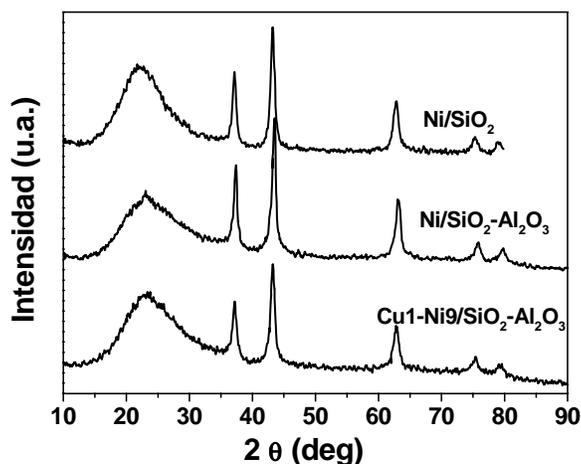


Fig. 5: DRX de los precursores óxidos preparados por impregnación.

En los DRXs de las muestras preparadas por precipitación se observó, en todos los casos, únicamente el halo amorfo correspondiente al soporte. En ningún caso fue posible observar una fase policristalina fácilmente identificable. Esto estaría indicando que las partículas de los óxidos formados por este método se encuentran altamente dispersas sobre la superficie de los soportes utilizados, en acuerdo con las interpretaciones hechas a partir de los resultados obtenidos por RTP.

En síntesis, a partir de los resultados de RTP y DRX, puede deducirse que, en el caso de los catalizadores monometálicos, por el método de precipitación-deposición se obtiene una fase de Ni^{2+} que interacciona más fuertemente con el soporte que cuando se usa el método de impregnación. Además, tanto la influencia del soporte como la del método de preparación resultó más importante en el caso del Ni que en el caso del Cu. Por otra parte, en los precursores óxidos bimetálicos preparados por el método de precipitación se podría obtener una fase de un óxido mixto, de Cu y Ni, en el que existe un contacto más íntimo entre los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} y que es más fácilmente reducible que cuando se usa el método de impregnación a humedad incipiente.

Actividad catalítica

La conversión de Anhídrido Maleico fue, para todos los catalizadores y distintas condiciones de operación, del 100%.

1) Influencia del método de preparación

En la Tabla 1 se presentan los rendimientos (Y) obtenidos a distintas temperaturas, empleando como catalizador Ni/SiO_2 preparado por ambos métodos: impregnación a humedad incipiente y precipitación-deposición.

En general, el catalizador de Ni/SiO_2 preparado por precipitación-deposición presenta rendimientos menores en AS y AP (excepto a 170 °C) y mayores en GBL que el preparado por impregnación. Esto significa que con el catalizador preparado por precipitación-deposición se favorece: 1) la conversión de AS en similares condiciones de reacción; 2) la hidrogenólisis de AS a GBL (Figura 1, etapa r_2) frente a las etapas de formación de AP (Figura 1, etapas r_3 y r_3'). Por otra parte, en general, el rendimiento en CH_4 es mayor para el catalizador precipitado, lo que está de acuerdo con la mayor concentración de GBL en la fase gas (Figura 1, etapa r_4). Como consecuencia, la relación CH_4/AP es mucho mayor con el catalizador preparado por precipitación-deposición que con el preparado por impregnación, es decir que la etapa r_4 cobra mayor importancia frente a las etapas r_3 y r_3' .

Tabla 1: Rendimientos a las 3 horas de reacción para los catalizadores Ni/SiO_2 preparados por impregnación y precipitación-deposición.

Método	T (°C)	Y_{AS}	Y_{GBL}	Y_{AP}	Y_{CH_4}
Impregnación	170	86,9	5,9	6,6	0,6
	195	68,8	13,5	15,9	1,8
	220	36,1	32,9	27,5	3,5
Precipitación – Deposición	170	89,2	7,1	2,8	0,9
	195	48,0	31,5	7,4	3,4
	220	0,4	67,2	15,2	10,8

Aceptando que en general la hidrogenólisis es una reacción sensible a la estructura, estos resultados estarían indicando que el método de preparación influye en el tipo de superficie metálica expuesta que se obtiene luego de la activación en corriente de H_2 . En otras palabras, se podría decir que la precipitación-deposición de Ni^{2+} sobre SiO_2 favorece la formación de un precursor de níquel, a partir del cual, por una reducción posterior, se obtiene una fase de níquel metálico que es más activa en la hidrogenólisis de AS, en la que hay una mayor concentración superficial de sitios hidrogenolíticos que permiten la adsorción y conversión selectiva de AS en GBL, mientras que el número de sitios hidrogenolíticos que permiten la adsorción y conversión de AS en AP disminuyen.

En Tabla 2 se comparan los rendimientos obtenidos con los catalizadores $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación y por precipitación-deposición. El catalizador $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por precipitación-deposición dio un mayor rendimiento en AS y menor en GBL, AP y CH_4 , que el preparado por impregnación. Al depositar los iones Ni^{2+} sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de precipitación-deposición, se tiene como resultado final una mayor interacción entre la fase metálica y el soporte, en acuerdo con lo observado en la caracterización fisicoquímica

de estos sólidos. Esta mayor interacción, al igual que en el caso del catalizador Ni/SiO₂, afecta de manera notable la capacidad hidrogenolítica de la fase metálica de níquel, pero ahora lo hace de manera tal que se inhiben no sólo las reacciones indeseables r₃ y r_{3'}, sino también la etapa crucial del proceso, es decir la transformación de AS a GBL (etapa r₄, Figura 1). El menor rendimiento en CH₄ está de acuerdo con una menor concentración de GBL en la fase gas.

Tabla 2: Rendimientos a las 3 horas de reacción para Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparado por impregnación y precipitación-deposición.

Método	T (°C)	Y _{AS}	Y _{GBL}	Y _{AP}	Y _{CH4}
Impregnación	170	86,1	10,7	2,2	0,0
	195	62,8	29,0	7,00	1,2
	220	38,1	52,6	7,4	1,9
Precipitación – Deposición	170	87,0	9,3	3,7	0,0
	195	78,0	15,0	5,5	1,5
	220	46,7	44,6	6,5	2,2

2) Influencia del soporte

Para analizar la influencia del soporte se comparan los rendimientos obtenidos con los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparados por impregnación. En la Tabla 3 se muestra que los rendimientos en AS son muy similares para ambos catalizadores, mientras que los rendimientos en GBL son significativamente mayores para el catalizador de Ni/SiO₂-Al₂O₃.

Estos resultados sugieren que este último posee una fase de níquel metálico más selectiva en la hidrogenólisis de AS a GBL que la fase metálica de níquel soportada sobre sílice, posiblemente como consecuencia de la mayor interacción metal-soporte. Al mismo tiempo, se observa una menor actividad hidrogenolítica en la transformación de AS hacia AP y CH₄ para el catalizador preparado sobre SiO₂-Al₂O₃ respecto del preparado sobre SiO₂. En base a la hipótesis de que las reacciones r₃ y r_{3'} precisan de una mayor fuerza hidrogenolítica que la reacción r₂, se puede decir que la interacción del níquel metálico con la SiO₂-Al₂O₃ favorece la formación de sitios hidrogenolíticos superficiales más débiles que sobre SiO₂. Como consecuencia, sobre este tipo de sitios es factible la hidrogenólisis de AS en GBL pero no la hidrogenólisis de AM, AS y GBL para dar AP. Por lo tanto, se tiene un mayor rendimiento en GBL con el catalizador de Ni/SiO₂-Al₂O₃ que con el catalizador de Ni/SiO₂. Es importante destacar que al aumentar la interacción metal-soporte, aumenta la importancia de la reacción r₄ frente a las reacciones r₃ y r_{3'}, es decir aumenta la relación CH₄/AP.

Tabla 3: Rendimientos a las 3 horas de reacción para los catalizadores Ni/SiO₂ y Ni/SiO₂-Al₂O₃ preparados por impregnación.

Catalizador	T (°C)	Y _{AS}	Y _{GBL}	Y _{AP}	Y _{CH4}
Ni/SiO ₂	170	86,9	5,9	6,6	0,6
	220	36,1	32,9	27,5	3,5
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	170	86,1	11,7	2,2	0,0
	220	38,1	52,6	7,4	1,9

3) Influencia de la adición de cobre

En la Tabla 4 se presentan los rendimientos en los productos observados para los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados por impregnación y por precipitación-deposición sobre SiO₂-Al₂O₃.

Se observó que el catalizador bimetalico $\text{Cu1Ni9/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparado por precipitación-deposición, posee una mayor capacidad hidrogenolítica para la conversión de AS en GBL y AP que el de $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado por el mismo método y que el bimetalico preparado por impregnación. Esta mayor capacidad hidrogenolítica influye fundamentalmente sobre la velocidad de la reacción r_2 , y en menor grado sobre la velocidad de las reacciones r_3 , r_3' y r_4 . De esta manera, la actividad y selectividad a GBL mejoran notablemente con el catalizador bimetalico preparado por precipitación-deposición, respecto del catalizador monometalico y del bimetalico preparado por impregnación, aún a mayores conversiones de AS. Esto podría explicarse considerando, de acuerdo a los resultados de caracterización fisicoquímica, que el método de precipitación permitiría obtener una fase metálica con un mayor grado de contacto entre Cu y Ni que al utilizar el método de impregnación. Este mayor contacto Cu-Ni conduciría a la formación de una superficie catalítica más activa y selectiva en la hidrogenólisis de AS a GBL.

Tabla 4: Rendimientos a las 3 horas de reacción con los catalizadores preparados por impregnación y por precipitación-deposición sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	T(°C)	Y_{AS}	Y_{GBL}	Y_{AP}	Y_{CH_4}
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ prec-dep.	170	87,0	9,3	3,7	0,0
	220	46,7	44,6	6,5	2,2
Cu1Ni9/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ prec-dep.	170	72,0	23,0	5,0	0,0
	220	15,4	71,3	8,8	4,5
Cu1Ni9/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ imp.	170	92,3	4,6	3,1	0,0
	220	29,0	63,0	7,0	1,0

CONCLUSIONES

Se determinó que tanto el método de preparación como el soporte presentan una notable influencia sobre las características fisicoquímicas y la actividad catalítica de los catalizadores de níquel soportado en la hidrogenólisis del anhídrido succínico, obtenido por hidrogenación del anhídrido maleico en fase gas. De esta manera, es posible regular la capacidad hidrogenolítica del níquel para obtener fases de níquel metálico selectivas en la hidrogenólisis de AS a GBL. Por otra parte, también es posible obtener una fase bimetalica más selectiva en GBL al adicionar pequeñas cantidades de cobre al níquel.

La interacción metal-soporte fue mayor para $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ que para Ni/SiO_2 . En general, para un mismo método de preparación, esta mayor interacción condujo a una superficie metálica más selectiva en la hidrogenólisis de AS en GBL, en detrimento de la hidrogenólisis hacia AP y CH₄.

Para los catalizadores Ni/SiO_2 y $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se determinó que el método de precipitación-deposición conduce a una mayor interacción metal-soporte que modifica la capacidad hidrogenolítica del níquel metálico. En el caso de Ni/SiO_2 se favorece la hidrogenólisis selectiva de AS a GBL por inhibición de las reacciones de hidrogenólisis que producen AP. En cambio, en el caso del catalizador $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la capacidad hidrogenolítica del catalizador se inhibe de manera tal que disminuye incluso el rendimiento en GBL.

Se determinó además que la adición de cobre a la fase metálica de níquel permite obtener también una superficie más selectiva en la hidrogenólisis de AS en GBL. La formación de esta fase se debe a la alta interacción existente entre el cobre y el níquel. Esta interacción Cu-Ni se puede favorecer preparando el catalizador por el método de precipitación-deposición.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Nacional del Litoral, al CONICET y a la ANPCyT por el apoyo económico

REFERENCIAS

1. Asano, T.; Kanetaka, J. (1966); Mitsubishi Petrochemical, Patente DE-OS 1593073.
2. Asano, T.; Kanetaka, J.(1969); Mitsubishi Petrochemical, Patente DE-OS 1901870.
3. Kanetaka, J.; Asano, T.; Masamune, S. (1970); *New Process for production of Tetrahydrofuran*. Ind. Eng. Chem.: 62, 24-32.
4. Li, J.; Tian, W.; Shi, L. (2010); *Hydrogenation of Maleic Anhydride to Succinic Anhydride over Ni/HY-Al₂O₃*. Ind. Eng. Chem. Res.: 49, 11837-11840.
5. Lu, W.; Lu, G.; Guo, Y.; Guo, Y.; Wang, Y. (2003); *Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to butyric acid over Cu/TiO₂/Al₂O₃ catalyst promoted by Pd*. Catal. Comm.: 4, 177-181.
6. Meyer, C.I.; Marchi, A.J.; Monzon, A.; Garetto, T.F. (2009); *Deactivation and regeneration of Cu/SiO₂ catalyst in the hydrogenation of maleic anhydride. Kinetic modeling*. Appl. Cat. A: General: 367(1-2), 122-129.
7. Messori, M.; Vaccari, A. (1994); *Reaction pathway in vapour phase hydrogenation of maleic anhydride and its esters to γ -butyrolactone*. J. Catal.: 150, 177-185.
8. Muller, S.P.; Kucher, M.; Ohlinger, C.; Kraushaar-Czarnetzki, B. (2003); *Extrusion of Cu/ZnO catalysts for the single-stage gas-phase processing of dimethyl maleate to tetrahydrofuran*. J. Catal.: 218, 419-426.
9. Ohlinger, C.; Kraushaar-Czarnetzki, B. (2003); *Improved processing stability in the hydrogenation of dimethyl maleate to γ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran*. Chem. Eng. Sci.: 58, 1453-1461.
10. Oka, S. (1962); *Studies on Lactone Formation in Vapor Phase. III. Mechanism of Lactone Formation from Diols*. Bull. Chem. Soc. Jpn.: 35, 986-989.
11. Onoda, T.; Yamura, A.; Ohno, A.; Haji, J.; Toriya, J.; Sata, M.; Ishizaki, N. (1975); *Process for preparing an unsaturated ester*. Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. Patente US 3922300.
12. Schlender, J.H.; Turek, T. (1999); *Gas-phase hydrogenolysis of Dimethyl maleate to 1,4-Butanediol and γ -Butyrolactone over Copper/Zinc-Oxide catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res.: 38, 1264-1270.
13. Toriya, J.; Shiraga, K. (1977). *Process for producing diacetoxybutanes and butanediols*. Mitsubishi Chem. Ind. Ltd. Patente US 4010197.
14. Scarlett, J.; Tuck, M. W. M.; Wood, M. A. (1995); *Vapour phase hydrogenation of esters or lactones to hydroxy compounds* (Eastman Chemical Company), European Patent EP656338.

