

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA



Casa abierta al tiempo

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Síntesis, caracterización y actividad
catalítica de Ni/ZrO₂-PO₄ en la síntesis
de mentol a partir de citral**

Tesis que presenta
Juan Carlos Piña Victoria
Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Tomás Viveros García

Jurado Calificador:

Presidente:	Dr. J. Ascensión Montoya de la Fuente	IMP
Secretario:	Dr. Tomás Viveros García	UAM-I
Vocal:	Dr. Carlos Omar Castillo Araiza	UAM-I

México D.F. diciembre 2012

Índice

Índice	i
Resumen	1
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1. Química Fina.....	3
1.2. Mentol	5
1.2.1. Producción de Mentol Natural	6
1.2.2. Producción de Mentol Sintético.....	8
1.2.3. Proceso de Hidrogenación-isomerización-hidrogenación de citral.....	12
1.3. Catálisis y Cinética de Reacciones Químicas Heterogéneas.....	15
1.3.1. Cinética de Hidrogenación de Citral	16
1.3.2. Cinética de Isomerización de Citronelal	20
1.4. Planteamiento del Problema	22
Capítulo 2. Métodos Experimentales	24
2.1. Preparación de Catalizador	24
2.1.1. Síntesis de Hidróxido de Zirconio ($Zr(OH)_4$)	24
2.1.2. Impregnación de iones Fosfato.....	24
2.1.3. Preparación del catalizador soportado	25
2.2. Caracterización Físicoquímica	25
2.2.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial.....	25
2.2.2. Difracción de Rayos X.....	26
2.2.3. Fisisorción de N_2	26
2.2.4. Espectrometría de Absorción Atómica.....	26
2.2.5. Reducción a Temperatura Programada	27
2.2.6. Cromatografía Iónica	27
2.2.7. Espectroscopia de Absorción Infrarroja de Piridina (IR-TF C_5H_5N)	27
2.2.8. Isomerización de Citronelal	28
2.2.9. Activación del catalizador.....	29
2.2.10. Conversión de Citral a Mentol.....	29
2.2.11. Efectos de transporte.....	30

2.2.12. Modelo Cinético.....	32
2.2.13. Ajuste de parámetros cinéticos	38
Capítulo 3. Resultados y Discusiones	39
3.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial	39
3.2. Difracción de Rayos X.....	41
3.3. Fisisorción de N ₂	43
3.4. Espectrometría de Absorción Atómica.....	46
3.5. Reducción a Temperatura Programada	46
3.6. Cromatografía Iónica	48
3.7. Espectroscopia de Absorción Infrarroja para Termodesorción de Piridina (IR-FT de C ₅ H ₅ N).....	48
3.8. Ciclización de Citronelal	54
3.9. Conversión de Citral a Mentol.....	55
3.9.1. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos	58
3.9.2. Efecto de la Presión sobre la distribución de productos.....	61
3.9.3. Efecto de la Concentración sobre la distribución de productos	63
3.10. Efectos de transporte.....	65
3.11. Cinética de la transformación en fase líquida de citral a mentol.....	67
Conclusiones.....	74
Trabajo a Futuro.....	76
Bibliografía	78
Apéndices.....	83
A1. Termodinámica de la red de reacción de Citral.....	83
A2. Planteamiento del modelo cinético para la red de reacción de Citral	85

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la transformación de citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) a mentol (5-metil-2-isopropil ciclohexanol) mediante un proceso de una sola etapa utilizando catalizadores de Ni/ZrO₂-PO₄ con cargas de níquel de 3, 6 y 12 % en peso nominal, cargas de iones PO₄³⁻ de 8, 12 y 16 % en peso nominal. Se determinó que el catalizador que mayores rendimientos produce de mentoles es aquel que posee una carga de níquel de 3% en peso nominal y 8% en peso nominal de iones PO₄³⁻.

Se estudió la influencia de variantes como temperatura en un intervalo de 70-115 °C, presiones en el sistema en un intervalo de 13.6-18.7 atm y concentraciones iniciales de citral en el intervalo de 0.025-0.2 mol/L. El catalizador utilizado en este estudio fue Ni/ZrO₂-PO₄ con 3% en peso nominal de Ni y 8% en peso nominal de iones PO₄³⁻. El soporte del catalizador se preparó mediante la impregnación de iones PO₄³⁻ sobre un material de zirconia generado por la calcinación de Zr(OH)₄, cuya obtención fue por la digestión térmica del precipitado de ZrOCl₂.

La caracterización tanto del soporte del catalizador como del catalizador se realizaron con las técnicas de termogravimetría, fisisorción de N₂, Difracción de Rayos X, Absorción Atómica, Reducción a Temperatura Programada, Cromatografía de iones y Espectroscopia Infrarroja (IR-TF) de piridina adsorbida.; además el soporte del catalizador fue probado en la ciclización de citronelal, en donde se comprobó que aun cuando la dualidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted influyen sobre la ciclización de citronelal, esta conjunción de sitios ácidos no es esencial ya que basta la acidez Lewis para llevar a cabo tal proceso, dando como resultado el 100 % tanto en conversión como en selectividad hacia la mezcla de isopulegoles.

De los resultados de la conversión de citral a mentol en una sola etapa se observó que el aumento en la temperatura de reacción provoca el aumento del rendimiento de la mezcla de mentoles, sin embargo la estereoselectividad hacia la mezcla racémica (±)-mentol se ve desfavorecida. De la misma forma se observó que la Presión no afecta de manera considerable el rendimiento de mentoles pero si la estereoselectividad hacia mezcla racémica de interés (±)-mentol, de modo que esta aumenta hasta alcanzar un máximo a 17 atm y decae a 18.7 atm. La concentración inicial de citral también es un factor importante ya que el incremento de la

misma causa el aumento de la estereoselectividad hacia la mezcla racémica de (\pm)-mentol pero sin provocar una variación considerable en el rendimiento de mentoles totales.

Los datos experimentales de las reacciones a diferentes temperaturas se utilizaron para realizar el ajuste del modelo cinético derivado de un mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood, propuesto para la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa, obteniendo un ajuste satisfactorio capaz de describir el proceso en el intervalo de temperaturas de 70-115°C.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Química Fina

Química fina es la síntesis de sustancias con un costo comercial mayor a 10 USD/kg y su volumen de producción mundial es menor a 10000 toneladas por año. Los químicos finos son moléculas complejas, multifuncionales, de baja volatilidad y estabilidad térmica limitada, por lo que generalmente los procesos son realizados en fase líquida y en multietapas (1). Estos compuestos son aplicados principalmente como fármacos, plaguicidas, saborizantes y fragancias.

Se ha comprobado que la producción de químicos finos tiene un impacto considerablemente negativo sobre el ambiente y el factor E ($\text{kg}_{\text{residuos}}/\text{kg}_{\text{producto}}$) es una medida de ello. La Tabla 1.1 muestra la producción de los diferentes sectores de la industria química y su factor E correspondiente (2). La industria de Química fina es una de las que mayor cantidad de desperdicios genera con un total de 5 a 50 kg de residuos por cada kg de producto obtenido. Esto se debe en parte a los procesos multietapas y al uso de reactivos (inorgánicos) estequiométricos.

Tabla 1.1: Producción anual y Factores E de la industria Química (2).

Sector Industrial	Producción (ton/año)	Factor E
Petroquímica	10^6 - 10^8	<0.1
Química de alto volumen	10^4 - 10^6	1-5
Química fina	10^2 - 10^4	5-50
Especialidades/ Farmacéutica	10 - 10^3	20-100

El problema de los residuos puede ser resuelto con la sustitución de los reactivos estequiométricos por alternativas catalíticas homogéneas, heterogéneas o enzimáticas. Con la catálisis es posible implementar procesos eficientes y ecocompatibles que permitan la minimización de residuos y eviten el uso de reactivos tóxicos.

En la actualidad muchos de los procesos comerciales para la producción de químicos finos, son por catálisis homogénea de alta selectividad, en donde se utilizan ácidos y bases fuertes que son causa de corrosión y de un serio deterioro al ambiente pues no siempre son tratados

antes de ser desechados. Por ello en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo en investigaciones dirigidas hacia la implementación de catálisis heterogénea que en cierta forma resulta una alternativa ventajosa frente a los procesos homogéneos. En la Tabla 1.2 se muestra una comparación entre estos dos tipos de catálisis (3) y se distingue que una ventaja importante de la catálisis heterogénea, es la separación fácil del catalizador, por ejemplo: en sistemas gas/líquido el catalizador es sencillo de separar y limpiar, y en sistemas sólido/líquido puede ser simplemente filtrado.

En el rumbo hacia la implementación de tecnologías más limpias en la industria de la química fina, se hace uso de la experiencia y de las bondades que han mostrado los catalizadores heterogéneos en la Petroquímica y se aplica a la producción de químicos finos. Es en esta dirección en que el presente trabajo se conduce.

Tabla 1.2: Catálisis homogéneas vs catálisis heterogénea (3).

Característica	Catálisis Homogénea	Catálisis Heterogénea
• Actividad (relativo al catalizador)	Alta	Variable
• Selectividad	Alta	Variable
• Condiciones de reacción	Moderadas	Severas
• Vida útil de los catalizadores	Variable	Prolongada
• Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta
• Problemas de difusión	Ninguno	Pueden ser importantes
• Recuperación del catalizador	Caro	No necesaria o fácil
• Determinación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	Posible	No es posible
• Separación de productos y catalizador	Difícil	No necesaria o fácil
• Comprender el mecanismo	Aceptable bajo ciertas condiciones	Más o menos imposible

1.2. Mentol

L- mentol ((1R, 3R, 4S)- mentol), es un producto de química fina comercialmente conocido como mentol, un aceite esencial utilizado principalmente como saborizante y en menor medida como fragancia. Debido a sus propiedades organolépticas y antimicrobianas es posible aplicar este producto a diferentes campos de la industria como: fármacos, perfumería, confitería, cigarrros, etc. Debido a esto la demanda mundial de mentol se incrementa año con año tal como se muestra en la Figura 1. 1, en la cual puede verse que de 1992 a 1998 aumentó el 87% de la producción total, y del periodo de 1998 a 2007 el aumento de la producción fue del 62% (4), llegando a una producción total de 19170 toneladas por año. En la Tabla 1.3 se muestran las principales empresas transnacionales y los países productores de mentol y puede notarse que la India y China; así como las transnacionales Symrise y Takasago son quienes tienen mayor producción de mentol. La India y China obtienen mentol en su forma natural y las transnacionales lo obtienen en su forma sintética. Estos procesos serán considerados en los apartados 1.2.1 y 1.2.2 respectivamente.

Tabla 1.3: Producción de mentol durante 2007.

Productores de Mentol	toneladas métricas
India (natural)	9700
China (natural)	2120
Symrise (sintético)	3600
Takasago (sintético)	1500
Otros (sintético)	1200
Brasil (natural)	450
Taiwán (natural)	300
Japón (natural)	300
Total	19170

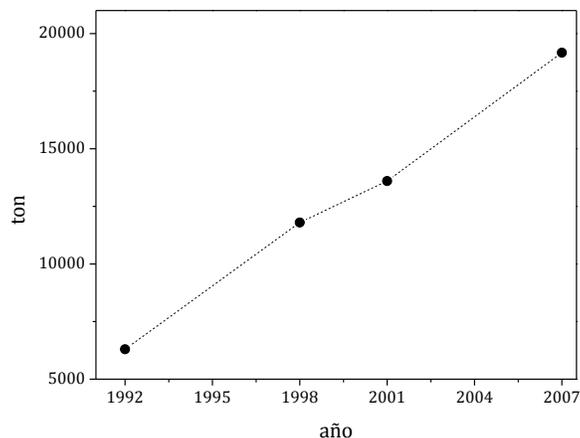


Figura 1. 1: Producción de mentol mundial de mentol para el periodo 1992-2007 (4).

1.2.1. Producción de Mentol Natural

El mentol natural es obtenido a través del proceso de cristalización del aceite de menta piperita¹, del que es posible aislar por este método del 48 al 50 % del mentol presente en el aceite cuyo contenido de mentol es de aproximadamente 70 a 77 %. El proceso para el aislamiento de mentol es como se presenta en las Figura 1. 2. Este proceso consiste de las siguientes etapas (5):

1. El aceite es recolectado en las estaciones receptoras situadas en la sección producción de aceite de menta piperita.
2. El aceite crudo es almacenado en contenedores de acero dulce de 200 kg y enviado o vendido a una fábrica de cristalización o productor de mentol en polvo.
3. El aceite crudo es filtrado para remover el agua y materiales extraños, el producto es envasado en tanques grandes.
4. El aceite es después destilado por algunos cristalizadores para remover los compuestos volátiles desagradables.
5. El aceite con un contenido de 68 a 78 % de mentol es puesto en contenedores de acero galvanizado ligeramente cónicos, que son a su vez colocados en posición vertical en un congelador. La temperatura es mantenida a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ o menos. Este proceso que se conoce como cristalización rápida, produce un intermediario denominado polvo de mentol.

¹ La menta piperita o menta japonesa es la traducción de su denominación en inglés *cornmint*

6. Una vez que el bloque de polvo de mentol se ha formado, el contenedor es retirado del congelador e invertido en una bandeja de goteo para permitir la separación del aceite de menta desmentolizado (AMD). Después de que el aceite se ha separado del bloque de polvo, este es roto y centrifugado para remover el resto de aceite residual.
7. El polvo de mentol crudo es derretido y mezclado con una pequeña porción de AMD para producir una solución enriquecida de mentol caliente en AMD.
8. La solución enriquecida es lentamente cristalizada bajo un estricto régimen de enfriamiento controlado en el congelador, en este el contacto frío es aplicado en la parte inferior del contenedor. Una diferencial de temperatura es mantenido desde fondo hasta la parte superior, lo que permite la formación de cristales grandes de mentol de abajo hacia arriba. Para ayudar a la cristalización, la solución enriquecida es sembrada con mentol puro.
9. El régimen de enfriamiento en esta etapa de cristalización lenta es cuidadosamente controlada desde temperatura ambiente a casi -10°C en un periodo de 12 a 35 días.
10. Cuando los cristales se han formado en todo el contenedor, este es retirado del congelador y el bloque de cristales grandes es invertido en una bandeja de goteo para permitir la remoción del AMD remanente.
11. Los cristales grandes son cuidadosamente rotos y centrifugados para remover cualquier residuo de AMD ocluido.
12. Los cristales de mentol son tamizados o clasificados en grandes, medianos o pequeños polvos de cristal. El polvo y los pequeños cristales de mentol pueden ser secados y empacados para su venta, o combinados con polvo de mentol virgen para recircularlos en la etapa de solución de mentol enriquecido.
13. Los cristales medianos y grandes son secados para remover trazas de AMD residual.
14. Los cristales de mentol de alto grado producidos son envasados en bolsas de polietileno y empacados en tambores de fibra de 25 ó 50 kg listos para su venta.

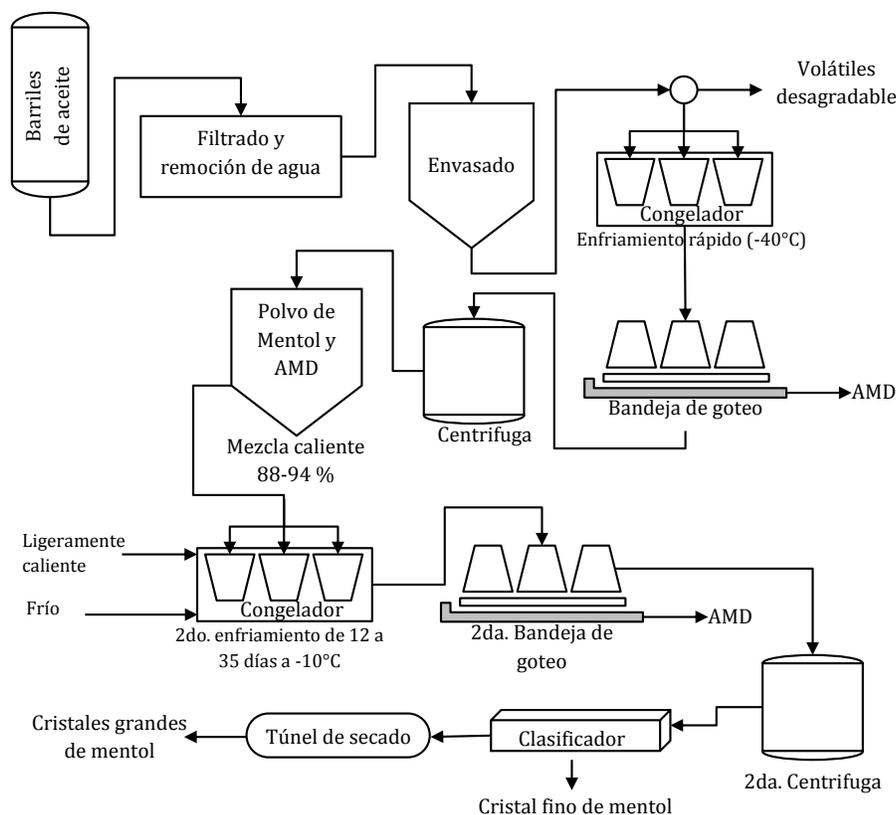


Figura 1. 2: Proceso para la obtención de mentol natural (5).

1.2.2. Producción de Mentol Sintético

Configuración Estereoquímica de Mentol

El mentol es un compuesto en cuya estructura química están contenidos tres carbonos quirales, por lo que en su forma sintética puede ser obtenido como: mentol, neomentol, isomentol y neoisomentol. Cada uno de estos compuestos posee una imagen especular por lo que coexisten como pares enantioméricos, dando lugar a ocho posibles estereoisómeros de mentol como puede verse en la Figura 1. 3 (5) donde se presentan las estructuras y las configuraciones estereoquímicas de cada molécula. Se ha determinado que la configuración de (-)-mentol es (1R, 3R, 4S)-mentol.

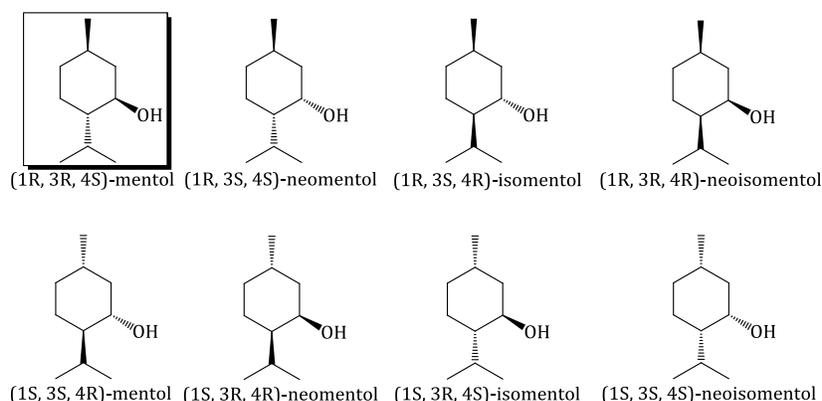


Figura 1. 3: Configuraciones de los ocho estereoisómeros de mentol (5).

Por más de 100 años el aceite de menta piperita había sido la principal fuente de (-)-mentol hasta que entre 1960 y 1970 dado el déficit en la producción de mentol natural, inició la producción de mentol sintético a escalas pequeñas mediante síntesis parcial. Estos procesos estaban basados en materias primas disponibles tales como: (-)-mentona, (-)-piperitona, (+)-citronelal, (+)-3-careno, (-)- α -felandreno, (-)- β -pineno y limoneno (6).

El gran avance en la producción de mentol sintético sucedió cuando Haarmann and Reimer² (H&R) y Takasago International Co., realizaron considerables inversiones en tecnologías para la obtención de este producto (5) .

H&R utilizó timol como materia prima para producir (\pm)-mentol desde 1973 y como se verá en la sección 1.2.2 después aplicar la técnica de cristalización enantioselectiva para la resolución de benzoato de mentilo se obtiene (-)-mentol luego de algunas etapas posteriores.

En lo que respecta a Takasago International Co. como se expone más adelante, a partir de 1984 ha utilizado el proceso de catálisis por síntesis asimétrica para la producción de (-)-mentol a partir de la conversión de mirceno a través de diversas etapas hasta el producto en cuestión.

² En la actualidad Haarmann and Reimer no existe como empresa ya que en 2002 se fusionó con Dragoco para formar Symrise.

Proceso Haarmann and Reimer

Debido al déficit en la producción mundial de mentol natural Haarmann and Reimer en cooperación con Bayer AG. Leverkusen, desarrollaron un proceso completamente sintético basado en m-cresol tal como se muestra en la Figura 1. 4 (5).

El proceso inicia con la propilación de m-cresol por la adición de propileno, estos reactivos son bombeados a temperaturas de 360-370 °C a través de una tubería a presión y empacada con alúmina activada. Esta rectificación produce timol al 99.5% de pureza que es continuamente hidrogenado a la mezcla de mentoles (mentol, neomentol, isomentol y neoisomentol) en un reactor de lecho fijo usando un catalizador basado en cobalto y óxido de magnesio, se aplican temperaturas de 165-180°C y presiones de 200-300 bares. La mezcla producida pasa por un sistema de dos columnas de destilación, donde se separa la mezcla racémica (\pm)-mentol de los demás isómeros que posteriormente son recirculados. La mezcla racémica de (\pm)-mentol es transterificado con metil-benzoato a mentil-benzoato el cual es purificado por cristalización a vacío.

La cristalización enantioselectiva es la etapa crucial del proceso H&R y se lleva a cabo en 2 cristalizadores, uno para el isómero (-) y otro para el isómero (+). La cristalización se realiza sembrado una solución supersaturada de (\pm)-mentil benzoato con cristales del enantiómero (+) o (-) respectivamente. Los cristales suspendidos son constantemente descargados y centrifugados y la solución con menor concentración del isómero ya separado, es bombeada al otro cristalizador para realizar la misma operación. Posteriormente se produce (-)-mentol y (+)-mentol por un metanólisis. El (+)-mentol es destilado y recirculado al racemizador. El (-)-mentol es destilado del proceso de metanólisis y finalmente cristalizado.

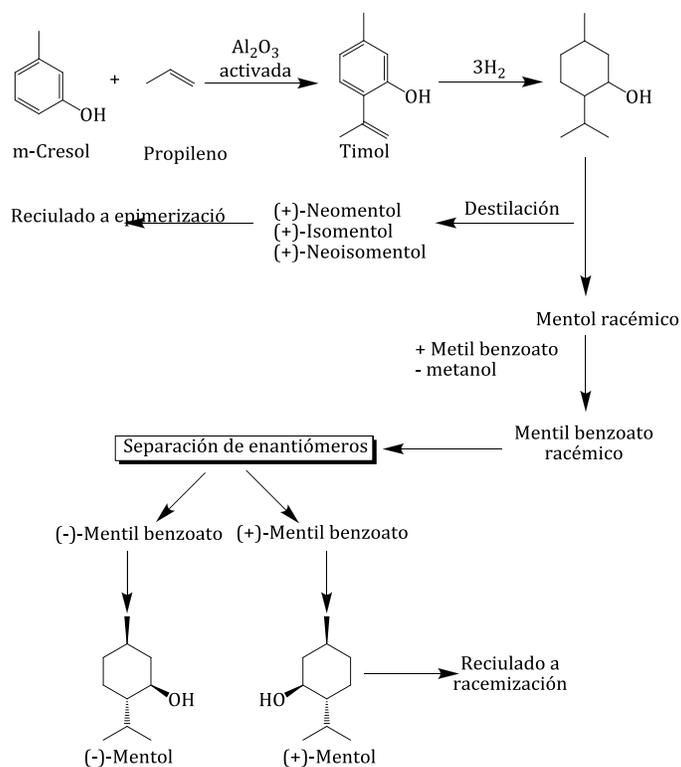


Figura 1. 4: Sntesis de (-)-mentol a partir de m-cresol. Proceso Haarmann and Reimer (5).

Proceso Takasago

La primera sntesis de bis-bifenilfosfina de Rodio (Rh-BINAP) y el descubrimiento de la adici3n de dietilamina a mirceno catalizada por litio, abri3 el camino a (+)-citronelal enantiopuro a trav3s de la isomerizaci3n asim3trica de N,N-dietilgeranilamina a (+)-citronelal enamina utilizando un catalizador de Rh-BINAP (Figura 1. 5). La subsecuente hidr3lisis de (+)-citronelal enamina produce (+)-citronelal con un exceso enantiom3rico de 96-99% (5; 7).

La isomerizaci3n de (+)-citronelal con ZnBr_2 produce 98% de isopulegol el cual es sometido a un proceso de cristalizaci3n a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ en n-heptano 90% aproximadamente de (-)-isopulegol. La hidrogenaci3n de este 3ltimo produce (-)-mentol puro.

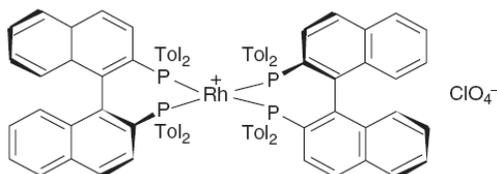


Figura 1. 5: Complejo de bis-Bifenilfosfina de Rodio. La clave en el proceso Takasago.

Este proceso consiste en una síntesis homogénea de una serie de etapas que inicia convirtiendo mirceno a dietilgeranilamina por la adición de dietilamina en presencia de un catalizador de litio, después la dietilgeranilamina es transformada a 3R-citronelal amina (con un exceso enantiomérico de 96-99%) por medio de una inducción asimétrica, en presencia de bifenilfosfina de Rodio (Rh-BINAP) como catalizador quiral, posteriormente se lleva a cabo una hidrólisis para obtener 3R-citronelal el cual es convertido a (-)-isopulegol en presencia de ZnBr₂ y finalmente se realiza una hidrogenación para obtener (-)-mentol. El proceso descrito se presenta en la Figura 1. 6 (5).

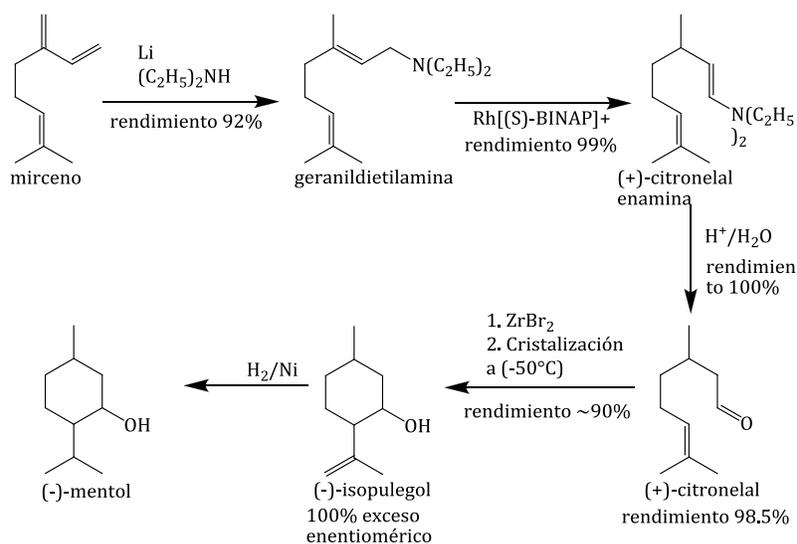


Figura 1. 6: Proceso Takasago para la síntesis industrial de mentol a partir de mirceno (5).

1.2.3. Proceso de Hidrogenación-isomerización-hidrogenación de citral

Se han realizado considerables esfuerzos para producir mentol a partir de otras materias primas que cumplan con la condición de ser naturales y más económicas. Recientemente se planteó una ruta alterna a los procesos mencionados en la sección 1.2.2 para la producción de mentol sintético a partir de citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal) (8) vía catálisis heterogénea. Este método consiste de tres pasos consecutivos: 1) hidrogenación citral a citronelal; 2) isomerización de citronelal a isopulegol e 3) hidrogenación de isopulegol a mentol. Esta serie de reacciones se muestra en la parte remarcada de la red de reacción de la Figura 1. 8.

EL citral es un aldehído α , β -insaturado que coexiste como la mezcla de isómeros geranial y neral (cis-citral y tras-citral respectivamente) como se muestra en la Figura 1. 7. Pertenece a

la familia de los terpenos acíclicos y es obtenido principalmente en su forma natural (9) por destilación fraccionada del aceite del té limón el cual contiene 80% de citral, y del aceite de Litsea Cubeba que contiene hasta el 75% de citral. Su fuente natural, renovable y económica convierte al citral una materia prima potencial para la producción de mentol.

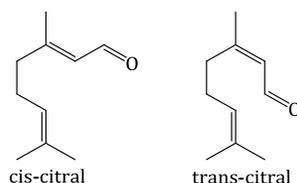


Figura 1. 7: Isómeros de citral.

Se ha determinado que la conversión directa de citral a mentol requiere de un catalizador bifuncional con una parte metálica y otra ácida. La parte metálica actúa en las reacciones de hidrogenación y la parte ácida en la reacción de isomerización o ciclización de citronelal (10; 11; 12; 13; 14; 15; 16). El catalizador debe ser capaz de hidrogenar el doble enlace C=C alfa al carbonilo y no el enlace C=O ni el doble enlace C=C aislado, es decir el catalizador debe favorecer que $k_1 \gg (k_4 + k_5)$, y a su vez se debe cumplir que $k_2 \gg (k_6 + k_7)$ (Figura 1. 8), para favorecer el alto rendimiento de mentol.

Apestequia y col. (10; 13) han utilizado un catalizador basado en Ni/Al-MCM-41³ en la conversión de citral a mentol en una sola etapa, se utilizaron cargas de 3 y 8% en peso del componente metálico y condiciones de reacción de 70°C, presión de H₂ de 5 y 20 atm y tolueno como solvente. Los estudios realizados en estos trabajos mostraron que Ni es el metal adecuado en la hidrogenación de citral a citronelal con aproximadamente el 100% de rendimiento; sin embargo el solvente es una pieza clave en el proceso, ya que al utilizar un solvente no polar la producción de citronelal se ve favorecida. En cuanto a la ciclización de citronelal a isopulegol se determinó que los sitios adecuados que favorecen la selectividad hacia isopulegoles es la conjunción de sitios ácidos Brønsted débiles y sitios ácidos Lewis fuertes, esta conclusión también es propuesta en el estudio de ciclización de citronelal a isopulegol desarrollado por Chuah con catalizadores de zirconia fosfatada (17). Al conjuntar los resultados se obtuvo el material Ni/Al-MCM-41 con el cual se produjo mentol a partir de citral con rendimientos de casi 90 % de mentoles usando el catalizador con carga metálica de

³ MCM son las siglas de Mobile Crystalline Material

3% peso y presión de 5 atm de H_2 . En lo que respecta al catalizador con carga metálica de 8% y presión de 20 atm se obtuvo un rendimiento de mentoles mayor al 90%.

El trabajo en conversión de citral a mentol en una sola etapa (8) marco el camino hacia una serie de investigaciones que continuarían sin retardo un año más tarde cuando Murzin y col. (11; 12) reportaban sobre este mismo proceso pero con un cambio en el solvente y soporte del catalizador. Utilizaron Ni como el componente metálico soportado en Zeolita H-Beta y H-MCM-41, en ambos catalizadores la carga metálica fue de 15%. Las condiciones de operación en los dos casos fueron de 70 °C, presión de H_2 de 10 atm y ciclohexano como solvente. Los rendimientos de mentol con Ni/H-Beta y Ni/H-MCM-41 fueron 70% y 65% respectivamente.

Otro material el cual fue basado en Zr-Beta zeolita y en conjunto con Ni/MCM-41 también se ha utilizado en la producción de mentol en una sola etapa a partir de citral (16), esta mezcla de catalizadores es puesta en contacto con citral y aplicando una rampa de presión de hidrógeno de 2 a 20 atm, el rendimiento de mentoles es del 95% con el 94 % de diastereoselectividad hacia la mezcla racémica (\pm)-mentol.

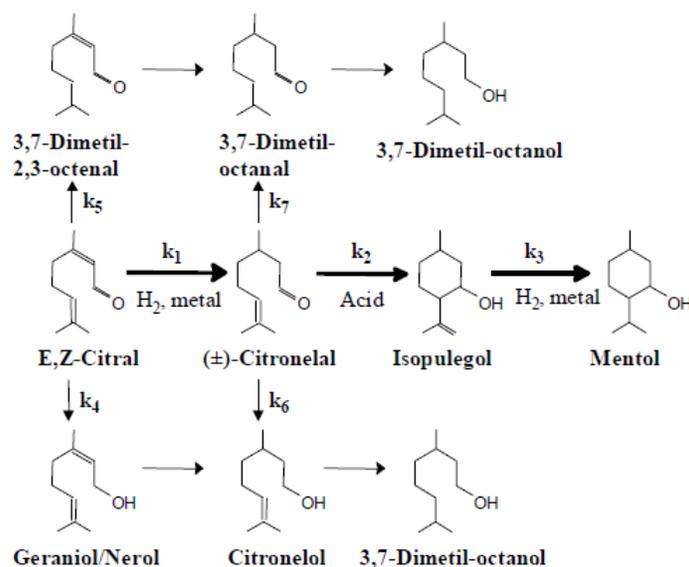


Figura 1. 8: Red de reacción de hidrogenación-isomerización-hidrogenación de citral (8).

Por otro lado Piña, Verastegui y Viveros (15) basados en trabajos anteriores (10; 17) conjuntaron el Ni el cual ya había sido probado en la producción de citronelal y ZrO_2-PO_4 que se había utilizado en la isomerización de citronelal a isopulegol con rendimientos del 98 al 99%. Se soportó 3% en peso de Ni en el material de ZrO_2-PO_4 con una carga de PO_4^{3-} de 8% en

peso y se utilizó en la conversión de citral a mentol, utilizando ciclohexano como solvente y condiciones de operación de 100°C con una presión de hidrógeno de 17 atm. El rendimiento alcanzado en la mezcla de mentoles fue del 85% y una selectividad hacia la mezcla racémica de (\pm)-mentol del 64%. Sin embargo no se trataron aspectos como el efecto de carga metálica ni la carga de iones fosfato sobre la distribución de productos, tampoco se analizaron los la variantes de operación tales como temperatura, presión, concentración inicial de citral, masa de catalizador y otros aspectos entre los que se encuentran el efecto del solvente, cinética de la reacción y la desactivación del catalizador por mencionar algunos. Estos y otros aspectos son los posibles temas que se pueden abordar y motivan el presente trabajo.

1.3. Catálisis y Cinética de Reacciones Químicas Heterogéneas

El mecanismo de un proceso en catálisis heterogénea como en todo proceso catalítico es una secuencia de etapas elementales que constituyen un ciclo que inicia con el enlace de las moléculas reactivas al catalizador, estas reaccionan y forman un producto enlazado al catalizador. Para concluir el ciclo el producto se separa del catalizador para dejarlo como al inicio. Una vez liberado el catalizador el ciclo inicia nuevamente tal como se muestra en la Figura 1.9. Estos ciclos reflejan la actividad del catalizador que puede ser determinada por indicadores cuantitativos como: TON (Turnover Number), TOF (Turnover Frequency), conversión selectividad y la velocidad de reacción. Todos ellos están vinculados a la cinética de reacciones químicas.

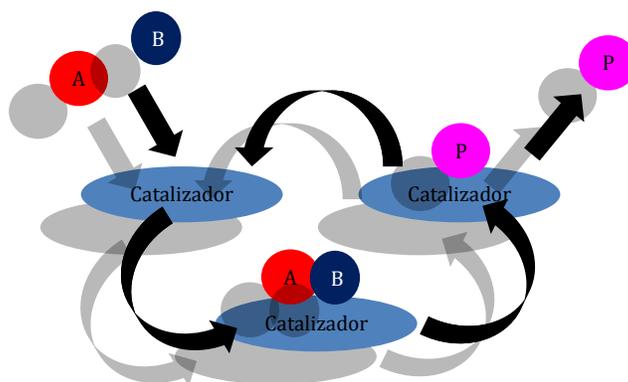


Figura 1.9: Etapas elementales de una reacción catalítica.

La cinética de una reacción química es la descripción del curso en espacio y tiempo de un proceso químico (18), es decir proporciona la descripción de la velocidad a la cual una reacción química ocurre y el conocer la cinética es importante para entender el mecanismo y para el diseño de reactores.

Una reacción catalítica heterogénea de acuerdo con la literatura (19) está constituida por siete etapas que involucran: 1) el transporte de reactivos desde el seno del fluido a la superficie del catalizador; 2) el transporte de reactivos en los poros del catalizador; 3) la adsorción de reactivos sobre los sitios activos, 4) la reacción química superficial entre reactivos adsorbidos, 5) la desorción de productos adsorbidos sobre los sitios catalíticos; 6) transporte de productos por los poros hacia la superficie de la partícula catalítica y 7) el transporte de los productos desde la superficie de la partícula catalítica hacia el seno del fluido. En la Figura 1. 10 se muestran las siete etapas

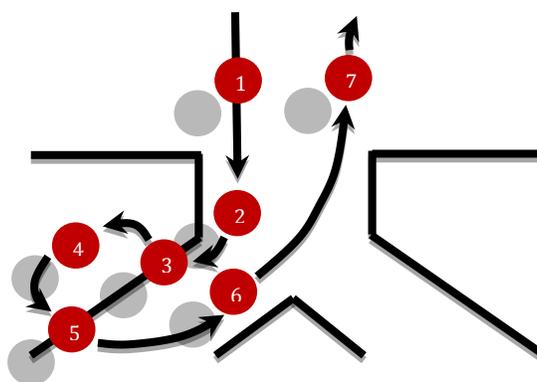


Figura 1. 10: Etapas involucradas en reacciones sobre catalizadores sólidos.

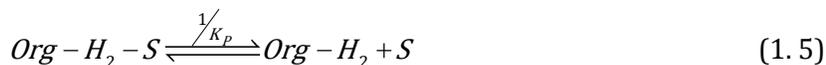
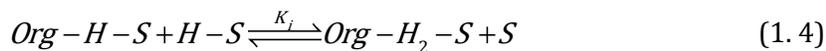
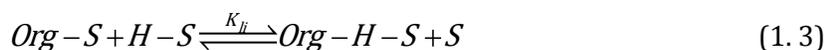
1.3.1. Cinética de Hidrogenación de Citral

Se ha asumido que la hidrogenación de los grupos carbonilos α,β -insaturados que son llevados a cabo con catalizadores metálicos soportados, ocurren mediante el mecanismo Horiuti-Polanyi mencionado por Gallezot y Richard (20), el cual implica la adsorción disociativa de H_2 sobre la superficie del catalizador metálico, a esto se da la subsecuente formación de un enlace π con el metal, seguido de la primera adición de hidrógeno atómico de manera reversible, para concluir con la adición del segundo átomo de hidrógeno.

Vannice y Singh (21) llevaron a cabo el estudio cinético de la hidrogenación de citral utilizando catalizadores de Pt soportado en SiO_2 y TiO_2 en donde utilizaron un mecanismo

Horiuti-Polanyi, de forma que la reacción inicia por una adsorción disociativa del H_2 sobre dos sitios metálicos. La adsorción de citral y sus derivados se lleva a cabo sobre sitios metálicos de la misma naturaleza, que a aquellos en que los átomos de H_2 son adsorbidos y esto de acuerdo con los estudios de Vannice y Singh (21) ocurre a temperaturas mayores a 300 K, ya que por debajo de esta temperatura se debe considerar la adsorción de citral, sus componente y el H_2 sobre sitios metálicos de diferente naturaleza,

De esta manera se generó la siguiente secuencia de reacciones tipo Langmuir-Hinshelwood para la hidrogenación de la especie Org (Orgánico: citral o cualquier derivado).



Donde los símbolos *Org* es el compuesto orgánico a hidrogenar, *Org-S*, *H-S*, *Org-H-S* y *Org-H₂-S* son respectivamente el compuesto orgánico a hidrogenar, El átomo de hidrógeno y el orgánico a medio hidrogenar adsorbidos sobre el sitio metálico *S*; K_H , K_C y K_P son las respectivas constantes de adsorción de hidrógeno, del compuesto orgánico y del compuesto hidrogenado; K_{H_i} y K_i son las correspondientes constantes de equilibrio de reacción debidas a la adición del primer y segundo átomo de hidrógeno.

En esta secuencia de reacciones mostradas en las ecuaciones (1.1)-(1.5) se supuso que la adición del segundo átomo de hidrógeno era la etapa determinante del proceso de hidrogenación. Este supuesto está basado en el estudio microcinético de hidrogenación de etileno en el cual se determinó que la adición del segundo átomo de hidrógeno es más lento que la adición del primero (22). Esto se sustenta de la misma forma por los resultados del trabajo Sato y Miyahara (23) en la hidrogenación de etileno sobre Ni cuya velocidad de adición del primer átomo de hidrógeno a etileno es más de un orden de magnitud mayor que

la velocidad de adición del segundo orden átomo de hidrógeno. De esta manera la velocidad de hidrogenación en la ecuación (1.4) es entonces descrita como sigue:

$$r_i = \frac{k_i^{app} C_{org}}{1 + K_{Citral} C_{Citral}} + 1 - \Theta_{CO}^2 \quad (1.6)$$

Donde r_i es la velocidad de hidrogenación, k_i^{app} es la constante de velocidad intrínseca para la adición del segundo átomo de hidrogeno, C_{org} es la concentración del compuesto orgánico a hidrogenar, K_{Citral} es la constate de adsorción de citral, C_{Citral} es la concentración de citral y $(1 - \Theta_{CO})$ es el efecto de desactivación debida a la fuerte adsorción de CO sobre el catalizador. Por tanto la velocidad inicial para la hidrogenación de citral exhibe una dependencia de primer orden con la presión de hidrógeno, lo cual puede ser sólo explicado según Vannice y col. (21) por dos casos: el primero por la adición del segundo átomo de hidrógeno o un segundo caso que es la adsorción disociativa de H_2 como las etapas limitantes de la reacción; sin embargo es improbable que el último caso sea la etapa limitante de la velocidad por que esta se obtendría una dependencia de primer orden negativo sobre la concentración de citral, en contraste a la dependencia de orden cero observada.

Se han llevado a cabo otros estudios cinéticos sobre la hidrogenación de citral y entre estos pueden destacarse los siguientes:

Salmi y col. (24) en su trabajo de cinética de hidrogenación de citral (Figura 1. 11) en Ni/Al₂O₃, suponen por el contrario a Vannice y col (21), que durante la adsorción de H_2 en los sitios metálicos, conserva su molecularidad, por lo que al llevarse a cabo la adición de hidrógeno en la molécula orgánica, los dos átomos de hidrógeno reaccionan simultáneamente y, aun si la adsorción de H_2 es disociativa este proceso se mantiene, aunque también supone que tanto el H_2 como citral y sus derivados se adsorben sobre sitios metálicos de la misma naturaleza. De este modo se propone pues el modelo cinético tipo Langmuir–Hinshelwood como sigue:



Donde $\gamma=1$ ó $\gamma=2$, A_i es el compuesto orgánico i , * es el sitio metálico y A_i es el compuesto orgánico i hidrogenado cuando $i>3$.

Las consideraciones que se hacen en este modelo son similares a las hechas por Vannice y col. (21) ya que se supone que la adsorción de H_2 y de las especies orgánicas es rápida, mientras que las etapas de hidrogenación superficial son las etapas limitantes. De esta manera obtienen la expresión de velocidad siguiente.

$$R_k = k_k K_{A_j} K_H C_{A_j} \frac{C_H}{\left(1 + K_H C_H^{1/\gamma} + \sum K_{A_i} C_{A_i}\right)^{\gamma+1}} \quad (1.11)$$

Donde el subíndice k simboliza la etapa en la que el reactivo j toma parte en la reacción, K_{A_j} y K_H son las constantes de adsorción-desorción del compuesto j y de hidrógeno respectivamente.

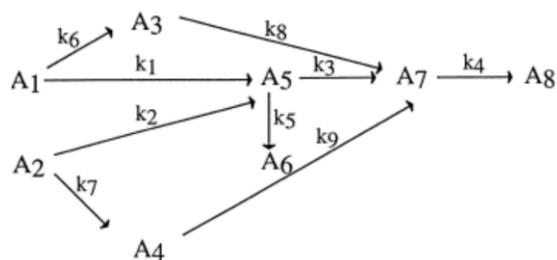


Figura 1. 11: Esquema de la hidrogenación de citral (24).

Donde A_1 =cis-citral, A_2 =trans-citral, A_3 =nerol, A_4 =geraniol, A_5 =citronelal, A_6 =acetal de citronelal, A_7 =citronelol y A_8 =3,7-dimetilcatnol.

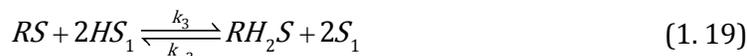
H. Rojas y col. (25) por su parte, en la hidrogenación de citral con un catalizador de Ir/TiO₂/SiO₂ propone un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood como el ya propuesto por Vannice y col. (21); sin embargo, agrega un mecanismo alternativo en el cual considera que el H_2 y los orgánicos se adsorben sobre sitios metálicos diferentes y de este modo genera dos modelos para la hidrogenación de citral y sus intermediarios de acuerdo a los siguientes.

Mecanismo I





Mecanismo II



Donde S es un sitio activo, S_1 es un segundo sitio activo en el mecanismo II, R es el reactivo orgánico, RH_2 es el producto hidrogenado, $H-S$, $R-S$, RHS y RH_2S son, hidrógeno adsorbido, especies orgánicas adsorbidas, Especies orgánicas medio hidrogenadas adsorbidas y productos y producto adsorbido respectivamente.

De estos dos mecanismos H. Rojas y col. (25) determinaron que la hidrogenación de citral, geraniol, nerol y citronelol cumple con el mecanismo I, pero la hidrogenación de citronelal cumple con el mecanismo II.

De manera general los mecanismos aplicados a la hidrogenación de citral son similares a los expuestos por Vannice. Por tanto es posible definir este mecanismo como el más aceptado.

1.3.2. Cinética de Isomerización de Citronelal

En cuanto a ciclización de citronelal se han realizado estudios cinéticos en fase homogénea de donde se ha concluido que la ciclización de citronelal hacia isopulegoles está definida por una cinética de primer orden (26; 27)

Por otro lado, Yadav y col. (28) han realizado un estudio sobre el cual se propone un esquema de la conversión de citronelal a isopulegol y algunos derivados (Figura 1. 12) en cuyo caso la etapa controlante es el ciclización de citronelal a isopulegol. Para ese esquema de reacción se

propone un modelo mecanístico tipo Langmuir-Hinshelwood considerando la siguiente secuencia de reacción basado en la Figura 1. 12.



El modelo propuesto para este sistema fue entonces como se presenta a continuación.

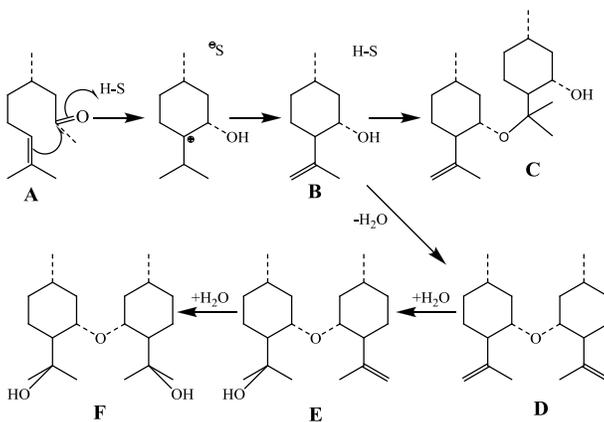


Figura 1. 12: Esquema de ciclización de citronelal.

1.4. Planteamiento del Problema

En la revisión de los antecedentes se ha destacado la importancia comercial del mentol y como esto ha impulsado la búsqueda de un proceso que en una primera instancia, lograra la satisfacción del mercado y recientemente la búsqueda de un proceso que no solo satisfaga la demanda del mercado sino también que cumpla con los lineamientos de un proceso sustentable. Diversas investigaciones se han llevado a cabo en este sentido, siendo la transformación de citral a mentol en una sola etapa como una posible ruta, el motivo de estudio durante la última década en la cual se han investigado diversos materiales catalíticos con alta actividad y selectividad. Se ha destacado también que los materiales propuestos poseen la característica de ser bifuncionales, es decir con propiedades hidrogenantes y de acidez del tipo Lewis y Brönsted. Sin embargo, en la mayoría de estos estudios se han olvidado aspectos fundamentales que afectan fuertemente la producción de mentol, tales como la temperatura del sistema, la concentración inicial de citral y la presión de H_2 .

En lo que a la cinética de la reacción de citral a mentol en una sola etapa corresponde no se ha publicado reporte alguno que trate sobre esto, sin embargo si se destacan diversos estudios sobre la hidrogenación de citral, donde se han propuesto varios modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood que describen el proceso de hidrogenación. Por otro lado, la cinética de la isomerización de citronelal a isopulegol también ha sido motivo de estudio aunque en menor proporción que la hidrogenación de citral. No obstante este hecho permite identificar otro campo de estudio en lo que a la transformación de citral a mentol se refiere y como una forma exploratoria, la conjunción de los dos estudios cinéticos puede ser un punto de partida para entender el mecanismo mediante el cual transcurre la reacción.

Recientemente J.C. Piña, B. Verastegui y T. Viveros (15) propuso un material basado en Ni/ZrO_2-PO_4 como catalizador en la producción de mentol a partir de citral. Sin embargo no se analizaron aspectos sobre la variación en el porcentaje de la carga de níquel, ni de iones fosfato y tampoco del cómo es que estas variantes afectan tanto a la conversión de citral a mentol, como a las propiedades del material. Así pues es importante analizar todos estos aspectos y otros como las variantes de operación en los que se pueden destacar la temperatura del sistema, la concentración inicial de citral y presión de H_2 , de modo que permitan determinar de mejor manera el potencial del material de Ni/ZrO_2-PO_4 como un material catalítico en la producción de mentol a partir de citral.

Dicho lo anterior, es entonces posible plantear los objetivos para el presente trabajo de investigación.

Objetivo General

- Preparar y caracterizar materiales de Ni/ZrO₂-PO₄, así como evaluar su actividad catalítica en la producción de mentol desde citral en una sola etapa, bajo diferentes condiciones de temperatura, concentración inicial de citral y presión de H₂.

Objetivos Particulares

- Sintetizar Zr(OH)₄ como precursor de ZrO₂, por el método de precipitación.
- Preparar zirconia dopada con 8, 12 y 16 % en peso de iones PO₄³⁻ mediante el contacto directo, por inmersión de ZrO₂ con una solución acuosa de iones PO₄³⁻.
- Preparar materiales con cargas de níquel de 3%, 6% y 12% en peso soportados en los materiales de zirconia fosfatada.
- Determinar las características físico-químicas de los catalizadores (termogravimetría, difracción de rayos X, Fisisorción de N₂, Espectrometría de Absorción Atómica, Cromatografía iónica, FTIR de piridina adsorbida y reducción a temperatura programada).
- Evaluar catalíticamente los materiales sintetizados, en la conversión en fase líquida de citral a mentol, bajo diferentes condiciones de reacción (temperatura, presión y concentración).
- Determinar la cinética de la conversión de citral a mentol.

Capítulo 2. Métodos Experimentales

2.1. Preparación de Catalizador

2.1.1. Síntesis de Hidróxido de Zirconio ($Zr(OH)_4$)

La síntesis de $Zr(OH)_4$ se llevó a cabo por el método de precipitación de acuerdo al método de Chuah y col. (17). Se prepararon soluciones acuosas de NH_4OH 5M (J.T. Baker 28-30%) y $ZrOCl_2 \cdot 6H_2O$ 1M (Aldrich). Utilizando embudos de adición se agregaron las soluciones acuosas gota por gota en un vaso de precipitados en el que se mezclaron a un pH constante de 10 ± 0.2 , a temperatura ambiente y en agitación vigorosa constante y el precipitado final se dividió en dos lotes.

El primer lote se lavó con agua desionizada y se filtró después de dos horas de digestión a temperatura ambiente, el precipitado fue lavado con agua desionizada y con la solución de NH_4OH 5M en forma repetida hasta que no se detectaron cloruros (Cl^-) en el filtrado, esto fue determinado por valoración con una solución de $AgNO_3$. Este material obtenido fue secado a $100^\circ C$ por 12 horas y etiquetado como Zr-E100.

El segundo lote fue sometido a digestión térmica, es decir se mantuvo a reflujo lento, manteniendo la temperatura de reflujo entre 70 a $75^\circ C$ en su licor madre (17) por 96 horas, el precipitado fue lavado con agua desionizada y con la solución de NH_4OH 5M en forma repetida hasta que no se detectaron cloruros (Cl^-) en el filtrado, esto fue determinado por valoración con una solución de $AgNO_3$. Este material obtenido fue secado a $100^\circ C$ por 12 horas y etiquetado como Zr-D100.

Se tomó una porción de los lotes Zr-E100 y Zr-D100 y se calcinaron a $500^\circ C$ por 4 horas los materiales resultantes se etiquetaron como Zr-E500 y Zr-D500 respectivamente.

2.1.2. Impregnación de iones Fosfato

Para la adición de fosfatos, primero se secó una parte de la muestra de Zr-D100 a $300^\circ C$ por 4 horas y posteriormente se llevó a cabo la fosfatación utilizando el método de Chuah y col. (17). En un vaso de precipitados que contenía 5 ml de una solución acuosa de $NH_4H_2PO_4$ (J. T.

Backer 99.7%) se agregó la muestra a fosfatar con una relación de $\sim 5 \text{ g}_{\text{solución}}/\text{g}_{\text{muestra}}$ con la finalidad de obtener un material con un porcentaje teórico de 8% ($0.1056 \text{ g}_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Zr-D100}}$), 12% ($0.1657 \text{ g}_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Zr-D100}}$) y 16% ($0.2314 \text{ g}_{\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Zr-D100}}$) en peso de fosfatos. La mezcla se mantuvo en agitación constante por una hora a temperatura ambiente y se secó a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. El material resultante se etiquetó como ZrP-8-D, ZP-12-D y ZrP-16-D respectivamente. Una vez que el material fosfatado estuvo seco, se sometió a calcinación por 4 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Las muestras respectivas se etiquetaron como ZrP-8-D500, ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500.

2.1.3. Preparación del catalizador soportado

La adición de níquel sobre ZP-8-D500 se llevó a cabo, utilizando soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker). Se impregnó 0.3 ml de la solución 1.756 M, 0.3 ml de la solución 3.625 ml y 0.55 ml de la solución 4.224 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por cada gramo de ZrP-8-D500 para obtener un porcentaje nominal de 3%, 6% y 12% en peso teórico de Ni soportado respectivamente. El material húmedo se dejó reposar por 12 horas a temperatura ambiente y se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Los materiales con contenido teórico de 3, 6 y 12 % en peso de Ni se etiquetaron como Ni(3)/ZrP-8-D500, Ni(6)/ZrP-8-D500 y Ni(12)/ZP-8-D500 respectivamente.

2.2. Caracterización Físicoquímica

2.2.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial

Los efectos del calor sobre los materiales son variados y pueden causar cambios en sus propiedades. El análisis termogravimétrico (ATG) brinda información sobre el cambio de masa en función de la temperatura y en análisis térmico diferencial (ATD) brinda información sobre cambios de energía de los materiales en función de la temperatura de manera que es posible asociar un cambio de energía exotérmica o endotérmica a un cambio físico del material. Es por ello que se llevaron a cabo el ATG y el ATD a los materiales de Zr-E100, Zr-D100, ZP-8-D y ZP-12-D.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo NETZSCH STA 409 EP equipado con un portamuestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para el análisis se utilizaron cargas de muestra entre 50 y 100 mg

las cuales se sometieron a calentamiento a una velocidad de 10 °C/min a partir de 20°C hasta 1000°C. Los análisis se realizaron sin muestra de referencia y en atmosfera de aire estático.

2.2.2. Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas de los materiales se determinaron por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DR-X) en un equipo D-500 SIEMENS con una incidencia de un haz de rayos X de 2θ sobre la muestra.

2.2.3. Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron con la técnica de Fisisorción de N₂ utilizando un equipo AUTOSORB-1 Quantachrome. Previo al análisis, los materiales se desgasificaron a vacío a una temperatura de 100°C para limpiar cualquier gas adsorbido sobre la superficie de los mismos. Las isotermas de adsorción de N₂ gaseoso se determinaron a temperaturas de ebullición de N₂ líquido (77 K). El área superficial específica se determinó por el método de BET (Brunauer-Emmet-Teller) utilizando los primeros cinco puntos de la isoterma (29), la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). El diámetro de poro promedio y el volumen de poro promedio también fueron determinados.

La clasificación de los poros se realizó de acuerdo con la medida del diámetro de poro (D_p) estipulado por la IUPAC (29) y presentada en las ecuaciones (2.1)-(2.3).

$$\text{microporos} \longrightarrow D_p < 20 \text{ \AA} \quad (2.1)$$

$$\text{mesoporos} \longrightarrow 20 \text{ \AA} \leq D_p \leq 500 \text{ \AA} \quad (2.2)$$

$$\text{macroporos} \longrightarrow D_p \geq 500 \text{ \AA} \quad (2.3)$$

2.2.4. Espectrometría de Absorción Atómica

Mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) se cuantificó la cantidad de Ni presente en los catalizadores Ni₃/ZP8-D500, Ni₆/ZP8-D500 y Ni₁₂/ZP8-D500. Para ello se utilizó un equipo "SpectrAA 220 FS atomic absorption Spectrometer VARIAN". Los patrones usados para la curva de calibración fueron soluciones de Ni de 180, 120 y 100 ppm.

Para el análisis, los materiales fueron sujetos a una digestión en agua regia preparada con HNO₃ (J.T. Baker 65.7%) y HCl (J.T. Baker 36.5-38%) en una relación 50:50. Para la digestión se utilizaron 100 ml agua regia por cada 100 mg de material, esta mezcla se calentó a ebullición lenta hasta que se consumió aproximadamente la mitad de la solución. La solución resultante de la digestión se filtró y se aforó a 100 ml para su análisis.

2.2.5. Reducción a Temperatura Programada

Se llevó a cabo la reducción a temperatura programada (RTP) de los materiales Zr-D500, ZrP-8-D500 y materiales en forma de óxidos Ni(X)/ZrP-8-D500 (X=3, 6, 12) en un equipo ISRI (In Situ Research Instruments) RIG-100. Se utilizó un reactor de cuarzo el cual se cargó con ~50 mg de material a través del cual se hizo pasar un flujo de H₂ en Ar a una proporción de 10:90 en balance. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con una temperatura inicial de 20°C hasta 900°C.

2.2.6. Cromatografía Iónica

La cuantificación de los iones PO₄³⁻ se llevó a cabo por cromatografía iónica, utilizando un cromatógrafo DIONEX ICS-3000 Series VWD con un detector de conductividad. La columna utilizada para el análisis fue una IonPac AS7. El acarreador utilizado fue una solución acuosa de NaOH a una concentración de 35 mM con un flujo de 0.8 ml/min.

Para el análisis se construyó la curva de calibración a partir de dos soluciones acuosas de NH₄H₂PO₄ cuyas concentraciones fueron 0.1 M y 0.01 M. las muestras analizadas fueron las mismas que se analizaron con la técnica de EAA; sin embargo, estas soluciones fueron diluidas una proporción de 1 ml de cada muestra en 50 ml.

2.2.7. Espectroscopia de Absorción Infrarroja de Piridina (IR-TF C₅H₅N)

Para determinar la el tipo de acidez en la superficie del catalizador se utilizó la técnica de espectroscopia de absorción infrarroja de piridina adsorbida. El análisis se llevó a cabo en un equipo Nicolet modelo Nexus 470 FT-IR E.S.P., en el que se adaptó un sistema de vidrio que contenía una celda de CaK. El material del soporte en que se sujetó la pastilla de muestra (previamente preparada) era de cuarzo. Las muestras utilizadas para el análisis fueron

previamente calcinadas a 500 °C por un periodo de 4 horas antes de ser comprimidas a pastillas.

Una vez montado el sistema se llevó a cabo el pretratamiento de la muestra calentando a 400 °C por 15 minutos para liberar cualquier rastro de humedad que pudiera existir y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez que el sistema estuvo frío, este se saturó con C₅H₅N y se obtuvo el espectro, posteriormente el sistema se sometió a vacío para retirar la piridina en exceso y nuevamente se obtuvo el espectro a temperatura ambiente.

La desorción de piridina efectuó a 400 °C tomando un espectro de piridina adsorbida en intervalos de 50 °C (50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350°C y 400 °C) durante el calentamiento del sistema.

2.2.8. Isomerización de Citronelal

En la evaluación de los materiales Zr-E500, Zr-D500, ZrP-8-500, ZrP-12-500 y ZrP-16-500 en la isomerización de citronelal (Aldrich 95 %) al 0.2 M en ciclohexano como solvente, se utilizaron 100 mg de catalizador y 25 ml de solución. La reacción se llevó a cabo en condiciones de reflujo y agitación constante.

Los productos de reacción se identificaron por cromatografía de gases en un equipo Agilent Technologies 6890N equipado con un detector de masas Agilent Technologies 5973Network.

La conversión (X) de Citronelal se definió como:

$$X_{\text{Citronelal}} = \frac{C_{0-\text{citronelal}} - C_{\text{Citronelal}}}{C_{0-\text{Citronelal}}} \quad (2.4)$$

El rendimiento (Y) hacia Isopulegoles se definió como sigue:

$$Y_{\text{Isopulegoles}} = \frac{C_{\text{Isopulegoles}}}{X_{\text{Citronelal}} C_{0-\text{Citronelal}}} \quad (2.5)$$

La estereoselectividad hacia (±)-Isopulegol se definió de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S_{\pm -\text{Isopulegol}} = \frac{C_{\pm -\text{Isopulegol}}}{\sum C_{\text{Isopulegoles}}} \quad (2.6)$$

2.2.9. Activación del catalizador

Debido a que el catalizador de níquel soportado se encuentra en un estado oxidado (NiO), fue necesaria la activación previa a la reacción mediante el proceso de reducción de NiO. Este proceso se efectuó calentando la muestra contenida en un reactor tubular de vidrio, a 500 °C por 4 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo un flujo de H₂ (4.5) de 50 cm³/min. El enfriamiento del catalizador se efectuó bajo el mismo flujo de H₂ hasta temperatura ambiente.

2.2.10. Conversión de Citral a Mentol

Las pruebas de conversión de citral a mentol se llevaron a cabo en fase líquida utilizando un reactor batch Parr serie 4560, con un volumen de 450 ml, equipado con un solenoide de 115 V, chaqueta de calentamiento, tubo buzo, puerto de muestreo y un controlador de temperatura Parr modelo 4863 (Figura 2. 1). Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura y presión constante y agitación de 1000 rpm. Los parámetros estudiados fueron Concentración inicial de citral ($C_{0-Citral}$), Temperatura (T) y Presión (P) de reacción. Las variaciones a estos parámetros fueron de la siguiente manera: $C_{0-Citral} = (0.025, 0.05, 0.1, 0.2)$ mol/L, T= (70, 85, 100, 115) °C y P= (200, 225, 250, 275) psi.

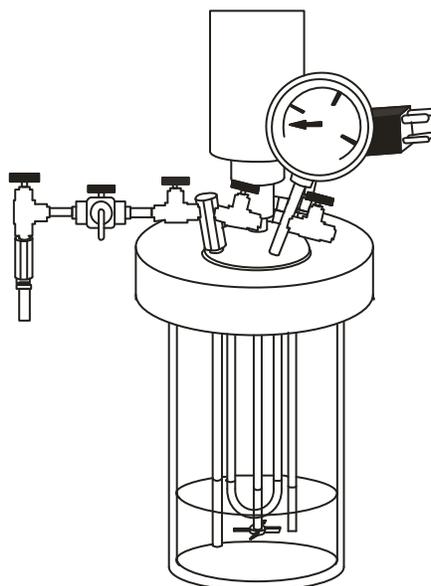


Figura 2. 1. Reactor Parr utilizado para la conversión de citral a mentol.

Las soluciones de citral (Aldrich 95 %) en ciclohexano como solvente (J.T. Baker grado reactivo) fueron desgasificadas con N₂ o Ar durante su preparación para evitar la oxidación del catalizador.

El reactor fue cargado con 100 ml de la solución de citral en ciclohexano y una relación de catalizador en todos los casos de $\sim 0.037 \text{ g}_{\text{catalizador}}/\text{ml}_{\text{solución}}$. Esta se realizó en una cámara de atmosfera inerte (N₂ o Ar) para evitar la oxidación del catalizador al contacto con aire. El calentamiento del sistema se llevó a cabo en atmosfera de N₂, al llegar a la temperatura de reacción se obtuvo la primera muestra, se purgó el sistema de N₂ y se presurizó con H₂ (5.0 ultra alta pureza) hasta la presión de reacción. Las muestras se obtuvieron en intervalos de 15 min durante las primeras 3 horas de reacción y posteriormente en intervalos de 30 min.

Los productos de reacción se identificaron por cromatografía de gases en un equipo Agilent Technologies 6890N equipado con un detector de masas Agilent Technologies 5973Network. Las concentraciones de las diferentes especies fueron determinadas utilizando curvas de calibración.

El rendimiento de mentoles fue calculado por medio de la siguiente expresión.

$$Y_{\text{Mentoles}} = \frac{C_{\text{Mentoles}}}{X_{\text{Citral}} C_{0-\text{Citral}}} \quad (2.7)$$

Y la Selectividad hacia la mezcla racémica de (±)-mentol se calculó mediante la expresión de la ecuación (2.8).

$$S_{\pm \text{Mentol}} = \frac{C_{\pm \text{Mentol}}}{\sum C_{\text{Mentoles}}} \quad (2.8)$$

2.2.11. Efectos de transporte

Se sabe que una reacción puede ser limitada por los efectos de transporte tanto de masa como de calor de modo que los datos obtenidos no sean meramente cinéticos. Por ello es importante determinar cuál es la influencia de los efectos de transporte en la conversión de citral a mentol en una sola etapa.

Existen criterios para determinar la ausencia de limitaciones por difusión externa e interna que pueden ser aplicados. El criterio Weisz-Prater (WP) permite averiguar respectivamente si hacer caso omiso o no de la transferencia de masa interna.

El criterio de WP representa la relación de la velocidad de reacción y la velocidad de difusión en los poros (30) y se establece como sigue:

$$\phi_{WP} = \frac{r_{obs} \rho_c R_p^2}{C_{s,A} D_{eff}} \quad (2.9)$$

Donde ϕ_{WP} es el parámetro adimensional de WP, r_{obs} es la velocidad de reacción en $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, ρ_c es la densidad del catalizador en $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{cm}^{-3}$, R_p es el radio de partícula del catalizador en cm, $C_{s,A}$ es la concentración del reactante en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ en la superficie del catalizador y D_{eff} es la difusividad efectiva en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y está dada por las siguiente expresión (31).

$$D_{eff} = \frac{D_b \theta}{\tau} \quad (2.10)$$

Donde D_b es la difusividad en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ de un determinado componente en todo el volumen, τ es el factor de tortuosidad y θ es la porosidad del granulo de catalizador cuyos valores sugeridos por la literatura sean $\tau = 4$ y $\theta = 0.5$ respectivamente (31).

Para el cálculo de D_b se utilizó la siguiente ecuación para la difusividad de un soluto diluido (<10% mol) en cualquier solvente excepto agua (30).

$$D_{\text{citral/ciclohexano}}^0 = 4.4 \times 10^{-15} \frac{T}{\eta_{\text{ciclohexano}}} \left(\frac{V_{\text{ciclohexano}}}{V_{\text{citral}}} \right)^{1/6} \left(\frac{L_{\text{ciclohexano}}^{\text{vapor}}}{L_{\text{citral}}^{\text{vapor}}} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Donde T es la temperatura del sistema en K, η es la viscosidad en $\text{Pa} \cdot \text{s}$, V_i es el volumen molar al punto de ebullición normal del componente i en $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ y L_i^{vap} es la entalpía de vaporización a la temperatura de ebullición normal en $\text{J} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

Bajo condiciones de reacción isotérmica los valores para criterio de WP establecen la ausencia de efectos de transporte de masa intrapartícula, de acuerdo a la tabla, donde se muestran valores máximos de ϕ_{WP} según el orden de reacción (30).

Tabla 2. 1. Criterio de WP para diferentes órdenes de reacción.

Orden de reacción	Valor de ϕ_{WP}
$n = 0$	$\phi_{WP} \leq 6$
$n = 1$	$\phi_{WP} \leq 0.6$
$n = 2$	$\phi_{WP} \leq 0.3$

2.2.12. Modelo Cinético

El modelo utilizado para describir la cinética de la transformación de citral mentol en una sola etapa se realizó de acuerdo a la compleja red de reacción de citral presentada incluyendo las reacciones paralelas y en serie tal como se muestra en la Figura 2. 2, de modo que el mecanismo de reacción se expresó como sigue⁴.

Para los procesos de hidrogenación se planteó el mecanismo que tiene la forma descrita por la serie de ecuaciones siguientes.

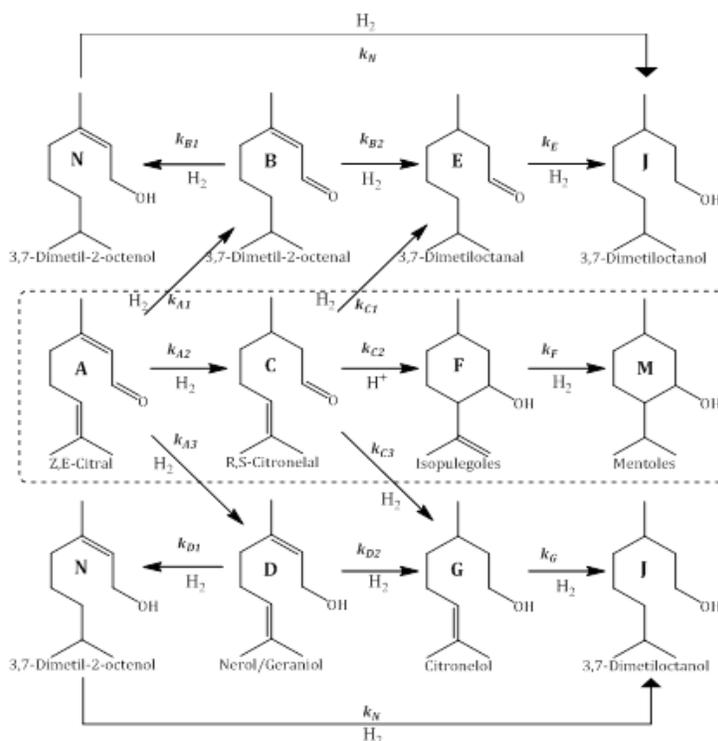
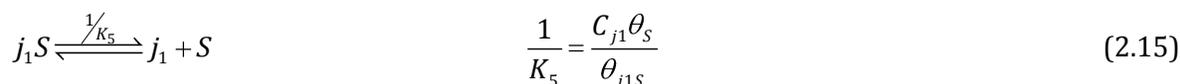
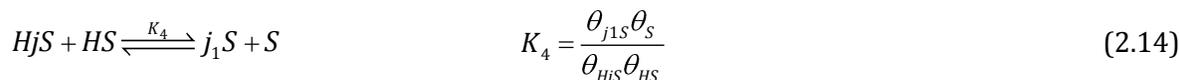
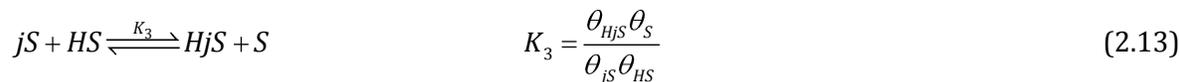
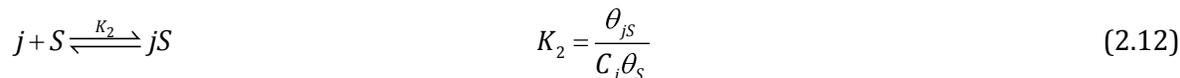
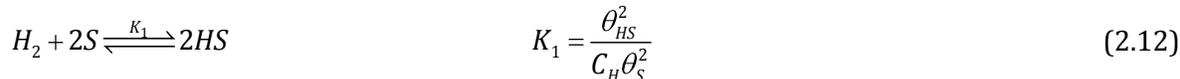


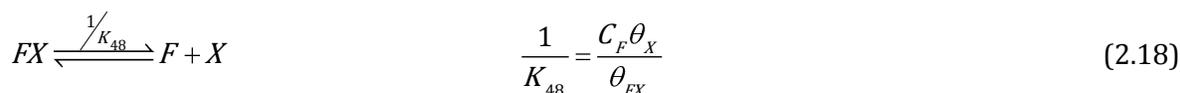
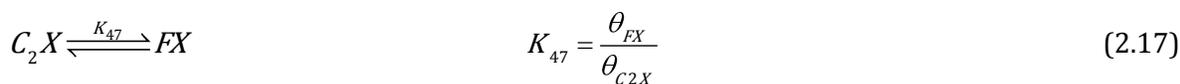
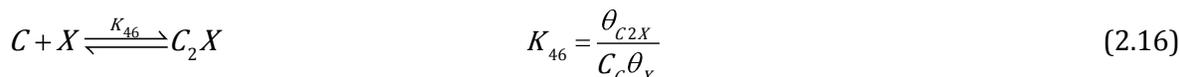
Figura 2. 2. Red de reacción de citral en presencia de un catalizador bifuncional.

⁴ Para un desarrollo más detallado ver el apéndice A.2



Donde j representa al componente orgánico que sufre la hidrogenación a un componente j_1 , S representa los sitios metálicos, C_j y C_H son las concentraciones del orgánico j y de H_2 disuelto respectivamente K_i es la constante de equilibrio correspondiente a cada proceso ya sea de reacción o de adsorción en cada etapa i ($i=1, 2, 3 \dots n$), θ_S es la fracción de sitios metálicos libres, θ_{hs} ($h=j, H, Hj$ y j_1) es la fracción de sitios metálicos ocupados, Hj es el orgánico j a medio hidrogenar y j_1 es el orgánico j completamente hidrogenado.

La isomerización de citronelal se planteó como sigue



Donde C es citronelal, C_2 es citronelal en el estado adsorbido, F es isopulegol, X representa los sitios ácidos, θ_X simboliza a los sitios ácidos libres, θ_{C_2X} y θ_{FX} son los sitios ocupados tanto por citronelal como por isopulegol.

En cada proceso de hidrogenación, se supuso que la adición del segundo átomo de hidrógeno es la etapa que limita la reacción. En el proceso de ciclización de citronelal se propuso que la reacción superficial es también la etapa que limita la reacción.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (2.19)$$

$$\theta_x = \frac{1}{1 + K'_C C_C + K'_F C_F} \quad (2.20)$$

De modo que después de una larga serie de operaciones algebraicas y de sustituir el respectivo balance de sitios tanto metálicos (ec.(2.19)) como ácidos (ec.(2.20)) se obtiene la series de ecuaciones mostradas a continuación.

$$r_{A1} = \frac{k_{A1} K_3 K_2 K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.21)$$

$$r_{A2} = \frac{k_{A2} K_7 K_6 K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.22)$$

$$r_{A3} = \frac{k_{A3} K_{11} K_{10} K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.23)$$

$$r_{B1} = \frac{k_{B1} K_{15} K_{14} K_1 C_B C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.24)$$

$$r_{B2} = \frac{k_{B2} K_{19} K_{18} K_1 C_B C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.25)$$

$$r_{D1} = \frac{k_{D1} K_{31} K_{30} K_1 C_D C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.26)$$

$$r_{D2} = \frac{k_{D2} K_{35} K_{34} K_1 C_D C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.27)$$

$$r_N = \frac{k_N K_{54} K_{17} K_1 C_N C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.28)$$

$$r_{C1} = \frac{k_{C1} K_{23} K_{22} K_1 C_C C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.29)$$

$$r_{C3} = \frac{k_{C3} K_{27} K_{26} K_1 C_C C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2 \quad (2.30)$$

$$r_E = \frac{k_E K_{39} K_{21} K_1 C_E C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (2.31)$$

$$r_G = \frac{k_G K_{43} K_{29} K_1 C_G C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (2.32)$$

$$r_F = \frac{k_F K_{50} K_{49} K_1 C_F C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (2.33)$$

$$r_{C2} = \frac{k_{C2} K_{46} C_C}{1 + K'_C C_C + K'_F C_F} \quad (2.34)$$

Donde r_{A1} , r_{A2} , r_{A3} y las respectivas constantes k_{A1} , k_{A2} , k_{A3} (en lo subsecuente se aplica esto mismo) corresponden a las etapas de reacción de citral a 3,7-dimetil-2-octenal, citral a citronelal y citral a los isómeros de geraniol y nerol; r_{B1} , r_{B2} corresponden a las etapas de reacción de 3,7-dimetil-2-octenal hacia 3,7-dimetil-2-octenol y 3,7-dimetiloactanal; r_{D1} , r_{D2} son las etapas de reacción de los isómeros Geraniol/Nerol hacia 3,7-dimetil-2-octenol y citronelol respectivamente; r_N es la etapa de reacción de 3,7-Dimetil-2-octenol hacia 3,7-dimetiloctanol; r_{C1} , r_{C2} y r_{C3} corresponden a las etapas de reacción de citronelal a 3,7-dimetiloctanol, isopulegoles y citronelol; r_E y r_G corresponden a las etapas de reacción de 3,7-dimetiloactanal y citronelol hacia 3,7-dimetiloctanol; finalmente r_F es la etapa de reacción de isopulegoles hacia mentoles. K_i (donde $i=A, B, C, D, E, F, G, J, M$ y N) corresponden a las constantes de adsorción en los sitios metálicos de cada componente en el proceso de hidrogenación; K_1 es la constante de adsorción de H_2 ; K'_j (donde $j= C$ y F) corresponde a constante de adsorción de cada componente j presente en la reacción sobre los sitios ácidos.

Cabe destacar que en lo respectivo al balance de sitios ácidos se tiene conciencia de la interacción tanto de citral como de todos los productos de reacción, con los sitios ácidos y que por tanto deberían ser considerados en el balance de sitios ácidos; sin embargo debido a que no se tienen productos derivados de la interacción de estos con los sitios ácidos no se toma en cuenta. No obstante es posible que al hacer más complejo el modelo cinético estos puedan tomarse en cuenta, pero para efectos de este trabajo solo se tomó en cuenta la interacción de citronelal y los isopulegoles con los sitios ácidos.

Al realizar el balance de materia en el reactor se obtuvieron las expresiones siguientes:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_{A1} - r_{A2} - r_{A3} \quad (2.35)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_{A1} - r_{B1} - r_{B2} \quad (2.36)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_{A2} - r_{C1} - r_{C2} - r_{C3} \quad (2.37)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_{A3} - r_{D1} - r_{D2} \quad (2.38)$$

$$\frac{dC_N}{dt} = r_{D1} + r_{B1} - r_N \quad (2.39)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_{B2} + r_{C1} - r_E \quad (2.40)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = r_{C2} - r_F \quad (2.41)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = r_{C3} + r_{D2} - r_G \quad (2.42)$$

$$\frac{dC_J}{dt} = r_E + r_G + r_N \quad (2.43)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = r_F \quad (2.44)$$

De esta forma que al sustituir las ecuaciones (2.21)-(2.34) en los balances de materia (ec.(2.35)-(2.44)) se obtiene el modelo para describir la velocidad de generación de cada componente y está dado de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$R_A = -\frac{k_{AB} + k_{AC} + k_{AD} C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.45)$$

$$R_B = \frac{k_{AB} C_A C_{H_2} - k_{BN} + k_{BE} C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.46)$$

$$R_C = \frac{k_{AC} C_A C_{H_2} - k_{CE} + k_{CG} C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} - \frac{k_{CF} C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} \quad (2.47)$$

$$R_D = \frac{k_{AD}C_A C_{H_2} - k_{DN} + k_{DG} C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.48)$$

$$R_N = \frac{k_{DN}C_D C_{H_2} + k_{BN}C_B C_{H_2} - k_{NJ}C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.49)$$

$$R_E = \frac{k_{BE}C_B C_{H_2} + k_{CE}C_C C_{H_2} - k_{EJ}C_E C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.50)$$

$$R_F = \frac{k_{CF}C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} - \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.51)$$

$$R_G = \frac{k_{CG}C_C C_{H_2} + k_{DG}C_D C_{H_2} - k_{GJ}C_G C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.52)$$

$$R_J = \frac{k_{EJ}C_E C_{H_2} + k_{GJ}C_G C_{H_2} + k_{NJ}C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.53)$$

$$R_M = \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (2.54)$$

Donde k_{AB} , k_{AC} , k_{AD} son las respectivas constantes de reacción de citral hacia 3,7-dimetil-2-octenal, citronelal y a los isómeros geraniol/nerol; k_{BN} , k_{BE} corresponden a las constantes de reacción de 3,7-dimetil-2-octenal hacia 3,7-dimetil-2-octenol y 3,7-dimetiloactanal; k_{DN} , k_{DG} Son las constantes de reacción de los isómeros Geraniol/Nerol hacia 3,7-dimetil-2-octenol y citronelol respectivamente; k_{NJ} es la constante de reacción de 3,7-Dimetil-2-octenol hacia 3,7-dimetiloctanol; k_{CE} , k_{CF} y k_{CG} corresponden a las constantes de reacción de citronelal a 3,7-dimetiloctanol, isopulegoles y citronelol; k_{EJ} y k_{GJ} corresponden a las constantes de reacción de 3,7-dimetiloactanal y citronelol hacia 3,7-dimetiloctanol; finalmente k_{FM} es la constante de reacción de isopulegoles hacia mentoles.

$$\sum_i K_i C_i = 1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}} \quad (2.55)$$

$$\sum_j K'_j C_j = K'_C C_C + K'_F C_F \quad (2.56)$$

Al ajustar las ecuaciones (2.45)-(2.54) a los datos experimentales es posible determinar los parámetros cinéticos.

2.2.13. Ajuste de parámetros cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos de la transformación en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa es un problema de optimización numérica de una función objetivo (función de mínimos cuadrados); donde la función objetivo es la suma cuadrática de los errores entre el valor experimental y el valor que predice el modelo consistente del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.

$$S(\theta) = \sum_1^N y_{experimental} - y_{modelo}^2 \quad (2.57)$$

Para la minimización de la ecuación (2.57) se empleó el método híbrido generado por Ramírez-Rodríguez y col. (32) el cual consiste en la discretización por diferencias finitas y resolución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con el método de Runge-Kutta-Fehlberg. De esta forma se aplica a la función de minimización el método directo de Luus-Jaakola, para generar un vector de parámetros, el cual se introduce como vector inicial para el método de Levenberg-Marquardt (LM), en el que se incluye el cálculo en cada iteración de los valores característicos de la matriz Hessiana, a fin de obtener el nuevo valor del parámetro λ del método LM. Además, el método de Levenberg-Marquardt toma en cuenta el gradiente de la función, lo que ofrece una garantía de que se ha llegado a un valor mínimo de la función de mínimos cuadrados.

Capítulo 3. Resultados y Discusiones

3.1. Análisis Térmico Gravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

La caracterización por análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) de las muestras Zr-E100, Zr-D100, ZrP-8-D, ZrP-12-D y Ni₃/ZrP-8-D se presentan en los termogramas de la Figura 3. 1 (a) donde se observa que la pérdida de masa de las muestras en general se presenta por debajo de los 350 °C, lo cual puede ser asociado con la eliminación de agua de las muestras.

Por otro lado en los perfiles de ATD (Figura 3. 1 (b)) se aprecian señales endotérmicas por debajo de 350 °C correspondientes a la pérdida de masa que se asoció con la pérdida de agua de las muestras y posteriormente la descomposición de Zr(OH)₄ a ZrO₂ (33). De acuerdo con J. A. Wang y col. (33) y P. Jakubus y col. (34) las señales exotérmicas que se presentan en los perfiles de ATD de la Figura 3. 1 (b) con mínimos en ~415°C, ~580 °C y ~865 °C correspondientes a las muestras de ZrE-100, Zr-D100, y ZrP-8-D100, indican la descomposición de una ZrO₂ amorfa a una ZrO₂ cristalina.

El efecto de la digestión térmica sobre la síntesis de ZrO₂ puede apreciarse al comparar las temperaturas de los intervalos considerados como puntos de cristalización, se puede notar un desplazamiento de este intervalo para la muestra sujeta a digestión. De acuerdo con lo reportado por Chuah (17) la digestión térmica elimina los defectos que producen el crecimiento de los cristales, lo cual podría retardar el proceso de cristalización mostrando un comportamiento como en el termograma (2) de Figura 3. 1 (b).

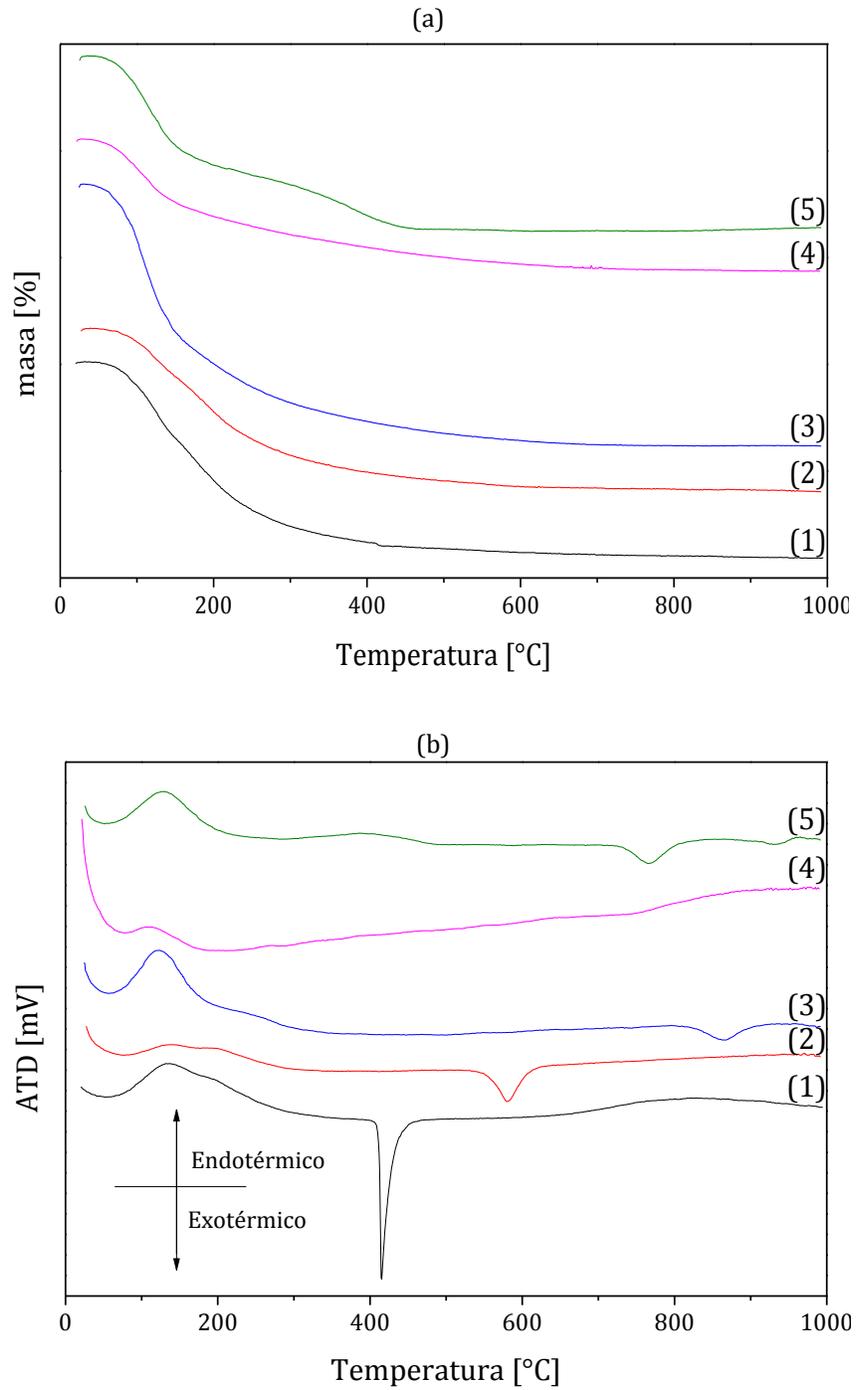


Figura 3. 1. Termogramas de ATG (a) y ATD (b) de (1) Zr-E100, (2) Zr-D100, (3) ZrP-8-D100, (4) ZrP-12-D100 y Ni(3)/ZrP-8-D500.

La adición de iones fosfato (PO_4^{3-}) sobre la zirconia (termograma (3) Figura 3. 1 (b)) también ejerce un efecto de desplazamiento del intervalo de temperaturas asociadas con la cristalización, desplazando el centro de la señal exotérmica casi $300\text{ }^\circ\text{C}$ respecto de Zr-D100. De acuerdo con Chuah (17) los iones PO_4^{3-} inhiben en cierto grado la sinterización del material retardando la cristalización, y como puede apreciarse en el termograma (4) de la Figura 3. 1 (b) al incrementar la cantidad de iones PO_4^{3-} sobre la superficie de zirconia, la cristalización de este material prácticamente se inhibe.

Cabe destacar que no se observan pérdidas visibles a temperaturas mayores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ que puedan ser asociados con la pérdida de iones PO_4^{3-} , lo cual podría significar que los fosfatos se mantienen en la superficie de la zirconia hasta altas temperaturas (35).

3.2. Difracción de Rayos X

La Figura 3. 2 muestra los patrones de difracción de Rayos X (DR-X) de las diferentes muestras. Donde Zr-E100 el cual se muestra en el difractograma 1, presenta una mezcla de fases cristalinas de zirconia monoclinica (Zr-m) y zirconia tetragonal (Zr-t), resultado coherente con los reportes en (17; 36; 34) sobre la precipitación convencional de la sal de ZrOCl_2 .

Cuando el precipitado de ZrOCl_2 es posteriormente sometido a reflujo en su licor madre (digestión térmica) se obtiene un material precursor que produce únicamente Zr-t, tal como se muestra en el difractograma 2 de la Figura 3. 2. Se ha propuesto que este método de síntesis produce el mismo efecto que los cationes trivalentes como Y^{3+} y Gd^{3+} que es originar vacancias de iones oxígeno, los cuales se presume son responsables de la estabilización de la fase tetragonal en la zirconia (37).

Por otro lado, como se observa en los difractogramas 3 y 4 de la Figura 3. 2, la adición de iones PO_4^{3-} también ejerce un efecto sobre la zirconia ya que se obtiene un material amorfo cuando este es tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ tanto para el material que contiene 8% como el contiene 12 % en peso nominal de iones fosfato. Esto de acuerdo a los reportes sobre el sistema de $\text{ZrO}_2\text{-PO}_4$ (17; 35) se debe a que los iones fosfato confieren cierta resistencia al sinterizado de la zirconia durante la calcinación

Al impregnar una solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sobre ZrP-8-D500 en un porcentaje de 3 % en peso nominal de Ni, tal como se presenta en el difractograma 5 de la Figura 3. 2 no causa ningún efecto visible por DR-X, ya que aún conserva su estructura amorfa o microcristalina. No obstante el aumento en el porcentaje en peso nominal de Ni a 6 y 12% es posible detectar en los difractogramas 6 y 7 de la Figura 3. 2, un ligero efecto de cristalización de la zirconia fosfatada. Esto de acuerdo con los estudios realizados por Jong R. S. y col (38) se debe a que la interacción de NiO con la superficie ZrO_2 induce la transición zirconia amorfa a una fase tetragonal y esta fase es precisamente la que se distingue en los difractogramas en cuestión.

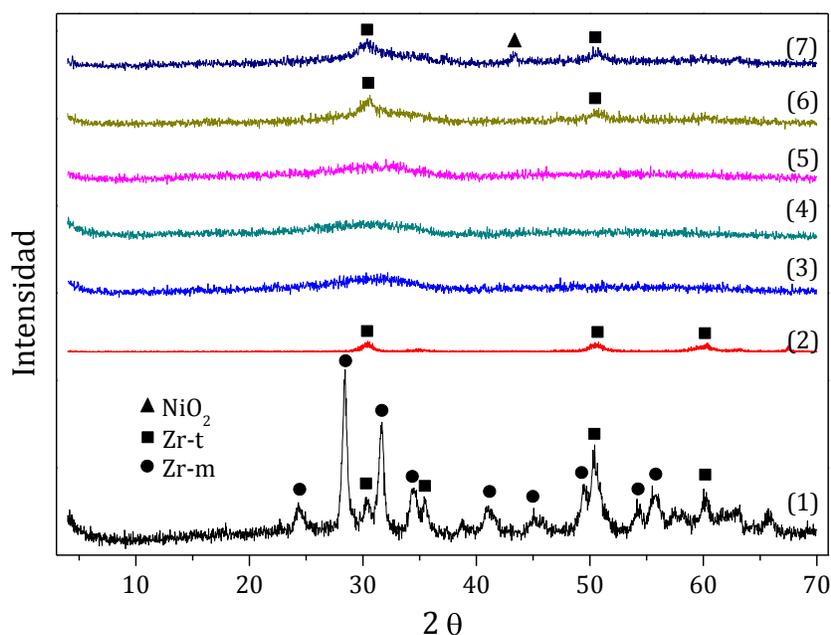


Figura 3. 2. Patrones D-RX de (1) Zr-E500, (2) Zr-D500, (3) ZrP-8-D500, (4) ZrP-12-D500, (5) Ni(3)/ZrP-8-D500, (6) Ni(6)/ZrP-8-D500, (7) Ni(12)/ZrP-8-D500.

Se calculó el tamaño promedio de partícula de los materiales que presentaron cristalinidad, por medio de la ecuación de Scherrer (Ec.(3.1)) utilizando los picos localizados en $2\theta=28.42^\circ$ y $2\theta=30.43^\circ$ de los correspondientes difractogramas 1 y 2 de la Figura 3. 2.

$$d_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Donde d_p es el tamaño promedio de partícula, K es la constante de Debye Scherrer (con un valor típico de 0.9) λ es la longitud de onda de radiación (1.5418 nm), θ es el ángulo del pico de difracción y β es el ensanchamiento del perfil de difracción debido al tamaño del cristal que puede definirse por la Ec.(3.2)

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (3.2)$$

Donde B es el ancho de pico a media altura y b es el ensanchamiento intrínseco del equipo. De esta forma se obtuvo para la zirconia sujeta a digestión térmica (Zr-D500) un tamaño promedio de cristal de 6-8 nm y la zirconia sin digestión posee un tamaño promedio de cristal de 16-20 nm.

3.3. Fisisorción de N₂

De la pruebas de fisisorción de N₂ se obtuvieron las isotermas y la distribución del diámetro de poro, así como áreas BET, el diámetro de poro promedio y el volumen de poro promedio de los diferentes materiales.

De acuerdo con la clasificación de isotermas emitida por la IUPAC (39) las isotermas ilustradas en la Figura 3. 3 (a, c, e), son características del tipo IV, el cual es asociado al fenómeno de condensación capilar que ocurre debido a que los materiales analizados son mesoporosos y de alta energía de adsorción.

A causa del fenómeno de condensación capilar se produce una histéresis, que para los materiales aquí utilizados se clasifican de acuerdo a la IUPAC (39) en tipo H3 para todos los casos de la Figura 3. 3 (a, c, e).

En cuanto a la distribución del diámetro de poro (Figura 3. 3) determinado por el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), se obtuvieron distribuciones unimodales para las muestras ZrP-12-D500, ZrP-16-D500 y Ni(X)/ZrP-8-D500 (x=6, 12), distribuciones bimodales para Zr-E500, Zr-D500, ZrP-8-D500 y Ni3/ZrP-8-D500. Esto indica que la bimodalidad en la distribución de poros se pierde gradualmente con el aumento ya sea de iones PO₄³⁻ o de la carga metálica.

En todos los materiales la distribución de poro promedio se encontró en el intervalo de mesoporosidad, lo cual es adecuado para el tipo de moléculas que se manejan en el proceso de

conversión de citral a mentol, ya que el diámetro de las moléculas de la red de reacción se encuentran entre 8 y 15 Å

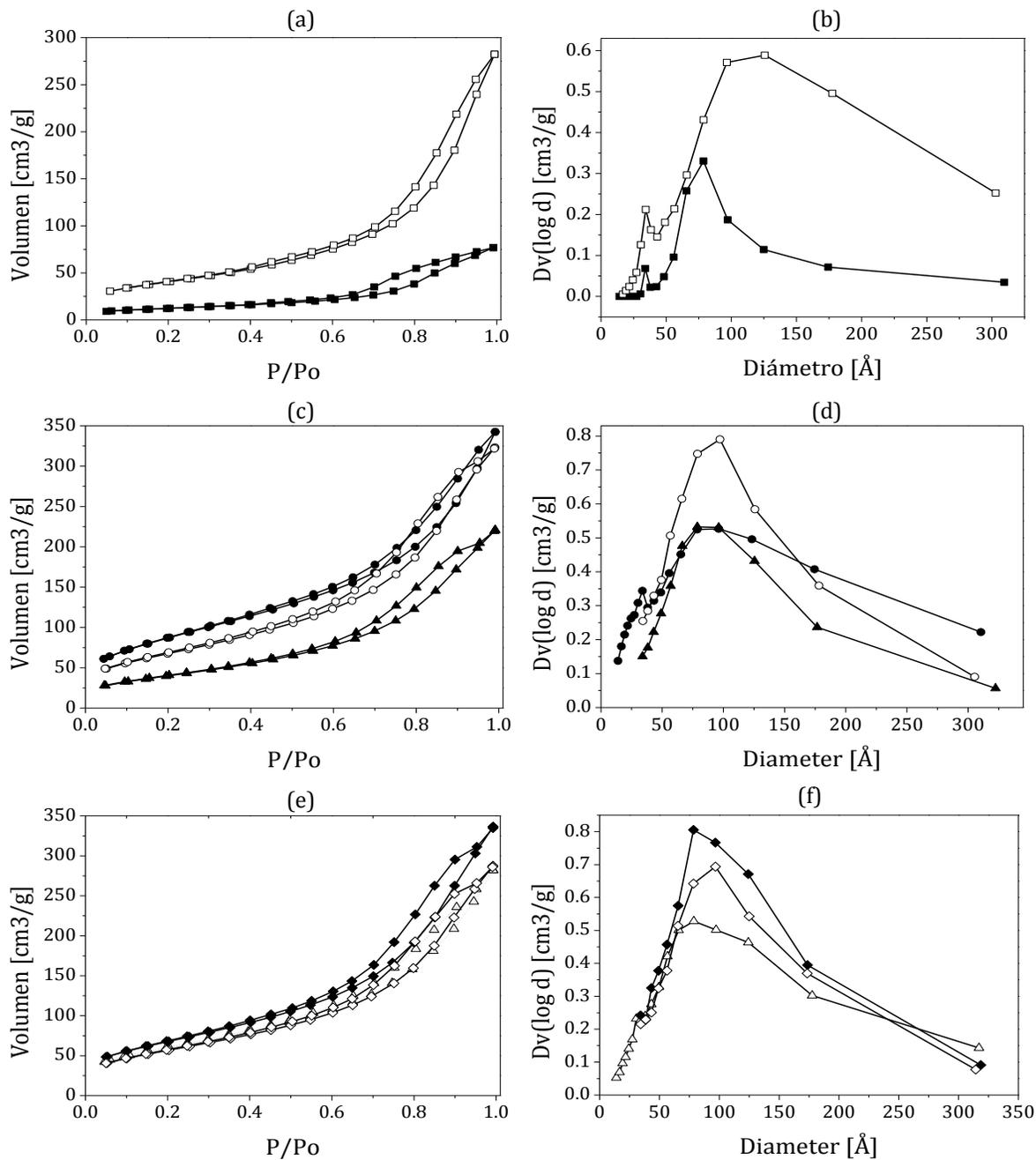


Figura 3. 3: Fisisorción de N_2 de ■Zr-E500, □Zr-D500, ●ZrP-8-D500, ○ZrP-12-D500, ▲ZrP-16-D500, △Ni(3)/ZrP-8-D500, ◆Ni(6)/ZrP-8-D500 y ◇Ni(12)/ZrP-8-D500.

Las áreas superficiales (S_{BET}), los volúmenes de poro (V_p) y diámetros promedio de poro (D_p) son presentados en la Tabla 3. 1.

Tabla 3. 1: Propiedades texturales de los diferentes materiales calcinados a 500 °C.

Material	S_{BET} [m^2/g]	D_p [\AA]	V_p [cm^3/g]
Zr-E500	44.0	107.9	0.12
Zr-D500	146.2	119.5	0.44
ZrP-8-D500	318.4	66.6	0.53
ZrP-12-D500	248.4	78.8	0.47
ZrP-16-D500	150.6	66.4	0.33
Ni(3)/ZrP-8-D500	221.0	78.9	0.44
Ni(6)/ZrP-8-D500	250.9	78.4	0.49
Ni(12)/ZrP-8-D500	209.6	78.4	0.42

Es considerable el efecto del proceso de digestión térmica sobre las propiedades texturales del ZrO_2 . En la Tabla 3. 1, se observa que la muestra sin digestión térmica (Zr-E500) tiene un tercio del área superficial de la muestra con DT (Zr-D500), no obstante en el diámetro promedio de poro (D_p) no existe prácticamente un cambio significativo entre estas dos muestras como en el volumen de poro, en donde se observa que Zr-E500 tiene casi la cuarta parte del volumen de poro de Zr-D500.

Dado los tamaños promedio de cristal calculados a partir de los difractogramas y utilizando la ecuación de Scherrer, es posible determinar que las áreas superficiales de Zr-D500 y Zr-E500 son debidas al tamaño de cristal en cada caso, esto contradice lo reportado por Chuah (17) al concluir que esto se debía a las partículas de SiO_2 incrustadas en la red de la zirconia, al disolverse una pequeñísima cantidad del recipiente que lo contenía.

El efecto que provocan los iones PO_4^{3-} sobre el área superficial de la zirconia, es que con bajas cargas de iones PO_4^{3-} (8% en peso), el área superficial se incrementa con respecto a Zr-D500, sin embargo al incrementar el porcentaje de iones fosfato (12 y 16%) el área superficial de la zirconia disminuye considerablemente al igual que el volumen de poro.

3.4. Espectrometría de Absorción Atómica

Mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) se determinaron los porcentajes reales de Ni presente en los materiales soportados Ni₃/ZrP-8-D500, Ni₆/ZrP-8-D500 y Ni₁₂/ZrP-8-D500 en lo que se soportaron porcentajes nominales de 3, 6 y 12 % en peso y en todos los casos 8% en peso de iones fosfato. La cuantificación por medio de esta técnica permitió obtener los porcentajes reales presentes en cada material, esto son presentados en la Tabla 3. 2. En ella pueden observarse las diferencias entre los porcentajes nominales y los reales, estas diferencias han sido atribuidas al instrumento utilizado para la impregnación de la solución acuosa de Ni(NO₃)₂.

Tabla 3. 2: Porcentaje en peso de Ni determinado por EAA.

Catalizador	% en peso nominal de Ni	%en peso real de Ni
Ni ₃ /ZP-D500	3.0	2.22
Ni ₆ /ZP-D500	6.0	4.43
N ₁₂ /ZP-D500	12.0	9.87

3.5. Reducción a Temperatura Programada

En la Figura 3. 4 se muestran los resultados del análisis de RTP de los materiales NiO, Zr-D500, ZrP-8-D500 y Ni(X)/ZrP-8-D500 (X=3, 6, 12). El pico de reducción asociado al NiO aparece en 444 °C se utilizó como punto de referencia en la comparación con los materiales de NiO soportados. Se muestran también los perfiles de reducción tanto de ZrO₂ (Zr-D500) sin fosfatar como ZrO₂ fosfatada (ZrP-8-D500). Se observó un pico de reducción a 680 °C para Zr-D500, mientras que para ZrP-8-D500 no se observó ninguno.

En cuanto a los materiales de NiO soportados cabe destacar que la reducción inició en aproximadamente 270 °C para los tres casos Ni(X)/ZrP-8-D500 (X=3, 6, 12) y se pudieron identificar dos picos por consumo de hidrógeno a cada material. En el caso de Ni(X)/ZrP-8-D500 (X=3 y 6) se identificó un pico a 371 °C y otro a 522 °C. Y para Ni(12)/ZrP-8-D500 se identificó el primer pico a 341 °C y el segundo a 476 °C.

En todos los perfiles correspondientes a Ni(X)/ZrP-8-D500 (X=3, 6, 12) se presentaron dos picos por consumo de hidrógeno después de los 580 °C lo cual puede ser atribuido a una

posible interacción de los iones PO_4^{3-} con átomos hidrógeno, activados por el metal reducido lo que causa la aparición de los picos por consumo de hidrógeno a temperaturas más altas.

Hay un incremento en la intensidad de los picos de reducción con el aumento de la carga metálica, pero es aún más evidente cuando la carga metálica pasa 4.43 % a 9.87 %, el cual además de incrementar su intensidad también se ve desplazado a temperaturas más bajas, lo cual indica una tendencia a la temperatura de reducción de NiO de referencia, esta tendencia también fue observada por Chen y col. (40), durante el estudio del efecto de la carga de níquel en su temperatura de reducción.

De las dos señales detectadas para los materiales de NiO soportado, se puede mencionar que los picos encontrados en 522 y 476 °C corresponden a especies de NiO con alta interacción metal/soporte y aquellos encontrados en 371 y 341 °C son especies de baja interacción metal/soporte (41). Se determinó además que el área del segundo pico en cada caso es mucho mayor que el primer pico, lo que indica que una mayor cantidad de especies de NiO interacciona fuertemente con el soporte.

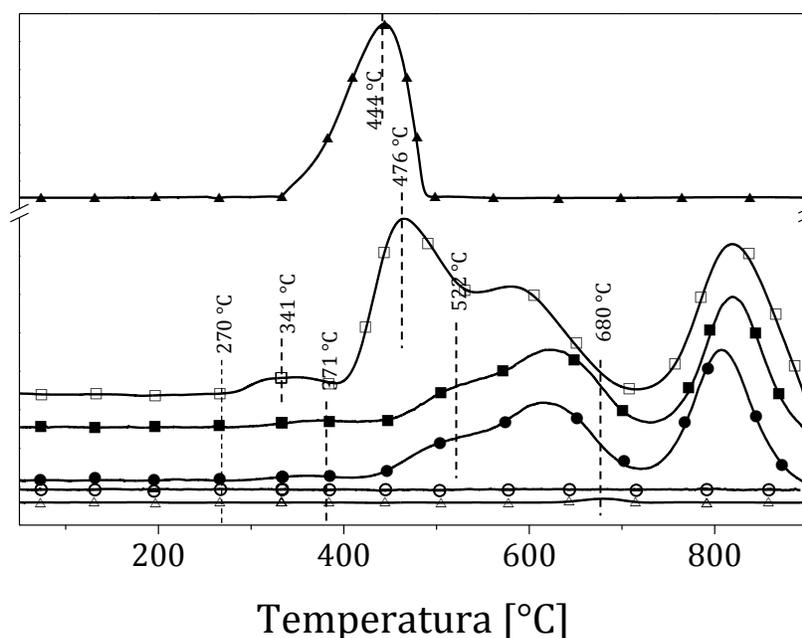


Figura 3. 4. Perfiles de RTP de \triangle Zr-D500, \circ ZrP-8-D500, \bullet Ni(3)/ZrP-8-D500, \blacksquare Ni(6)/ZrP-8-D500, \square Ni(12)/ZrP-8-D500 y \blacktriangle NiO.

3.6. Cromatografía Iónica

Utilizando la técnica de cromatografía iónica se cuantificó la cantidad real de iones PO_4^{3-} presentes en la zirconia, los resultados son presentados en la **Tabla 3. 3**, en donde se muestra que el porcentaje nominal o teórico de iones fosfato en la superficie del material fue de 8%, sin embargo al soportar diferentes porcentajes de Ni, esta cantidad puede verse afectada y verse reflejada en los porcentajes obtenidos.

Tabla 3. 3: Porcentaje en peso de PO_4^{3-} determinado por Cromatografía iónica.

Catalizador	% en peso de PO_4^{3-} teórico	% en peso real de PO_4^{3-}
Ni3/ZrP-8-D500	8.0	7.7
Ni6/ZrP-8-D500	8.0	7.2
N12/ZrP-8-D500	8.0	6.3

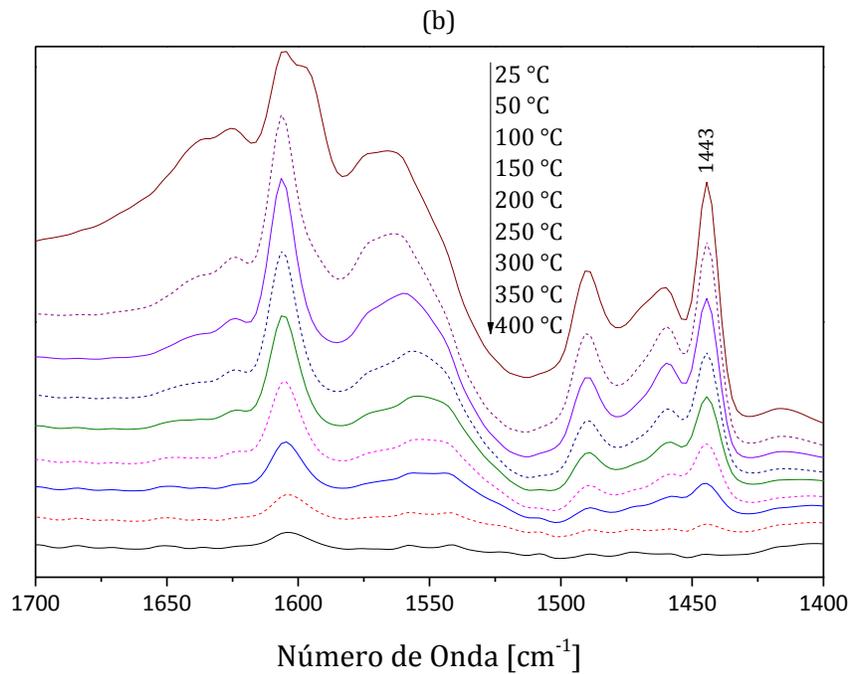
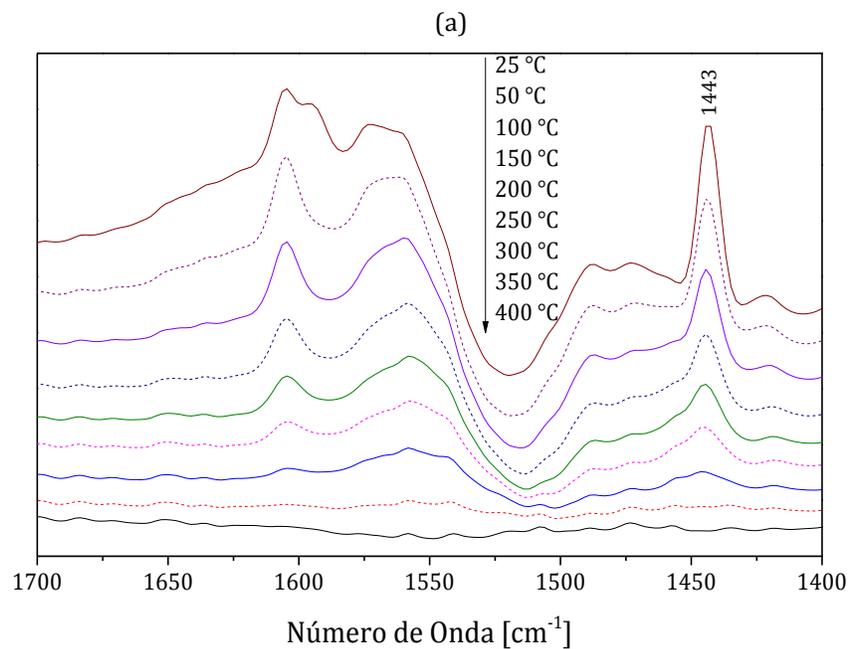
3.7. Espectroscopia de Absorción Infrarroja para Termodesorción de Piridina (IR-FT de $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)

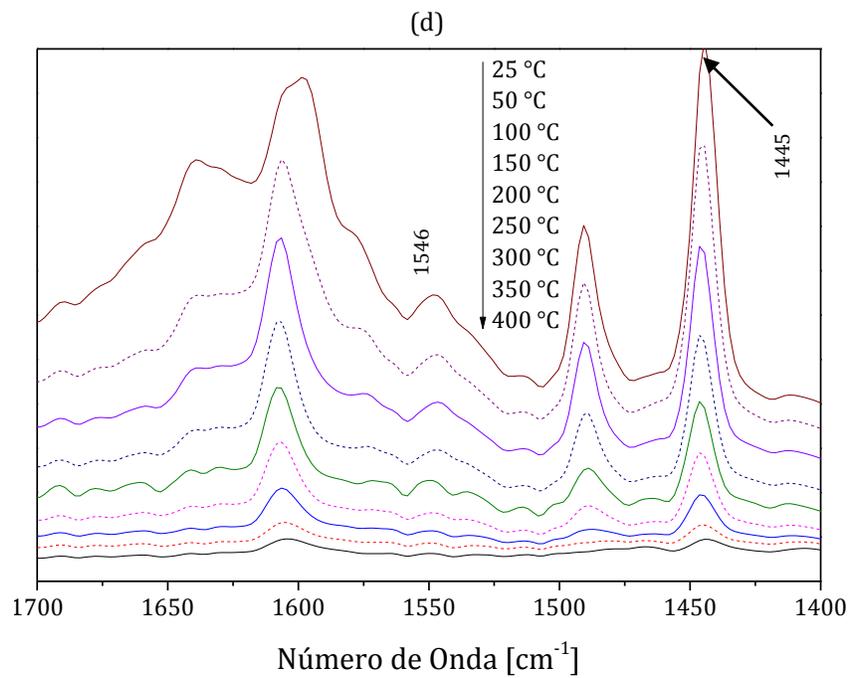
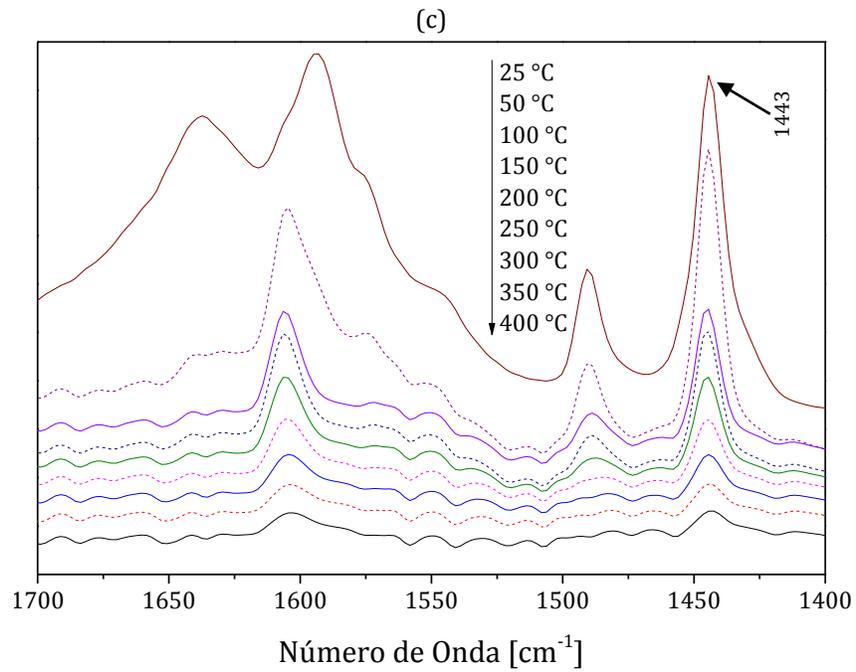
Con la finalidad de conocer la naturaleza de la superficie ácida de los diferentes materiales aquí utilizados, se determinaron los espectros infrarrojos de piridina coordinada con la superficie de los materiales sólidos.

Se sabe que el espectro infrarrojo (IR-TF) de la molécula de piridina enlazada a la superficie sólida es diferente del espectro generado por el ion piridonio enlazado a la superficie ya que este posee un átomo de hidrógeno extra. Este hecho permite diferenciar el tipo de sitios ácidos tanto Lewis como Brönsted en un intervalo del espectro infrarrojo de 1400 a 1700 cm^{-1} (42). De esta manera fue posible determinar la naturaleza de sitios ácidos sobre la superficie de los materiales, pues es bien sabido que la molécula de piridina coordinada con sitios ácidos Lewis genera una banda a 1440 cm^{-1} aproximadamente y la protonación de la molécula de piridina (ion piridonio) asociada con la presencia de sitios ácidos Brönsted genera una banda a 1540 cm^{-1} (42) en el intervalo de temperaturas de 25 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 3. 5 muestra los espectros IR-TF de la molécula de piridina adsorbida sobre las muestras después de la evacuación a diferentes temperaturas. Para el material de Zr-E500 se muestran en la Figura 3. 5 (a) bandas en 1443 cm^{-1} para los espectros en un intervalo de 25 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta banda es atribuida a la coordinación de la molécula de piridina en la superficie

del material con los sitios ácidos Lewis la cual ya no es detectable después de 300 °C. Por otro lado no hay evidencia que muestre acidez protónica en 1540 cm^{-1} en el intervalo de temperaturas de 25 a 400 °C.





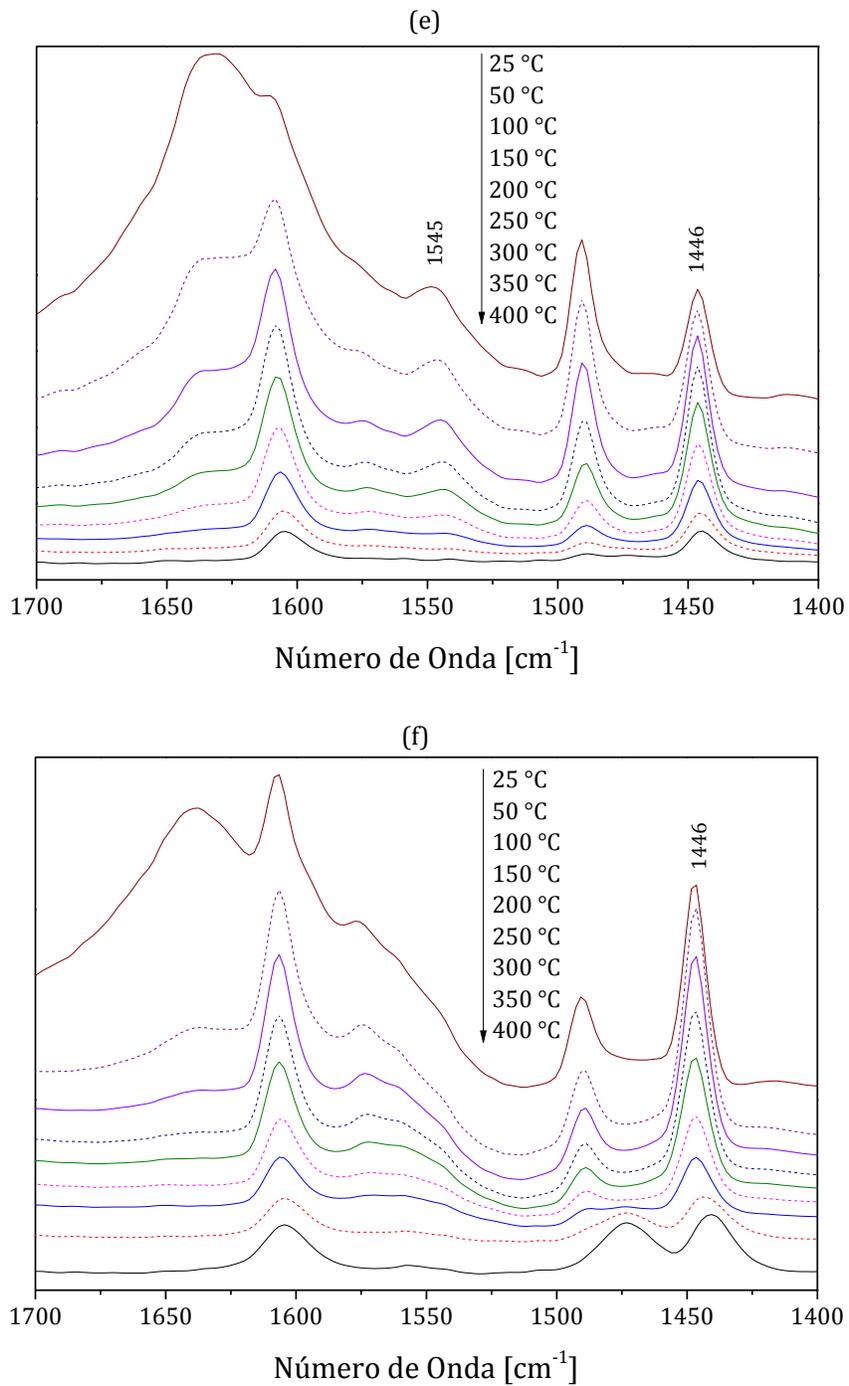


Figura 3. 5. Espectros IR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas en los materiales (a): Zr-E500, (b): Zr-D500, (c): ZrP-8-D500, (d) ZrP-12-D500, (e): ZrP-16-D500 y (f): Ni₃/ZrP-8-D500.

Tabla 3. 4. Concentración de sitios ácidos determinados por IR-TF de piridina adsorbida a 100°C

Materiales	Sitios ácidos			
	Brönsted [$\mu\text{mol/g}$]	Lewis [$\mu\text{mol/g}$]	Brönsted [$\mu\text{mol/m}^2$]	Lewis [$\mu\text{mol/m}^2$]
Zr-E500	0	46	0.00	1.05
Zr-D500	0	57	0.00	0.39
ZrP-8-D500	0	251	0.00	0.79
ZrP-12-D500	22	197	0.09	0.79
ZrP-16-D500	23	90	0.15	0.60
Ni(3)/ZrP-8-D500	0	214	0.00	0.97

Los espectros de IR-TF de la termodesorción de piridina de la superficie de Zr-D500 se muestran en la Figura 3. 5 (b) para un intervalo de 25 a 400 °C en donde se observa una banda a 1443 cm^{-1} correspondiente a la piridina coordinada con los sitios ácidos Lewis, esta banda desaparece después de 350 °C.

El material dopado con 8% nominal de iones PO_4^{3-} (ZrP-8-D500) presenta los espectros de IR-TF de piridina de la Figura 3. 5 (c) a las temperaturas de evacuación de 25 a 400 °C. En todo este intervalo de temperaturas se puede observar la coordinación de la piridina sobre sitios ácidos Lewis en las bandas en 1443 cm^{-1} .

Las muestras de ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500 presentadas respectivamente en los espectros de la Figura 3. 5 (d) y (e) se observan en todo el intervalo de 25 a 400 °C bandas respectivas en 1445 y 1446 cm^{-1} debido a la coordinación de la molécula de piridina con los sitios ácidos Lewis. En la muestra de ZrP-12-D500 se puede percibir de 25 a 150°C una banda en 1546 cm^{-1} la cual ya no es posible definir de 200 a 400 °C. Esta banda es debida a la coordinación de la piridina con los sitios de acidez protónica dando lugar a la formación de ión piridonio. En cuanto al material ZrP-16-D500 se presenta una banda en 1545 cm^{-1} la cual es posible percibir de 25 a 250 °C, esta banda es atribuida también a la presencia del ion piridonio, indicativo de la presencia de sitios ácidos Brönsted en la superficie del material.

Finalmente se presentan los espectros del material correspondiente a Ni(3)/ZrP-8-D500 en donde es posible ubicar en la Figura 3. 5 (f) bandas en 1446 cm^{-1} las cuales son bastante

visibles aun a 400 °C. Sin embargo no se observa banda alguna en 1540 cm⁻¹ que pueda ser atribuida a la presencia de sitios ácidos Brönsted.

Se ha reportado que la digestión térmica de Zr(OH)₄ como precursor de ZrO₂ promueve la formación de acidez Brönsted y Lewis (17), sin embargo, de acuerdo con lo determinado con IR-TF la muestra Zr-D500 sólo se presentó acidez Lewis, lo cual concuerda con lo reportado por Yubao (43) pero contrario a lo reportado por Chuah (17). No obstante, aunque la digestión térmica aumenta la concentración de sitios ácidos por unidad de masa, al incrementarse la superficie debido a este proceso la acidez por unidad de área (Tabla 3. 4) se ve afectada.

En cuanto a zirconia dopada con fosfatos se ha reportado (35; 17) que la presencia de iones PO₄³⁻ permite la formación de sitios ácidos Brönsted en la superficie de la zirconia, no obstante en el material de ZrP-8-D500 (Figura 3. 5 (c)) no se observó tal efecto, no obstante de acuerdo con lo presentado en la Tabla 3. 4 si se observó un incremento en la concentración de sitios ácidos Lewis es decir, se duplicó pasando de 0.39 a 0.79 μmol/m²).

Por otro lado, la adición de una mayor cantidad de fosfatos (ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500) permitió observar la formación de acidez Brönsted. Con un porcentaje nominal de 12 % en peso (ZrP-12-D500) fue posible detectar además de acidez Lewis, la formación de iones piridonio durante un pequeño intervalo de temperaturas de 25 a 150 °C (Figura 3. 5(d)) y como puede observarse en la Tabla 3. 4 la concentración de sitios ácidos Lewis se mantuvo constante en 0.79 μmol/m², pero con un pequeño porcentaje de sitios ácidos Brönsted de apenas 0.09 μmol/m², con lo cual se incrementa ligeramente la concentración de acidez superficial.

Al aumentar el porcentaje de iones PO₄³⁻ de 12 a 16% en peso nominal (ZrP-16-D500) la acidez Brönsted es aún más notable que en ZrP-12-D500 y el ion piridonio se vuelve detectable en un intervalo mayor de temperaturas que van de 25 a 250 °C. En la Tabla 3. 4 se indica que la concentración superficial de sitios ácidos Lewis ha disminuido de 0.79 a 0.60 μmol/m², pero la concentración de sitios ácidos Brönsted se incrementa de 0.09 a 0.15 μmol/m².

Por consiguiente estos resultados muestran que la formación de sitios ácidos Brönsted en zirconia no solo depende de la adición de iones fosfato, como se ha reportado por Chuah y col.

(17) y Knözinger y col. (35), sino también de la cantidad con que se dopa la superficie de la zirconia, ya que al tener porcentajes bajos (8%) únicamente se observa un efecto sobre la acidez Lewis comparado con los materiales preparados por Chuah y col. (17) en donde se tiene aproximadamente el 25 % en peso de iones PO_4^{3-} .

3.8. Ciclización de Citronelal

La ciclización de citronelal es la segunda reacción que se lleva a cabo en la transformación de citral a mentol y dado que la parte ácida del catalizador actúa en esta parte, es importante determinar la actividad de los materiales de Zr-E500, Zr-D500, ZrP-8-D500, ZrP-12-D500, ZrP-16-D500 y de esta forma determinar el efecto tanto de la digestión como de la adición de iones fosfato a la zirconia. Los resultados de esto se pueden observar en la Figura 3. 6 de los cuales se determinó que el material Zr-E500 no presenta actividad aun cuando se ha comprobado por IR-TF (Figura 3. 5 (a)) que si presenta acidez Lewis sin embargo este resultado apunta a que no es de fuerza suficiente para llevar a cabo la ciclización lo cual solo se puede suponer ya que no se realizó prueba alguna que pueda confirmar esto, no obstante esto podría ser determinado por un estudio de termodesorción (Desorción a temperatura programada) de amoníaco (NH_3). Por el contrario después de 300 minutos de reacción se obtuvo cerca del 40 % de conversión ($X_{\text{Citronelal}}$) con Zr-D500 (Figura 3. 5 (b)) el cual aunque posee una menor concentración de sitios ácidos por unidad de área pero es de mayor fuerza ácida.

El efecto de la adición de iones fosfato a la superficie de la zirconia es notable ya que ZrP-8-D500 produjo el 100 % de conversión de citronelal después de 300 minutos de reacción con el 100 % de selectividad hacia isopulegoles y una estereoselectividad de 62-63 % hacia la mezcla racémica (\pm)-isopulegol. Al incrementar el porcentaje de iones fosfato la actividad de los materiales incrementa tal como se observa en la Figura 3. 6 (b) con ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500, describiendo una tendencia lineal con el incremento de iones PO_4^{3-} .

El aumento en la actividad de la zirconia en la ciclización de citronelal al aumentar la cantidad de iones fosfato de 8 a 12 y 16 % en peso nominal, puede ser explicado por la formación de acidez Brönsted en los materiales ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500 (Tabla 3. 4), lo que indica que la conjunción sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis aumenta la actividad de la zirconia en la ciclización de citronelal a isopulegoles (Figura 3. 6(b)), sin modificar la selectividad.

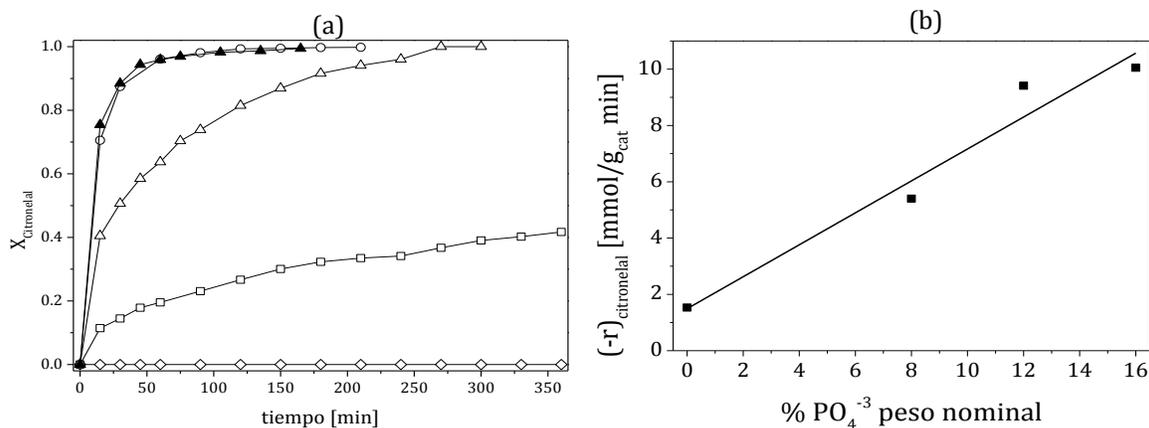


Figura 3. 6. Actividad de \diamond Zr-E500, \square Zr-D500, \triangle ZrP-8-500, \circ ZrP-12-500 y \blacktriangle ZrP-16-D500 en la ciclización de Citronelal a Isopulegol.

Se ha reportado que la presencia de sitios ácidos Brønsted y Lewis son esenciales para la ciclización de citronelal ya que los sitios ácidos Lewis son requeridos para interactuar con el oxígeno del grupo carbonilo y los electrones π del doble enlace, y subsecuentemente los sitios ácidos Brønsted sirven como medio de protonación del aldehído (17; 8; 13; 11), sin embargo en los resultados presentados en la Figura 3. 6 (a) y en conjunto con los resultados de acidez de los diferentes materiales en la Figura 3. 5 es posible decir que si bien los sitios Brønsted incrementan la actividad de la zirconia en la ciclización de citronelal, no son esenciales para llevar a cabo esta reacción, lo cual concuerda con lo ya reportado por Milone y col. (44), además cabe destacar que el Proceso Takasago utiliza un ácido de Lewis que consta de una solución acuosa de ZnBr_2 para la ciclización de (+)-citronelal a (-)-isopulegol (7), lo cual también concuerda con los resultados aquí obtenidos. Con esto es posible confirmar que basta tener sitios ácidos Lewis para llevar a cabo la conversión de citronelal a isopulegol, aunque es necesario señalar que estos deben cumplir con cierta fuerza ácida.

3.9. Conversión de Citral a Mentol

La síntesis de mentol a partir de citral en una sola etapa se llevó a cabo en un proceso de fase líquida utilizando los materiales Ni3/ZrP-8-D500, Ni6/ZrP-8-D500 y Ni12/ZrP-8-D500. Las cargas de Ni son respectivamente 2.22 %, 4.43% y 9.87% en peso, así como cargas respectivas de iones PO_4^{3-} de 7.7, 7.2 y 6.3 % en peso. En la Figura 3. 7 se muestran las distribuciones temporales de las concentraciones de citral y los diferentes productos obtenidos en reacción,

así como la selectividad hacia la mezcla racémica de (\pm)-mentol de cada uno de los catalizadores (Figura 3. 7 (d)).

En la Figura 3. 7 (a) se encuentran los resultados obtenidos con el material Ni₃/ZrP-8-D500 con un tiempo de reacción de 360 minutos. En la Figura 3. 7 (b) se presentan los resultados logrados con el catalizador Ni₆/ZrP-8-D500 el cual tuvo un tiempo de reacción de 240 minutos. Finalmente se muestra en la Figura 3. 7 (c) la actividad de Ni₁₂/ZrP-8-D500 con el que se concluyó la reacción a los 210 minutos. Con esto se destaca el efecto de la carga de níquel sobre la actividad del catalizador, es decir se observó que a mayor carga metálica mayor es la actividad; sin embargo para los fines que competen a este trabajo el material adecuado para la síntesis de mentol a partir de citral en una sola etapa, es aquel que posee la carga de 2.22% en peso, pues el rendimiento total hacia mentoles obtenido con este material fue de ~91.3%, contra el ~79% obtenido con una carga de 4.43% en peso de níquel y apenas el ~39.8% alcanzado con una carga de 9.87% en peso de níquel. Este efecto comparable a los resultados obtenidos por Trasarti y col. (13) y Pávi y col (11), es debido precisamente a la carga de metal, pues al incrementar el porcentaje de metal, aumenta la actividad hidrogenante del catalizador de modo que al competir los sitios ácidos por la isomerización de citronelal contra la hidrogenación de este mismo, la acción hidrogenante es mayor y por consiguiente la generación de isopulegoles es menor, resultando entonces en una disminución del rendimiento de mentoles.

Aunque la carga de metal afecta el rendimiento de mentoles, es posible determinar de la Figura 3. 7 (d) que la selectividad también se ve ligeramente afectada por la acción de la carga metálica ya que el aumento en la carga de Ni implica cierta disminución en la selectividad hacia la mezcla racémica de (\pm)-mentol.

Una vez definido el porcentaje en peso de Ni necesario para llevar a cabo la reacción de citral a mentol en una sola etapa, se soportó 3% en peso nominal de Ni sobre los materiales de ZrP-12-D500 y ZrP-16-D500, con los cuales se esperaba una mayor producción de la isomerización de citronelal dados los resultados mostrados en la Figura 3. 6. Sin embargo los resultados de estas pruebas concluyeron en la ciclización de citral a una serie de productos como p-mentatrieno, p-cimeno, terpineno y otros compuestos no identificados. Se han realizado estudios de la reactividad de citral en presencia de H₃PO₄ (26) y otros ácidos (27) en donde se ha determinado que la interacción de citronelal con un medio ácido provoca la

formación de p-cimeno, condensación dimérica, además de la interacción con ácido fosfórico se produce un residuo resinoso termoplástico.

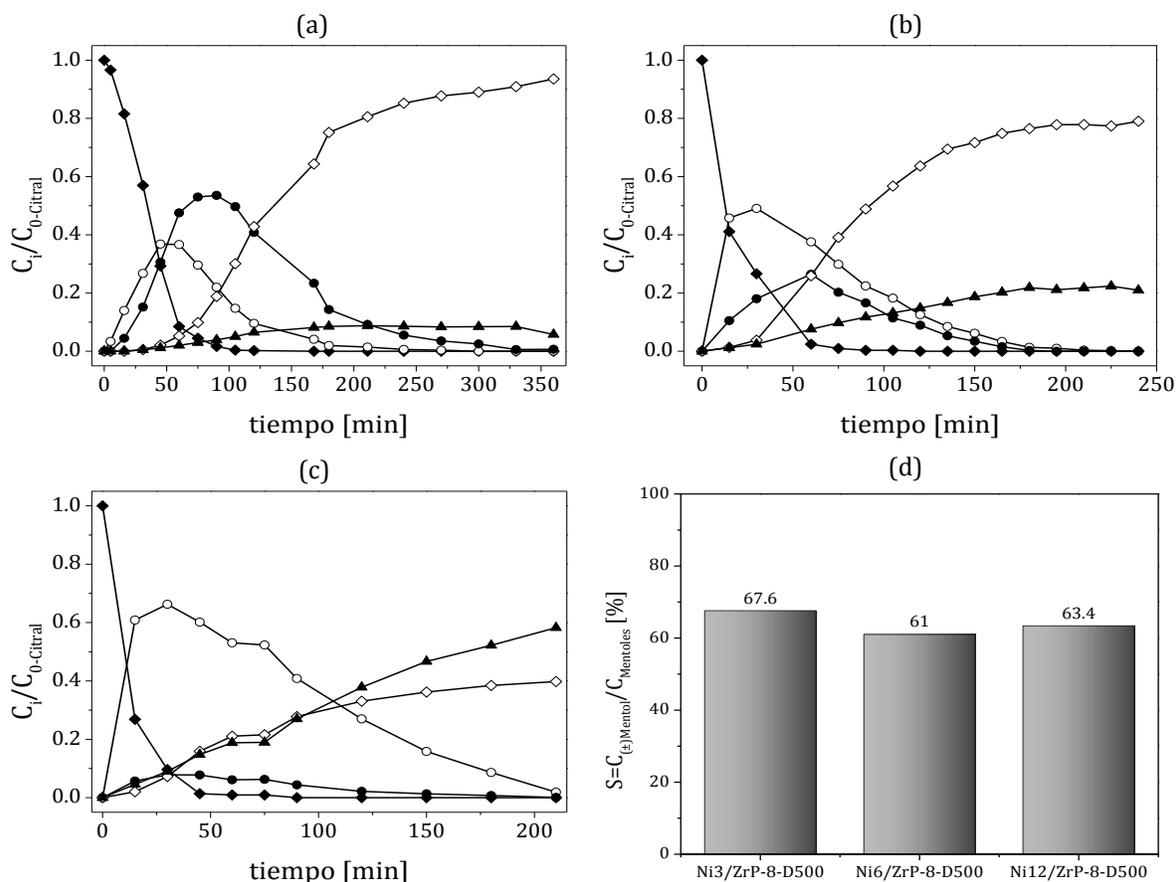


Figura 3. 7. Distribución temporal de productos de la conversión de citral a mentol en una sola etapa en fase líquida con atmosfera de H_2 , con los catalizadores (a) Ni(3)/ZrP-8-D500, (b) Ni(6)/ZrP-8-D500, (c) Ni(12)/ZrP-8D500 y (d) selectividad hacia (\pm) -mentol [$S = C_{(\pm)\text{Mentol}}/C_{\text{mentoles}}$] para una conversión de citral al 100%. $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $P=17\text{ atm}$, $C_{0\text{ Citral}}=0.2\text{ M}$, $m_{\text{cat}}=0.3704\text{ g}$, $V_{\text{rxn}}=100\text{ ml}$. \blacklozenge E,Z-Citral, \circ (\pm) -Citronelal, \bullet Isopulegoles, \diamond Mentoles, \blacktriangle Subproductos((\pm) -Citronelol y 3,7-Dimetiloctanol)).

De acuerdo con Pávi y col. (12; 11) la concentración de sitios ácidos Brönsted es un factor decisivo para lograr altas conversiones de citral, ya que al comparar la actividad de Ni-H-MCM-41 y Ni-H-Y se obtuvo una conversión baja de citral para Ni-H-Y debido a una extensa desactivación por la actividad de hidrogenólisis. Por tanto es posible explicar la aparición de compuestos como p-cimeno dada la interacción de citral con los sitios ácidos Brönsted en los

materiales con porcentajes de 12 y 16 % de iones PO_4^{3-} en la superficie de zirconia. Esto concluyó en la nula actividad de hidrogenación de citral con los materiales que contienen un porcentaje mayor al 8% en peso nominal de iones PO_4^{3-} . Y de aquí que los catalizadores que resultaron más activos en la ciclización de citronelal (Figura 3. 6) no resulten adecuados en la transformación directa de citral a mentol debido a la mayor interacción de citral con los iones PO_4^{3-} . De esta manera, estos resultados dan la pauta para llevar a cabo el estudio cinético con Ni3/ZrP-8-D500 como un catalizador adecuado en la transformación de citral a mentol, pues si bien es cierto que para la ciclización de citronelal es conveniente que el catalizador contenga sitios ácidos Brönsted y Lewis para obtener mayor actividad sin sacrificar el rendimiento, esto no es posible desde citral, ya que este es susceptible de los sitios ácidos Brönsted.

Por otro lado la conversión de citral a mentol fue posible con Ni(3)/ZrP-8-D500 debido a que la cantidad presente de iones PO_4^{3-} permite la actividad inicial del metal y una vez obtenido el citronelal no hay posibilidad de que actúen los sitios ácidos con citral ya que de acuerdo con C. Price y Lund Dickman (26) la descomposición de citronelal bajo condiciones ácidas es 500 veces más rápida que de citral.

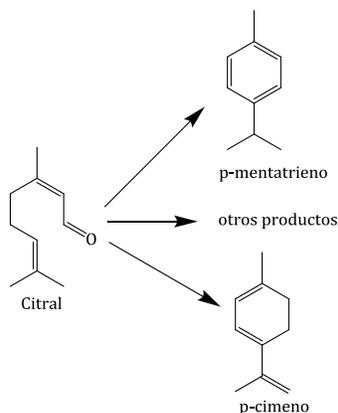


Figura 3. 8. Ciclización de citral

3.9.1. Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos

La reacción de conversión en fase líquida de citral a mentol en un proceso de una sola etapa se llevó a cabo en el intervalo de temperaturas de 70 – 115 °C. Los resultados presentados en la Figura 3. 9 muestran las distribuciones temporales del consumo de citral y las concentraciones de los diferentes productos.

Una de las claves para la producción de mentol a partir de citral es la ciclización de citronelal a isopulegol; sin embargo el proceso que compite con esta es la hidrogenación del mismo citronelal. Por tanto una medida del rendimiento de mentol es precisamente la ciclización de citronelal la cual será comparada en repetidas ocasiones con los subproductos de hidrogenación (citronelol y 3,7-dimetiloctanol).

En la Figura 3. 9(a) se muestra la reacción a 70 °C donde al 100% de conversión de citral, se tiene una producción de ~6.7 % de subproductos, 32% de isopulegoles, ~20 % de mentoles y el resto de citronelal. Con este resultado es de esperar que cuando la conversión de citronelal e isopulegoles sea completa, la producción de subproductos aumente y la producción de mentol se vea afectada. Esto también es observado con la reacción a 85 °C ya que después del 100% de conversión de citral se tiene el ~20% de citronelal ~25% de isopulegoles ~40% de mentoles y el ~15% de subproductos, por tanto el rendimiento de mentoles se ve afectado una vez convertido todo el citronelal. En la Figura 3. 10(b) puede verse que los rendimientos de mentoles para las temperaturas de reacción de a 70 °C y 85 °C fueron los más bajos en el intervalo de temperaturas de operación; no obstante, como lo muestra la Figura 3. 10(a) en estos puntos se obtuvo la mayor estereoselectividad $((C_{(\pm)\text{mentol}}/C_{\text{mentoles}})\times 100)$ de la mezcla racémica (±)-mentol.

Para la distribución de productos a 100 °C (Figura 3. 9 (c)) se obtuvo la menor cantidad de subproductos ya que de acuerdo con los estudios realizados por Singh y Vannice (45) a temperaturas entre 100 °C y 150 °C el citronelal es menos susceptible de hidrogenación ya que permanece menos tiempo adsorbido sobre la superficie del catalizador, permitiendo entonces que se lleve a cabo la ciclización de citronelal la cual si se favorece termodinámicamente a temperaturas altas dando lugar a un rendimiento de mentoles del 91-93 % (Figura 3. 10(b)). Caso similar es el que se tiene en la reacción a 115 °C (Figura 3. 9 (d)), no obstante que se da una ligera disminución en la producción total de mentoles llegando a un rendimiento del 84 % aproximadamente (Figura 3. 10(b)). Lo cual puede explicarse, ya que se ha reportado que conforme aumenta la temperatura se favorece una mayor producción de alcoholes insaturados por la hidrogenación de citral (46). No obstante en todo el intervalo de temperaturas de 70-115 °C se obtuvo siempre un mayor porcentaje de mentoles comparado con los subproductos de hidrogenación.

Por otro lado, en la Figura 3. 10(a) se puede observar que la temperatura también juega un papel muy importante en la estereoselectividad hacia la mezcla racémica de (\pm)-Mentol, ya que esta disminuye prácticamente en forma lineal con el aumento de la temperatura. Sin embargo para el rendimiento total de mentoles se observó un aumento prácticamente lineal de 70 °C a 100 °C y una ligera disminución a de 100 °C a 115 °C, este efecto permitió que el mayor rendimiento registrado de la mezcla racémica de (\pm)-Mentol se encontrara a 100 °C.

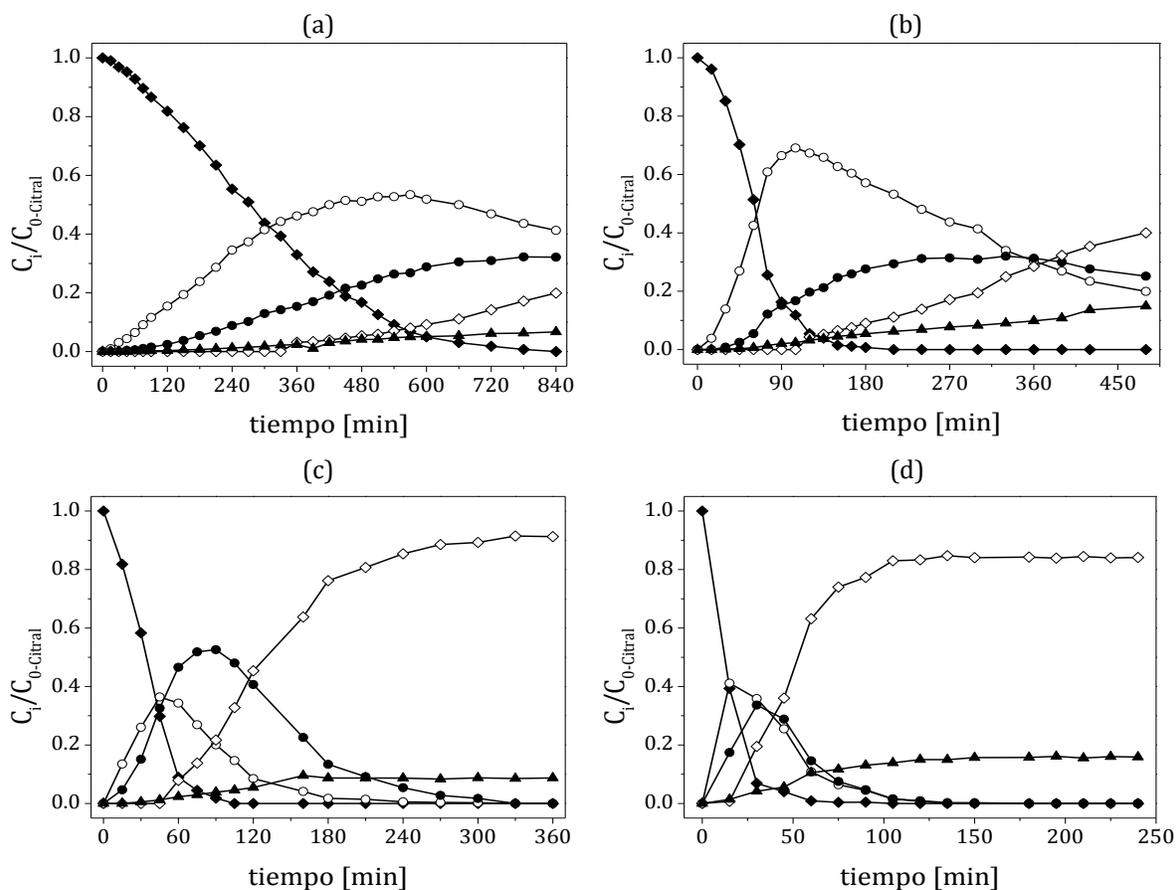


Figura 3. 9. Distribución temporal de productos de la conversión de citral a mentol en una sola etapa en fase líquida con atmosfera de H_2 y a temperaturas de: (a) $T=70$ °C, (b) $T=85$ °C, (c) $T=100$ °C y (d) $T=115$ °C. $P=17$ atm, $C_{0\text{ Citral}}=0.2$ M, $m_{\text{cat}}=0.3704$ g, $V_{\text{rxn}}=100$ ml. \blacklozenge E,Z-Citral, \circ (\pm)-Citronelal, \bullet Isopulegoles, \diamond Mentoles, \blacktriangle Subproductos((\pm)-Citronelol y 3,7-Dimetiloctanol)).

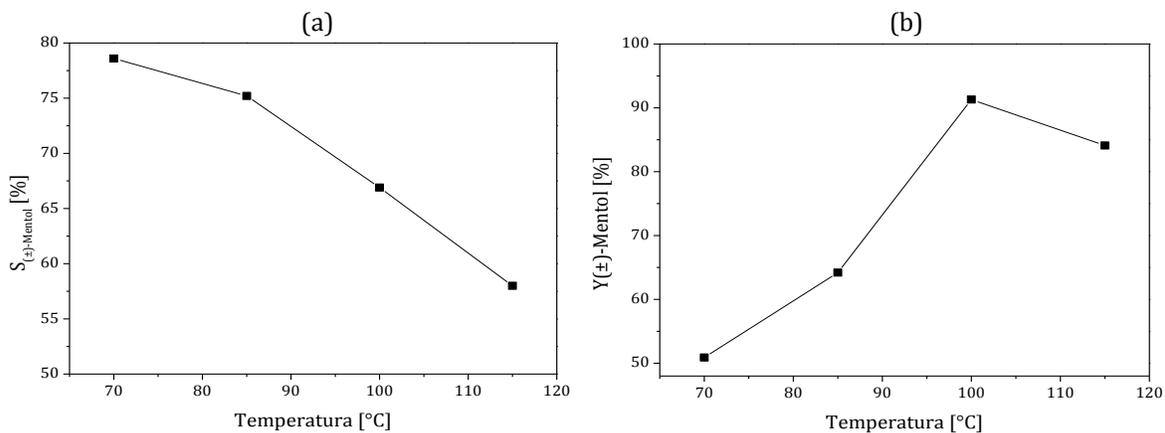


Figura 3. 10. Selectividades (a) de la mezcla racémica de (\pm)-mentol y rendimientos de la mezcla de mentoles como una función de la temperatura de reacción. $P=17$ atm, $C_{0 \text{ Citral}}=0.2$ M, $m_{\text{cat}}= 0.3704$ g, $V_{\text{rxn}}=100$ ml y 100% de conversión de citral.

3.9.2. Efecto de la Presión sobre la distribución de productos.

La conversión en fase líquida de citral a mentol se llevó a cabo en un intervalo de presiones de 13.6-18.7 atm, lo cual permitió variar la concentración de H_2 disuelto en la fase líquida. El efecto de la presión sobre la distribución de los productos a lo largo del tiempo para diferentes presiones de reacción se presenta en la Figura 3. 11 en la que se observa que en términos prácticos la presión no afecta la conversión de citral ya que se alcanzaron conversiones del 100 % en tiempos relativamente similares. En cuanto a la producción de mentoles es posible observar su formación en tiempos similares a las diferentes presiones de reacción. Los rendimientos de la mezcla total de mentoles se muestran en la Figura 3. 12(b) en donde se observa que los rendimientos se encuentran en el rango de ~85% a ~91% siendo el porcentaje más alto para 17. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Chuah y col. (47), quien realizó los estudios de síntesis de mentol a partir citral bajo condiciones de presión de 10 – 20 atm pero difieren ligeramente de lo reportado por Trasarti y col. (13).

Por otro lado, en la Figura 3. 12(a) se observa que la estereoselectividad guarda una relación directa con el rendimiento de (\pm)-Mentol con la producción total de mentoles a diferencia de los resultados obtenidos con la variación de la temperatura Figura 3. 10 en donde la estereoselectividad guarda una relación inversa con el rendimiento. Con esto es posible decir que tanto el rendimiento como la estereoselectividad se ven favorecidas a 17 atm.

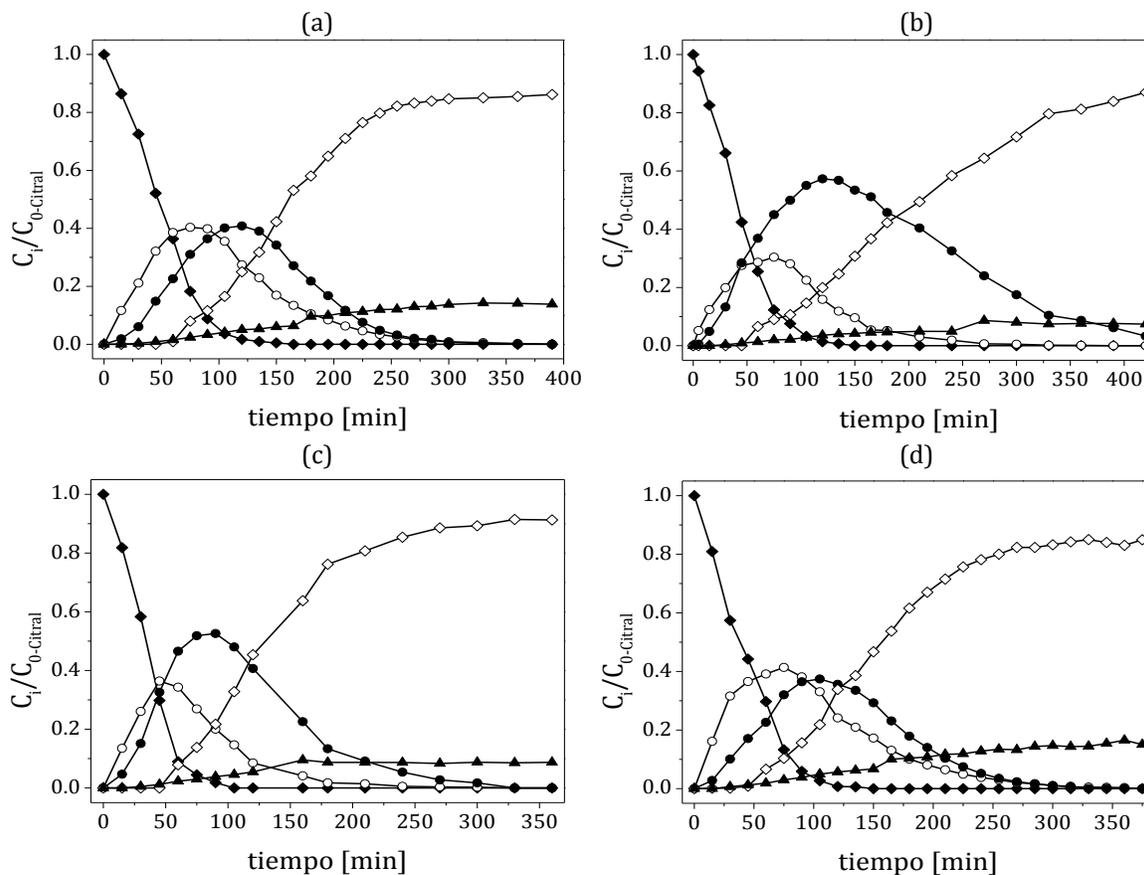


Figura 3. 11. Distribución temporal de productos de la conversión de citral a mentol en una sola etapa en fase líquida con atmosfera de H_2 y presiones de: (a) $P=13.6$ atm, (b) $P=15.3$ atm, (c) $P=17$ atm y (d) $P=18.7$ atm. $T=100$ °C, $C_{0\text{ Citral}}=0.2$ M, $m_{\text{cat}}= 0.3704$ g, $V_{\text{rxn}}=100$ ml. \blacklozenge E,Z-Citral, \circ (\pm)-Citronelal, \bullet Isopulegoles, \diamond Mentoles, \blacktriangle Subproductos((\pm)-Citronelol y 3,7-Dimetiloctanol)).

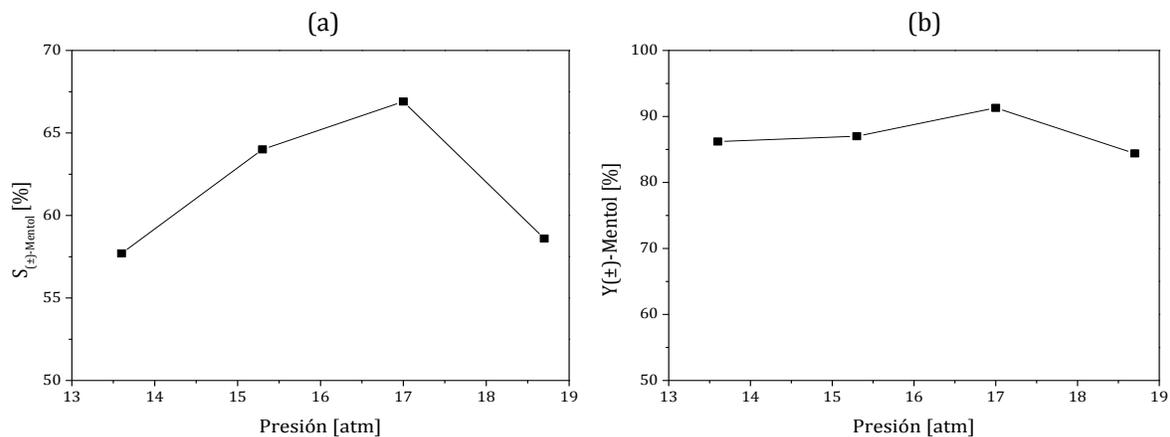


Figura 3. 12. Selectividades (a) de la mezcla racémica de (\pm)-mentol y rendimientos de la mezcla de mentoles como una función de la Presión de reacción. $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{0\text{ Citral}}=0.2\text{ M}$, $m_{\text{cat}}=0.3704\text{ g}$, $V_{\text{rxn}}=100\text{ ml}$ y 100% de conversión de citral.

3.9.3. Efecto de la Concentración sobre la distribución de productos

Se llevó a cabo el estudio del efecto de la concentración inicial de citral, en un intervalo de 0.025-0.2 M en la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 17 atm, con una carga de catalizador de 370.4 mg. Los resultados de concentraciones temporales mostrados en la Figura 3. 13 demostraron que el producto primario principal es citronelal en todos los casos, el cual es isomerizado rápidamente a isopulegoles y estos posteriormente son hidrogenados a mentoles. Fue posible alcanzar tiempos más cortos en el consumo de citral conforme disminuyó su concentración inicial, de manera que este resultado confirma lo expuesto por Reyes y col. (48) durante la hidrogenación de citral con Ir/TiO₂ en donde argumentan que se debe a que los reactivos son fuertemente enlazado a los sitios activos.

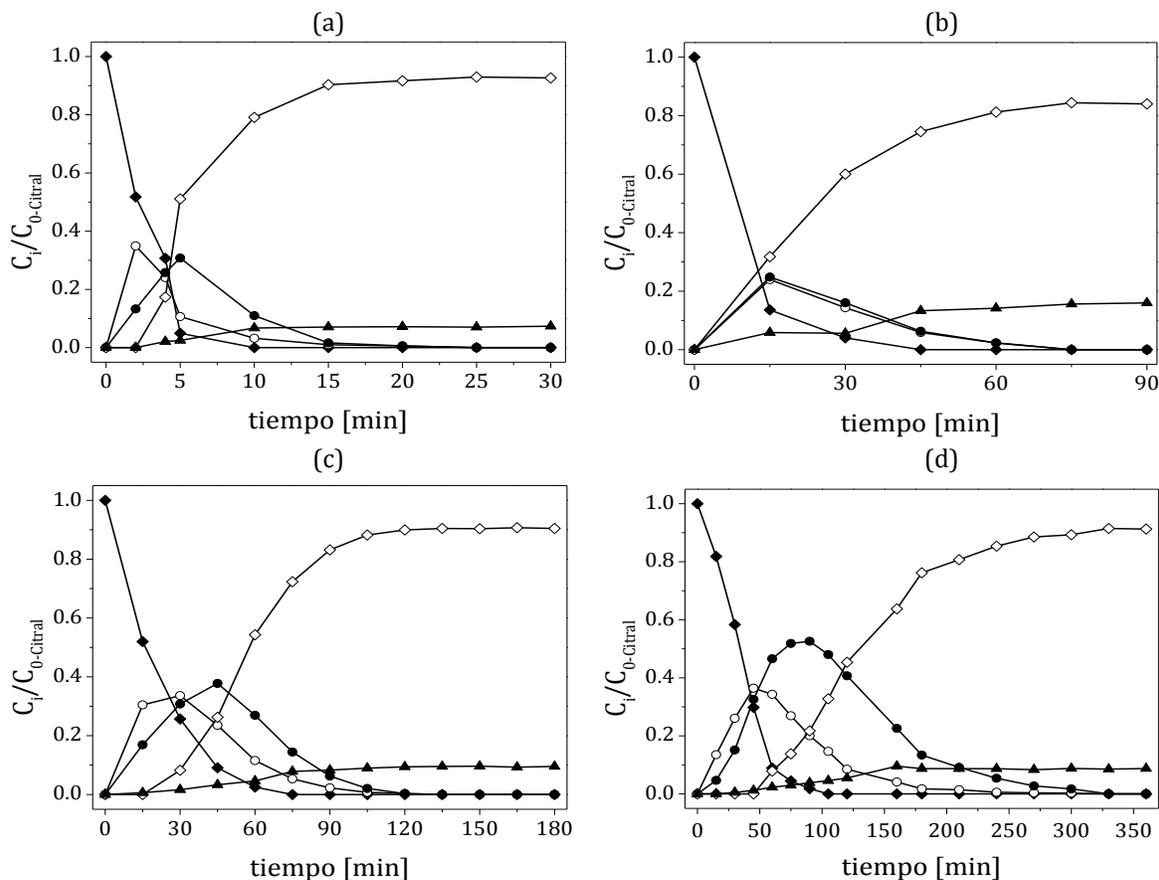


Figura 3. 13. Distribución temporal de productos de la conversión de citral a mentol en una sola etapa en fase líquida con atmosfera de H_2 y concentraciones de: (a) $C=0.025$ M (b) $C=0.05$ M, (c) $C=0.1$ M y (d) $C=0.2$ M. $T=100$ °C, $P=17$ atm, $m_{cat}= 0.3704$ g, $V_{rxn}=100$ ml. \blacklozenge E,Z-Citral, \circ (\pm)-Citronelal, \bullet Isopulegones, \diamond Mentoles, \blacktriangle Subproductos((\pm)-Citronelol y 3,7-Dimetiloctanol)).

De acuerdo con la Figura 3. 14(b) el rendimiento de la mezcla total de mentoles no se ve afectado al disminuir la concentración inicial de citral pero si es notable una disminución del rendimiento de mentoles cuando la concentración inicial es de 0.05 M.

Por otra parte la concentración inicial de citral si afecta la estereoselectividad hacia (\pm)-mentol pues como se refleja en Figura 3. 14(a) de 0.025 M a 0.05 M la estereoselectividad es prácticamente la misma, pero de 0.05 a 0.2 M aumenta linealmente con al aumento en la concentración inicial de citral, llegando a casi 67 % para una concentración inicial de citral de 0.2 M. Esto sugiere que a muy bajas concentraciones iniciales de citral, el cambio en la

estereoselectividad a (\pm)-mentol no será notable, a diferencia por supuesto de concentraciones de 0.1M y 0.2M.

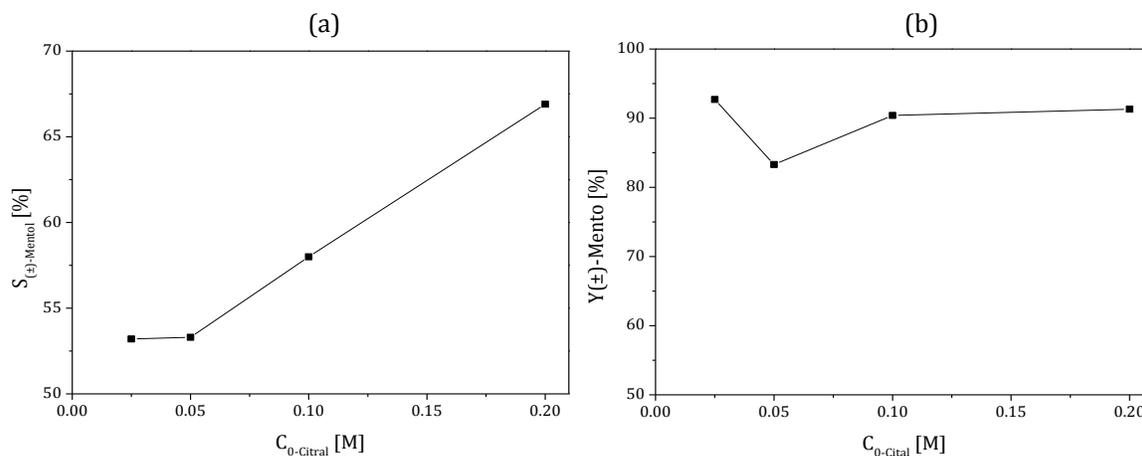


Figura 3. 14. Selectividades (a) de la mezcla racémica de (\pm)-mentol y rendimientos de la mezcla de mentoles como una función de la concentración inicial de citral. T=100 °C, P=17 atm, m_{cat} = 0.3704 g, V_{rxn} =100 ml y 100% de conversión de citral.

Por tanto las condiciones de reacción juegan un papel importante dentro de la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa, tal como se ha visto en las secciones 3.9.1, 3.9.2 y 3.9.3. Aun cuando citronelal, isopulegoles y mentoles fueron los productos mayoritarios para los intervalos de temperatura de 70-100 °C, presiones de 13.6-18.7 atm y concentraciones de 0.025-0.2 M, si se ven afectados los rendimientos a mentoles y a (\pm)-mentol. De esto, se determinó que bajo las condiciones de 100 °C, 17 atm y 0.2 mol/L se obtuvieron los mejores resultados con la producción de ~91 % de mentoles con un contenido de (\pm)-mentol racémico del ~67 %.

3.10. Efectos de transporte

Se ha señalado que los gradientes de temperatura en las reacciones en fase líquida no son importantes debido a las capacidades caloríficas y conductividades térmicas relativamente altas de los líquidos, comparadas con las reacciones en fase gas (30), de manera que los efectos de transporte de calor pueden ser despreciados. Sin embargo tanto las limitaciones por difusión a través de los poros del catalizador como el transporte de los reactivos desde el

seno del fluido a la superficie del catalizador, pueden afectar severamente la cinética de la reacción.

Estudios reportados han demostrado que existen limitaciones de transporte de los reactivos desde el seno del fluido a la superficie del catalizador, para velocidades de agitación por debajo de 500 rpm (45), por lo cual todas las reacciones se llevaron a cabo a velocidades de agitación de 1000 rpm.

Para evaluar las limitaciones por difusión a través de los poros del catalizador existen criterios derivados para reacciones en fase gas, pero después de algunas modificaciones pueden ser aplicados a reacciones en fase líquida. En este caso se utilizó el criterio de Weisz-Prater (WP) para evaluar las limitaciones por difusión en los poros del catalizador. A pesar de que la transformación de citral a mentol presenta una red de reacción compleja, y que el criterio de WP se desarrolló inicialmente para reacciones menos compleja, este criterio puede ser aplicado a esta reacción (30).

Los datos necesarios para evaluar las ecuaciones (2.9)-(2.11) son presentados en la Tabla 3. 5, los cuales fueron obtenidos de (30).

Tabla 3. 5 Propiedades físicas y termodinámicas de citral y ciclohexano

Propiedad	Valor
^a T _{sist} [K]	373
^b L _{ciclohexano vapor} [J/kmol]	2.99E+07
^c L _{citral vapor} [J/kmol]	4.41E+07
^d η _{ciclohexano} [Pa s]	3.05E-04
^e V _{ciclohexano} [m ³ /kmol]	1.17E-01
^f V _{citral} [m ³ /kmol]	1.71E-01

^aTemperatura del sistema

^{b,c}entalpía de vaporización a la temperatura normal de ebullición de ciclohexano y citral respectivamente

^dviscosidad de ciclohexano

^{e,f}volumen molar de ciclohexano y citral respectivamente

En la

Tabla 3. 6 se muestran las difusividades y los valores del criterio de WP calculados a diferentes temperaturas para citral en ciclohexano. De acuerdo a la Tabla 2. 1 Estos resultados verifican la ausencia de limitaciones por transporte de masa intrapartícula pues de acuerdo

con Mukherjee S. y col. (30) si los resultados del parámetro de Weisz-Prater tienen valores ≤ 0.3 se puede inferir que las limitaciones por transferencia de masa son poco significativas.

Tabla 3. 6. Evaluación del criterio de Weisz-Prater para la transformación de citral a mentol en una sola en ciclohexano como solvente y a diferentes temperaturas.

Temperatura [K]	^a $r_{\text{obs, citral}} \times 10^5$ [mol·gcat·min]	^b $D_{\text{b, citral/ciclohexano}} \times 10^7$ [cm ² ·min ⁻¹]	^c $D_{\text{eff, citral}} \times 10^7$ [cm ² ·min ⁻¹]	^d $\phi_{\text{WP, citral}}$
343	3.5	6.38	7.97	0.008
358	14.9	6.66	8.32	0.033
373	68.2	6.93	8.67	0.145
388	167.0	7.21	8.80	0.281

^aVelocidad de reacción observada

^bDifusividad de citral en ciclohexano

^cDifusividad efectiva

^dParámetro de Weisz-Prater

3.11. Cinética de la transformación en fase líquida de citral a mentol.

Los resultados de conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa bajo diferentes condiciones de reacción permitieron definir un esquema de reacción predominante para la actividad específica del catalizador Ni₃/ZrP-8-D500, el cual se presenta en la Figura 3. 15 donde se destaca inicialmente la hidrogenación de citral a citronelal, seguida de dos reacciones paralelas que consisten consistentes en la ciclización de citronelal a isopulegol y la hidrogenación de citronelal en la hidrogenación del grupo carbonilo para producir citronelol y la subsecuente hidrogenación de este último a 3,7-Dimetiloctanol en donde para efectos de simplicidad estos citronelol y 3,7-Dimetiloctanol son definidos como subproductos especificados por la letra **G**. Finalmente la reacción concluye con la hidrogenación de isopulegoles hacia mentoles y de este modo la ruta de interés queda compuesta como **A→C→F→M**.

Utilizando el esquema de reacción de la Figura 3. 15 para la reacción de citral a mentol en una sola etapa, se propone por primera vez un modelo cinético tipo Langmuir-Hinshelwood que corresponden a una combinación compleja de reacciones tanto en serie como en paralelo derivadas de los resultados experimentales para tratar de describir la conversión de citral a

mentol en una sola etapa en el que se supone que la concentración de H₂ en la fase líquida se mantiene constante debido a las presiones constantes de este gas. De esta manera el modelo presentado en la sección 2.2.12 para todo el esquema de reacción de citral, se reduce a las ecuaciones (3.3)-(3.7) en el cual se consideró que existe un solo tipo de sitios metálicos disponibles tanto para los átomos de hidrógeno como para el citral y sus derivados de hidrogenación. Se considera además que la etapa limitante en las reacciones de hidrogenación es la adición del segundo átomo de hidrógeno. Finalmente la reacción en la reacción de isomerización de citral se consideró que esta se llevó a cabo únicamente por los sitios ácidos presentes en el soporte.

El modelo propuesto no identifica la reactividad relativa de los isómeros tanto de citral como de citronelal y tampoco los estereoisómeros de isopulegoles y mentoles por lo que para efecto de cálculos cinéticos, se considera que E- y Z-citral son uno mismo, de forma similar se hace la consideración para los isómeros de citronelal así como los estereoisómeros de isopulegol y mentol.

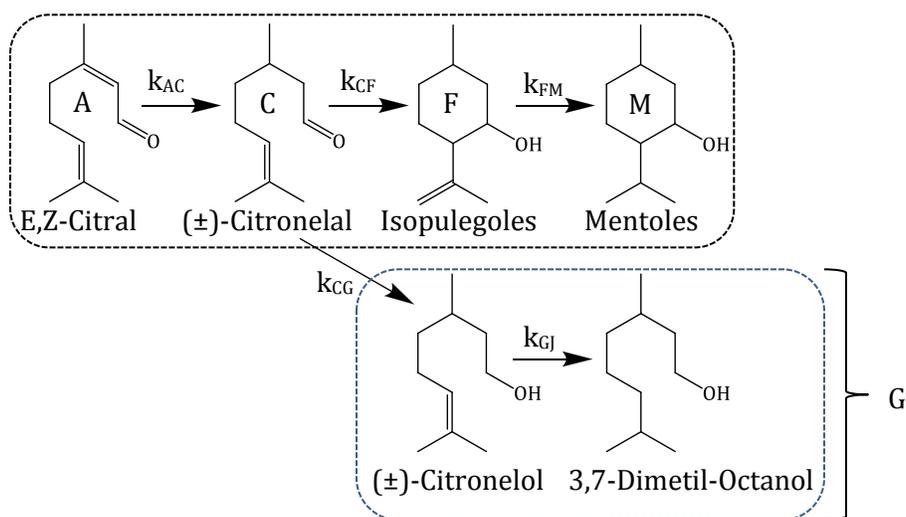


Figura 3. 15. Red de conversión de Citral a Mentol en una sola etapa de reacción en fase líquida, con Ni/ZrO₂-PO₄, Ni 2.2% en peso y PO₄⁻³ 7.7% en peso.

$$R_A = -\frac{k_{AC}C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad \text{Z,E-Citral} \quad (3.3)$$

$$R_C = \frac{k_{AC}C_A C_{H_2} - k_{CG}C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i} - \frac{k_{CF}C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} \quad \text{(±)-citronelal} \quad (3.4)$$

$$R_F = \frac{k_{CF}C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} - \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad \text{Isopulegoles} \quad (3.5)$$

$$R_G = \frac{k_{CG}C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad \text{Citronelol} \quad (3.6)$$

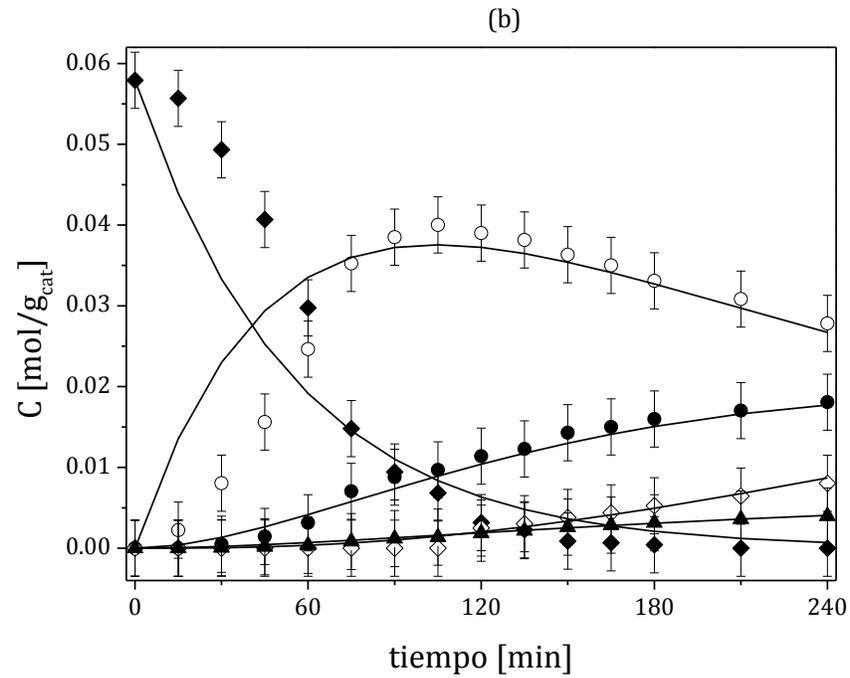
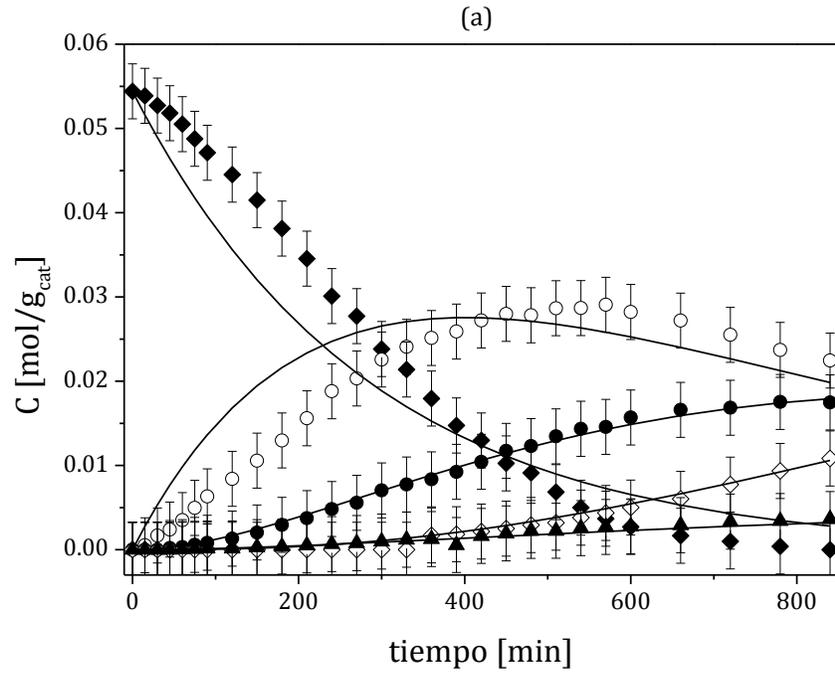
$$R_M = \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i} \quad \text{Mentoles} \quad (3.7)$$

Donde.

$$\sum_i K_i C_i = K_A C_A + K_C C_C + K_F C_F + K_G C_G + K_M C_M + \sqrt{K_1 C_{H_2}} \quad (3.8)$$

$$\sum_j K'_j C_j = K'_C C_C + K'_F C_F \quad (3.9)$$

La cinética de la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa, se estudió en un intervalo de temperaturas de 70-115 °C, una concentración aproximada de 0.2 M, una presión de 17 atm y con conversiones de citral de 100%. Las concentraciones temporales se utilizaron para el ajuste del modelo cinético en la determinación de los parámetros cinéticos correspondientes, mediante el método híbrido generado por Ramírez-Rodríguez y col. (32) presentado en la sección 2.2.13. Los datos experimentales ajustados al modelo cinético condujeron a los perfiles de concentración en función del tiempo para el intervalo de temperaturas de 70-115°C mostrados en la Figura 3. 16.



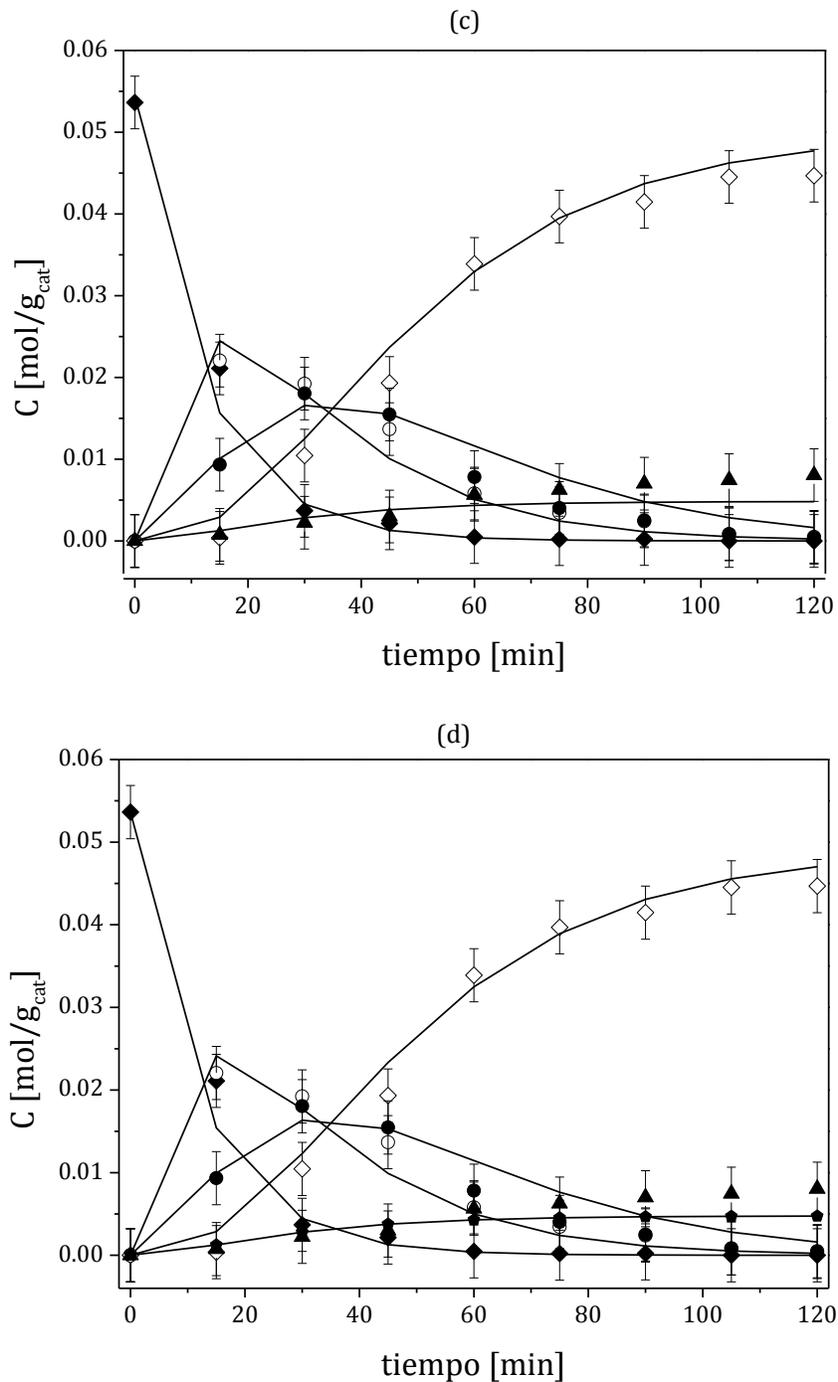


Figura 3. 16. Ajuste del modelo cinético a los datos experimentales a temperaturas de (a) 70 °C, (b) 85 °C, (c) 100 °C y (d) 115 °C. ◆ E,Z-Citral, ○ (±)-Citronelal, ● Isopulegones, ◇ Mentoles, ▲ Subproductos (citronelol y 3,7-Diemtil-Octanol). Las condiciones experimentales en todos los casos fueron: P=17 atm, $C_{0 \text{ Citral}}=0.2 \text{ M}$, $m_{\text{cat}}=0.3704 \text{ g}$, $V_{\text{rxn}}=100 \text{ ml}$.

Tabla 3. 7. Parámetros estimados para la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa a diferentes temperaturas.

Parámetros	Temperatura [°C]				E_{act} [kcal/mol]	E_{ads} [kcal/mol]	ΔS°_{ads} [cal/mol]
	70	85	100	115			
k_{AC} [min ⁻¹]	0.0041	0.0200	0.0325	0.0870	16.4	----	----
k_{CF} [min ⁻¹]	0.0016	0.0036	0.0270	0.0490	17.2	----	----
k_{CG} [min ⁻¹]	0.0002	0.0006	0.0014	0.0050	20.7	----	----
k_{FM} [min ⁻¹]	0.0015	0.0041	0.0125	0.0474	19.3	----	----
K_A [g _{cat} /mol]	0.0795	0.0651	0.0595	0.0510	----	-2.4	-11.83
K_C [g _{cat} /mol]	0.0653	0.0560	0.0529	0.0483	----	-1.6	-9.96
K_F [g _{cat} /mol]	0.0750	0.0727	0.0450	0.0250	----	-6.3	-23.04
K_G [g _{cat} /mol]	0.0080	0.0070	0.0058	0.040	----	-2.6	-16.72
K_M [g _{cat} /mol]	0.0662	0.0604	0.0526	0.0498	----	-2.6	-12.66
K_H [g _{cat} /mol]	0.0737	0.0379	0.0250	0.0210	----	-7.1	-25.88
K'_C [g _{cat} /mol]	0.0437	0.0373	0.0335	0.0216	----	-3.7	-16.64
K'_F [g _{cat} /mol]	0.0489	0.0420	0.0382	0.0328	----	-2.2	-12.08

K_A , K_C , K_F , K_G , K_M , K_H : Constantes de equilibrio de adsorción de citral, citronelal, isopulegol, subproductos, mentol e H_2 respectivamente sobre los sitios metálicos.

K'_C , K'_F : constantes de equilibrio de adsorción sobre los sitios ácidos.

E_{act} : Energía de activación.

E_{ads} : Energía de adsorción.

ΔS°_{ads} : entropía estándar de adsorción.

El resultado de la estimación de los parámetros cinéticos derivados de los resultados experimentales para el intervalo de temperaturas de 70-115°C, se presentan en la Tabla 3. 7 y de acuerdo a estos resultados la actividad en la hidrogenación de citral se ve favorecida con el incremento de la temperatura tal como se ven los valores de k_{AC} de 70 a 115°C. Este resultado difiere de los resultados reportado por Vannice y col. (45) donde se observó la disminución de la actividad de hidrogenación con el aumento de la temperatura, lo cual atribuyeron a la descarbonilación de los alcoholes insaturados nerol y geraniol de manera que el catalizador sufría desactivación. Sin embargo a diferencia de este caso, en el presente trabajo no se presentó la formación de dichos alcoholes insaturados por lo que es posible que no exista el efecto de descarbonilación u otro fenómeno que afecte la actividad del catalizador durante la hidrogenación de citral ya que conforme la temperatura se incrementa las constantes de reacción aumentan y las constantes de adsorción de citral disminuyen (Tabla 3. 7), describiendo así un comportamiento de Arrhenius normal con una energía de activación para

citral de 16.4 kcal/mol, lo cual es comparable con diversos estudios reportados ya que se encuentra dentro del orden de dichos reportes (48; 45).

Por otro lado la isomerización de citronelal también se vio favorecida por el incremento de la temperatura, un efecto que se observó en los estudios realizados por C. C. Price (26) y G. D. Yadav y col. (28), en este último se reportó una energía de activación de 11.9 kcal/mol y en el presente estudio fue de 17.2 kcal/mol de manera que es un valor razonablemente comparable. En todo momento la isomerización de citronelal fue siempre favorecida en comparación con la hidrogenación del grupo carbonilo de citronelal que produce citronelol, lo cual favorece ampliamente la producción de isopulegol y por ende la producción de mentol. Este hecho es favorable ya que se ha estipulado que una de las condiciones principales para producir altos rendimiento de mentol, es que después de la hidrogenación del doble enlace conjugado C=C de citral, la constante de isomerización de citronelal debe ser mucho mayor que la constante de hidrogenación del citronelal (10), es decir $k_{CF} \gg k_{CG}$ lo cual puede observarse en los resultados mostrados en la Tabla 3. 7.

La hidrogenación de isopulegol a mentol también se vio favorecida con el incremento de temperatura en el intervalo 70-115°C obteniendo una energía de activación de 19.3 kcal/mol. No se puede saber de manera concreta si esta los resultados obtenidos para la hidrogenación de isopulegol son correctos debido a que no se han encontrado reportes sobre este proceso, sin embargo, lo que sí se puede decir es que el modelo cinético propuesto es consistente termodinámicamente, ya que se han estipulado una serie de reglas que un modelo cinético debe cumplir (49) de modo que en todo momento se obtuvo un valor de E_{ads} menor que cero así como la entropía estándar ΔS°_{ads} la cual también siempre presentó un valor menor que cero de manera que el modelo cinético propuesto por primera vez es capaz de describir la reacción de hidrogenación-isomerización-hidrogenación de citral, que conduce a la producción de mentol en una sola etapa y con un catalizador bifuncional.

Conclusiones

La síntesis de zirconia a partir de la calcinación del $Zr(OH)_4$ formado por la precipitación de $ZrOCl_2$ produce un material con área superficial baja y actividad nula en la ciclización de citronelal a isopulegol. Sin embargo la digestión térmica de $Zr(OH)_4$ en su licor madre produce un material con mejores propiedades texturales y estructurales que le confieren en la ciclización de citronelal a diferencia del material que no fue sometido a digestión

Es posible mejorar la actividad y las propiedades de la zirconia sometida a digestión, mediante la impregnación de 8 % en peso de iones PO_4^{3-} , produciendo un material con una mayor acidez Lewis lo que permite mejorar su actividad, en la ciclización de citronelal. El aumento del porcentaje de iones fosfato en la superficie de la zirconia permite la formación de acidez no solo Lewis sino también Brönsted, lo cual evidenció que la conjunción de estos sitios ácidos mejoran la actividad de la zirconia en la ciclización de citronelal, comparado con el material que únicamente cuenta con acidez Lewis. No obstante la acidez Brönsted no es esencial para llevar a cabo el proceso como se ha afirmado.

La síntesis de mentol a partir de citral en una sola etapa utilizando un catalizador de Ni soportado en ZrO_2-PO_4 fue posible cuando el soporte contenía únicamente el 7.7 % peso de iones PO_4^{3-} , es decir bajo la presencia únicamente de sitios ácidos Lewis. La presencia de un mayor porcentaje de iones PO_4^{3-} (12% y 16%) y por tanto de acidez Brönsted induce la ciclización de citral e inhibe la hidrogenación de citral a citronelal, provocando así que no se lleve a cabo la producción de mentol.

El efecto de la carga de níquel soportado en ZrP-8-D500 es una variante importante para el rendimiento de mentol a partir de reacción de hidrogenación-isomerización-hidrogenación de citral ya que el incremento de la carga metálica de un porcentaje en peso de 2.2% a 4.4% y 9.87% provoca una disminución del rendimiento de mentoles e incrementa el porcentaje de productos no deseados, de manera que el rendimiento de mentoles según la carga de níquel esta dado según el siguiente orden $2.2\% > 4.4\% > 9.8\%$.

La estereoselectividad hacia la mezcla racémica (\pm)-mentol es afectada por las condiciones de temperatura presión y concentración inicial de citral. Es decir esta aumenta conforme

disminuye la temperatura, aumenta conforme aumenta la concentración inicial de citral y aumenta con respecto a la presión hasta alcanzar un máximo a 17 atm y decae ligeramente a 18.7 atm. Las condiciones bajo las cuales se obtuvo el mayor rendimiento de la mezcla racémica (\pm)-mentol fue a 100 °C, 17 atm y una concentración inicial de citral de 0.2 mol/L.

En cuanto al rendimiento de mentoles totales, permanece casi constante en función de la concentración y la presión, sin embargo este decae prácticamente de forma lineal en función del aumento de la temperatura de reacción (Figura 3. 10).

El mecanismo de reacción tipo Langmuir-Hinshelwood propuesto para la conversión en fase líquida de citral a mentol en una sola etapa el cual cabe destacar que no se ha reportado anteriormente, describe adecuadamente el proceso con ajustes satisfactorios de los datos experimentales en el intervalo de temperaturas de 70-100 °C. Este modelo predice como productos mayoritarios en todo momento aquellos que conducen a la formación de mentol.

Trabajo a Futuro

En el presente trabajo se planteó la síntesis de materiales de Ni soportados en zirconia dopada con iones fosfato, estos materiales fueron caracterizados y evaluados en la síntesis de mentol a partir de citral en una sola etapa y finalmente se propuso un modelo cinético del proceso. Sin embargo mucho es el trabajo que ha surgido de este estudio.

En primer lugar la síntesis del soporte del catalizador ZrO_2 , se realizó por el método de precipitación y posteriormente se sometió cuatro días de digestión térmica y sus propiedades se vieron mejoradas con respecto a la ZrO_2 preparada sin el proceso de digestión; sin embargo se han reportado resultados en los cuales se presentan materiales de ZrO_2 con un mayor tiempo de digestión cuyas propiedades texturales y estructurales se ven aún más favorecidas, así como la mejora de sus propiedades ácidas, por ello no está por demás explorar el reflujo del precipitado de $ZrOCl_2$ por un tiempo mayor a 4 días hasta el tiempo en que se ha reportado de 16 días y posteriormente verificar su actividad en la producción de mentol a partir de citral.

Por otro lado,

La caracterización de los materiales de Ni/ ZrO_2 - PO_4 es un aspecto que aún no está cubierto, ejemplo de algunos son la caracterización de acidez por termodesorción de NH_3 con lo cual se puede definir la fuerza de los sitios ácidos y complementar con las pruebas de FTIR de piridina adsorbida. En este sentido determinar la dispersión metálica por Quimisorción de H_2 con lo cual es posible normalizar la actividad de los materiales en reacción mediante el TOF (Turnover Frequency).

Se pudo notar durante el desarrollo de las reacciones de hidrogenación.-isomerización-hidrogenación de citral a mentol, que el tiempo de desgasificación de las soluciones de citral juegan un papel importante en la actividad del catalizador, en los resultados mostrados en el presente trabajo se manejó aproximadamente un tiempo de 5 min de desgasificación, no obstante en los reportes publicados se han manejado tiempos hasta de 30 minutos.

Por otro lado, todos los resultados de reacción fueron obtenidos con catalizadores frescos y no se reutilizaron, por lo que la desactivación del catalizador no estuvo contemplada en este trabajo, por lo cual existe la necesidad de realizar el estudio en este sentido, además de incorporar esta variante en el modelo cinético.

Debido a que el problema de la síntesis de mentol a partir citral no está completamente estudiada, cabe la posibilidad de seguir explorando nuevos materiales que permitan mayores rendimientos de mentol no solo de la mezcla total, sino del producto de interés (-)-mentol y en este sentido es posible pensar en un proceso de síntesis asimétrica que permita la producción de isómero R-Citronelal el cual es la fuente de (-)-isopulegol que posteriormente se transforma en (-)-mentol.

Bibliografía

1. **van Bekkum, Herman y Sheldon, Roger Arthur.** *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis.* Weinheim, Federal Republic of Germany : WILEY-VCH, 2001. ISBN.
2. **Rothenberg, Gadi.** *Catalysis: Concepts and Green Applications.* Weinheim : WILEY-VCH, 2008. págs. 4-5. ISBN.
3. **Vishwanathan, B., Sivasanker, S. y Ramaswamy, A. V.** *CATALYSIS: Principles and Applications.* Pune, India : Narosa, 2002. págs. 184-305.
4. **Leffingwell & Associates.** Leffingwell & Associates. Olfaction, Odor & Flavor thresholds, Smoke flavor analysis. *Leffingwell & Associates. Olfaction, Odor & Flavor thresholds, Smoke flavor analysis.* [En línea] 16 de Enero de 2009. [Citado el: 12 de mayo de 2010.] <http://www.leffingwell.com/menthol4/menthol4.htm>.
5. **Hopp, Rudolph y Lawrence, Brian M.** Natural and Synthetic Menthol. [aut. libro] Brian M. Lawrence . *Mint: The Genus Mentha.* Boca Raton : CRC Press, 2007, págs. 371-397.
6. **Leffingwell, J. C. y Shackelford, R. E.** *Laevo-menthol-syntheses and organoleptic properties.* Winston Salem, junio de 1974, *Cosmetics and Perfumery*, Vol. 89, págs. 69-78.
7. **Misono, Makoto y Nojiri, Naohiro.** *Recent Progress in Catalytic Technology in Japan.* 1-2, ELSEVIER, 12 de septiembre de 1990, *Applied Catalysis*, Vol. 64, págs. 1-30.
8. **Trasartí, A. F., Marchi, A. J. y Apesteguía, C. R.** *Highly selective synthesis of menthols from citral in a one-step process.* 2004, *Journal of Catalysis*, Vol. 224, págs. 484-488.
9. **Buer, Kurt, Garbe, Dorothea y Surburg, Horst.** *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses.* third edition. Weinheim, Germany : WILEY-VCH, 1997. 35-36.
10. **Apesteguía, C. R., Marchi, A. J. y Trasarti, A. F.** *Highly selective synthesis of menthols from citral in a one-step process.* 2, ELSEVIER, 10 de junio de 2004, *Journal of Catalysis*, Vol. 224, págs. 484-488.
11. **Murzin, Dmitry Yu; Mäki-Arvela, Päivi; Kumar, Narendra; Kubicka, David; Nasir, Ali; Heikkilä, Teemu; Vesa-Pekka, Letho; Sjöholm, Rainer; Salmi, Tapio.** *One-pot citral transformation to menthol over bifunctional micro- and mesoporous metal modified catalysts: Effect of catalyst support and metal.* 1 de agosto de 2005, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 240, págs. 72-81.
12. **Murzin, Dmitri Yu; Salmi, Tapio; Lehto, V. P.; Heikkila, T.; Nasir, A.; Kumar, N.; Arvela, P. Mäki.** *One-pot synthesis of menthol from citral over bifunctional Ni.* ELSEVIER, 2005,

Studies in Surface Science and Catalysis modified micro- and mesoporous molecular sieves, Vol. 158, págs. 1311-1318.

13. **Apesteguía, Carlos R., Marchi, A. J. y Trasarti, A. F.** *Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral.* 7 de Marzo de 2007, Journal of Catalysis, Vol. 247, págs. 155-165.

14. **Virtanen, Pasi; Karhu, Hannu; Toth, Geza; Kordas, Krisztian; Mikkola, Jyri Pekka.** *Towards one-pot synthesis of menthols from citral: Modifying Supported Ionic Liquid Catalysts (SILCAs) with Lewis and Brønsted acids.* ELSEVIER, 2009 de marzo de 2009, Journal of Catalysis, Vol. 263, págs. 209-219.

15. **Piña V., Juan Carlos, Verastegui O., Brisa y Viveros G., Tomás.** *Síntesis de Mentol a Partir de la Hidrogenación Selectiva de Citral en Fase Líquida, con Catalizadores Bifuncionales.* Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana. México, D. F. : s.n., 2006. Tesis de Licenciatura.

16. **Chuah, Gaik Khuan, Nie, Yuntong y Jaenicke, Stephan.** *Zr-Zeolite Beta: A New Heterogeneous Catalyst System for the Highly Selective Cascade Transformation of Citral to (±)-Mentol.* Wiley-VCH, 9 de Febrero de 2009, Chemistry A European Journal, Vol. 15, págs. 1991-1999.

17. **Chuah, G. K.; Liu, S. H.; Jaenicke, S.; Harrison, L. j..** *Cyclisation of Citronellal to Isopulegol Catalysed by Hydrous Zirconia and Other Solid Acids.* 2, 15 de mayo de 2001, Journal of Catalysis, Vol. 200, págs. 352-359.

18. **Shcmalzried, Hermann.** *Chemical Kinetics of Solids.* Weinheim : VCH, 1974. pág. 2.

19. **Froment, Gilbert F. y Bischoff, Kenneth B.** *Chemical Reactor Analysis and Design.* 2da. New York : John Wiley & Sons, 1990. págs. 61-67.

20. **Gallezot, P. y Richard , D.** *Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes.* 1 & 2, 1998, Catalysis Reviews: Science and Engineering, Vol. 40, págs. 81-126.

21. **Vannice, M. Albert y Singh, Utpal K.** *Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review.* ELSEVIER, 14 de Mayo de 2001, Applied Catalysis A: General, Vol. 213, págs. 1-24.

22. **Dumesic, James A.; Rudd, Dale F; Aparicio, Luis M.; Rekoske, James E.; Trevino, Andres A.** *The Microkinetics of heterogeneous catalysis.* Washington : DC : American Chemical Society, 1993. pág. capítulo 5.

23. **Sato, Shinri y Miyahara, Koshiro.** *REACTION STRUCTURE OF ETHYLENE HYDROGENATION ON METALLIC CATALYSTS : Part 2. The Reaction on Evaporated Nickel Film.* THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 1974, , Vol. 22, págs. 172-183.

24. **Tiainen, Lasse-Pekka, Salmi, Tapio y Päivi , Maëki-Arvela.** *Modelling of citral hydrogenation kinetics on an Ni/Al₂O₃ catalyst.* 1999, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 48, págs. 57-63.
25. **Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J. J.; Valencia, J.; Reyes, P.** *Liquid phase hydrogenation of citral and intermediaries over Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts: Kinetic study.* 1-2, ELSEVIER, 1 de Mayo de 2008, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 286, págs. 70-78.
26. **C. Price, Charles y Lund Dickman, Marion.** *Kinetics of the Acid-Catalyzed Cyclization of Citral and Citronellal.* 2, Febrero de 1948, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 40, págs. 257-261.
27. **Clark Jr, B. C., Powell, C. C. y Radford, T.** *The acid catalyzed cyclization of citral.* 17, 1977, Tetrahedron, Vol. 33, págs. 2187-2191.
28. **Yadav, Ganapati D. y Nair, Jayesh J.** *Isomerization of Citronellal to Isopulegol Using Eclectically Engineered Sulfated Zirconia-Carbon Molecular Sieve Composite Catalysts, UDCaT-2.* 9, Matunga, Mumbai. India : American Chemical Society, 7 de Abril de 2000, Langmuir, Vol. 16, págs. 4072-4079.
29. **IUPAC.** *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.* 11, 1982, Pure and Applied Chemistry, Vol. 54, págs. 2201-2218.
30. **Mukherjee, Samrat y Vannice, M. Albert.** *Solvent effects in liquid-phase reactions: I. Activity and selectivity during citral hydrogenation on Pt/SiO₂ and evaluation of mass transfer effects.* 2006, Journal of Catalysis, Vol. 243, págs. 108-130.
31. **Satterfield, Charles N.** *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice.* 2a. s.l.: KRIEGER PUBLISHING COMPANY, 1996. pág. 501.
32. **Ramírez-Rodríguez, J. F.; Navarrete-Bolaños, J. L.; Botello-Álvarez, J. E.; Rico-Martínez, R.; Jiménez-Islas, H.** *Estrategia híbrida de estimación de parámetros en sistemas dinámicos vía mínimos cuadrados.* Acapulco : s.n., 2005. XXVI Encuentro Nacional AMIDIQ.
33. **Wang, J.A.; Valenzuela, M.A.; Salmones, J.; Vázquez, A.; García-Ruiz, A.; Bokhimi, X.** *Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods.* 2001, Catalysis Today, Vol. 68, págs. 21-30.
34. **Jakubus, P.; Adamski, A.; Kurzawa, M.; Sojka, Z.** *TEXTURE OF ZIRCONIA OBTAINED BY FORCED HYDROLYSIS OF ZrOCl₂ SOLUTIONS: Influence of aging on thermal behavior.* 2003, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 72, págs. 299-310.
35. **Knözinger, H; Spielbauer, D.; Mekhemer, G. A. H.; Riemer, T.; Zaki, M. I.** *Structure and Acidic Properties of Phosphate-Modified Zirconia.* 1997, The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, págs. 4681-4688.

36. **Chuah, G. K., Jaenicke, S. y Xu, T. H.** *Acidity of High-surface-area Zirconia Prepared from Different Precipitants.* 1999, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 28, págs. 131-134.
37. **Seal, S. y Shukla, S.** *Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia.* 1, 2005, *International Materials Reviews*, Vol. 50, págs. 1-20.
38. **Jong, Rack Sohn; Hae, Won Kim; Man, Young Park; Eun, Hee Park; Jong, Taik Kim; Sang, Eun Park.** *Highly active catalyst of NiO-ZrO₂ modified with H₂SO₄ for ethylene dimerization.* 1995, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 128, págs. 127-141.
39. **IUPAC.** *Reporting Physicoption Data for Gas/Solid Systems with Special Seference to the Determination of Surface Area and Porosity.* 4, 1985, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, págs. 603-619.
40. **Zhang, Lifeng, Lin, Junfan y Chen, Yi.** *Studies of Surface NiO Species in NiO/SiO₂, Catalysts using Temperature-programmed Reduction and X-Ray Diffraction.* 14, 1992, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 88, págs. 2075-2078.
41. **Song, Yue Qin, He, De Hua y Xu, Bo Qing.** *Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas.* 2008, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 337, págs. 19-28.
42. **Parry, E. P.** *An Infrared of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity.* 1963, *Journal of Catalysis*, Vol. 2, págs. 371-379.
43. **Yubao, Zhao; Wei, Li; Minghui, Zhang; Keyi, Tao.** *A comparison of surface acidic features between tetragonal and monoclinic nanostructured zirconia.* 2002, *Catalysis Communications*, Vol. 3, págs. 239-245.
44. **Milone, C.; Gangemi, C.; Neri, G.; Pistone, A.; Galvagno, S.** *Selective one step synthesis of (-)menthol from (+)citronellal on Ru supported on modified SiO₂.* 2000, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 199, págs. 239 - 244.
45. **Singh, Utpal K. y Vannice, M. Albert.** *Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Pt/SiO₂ Catalysts: I. Temperature Effects on Activity and Selectivity.* 2000, *Journal of Catalysis*, Vol. 191, págs. 165-180.
46. **Protasova, L. N.; Rebrov, E. V.; Skelton, H. E.; Wheatley, A. E. H.; Schouten, J. C.** *A kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of citral on Au/TiO₂ and Pt-Sn/TiO₂ thin films in capillary microreactors.* 2011, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 399, págs. 12-21.
47. **Nie, Yuntong, Jaenicke, Stephan y Chuah, Gaik Khuan.** *Zr-Zeolite Beta: A New Heterogeneous Catalyst System for the Highly Selective Cascade Transformation of Citral to (±)Menthol.* 8, 9 de Febrero de 2009, *Chemistry a European Journal*, Vol. 15, págs. 1991-1999.
48. **Reyes, P., Rojas, H. y Fierro, J. L. G.** *Kinetic study of liquid-phase hydrogenation of citral over Ir/TiO₂ catalysts.* 2003, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 248, págs. 59-65.

49. **Vannice, M. Albert.** *Kinetics of Catalytic Reactions*. s.l. : Springer, 2005. págs. 134-436.
50. **Smith, J. M., Van Ness, H. C. y Abbott, M. M.** *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Quinta Edición. s.l. : McGraw-Hill, 1997. págs. 639-699.
51. **Misono, Makoto y Nojiri, Naohiro.** *Recent progress in catalytic technology in japan*. 1990, Applied Catalysis, Vol. 64, págs. 1-30.

De acuerdo con los valores de ΔH^0_{rxn} todas las reacciones tratadas en la red de reacción de Citral son exotérmicas.

Tabla A. 1. Energía libre estándar de Gibbs (ΔG^0) y entalpías estándar de reacción de la red de hidrogenación de citral.

	Reacción	ΔG^0 [KJ/mol]	ΔH_{rxn}^0 [KJ/mol]
1	Citral + H ₂ → 3,7-Dimetil-2-Octenal	-136.77	-306.78
2	Citral + H ₂ → Nerol/Geraniol	-96.84	-261.16
3	Citral + H ₂ → Citronelal	-136.00	-305.42
4	3,7-Dimetil-2-Octenal + H ₂ → Dihidrocitronelal	-84.95	-110.20
5	Nerol/Geraniol + H ₂ → Citronelol	-74.27	-112.64
6	Dihidrocitronelal + H ₂ → 3,7-Dimetiloctanol	-35.10	-68.38
7	Citronelal → Isopulegol	-16.86	-43.40
8	Citronelal + H ₂ → Citronelol	-35.11	-68.38
9	Citronelal + H ₂ → Dihidrocitronelal	-73.56	-111.56
10	Citronelol + H ₂ → 3,7-Dimetiloctanol	-73.55	-111.56
11	Isopulegol + H ₂ → Mentol	-74.96	-126.11

Las constantes de equilibrio de cada reacción de la red de hidrogenación de citral presentada en la Figura A. 1, fueron calculadas utilizando la ecuación (A.1) de Van't Hoff (50). Para ello se consideró que ΔH_{rxn} no varía con la temperatura de modo de la integración de la ecuación (A.1) queda como la ecuación (A.2).

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{RT^2} \quad (\text{A.1})$$

$$\ln \frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{A.2})$$

Al graficar el $\ln K$ contra $1/T$ en un intervalo de temperaturas de 298 K a 478 K se obtienen los perfiles de las constantes de equilibrio mostrados en la gráfica de la Figura A. 2. Cabe destacar que algunos perfiles se superponen, tales casos son los de la reacciones 6 y 8 por un lado y por otro lado las reacciones 5,9 y 10 correspondientes a la numeración de la Tabla A. 1. De esta forma se corrobora que las reacciones más favorables termodinámicamente en la hidrogenación de citral son las correspondientes a la hidrogenación del doble enlace C=C aislado de y el dobles enlace C=C conjugado. Es notable también que la reacción menos favorecida termodinámicamente en toda la red de la Figura A. 1 es la correspondiente a la isomerización de Citronelal a Isopulegol, sin embargo a temperaturas por encima de los 100

°C la reacción de isomerización se ve favorecida al disminuir el $\ln K$ de las hidrogenaciones principales.

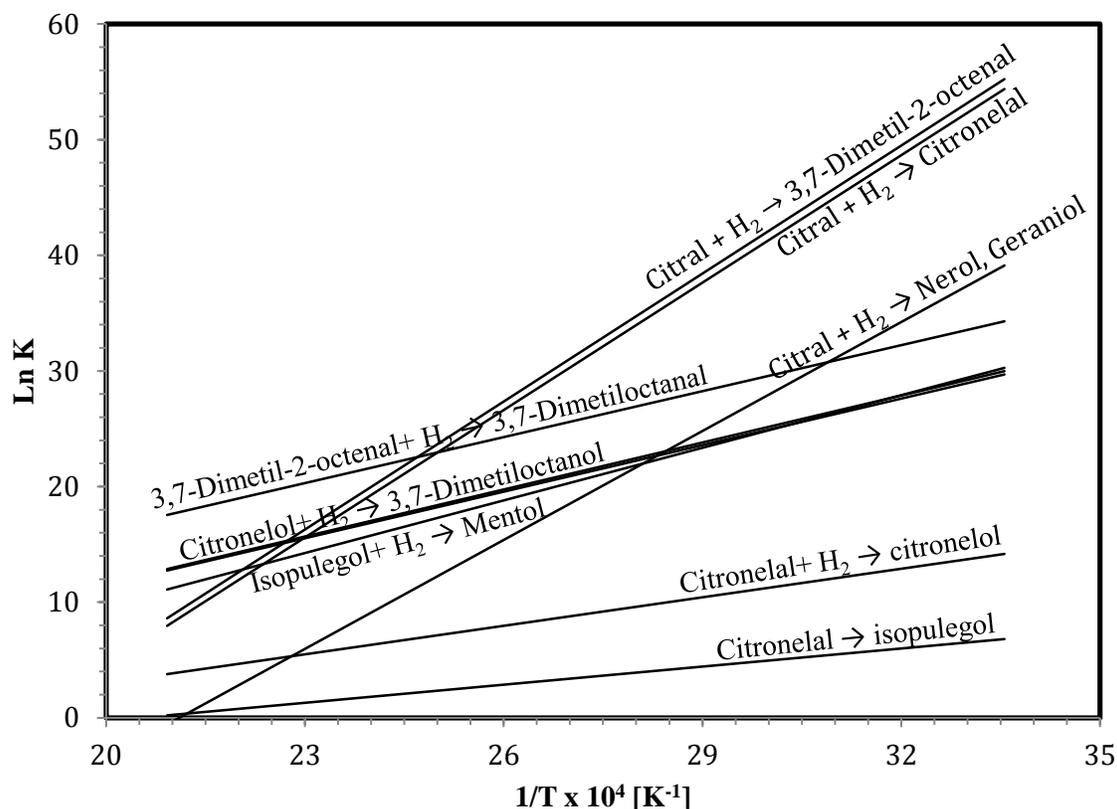


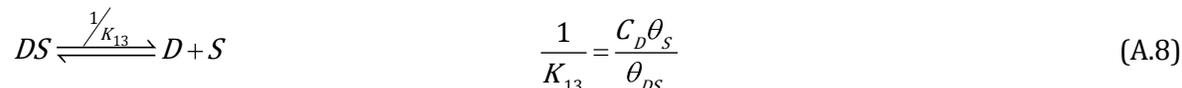
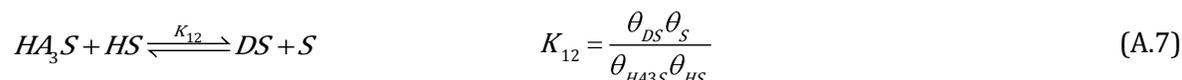
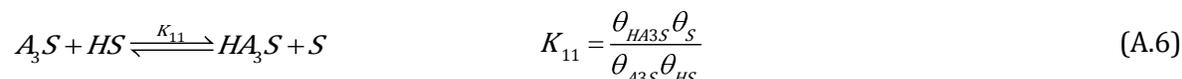
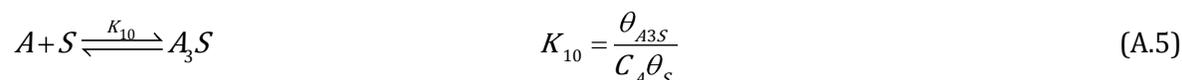
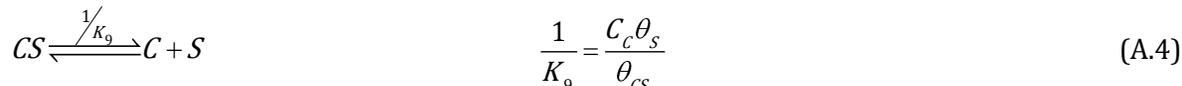
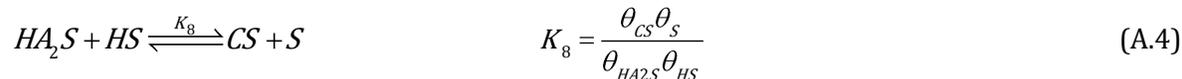
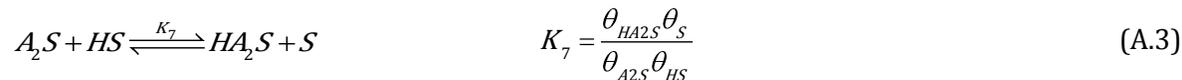
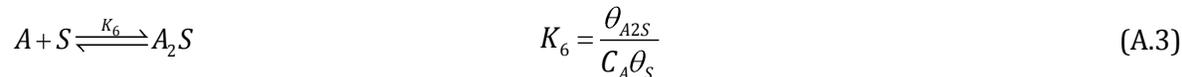
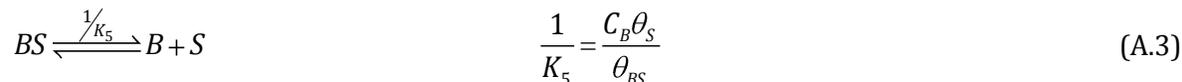
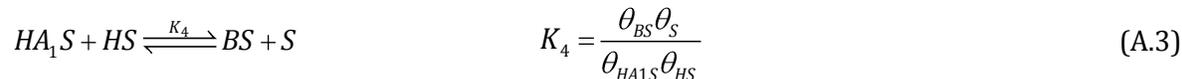
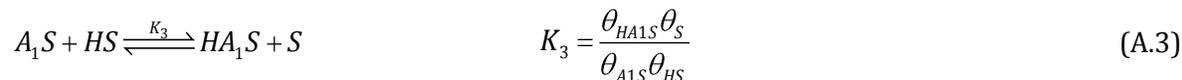
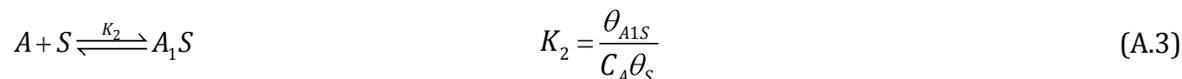
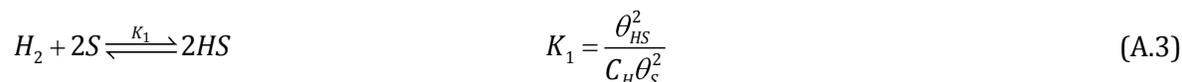
Figura A. 2. Constantes de equilibrio de la red de reacción de hidrogenación de citral como función de la temperatura.

A2. Planteamiento del modelo cinético para la red de reacción de Citral

Tomando como referencia la red de reacción planteada en la Figura A. 1. Se plantearon las etapas elementales para la red hidrogenación de Citral y la isomerización de Citronelal.

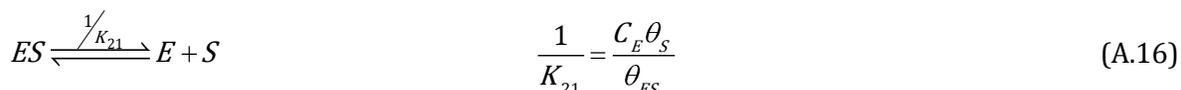
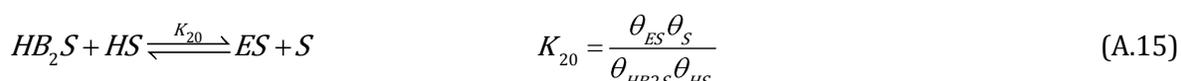
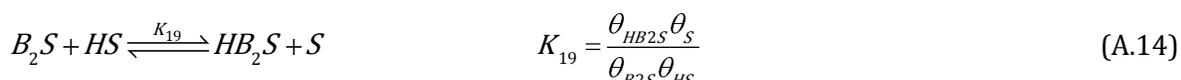
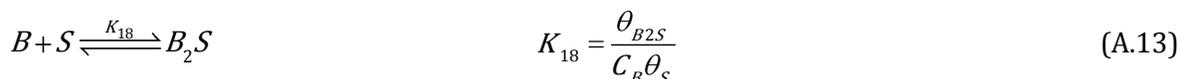
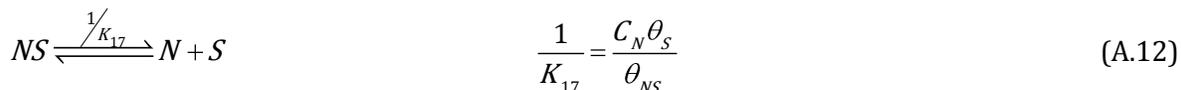
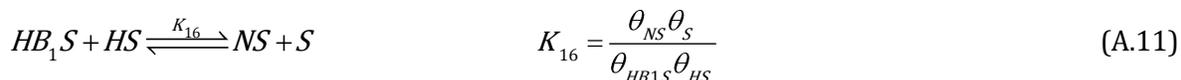
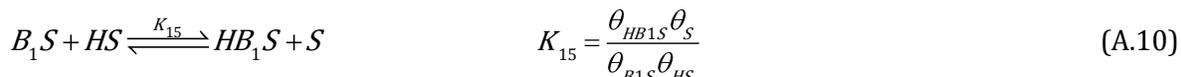
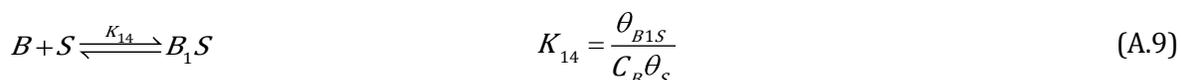
La hidrogenación de Z y E-Citral (A) sobre los sitios metálicos (S), de acuerdo la Figura A. 1 se puede dar en tres diferentes direcciones según sea el doble enlace a hidrogenar. Si se hidrogena el doble enlace C=C aislado se plantean la ecuaciones (A.3)-(A.3) que producen el compuesto B (3,7-dimetil-2-Octenal). Si la hidrogenación es sobre el doble enlace C=C

conjugado se obtienen las ecuaciones (A.3)-(A.4) quedan origen al compuesto C (R y S-Citronelal). Sin embargo si la hidrogenación se lleva a cabo sobre el grupo carbonilo entonces se obtienen las ecuaciones (A.5)-(A.8) que dan origen al compuesto D (Nerol y Geraniol). Cabe destacar que puede o no producirse uno o varios de los compuestos (A, B o C) como pueden producirse A, B y C. Es importante destacar que el proceso de adsorción disociativa de H_2 presentado en la ecuación (A.3), representa a todos los procesos de hidrogenación por lo que únicamente se escribe al inicio.

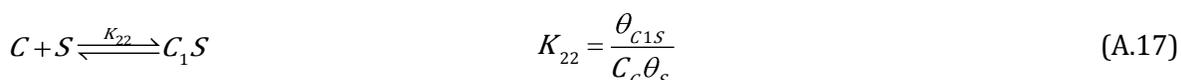


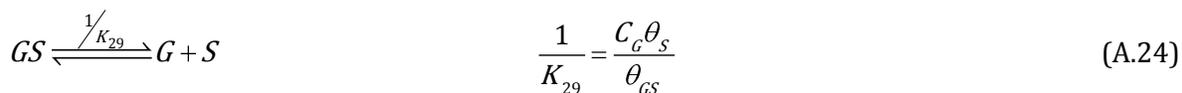
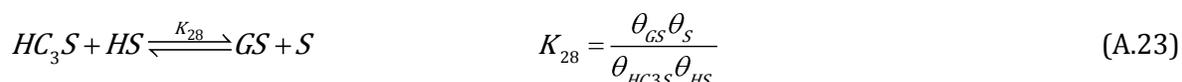
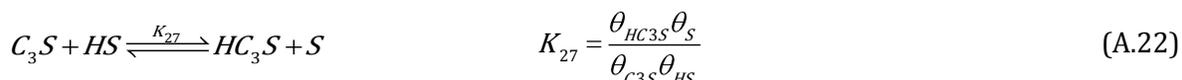
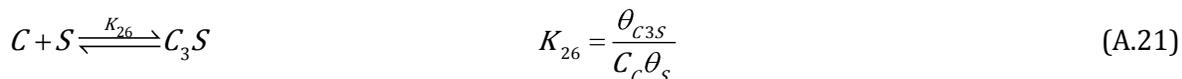
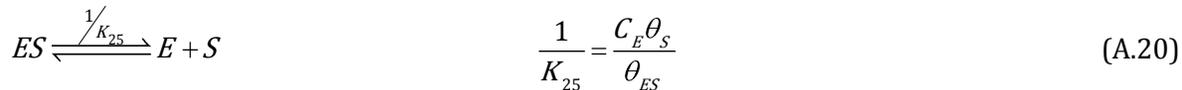
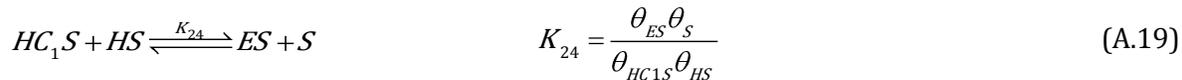
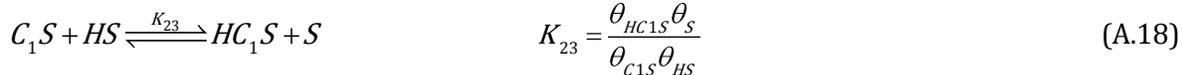
Donde C_i es la concentración de del compuesto i ($i=A, B, C, D, H_2$, etc.), θ_s es la fracción de sitios metálicos libres, θ_{is} es la fracción sitios metálicos ocupados por el compuesto i ($i=A, B, C, D, H_2$, etc.), K_j es la constante de equilibrio de adsorción-desorción en cada una de la etapas j ($j=1, 2, 3, 5$, etc.) y A_1, A_2 y A_3 es cada una de las 3 formas consideradas para que la molécula de citral se adsorba para su hidrogenación.

La hidrogenación de B puede resultar en dos posibles productos N (3,7-Dimetil-2-Octenol) y E (3,7-Dimetiloctanal) según sea el caso. Si la hidrogenación es sobre el doble enlace conjugado se producirá N (ecuaciones (A.9)-(A.12)) y si la hidrogenación se lleva a cabo en el grupo carbonilo entonces se produce E (ecuaciones (A.13)-(A.16)).

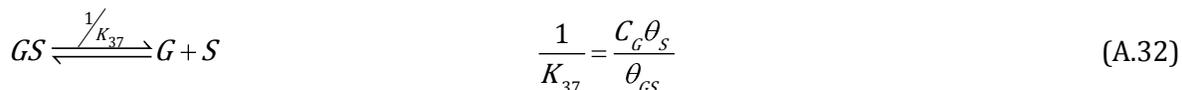
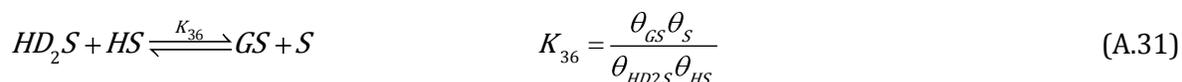
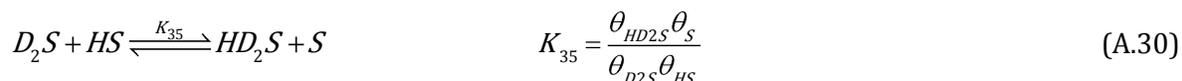
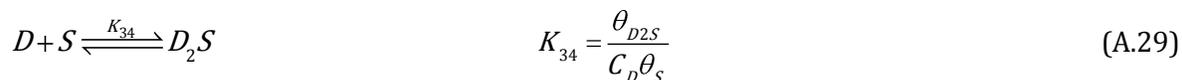
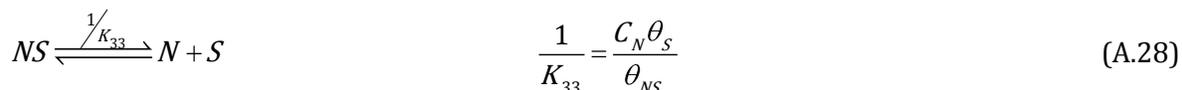
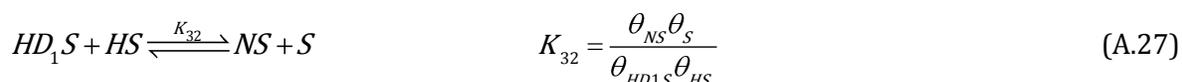
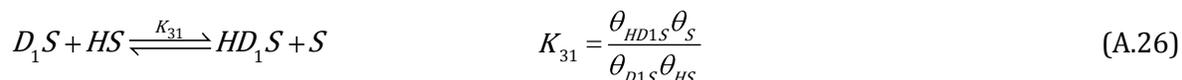
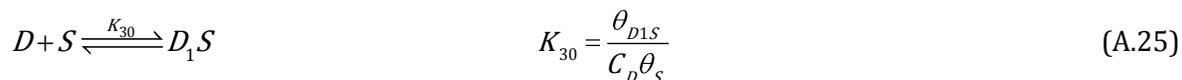


La hidrogenación de C también puede producir dos diferentes compuestos según el grupo hidrogenado, si es el doble enlace $C=C$ se producirá E o si es el grupo carbonilo $C=O$ entonces se producirá G (Citronelol) y cada una de las etapas elementales de estos procesos está representada a lo largo de las ecuaciones (A.17)-(A.24).

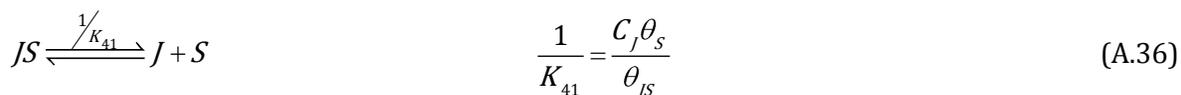
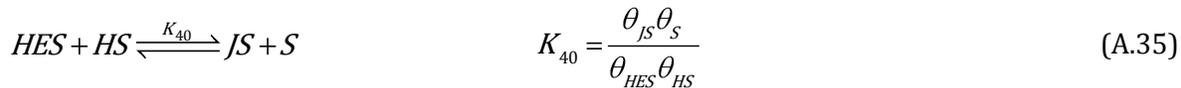
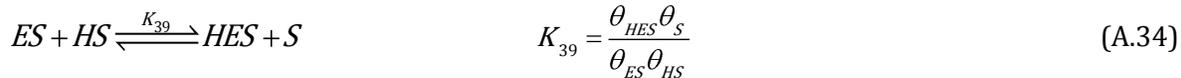
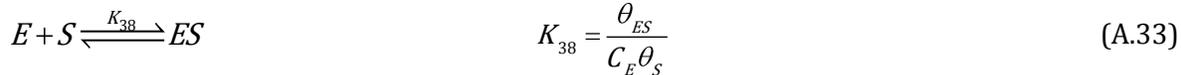




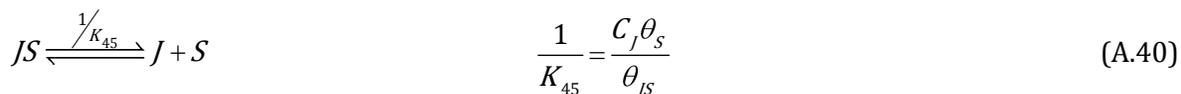
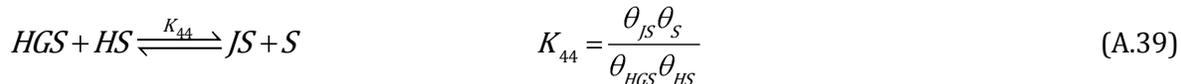
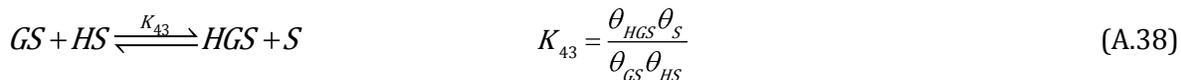
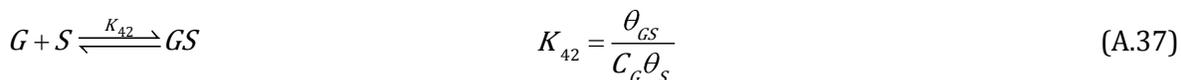
Las ecuaciones (A.25)-(A.32) representan las etapas elementales de hidrogenación de D hacia N y G.



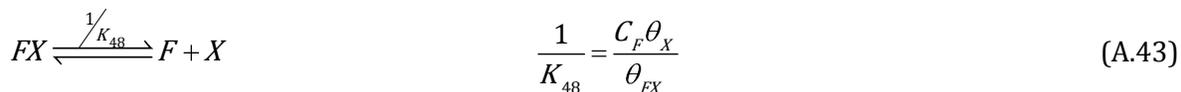
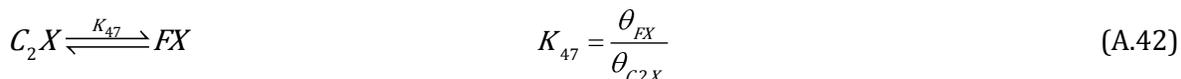
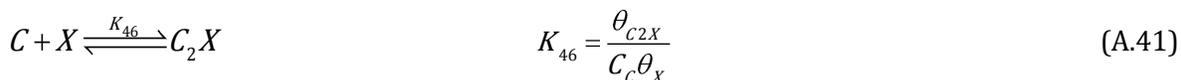
Las etapas elementales de la hidrogenación E hacia J (3,7-Dimetiloctanol) se representan en las ecuaciones (A.33)-(A.36).



Las etapas elementales de la hidrogenación de G hacia J se presentan en las ecuaciones (A.37)-(A.40).

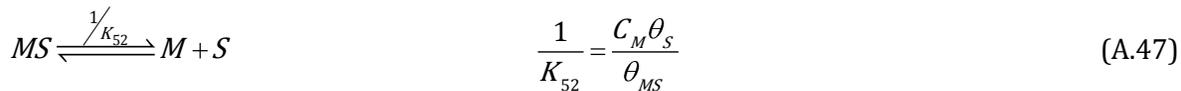
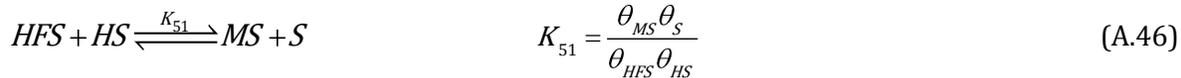
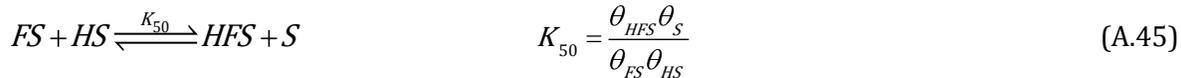
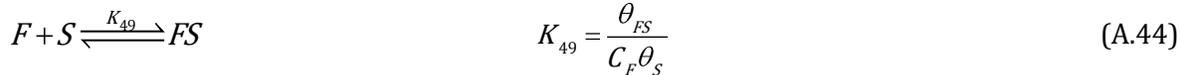


Las etapas elementales de la correspondiente isomerización de C hacia Isopulegoles (F) sobre los sitios ácidos (X) se muestran en las ecuaciones (A.41)-(A.43)

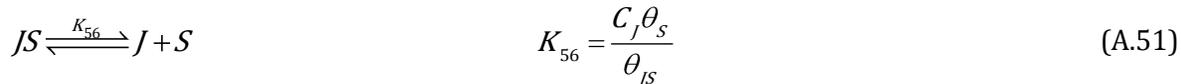
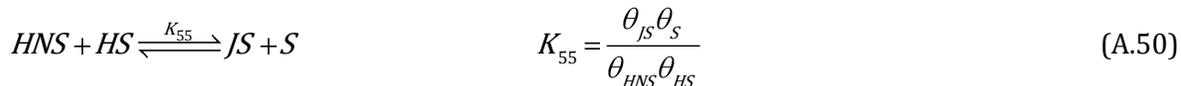
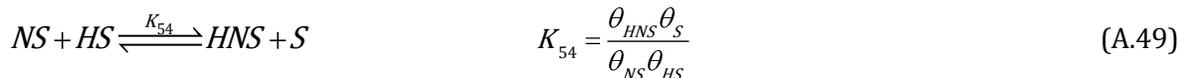
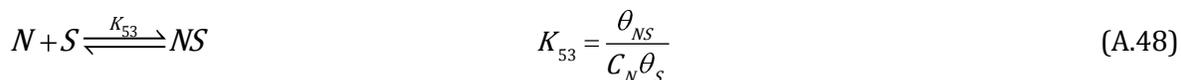


Donde C_2 es el Citronelal que adsorbe sobre los sitios ácidos para su isomerización, θ_X es la fracción de sitios ácidos libres, θ_{iX} es la fracción de sitio ácidos ocupados por el componente i ($i=C, F$, etc.).

La hidrogenación de F hacia Mentoles (M) se plantea de acuerdo a las etapas elementales descritas en las ecuaciones (A.44)-(A.47).



La Hidrogenación de N puede describir las etapas elementales de presentadas en las ecuaciones (A.48)-(A.51).



Si se considera que las reacciones superficiales en toda la red son las etapas limitantes y además irreversibles. Particularmente en las reacciones de hidrogenación se supone que la adición del segundo átomo de hidrógeno es la etapa que limita. Entonces en cada parte de la red se puede obtener las ecuaciones de la reacción tal como a continuación se muestra.

Hidrogenación de Citral

$$r_{A1} = k_{A1} \theta_{HA1S} \theta_{HS} \quad (\text{A.52})$$

$$r_{A2} = k_{A2} \theta_{HA2S} \theta_{HS} \quad (\text{A.53})$$

$$r_{A3} = k_{A3} \theta_{HA3S} \theta_{HS} \quad (\text{A.54})$$

Donde r es la velocidad de reacción superficial y k es la constante de velocidad de reacción superficial.

Hidrogenación de 3,7-dimetil-2-octenal

$$r_{B1} = k_{B1} \theta_{HB1S} \theta_{HS} \quad (\text{A.55})$$

$$r_{B2} = k_{B2} \theta_{HB2S} \theta_{HS} \quad (\text{A.56})$$

Hidrogenación de Nerol/Geraniol

$$r_{D1} = k_{D1} \theta_{HD1S} \theta_{HS} \quad (\text{A.57})$$

$$r_{D2} = k_{D2} \theta_{HD2S} \theta_{HS} \quad (\text{A.58})$$

Hidrogenación de 3,7-Dimetiloctenol

$$r_N = k_N \theta_{HNS} \theta_{HS} \quad (\text{A.59})$$

Hidrogenación de Citronelal

$$r_{C1} = k_{C1} \theta_{HC1S} \theta_{HS} \quad (\text{A.60})$$

$$r_{C3} = k_{C3} \theta_{HC3S} \theta_{HS} \quad (\text{A.61})$$

Hidrogenación de 3,7-dimetiloctanal

$$r_E = k_E \theta_{HES} \theta_{HS} \quad (\text{A.62})$$

Hidrogenación de Citronelol

$$r_G = k_G \theta_{HGS} \theta_{HS} \quad (\text{A.63})$$

Hidrogenación de Isopulegoles

$$r_F = k_F \theta_{HFS} \theta_{HS} \quad (\text{A.64})$$

Isomerización de Citronelal

$$r_{C2} = k_{C2} \theta_{CX} \quad (\text{A.65})$$

Reacomodando las ecuaciones (A.3)-(A.51) se obtiene lo siguiente.

$$\theta_{HS} = \theta_S \sqrt{K_1 C_H} \quad (\text{A.66})$$

$$\theta_{A1S} = K_2 C_A \theta_S \quad (\text{A.67})$$

$$\theta_{HA1S} = K_3 \frac{\theta_{A1S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.68})$$

$$\theta_{BS} = K_5 C_B \theta_S \quad (\text{A.69})$$

$$\theta_{A2S} = K_6 C_A \theta_S \quad (\text{A.70})$$

$$\theta_{HA2S} = K_7 \frac{\theta_{A2S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.71})$$

$$\theta_{CS} = K_9 C_C \theta_S \quad (\text{A.72})$$

$$\theta_{A3S} = K_{10} C_A \theta_S \quad (\text{A.73})$$

$$\theta_{HA3S} = K_{11} \frac{\theta_{A3S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.74})$$

$$\theta_{DS} = K_{13} C_D \theta_S \quad (\text{A.75})$$

$$\theta_{B1S} = K_{14} C_B \theta_S \quad (\text{A.76})$$

$$\theta_{HB1S} = K_{15} \frac{\theta_{B1S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.77})$$

$$\theta_{NS} = K_{17} C_N \theta_S \quad (\text{A.78})$$

$$\theta_{B2S} = K_{18} C_B \theta_S \quad (\text{A.79})$$

$$\theta_{HB2S} = K_{19} \frac{\theta_{B2S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.80})$$

$$\theta_{ES} = K_{21} C_E \theta_S \quad (\text{A.81})$$

$$\theta_{C1S} = K_{22} C_C \theta_S \quad (\text{A.82})$$

$$\theta_{HC1S} = K_{23} \frac{\theta_{C1S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.83})$$

$$\theta_{C3S} = K_{26} C_C \theta_S \quad (\text{A.84})$$

$$\theta_{HC3S} = K_{27} \frac{\theta_{C3S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.85})$$

$$\theta_{GS} = K_{29} C_G \theta_S \quad (\text{A.86})$$

$$\theta_{D1S} = K_{30} C_D \theta_S \quad (\text{A.87})$$

$$\theta_{HD1S} = K_{31} \frac{\theta_{D1S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.88})$$

$$\theta_{D2S} = K_{34} C_D \theta_S \quad (\text{A.89})$$

$$\theta_{HD2S} = K_{35} \frac{\theta_{D2S} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.90})$$

$$\theta_{HES} = K_{39} \frac{\theta_{ES} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.91})$$

$$\theta_{JS} = K_{41} C_J \theta_S \quad (\text{A.92})$$

$$\theta_{HGS} = K_{43} \frac{\theta_{GS} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.93})$$

$$\theta_{CX} = K_{46} C_C \theta_X \quad (\text{A.94})$$

$$\theta_{FX} = K_{48} C_F \theta_X \quad (\text{A.95})$$

$$\theta_{FS} = K_{49} C_F \theta_S \quad (\text{A.96})$$

$$\theta_{HFS} = K_{50} \frac{\theta_{FS} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.97})$$

$$\theta_{MS} = K_{52} C_M \theta_S \quad (\text{A.98})$$

$$\theta_{HNS} = K_{54} \frac{\theta_{NS} \theta_{HS}}{\theta_S} \quad (\text{A.99})$$

Expresando a θ_{iS} en términos de θ_S y de variables medibles se obtienen las siguientes expresiones.

$$\theta_{HS} = K_1^{\frac{1}{2}} C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.100})$$

$$\theta_{A1S} = K_2 C_A \theta_S \quad (\text{A.101})$$

$$\theta_{HA1S} = K_3 K_2 K_1^{\frac{1}{2}} C_A C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.102})$$

$$\theta_{BS} = K_5 C_B \theta_S \quad (\text{A.103})$$

$$\theta_{A2S} = K_6 C_A \theta_S \quad (\text{A.104})$$

$$\theta_{HA2S} = K_7 K_6 K_1^{\frac{1}{2}} C_A C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.105})$$

$$\theta_{CS} = K_9 C_C \theta_S \quad (\text{A.106})$$

$$\theta_{A3S} = K_{10} C_A \theta_S \quad (\text{A.107})$$

$$\theta_{HA3S} = K_{11} K_{10} K_1^{\frac{1}{2}} C_A C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.108})$$

$$\theta_{DS} = K_{13} C_D \theta_S \quad (\text{A.109})$$

$$\theta_{B1S} = K_{14} C_B \theta_S \quad (\text{A.110})$$

$$\theta_{HB1S} = K_{15} K_{14} K_1^{\frac{1}{2}} C_B C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.111})$$

$$\theta_{NS} = K_{17} C_N \theta_S \quad (\text{A.112})$$

$$\theta_{B2S} = K_{18} C_B \theta_S \quad (\text{A.113})$$

$$\theta_{HB2S} = K_{19} K_{18} K_1^{\frac{1}{2}} C_B C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.114})$$

$$\theta_{ES} = K_{21} C_E \theta_S \quad (\text{A.115})$$

$$\theta_{C1S} = K_{22} C_C \theta_S \quad (\text{A.116})$$

$$\theta_{HC1S} = K_{23} K_{22} K_1^{\frac{1}{2}} C_C C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.117})$$

$$\theta_{C3S} = K_{26} C_C \theta_S \quad (\text{A.118})$$

$$\theta_{HC3S} = K_{27} K_{26} K_1^{\frac{1}{2}} C_C C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.119})$$

$$\theta_{GS} = K_{29} C_G \theta_S \quad (\text{A.120})$$

$$\theta_{D1S} = K_{30} C_D \theta_S \quad (\text{A.121})$$

$$\theta_{HD1S} = K_{31} K_{30} K_1^{\frac{1}{2}} C_D C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.122})$$

$$\theta_{D2S} = K_{34} C_D \theta_S \quad (\text{A.123})$$

$$\theta_{HD2S} = K_{35} K_{34} K_1^{\frac{1}{2}} C_D C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.124})$$

$$\theta_{HES} = K_{39} K_{21} K_1^{\frac{1}{2}} C_E C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.125})$$

$$\theta_{JS} = K_{41} C_J \theta_S \quad (\text{A.126})$$

$$\theta_{HGS} = K_{43} K_{29} K_1^{\frac{1}{2}} C_G C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.127})$$

$$\theta_{C2X} = K_{46} C_C \theta_X \quad (\text{A.128})$$

$$\theta_{FX} = K_{48} C_F \theta_X \quad (\text{A.129})$$

$$\theta_{FS} = K_{49} C_F \theta_S \quad (\text{A.130})$$

$$\theta_{HFS} = K_{50} K_{49} K_1^{\frac{1}{2}} C_F C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.131})$$

$$\theta_{MS} = K_{52} C_M \theta_S \quad (\text{A.132})$$

$$\theta_{HNS} = K_{54} K_{17} K_1^{\frac{1}{2}} C_N C_{H_2}^{\frac{1}{2}} \theta_S \quad (\text{A.133})$$

$$\theta_{iX} = K_j C_i \theta_X \quad (\text{A.134})$$

Donde $i = A, B, D, E, G, J, M, N$ y H_2 .

Realizando el balance de sitios metálicos se obtiene la ecuación (A.135).

$$\theta_S = 1 - \left(\begin{array}{l} \theta_{HS} + \theta_{A1S} + \theta_{HA1S} + \theta_{BS} + \theta_{A2S} + \theta_{HA2S} + \theta_{CS} + \theta_{A3S} + \theta_{HA3S} + \theta_{DS} + \theta_{B1S} + \theta_{HB1S} + \theta_{NS} + \\ \theta_{B2S} + \theta_{HB2S} + \theta_{ES} + \theta_{C1S} + \theta_{HC1S} + \theta_{C3S} + \theta_{HC3S} + \theta_{GS} + \theta_{D1S} + \theta_{HD1S} + \theta_{D2S} + \theta_{HD2S} + \\ \theta_{HES} + \theta_{JS} + \theta_{HGS} + \theta_{FS} + \theta_{HFS} + \theta_{MS} + \theta_{HNS} \end{array} \right) \quad (\text{A.135})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.100)-(A.133) con excepción de las ecuaciones (A.128) y (A.129), en la ecuación (A.135) se obtiene lo siguiente.

$$\theta_S = 1 - \left(\begin{aligned} &K_1^2 C_{H_2}^2 \theta_S + K_2 C_A \theta_S + K_3 K_2 K_1^2 C_A C_{H_2}^2 \theta_S + K_5 C_B \theta_S + K_6 C_A \theta_S + K_7 K_6 K_1^2 C_A C_{H_2}^2 \theta_S + K_9 C_C \theta_S \\ &+ K_{10} C_A \theta_S + K_{11} K_{10} K_1^2 C_A C_{H_2}^2 \theta_S + K_{13} C_D \theta_S + K_{14} C_B \theta_S + K_{15} K_{14} K_1^2 C_B C_{H_2}^2 \theta_S + K_{17} C_N \theta_S \\ &+ K_{18} C_B \theta_S + K_{19} K_{18} K_1^2 C_B C_{H_2}^2 \theta_S + K_{21} C_E \theta_S + K_{22} C_C \theta_S + K_{23} K_{22} K_1^2 C_C C_{H_2}^2 \theta_S + K_{26} C_C \theta_S \\ &+ K_{27} K_{26} K_1^2 C_C C_{H_2}^2 \theta_S + K_{29} C_G \theta_S + K_{30} C_D \theta_S + K_{31} K_{30} K_1^2 C_D C_{H_2}^2 \theta_S + K_{34} C_D \theta_S + K_{35} K_{34} K_1^2 C_D C_{H_2}^2 \theta_S \\ &+ K_{39} K_{21} K_1^2 C_E C_{H_2}^2 \theta_S + K_{41} C_J \theta_S + K_{43} K_{29} K_1^2 C_G C_{H_2}^2 \theta_S + K_{49} C_F \theta_S + K_{35} K_{34} K_1^2 C_D C_{H_2}^2 \theta_S \\ &+ K_{39} K_{21} K_1^2 C_E C_{H_2}^2 \theta_S + K_{41} C_J \theta_S + K_{43} K_{29} K_1^2 C_G C_{H_2}^2 \theta_S + K_{49} C_F \theta_S \end{aligned} \right) \quad (\text{A.136})$$

Despejando θ_S de la ecuación (A.136) para expresar todo en términos medibles se obtiene la expresión

$$\theta_S = 1 \div \left(\begin{aligned} &1 + K_1^2 C_{H_2}^2 + K_2 C_A + K_3 K_2 K_1^2 C_A C_{H_2}^2 + K_5 C_B + K_6 C_A + K_7 K_6 K_1^2 C_A C_{H_2}^2 + K_9 C_C + K_{10} C_A \\ &+ K_{11} K_{10} K_1^2 C_A C_{H_2}^2 + K_{13} C_D + K_{14} C_B + K_{15} K_{14} K_1^2 C_B C_{H_2}^2 + K_{17} C_N + K_{18} C_B + K_{19} K_{18} K_1^2 C_B C_{H_2}^2 \\ &+ K_{21} C_E + K_{22} C_C + K_{23} K_{22} K_1^2 C_C C_{H_2}^2 + K_{26} C_C + K_{27} K_{26} K_1^2 C_C C_{H_2}^2 + K_{29} C_G + K_{30} C_D \\ &+ K_{31} K_{30} K_1^2 C_D C_{H_2}^2 + K_{34} C_D + K_{35} K_{34} K_1^2 C_D C_{H_2}^2 + K_{39} K_{21} K_1^2 C_E C_{H_2}^2 + K_{41} C_J + K_{43} K_{29} K_1^2 C_G C_{H_2}^2 \\ &+ K_{49} C_F + K_{50} K_{49} K_1^2 C_F C_{H_2}^2 + K_{52} C_M + K_{54} K_{17} K_1^2 C_N C_{H_2}^2 \end{aligned} \right) \quad (\text{A.137})$$

Agrupando términos comunes de la ecuación (A.137) y considerando C_{H_2} como una constante, se obtiene la expresión que a continuación se muestra.

$$\theta_S = 1 \div \left[\begin{aligned} &1 + K_1^2 C_{H_2}^2 + C_A \left(K_2 + K_6 + K_{10} + K_3 K_2 K_1^2 C_{H_2}^2 + K_7 K_6 K_1^2 C_{H_2}^2 + K_{11} K_{10} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) \\ &+ C_B \left(K_5 + K_{14} + K_{18} + K_{15} K_{14} K_1^2 C_{H_2}^2 + K_{19} K_{18} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) + C_N \left(K_{17} + K_{54} K_{17} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) \\ &+ C_C \left(K_9 + K_{22} + K_{26} + K_{23} K_{22} K_1^2 C_{H_2}^2 + K_{27} K_{26} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) + K_{41} C_J + K_{52} C_M \\ &+ C_D \left(K_{13} + K_{30} + K_{34} + K_{31} K_{30} K_1^2 C_{H_2}^2 + K_{35} K_{34} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) + C_E \left(K_{21} + K_{39} K_{21} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) \\ &+ C_F \left(K_{49} + K_{50} K_{49} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) + C_G \left(K_{29} + K_{43} K_{29} K_1^2 C_{H_2}^2 \right) \end{aligned} \right] \quad (\text{A.138})$$

Reacomodando la ecuación (A.138) se obtiene la expresión mostrada en la ecuación (A.139).

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.139})$$

Por otro lado se realiza el balance de sitios ácidos

$$\theta_X = 1 - \theta_{C_{2X}} + \theta_{FX} \quad (\text{A.140})$$

Sustituyendo las ecuaciones (A.128), (A.129) y las correspondientes a la ecuación (A.134), además de hacer un cambio en las constantes de equilibrio en el subíndice numérico por la letra representativa de cada componente de la misma forma que en la ecuación (A.139), se obtiene la siguiente expresión.

$$\theta_X = 1 - K'_C C_C \theta_X + K'_F C_F \theta_X \quad (\text{A.141})$$

Despejando θ_X de la ecuación (A.141) se obtiene la expresión siguiente.

$$\theta_X = \frac{1}{1 + K'_C C_C + K'_F C_F} \quad (\text{A.142})$$

Realizando las sustituciones correspondientes en las ecuaciones (A.52)-(A.65) se obtiene lo siguiente para cada apartado de la red de reacción de la Figura A. 1.

Hidrogenación de citral

$$r_{A1} = k_{A1} K_3 K_2 K_1 C_A C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.143})$$

$$r_{A1} = \frac{k_{A1} K_3 K_2 K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.144})$$

$$r_{A2} = k_{A2} K_7 K_6 K_1 C_A C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.145})$$

$$r_{A2} = \frac{k_{A2} K_7 K_6 K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.146})$$

$$r_{A3} = k_{A3} K_{11} K_{10} K_1 C_A C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.147})$$

$$r_{A3} = \frac{k_{A3} K_{11} K_{10} K_1 C_A C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.148})$$

Hidrogenación de 3,7-dimetil-2-octenal

$$r_{B1} = k_{B1} K_{15} K_{14} K_1 C_B C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.149})$$

$$r_{B1} = \frac{k_{B1} K_{15} K_{14} K_1 C_B C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.150})$$

$$r_{B2} = k_{B2} K_{19} K_{18} K_1 C_B C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.151})$$

$$r_{B2} = \frac{k_{B2} K_{19} K_{18} K_1 C_B C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.152})$$

Hidrogenación de Nerol/Geraniol

$$r_{D1} = k_{D1} K_{31} K_{30} K_1 C_D C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.153})$$

$$r_{D1} = \frac{k_{D1} K_{31} K_{30} K_1 C_D C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.154})$$

$$r_{D2} = k_{D2} K_{35} K_{34} K_1 C_D C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.155})$$

$$r_{D2} = \frac{k_{D2} K_{35} K_{34} K_1 C_D C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.156})$$

Hidrogenación de 3,7-Dimetil-2-octenol

$$r_N = k_N K_{54} K_{17} K_1 C_N C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.157})$$

$$r_N = \frac{k_N K_{54} K_{17} K_1 C_N C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.158})$$

Hidrogenación de Citronelal

$$r_{C1} = k_{C1} K_{23} K_{22} K_1 C_C C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.159})$$

$$r_{C1} = \frac{k_{C1} K_{23} K_{22} K_1 C_C C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.160})$$

$$r_{C3} = k_{C3} K_{27} K_{26} K_1 C_C C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.161})$$

$$r_{C3} = \frac{k_{C3} K_{27} K_{26} K_1 C_C C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.162})$$

Hidrogenación de 3,7-dimetiloctanal

$$r_E = k_E K_{39} K_{21} K_1 C_E C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.163})$$

$$r_E = \frac{k_E K_{39} K_{21} K_1 C_E C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.164})$$

Hidrogenación de citronelol

$$r_G = k_G K_{43} K_{29} K_1 C_G C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.165})$$

$$r_G = \frac{k_G K_{43} K_{29} K_1 C_G C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.166})$$

Hidrogenación de Isopulegoles

$$r_F = k_F K_{50} K_{49} K_1 C_F C_{H_2} \theta_S^2 \quad (\text{A.167})$$

$$r_F = \frac{k_F K_{50} K_{49} K_1 C_F C_{H_2}}{1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}}}^2} \quad (\text{A.168})$$

Isomerización de Citronelal

$$r_{C2} = k_{C2} K_{46} C_C \theta_X \quad (\text{A.169})$$

$$r_{C2} = \frac{k_{C2} K_{46} C_C}{1 + K'_C C_C + K'_F C_F} \quad (\text{A.170})$$

Al realizar el balance de materia en el reactor se obtienen las ecuaciones (A.171)-(A.180)

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_{A1} - r_{A2} - r_{A3} \quad (\text{A.171})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = r_{A1} - r_{B1} - r_{B2} \quad (\text{A.172})$$

$$\frac{dC_C}{dt} = r_{A2} - r_{C1} - r_{C2} - r_{C3} \quad (\text{A.173})$$

$$\frac{dC_D}{dt} = r_{A3} - r_{D1} - r_{D2} \quad (\text{A.174})$$

$$\frac{dC_N}{dt} = r_{D1} + r_{B1} - r_N \quad (\text{A.175})$$

$$\frac{dC_E}{dt} = r_{B2} + r_{C1} - r_E \quad (\text{A.176})$$

$$\frac{dC_F}{dt} = r_{C2} - r_F \quad (\text{A.177})$$

$$\frac{dC_G}{dt} = r_{C3} + r_{D2} - r_G \quad (\text{A.178})$$

$$\frac{dC_J}{dt} = r_E + r_G + r_N \quad (\text{A.179})$$

$$\frac{dC_M}{dt} = r_F \quad (\text{A.180})$$

Realizando las sustituciones correspondientes de r en las ecuaciones (A.171)-(A.180) se obtiene el siguiente conjunto de expresiones.

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{A1}K_3K_2K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{A2}K_7K_6K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{A3}K_{11}K_{10}K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.181})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_{A1}K_3K_2K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{B1}K_{15}K_{14}K_1C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{B2}K_{19}K_{18}K_1C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.182})$$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{k_{A2}K_7K_6K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{C1}K_{23}K_{22}K_1C_C C_{H_2} + k_{C3}K_{27}K_{26}K_1C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{C2}K_{46}C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} \quad (\text{A.183})$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_{A3}K_{11}K_{10}K_1C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{D1}K_{31}K_{30}K_1C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_{D2}K_{35}K_{34}K_1C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.184})$$

$$\frac{dC_N}{dt} = \frac{k_{D1}K_{31}K_{30}K_1C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} + \frac{k_{B1}K_{15}K_{14}K_1C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_N K_{54} K_{17} K_1 C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.185})$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{k_{B2}K_{19}K_{18}K_1C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} + \frac{k_{C1}K_{23}K_{22}K_1C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} - \frac{k_E K_{39} K_{21} K_1 C_E C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}} \quad (\text{A.186})$$

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{C2}K_{46}C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} - \frac{k_F K_{50} K_{49} K_1 C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.187})$$

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{k_{C3}K_{27}K_{26}K_1 C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} + \frac{k_{D2}K_{35}K_{34}K_1 C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} - \frac{k_G K_{43} K_{29} K_1 C_G C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.188})$$

$$\frac{dC_J}{dt} = \frac{k_E K_{39} K_{21} K_1 C_E C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} + \frac{k_G K_{43} K_{29} K_1 C_G C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} + \frac{k_N K_{54} K_{17} K_1 C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.189})$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_F K_{50} K_{49} K_1 C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.190})$$

Donde

$$\sum_i K_i C_i = 1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D + K_E C_E + K_F C_F + K_G C_G + K_J C_J + K_M C_M + K_N C_N + \sqrt{K_1 C_{H_2}} \quad (\text{A.191})$$

$$\sum_j K'_j C_j = K'_C C_C + K'_F C_F \quad (\text{A.192})$$

De modo que al realizar el álgebra correspondiente en las ecuaciones (A.181)-(A.190) y si además se aplica $R_i = dC_i/dt$, se obtiene el sistema de ecuaciones de donde se calculan los valores de los parámetros cinéticos.

$$R_A = -\frac{k_{AB} + k_{AC} + k_{AD} C_A C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.193})$$

$$R_B = \frac{k_{AB} C_A C_{H_2} - k_{BN} + k_{BE} C_B C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.194})$$

$$R_C = \frac{k_{AC} C_A C_{H_2} - k_{CE} + k_{CG} C_C C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} - \frac{k_{CF} C_C}{1 + \sum_j K'_j C_j} \quad (\text{A.195})$$

$$R_D = \frac{k_{AD} C_A C_{H_2} - k_{DN} + k_{DG} C_D C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.196})$$

$$R_N = \frac{k_{DN} C_D C_{H_2} + k_{BN} C_B C_{H_2} - k_{NJ} C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.197})$$

$$R_E = \frac{k_{BE}C_B C_{H_2} + k_{CE}C_C C_{H_2} - k_{EJ}C_E C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.198})$$

$$R_F = \frac{k_{CF}C_C}{1 + \sum_j K_j' C_j} - \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.199})$$

$$R_G = \frac{k_{CG}C_C C_{H_2} + k_{DG}C_D C_{H_2} - k_{GJ}C_G C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.200})$$

$$R_J = \frac{k_{EJ}C_E C_{H_2} + k_{GJ}C_G C_{H_2} + k_{NJ}C_N C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.201})$$

$$R_M = \frac{k_{FM}C_F C_{H_2}}{1 + \sum_i K_i C_i + \sqrt{K_1 C_{H_2}}^2} \quad (\text{A.202})$$