

Síntesis y caracterización de heteropoliácidos a base de tungsteno, molibdeno, silicio y fósforo para su aplicación como catalizadores en la reacción de hidratación de etileno a etanol en dos fases

Lina M. Piedrahita*, Julian D. Urresta, Mario A. Llano

*lina.piedrahita.montoya@correounivalle.edu.co

Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali 76001, Colombia

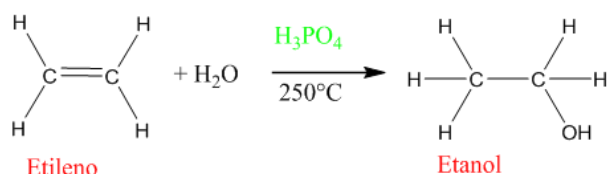
RESUMEN: Existen dos rutas principales para la producción de etanol: la fermentación de azúcares y la hidratación directa de etileno. La síntesis de etanol a partir de etileno está siendo desplazada comercialmente a nivel mundial por la ruta fermentativa debido a los generosos subsidios económicos que recibe esta última en varios países. Tradicionalmente, la reacción de hidratación directa del etileno se ha implementado en fase gaseosa utilizando un catalizador de ácido fosfórico soportado en gel de sílice. Sin embargo, un reciente estudio de los equilibrios químico y de fases combinados para el sistema etileno + agua + etanol (realizado por uno de los autores) demostró que es posible aumentar la conversión de etileno a etanol si la reacción de hidratación del etileno ocurre en presencia de las dos fases líquida y gaseosa. En este trabajo se propuso emplear catalizadores heteropoliácidos para llevar a cabo la reacción de hidratación de etileno en presencia de las dos fases. Se encontró que los catalizadores empleados lograban la conversión de etileno a etanol; sin embargo, el tipo de reactor utilizado (discontinuo con agitador magnético) no resulta ser el más apropiado porque no favorece un contacto suficientemente efectivo entre el catalizador y los reactivos.

Palabras clave: Heteropoliácido, hidratación, etileno, etanol

INTRODUCCIÓN

El etanol es un compuesto utilizado a nivel industrial como precursor de otros productos químicos, como solvente, como componente principal de las bebidas alcohólicas y como combustible. El 61% de la producción mundial de etanol¹ se destina a su uso como combustible, ya sea puro o en mezclas con la gasolina (para oxigenarla y mejorar su combustión).

Existen dos rutas principales para la producción de etanol: la fermentación de biomasa y la hidratación directa del etileno. La segunda ruta es una síntesis orgánica, en la cual se emplea etileno (que en las refinerías de petróleo se produce a partir del etano por pirolisis), agua y un catalizador que comúnmente es ácido fosfórico soportado en gel de sílice. Típicamente, la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 210 °C y 325 °C y a presiones entre 30 y 100 atm, y su mecanismo de reacción consiste en una adición electrofílica al doble enlace:²



Esquema 1. Reacción de hidratación directa de etileno usando como catalizador ácido fosfórico soportado.

La producción de etanol petroquímico (o sea, por hidratación directa del etileno) está siendo desplazada comercialmente a nivel mundial por la producción de etanol a partir de biomasa (o sea, por fermentación de azúcares o sustratos vegetales) debido a los generosos subsidios económicos que recibe la ruta fermentativa en varios países (por ejemplo, Brasil,

Estados Unidos, India, y Colombia). Sin embargo, todavía existen algunas plantas de producción de etanol petroquímico en algunos países donde el etileno es relativamente barato, como Arabia Saudita, donde la empresa SADAF produce 300,000 ton/año de etanol en la planta de Al-Jubail. En Europa, los mayores productores de etanol sintético son INEOS que posee dos plantas en Grangemouth, Escocia, con una capacidad total de 310,000 ton/año, y SASOL en Alemania, con una planta en Herne cuya capacidad de producción es de 140,000 ton/año.³

Tradicionalmente, la reacción de hidratación del etileno se ha llevado a cabo en fase gaseosa, mezclando vapor de agua y etileno gaseoso y haciendo pasar la mezcla a través de un reactor de lecho empacado con gránulos del catalizador de ácido fosfórico soportado en gel de sílice. Sin embargo, la conversión por paso de etileno a etanol para la reacción en fase gaseosa es relativamente baja, necesiándose en el reactor una alta relación de recirculación⁴. Un reciente estudio de los equilibrios químicos y de fases combinadas³ realizado por uno de los autores demostró que es posible aumentar la conversión termodinámica de la reacción si ésta ocurre en presencia de dos fases, líquida y gaseosa. Para poder implementar la reacción de hidratación de etileno en presencia de agua líquida se necesita desarrollar catalizadores ácidos con la capacidad de permanecer activos en presencia de agua líquida caliente.³ En el presente trabajo se considera la posibilidad de usar heteropoliácidos como catalizadores de dicha reacción.

Los heteropoliácidos (HPAs) son un tipo de oxometalatos o polianiones con una gran capacidad oxidativa y con una gran acidez tipo Brønsted⁵. Existen diferentes tipos de HPAs dependiendo de sus propiedades; los más usados en catálisis son los de tipo Keggin cuya fórmula molecular es

$[X^n M_{12} O_{40}]^{(8-n)-}$ donde X es el heteroátomo que puede ser B^{3+} , Si^{4+} , Ge^{+5} , P^{+5} , As^{+5} y M es el metal que puede ser Mo^{6+} , W^{6+} , V^{6+} , entre otros.⁶ La estructura básica de estos HPAs consta de un tetraedro central donde se encuentra el heteroátomo y de 12 octaedros alrededor de éste, cada uno con un átomo metálico. Los octaedros se encuentran divididos en cuatro grupos de M_3O_{13} los cuales están unidos entre sí por las aristas y poseen un vértice en común del tetraedro que contiene al heteroátomo.

Los HPAs poseen tres tipos de estructura: la primaria, que consiste en la estructura Keggin antes mencionada; la secundaria, que consiste en los arreglos tridimensionales en que se agrupan los clusters formando celdas unitarias; y la terciaria que es una organización condensada de la estructura secundaria que incluye el agua de cristalización para formar partículas sólidas. La estructura terciaria es la encargada de las propiedades estructurales tales como el tamaño de poro y el área superficial.

En este trabajo se realizó una serie de ensayos de prueba empleando como catalizadores un grupo de compuestos heteropoliácidos del tipo Keggin que fueron sintetizados a partir de molibdeno, tungsteno, silicio y fósforo.

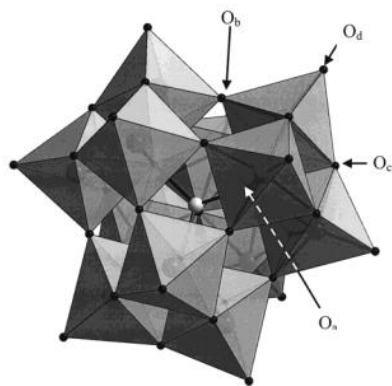


Figura 1. Estructura de un heteropoliácido tipo Keggin. O_a : átomos de oxígeno que unen el tetraedro XO_4 con los grupos MO_6 internos, O_b : átomos de oxígeno que unen la triada de octaedros por sus vértices, O_c : átomos de oxígeno que forman los octaedros pertenecientes a las triadas, O_d : átomos de oxígenos terminales.⁷

METODOLOGÍA

Síntesis de heteropoliácidos W-P y Mo-P

Se tomaron 0.02 mol de tungstanato de sodio ($WO_4 \cdot 2H_2O$) y 0.005 mol de fosfato dihidrógeno de sodio (NaH_2PO_4) y se disolvieron en 15 mL de agua; posteriormente, se calentó la mezcla durante 3 horas hasta ebullición. Se filtró la solución y se adicionaron 4 mL de ácido clorhídrico, observándose un precipitado blanco que se filtró y se secó en el horno a 60 °C. Para el heteropoliácido Mo-P se empleó la misma metodología pero en lugar de tungstanato de sodio se usó molibdato de sodio, $(MoO_4)H_2O$.

2.2 Caracterización de los heteropoliácidos

Para la caracterización de los catalizadores se emplearon las siguientes técnicas:

Difracción de rayos X: Los parámetros de difracción se registraron en un difractómetro *PANalytical X'pert Pro* equipado con un detector de *X'celerator*. Se usó un tubo de Cu con fuente $K\alpha$ (1,54 Å) y filtro de Ni. Los picos de difracción se registraron con un ángulo de barrido de 2θ . Las muestras se analizaron con la base de datos *PANalytical ICSD Database* para *X'Pert HighScore Plus*.

Difracción de rayos X monocristal: los parámetros de difracción de monocristal se determinaron en un rango de 2.0 a 7.0° (2θ) y el tipo de medición es $2\theta/\theta$ a pasos, el tiempo de paso es 0.6 segundos. Las condiciones del generar de rayos-x fue 40 Kv y 30 mA DS 0.6 mm y SS 2.5°, el detector es un detector lineal LynxEye y se utilizó un antidispersor de aire.

Análisis termogravimétrico: El comportamiento térmico de los catalizadores se analizó en un equipo de TGA-DSC (*Mettler Toledo*), con un flujo de nitrógeno de 50 mL/min con purga de argón con el mismo flujo. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/minuto entre 30° y 500 °C.

Espectroscopía infrarroja, Los análisis espectroscópicos se adquirieron con un espectrómetro IR Affinity-1(*Shimadzu*) con transformada de Fourier acoplada con ATR PIKE MIRacle.

2.3 Reacción de hidratación de etileno

Para realizar la reacción de hidratación se tomaron los datos consignados en el artículo publicado por uno de los autores acerca del equilibrio de fases de esta reacción, la relación agua-etileno se halla por medio del desglose una serie de ecuaciones termodinámicas para encontrar las cantidades necesarias para cada proporción de etileno etanol, esto se muestra a continuación:

$$\rho = \frac{m}{v} \quad y \quad m = nM$$

$$\rho = \frac{nM}{v} \rightarrow n = \frac{\rho v}{M}$$

$$n_e = \frac{\rho_e v_e}{M_e} \quad y \quad n_w = \frac{\rho_w v_w}{M_w}$$

Se realizaron pruebas preliminares de la reacción con cada catalizador para hallar la mejor relación de etileno y agua, se probó con una relación 1:1 sin embargo no se encontró una conversión significativa en la reacción así que se analizó con una relación de 1:10 etileno-agua y se llegó a la ecuación 1 de la siguiente manera:

$$\frac{n_e}{n_w} = \frac{1}{10} = 0.1$$

$$\frac{\rho_e v_e}{M_e} = 0.1 \frac{\rho_w v_w}{M_w}$$

$$v_e + v_w = v_t \rightarrow v_e = v_t - v_w$$

$$\frac{\rho_e (v_t - v_w)}{M_e} = 0.1 \frac{\rho_w v_w}{M_w}$$

$$\frac{\rho_e v_t}{M_e} - \frac{\rho_e v_w}{M_e} = 0.1 \frac{\rho_w v_w}{M_w}$$

$$\frac{\rho_e v_t}{M_e} = v_w \left(0.1 \frac{\rho_w}{M_w} + \frac{\rho_e}{M_e} \right)$$

$$v_w = \frac{v_t \frac{\rho_e}{M_e}}{\left(0.1 \frac{\rho_w}{M_w} + \frac{\rho_e}{M_e} \right)}$$

$$v_w = \frac{v_t}{\left(0.1 \frac{\rho_w / M_w}{\rho_e / M_e} + 1 \right)}$$

$$v_w = \frac{v_t}{1 + 0.1 \left(\frac{\rho_w}{\rho_e} \right) \left(\frac{M_w}{M_e} \right)} \quad (1)$$

Donde

V_w = Volumende agua

V_t = Volumentotal

ρ_w = Densidad másica delagua

ρ_e = Densidad másica deletileno

M_w = Pesomoleculardelagua

M_e = Pesomoleculardeletileno

En la Ec. (1) se fijaron los valores del volumen total (igual a 103.72 mL, que corresponde al volumen del recipiente donde se lleva a cabo la reacción), los pesos moleculares de ambos compuestos y la densidad másica del agua. La densidad másica del etileno varía dependiendo de la presión, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación entre la densidad de etileno y la presión para el cálculo de la cantidad de catalizador.

P (bar)	ρ_E^* (kg/m ³)	V_A (mL)	V_E (mL)	m_A (g)	m_E (g)	m_T (g)	m_c (g)
10	11.932	7.4	96.3	7.4	1.2	8.6	0.86
20	25.55	14.7	89.1	14.7	2.3	17.0	1.7
30	41.585	21.9	81.8	21.9	3.4	25.3	2.5

*Smukala, J., Span, R., Wagner, W. J. *Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, 29, 1053-1121.

En la Tabla 1 m_A , m_E y m_T son la masa de agua, la masa de etileno y la masa total, respectivamente. La masa total está dada por la siguiente expresión:

$$m_T = m_A + m_E \quad (2)$$

Por tanto m_c es la masa de catalizador que corresponde al 10% de m_T .

Con base en la información anterior, la reacción de hidratación se llevó a cabo en un reactor tipo Parr al cual se adicionaron las cantidades correspondientes de agua y catalizador dependiendo de la presión seleccionada; posteriormente se purgó con nitrógeno y se cargó el etileno a una presión de 20 o 30 bar. La reacción tuvo una duración de 24 horas a 200 °C.

2.4 Caracterización de la reacción

Resonancia magnética nuclear: La cuantificación de los productos se realizó empleando un equipo de RMN *Bruker 400Ultra Shield Avance II* de 400 MHz; Se utilizó la técnica de RMN 1H con agua deuterada como solvente, el estándar que se utilizó para la cuantificación fue $(CH_3)_3Si(CD_2)_2COONa$ con una concentración de 2 mmol/LD₂O.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

Por medio del espectro infrarrojo se puede identificar la estructura primaria de los polianiones a través de la vibración característica de cada uno de los enlaces. Los HPAs tienen cuatro bandas características en el espectro infrarrojo que se encuentran en el rango entre 600-1100 cm⁻¹, así: la banda que se encuentra en el rango 904-1080 cm⁻¹ corresponde al enlace X-O_a; la banda que se encuentra en el rango 940-995 cm⁻¹ corresponde al enlace M-O_b; la banda que se encuentra en el rango 855-900 cm⁻¹ corresponde al enlace M-O_b-M; y la banda que se encuentra en el rango 600-790 cm⁻¹ corresponde al enlace M-O_c-M. En la Figura 2. se muestran los espectros infrarrojos de los dos HPAs sintetizados en este trabajo, en los cuales pueden observarse las cuatro bandas características mencionadas anteriormente para cada uno de los compuestos. En la Tabla 2. se registran los números de onda correspondientes a cada espectro.

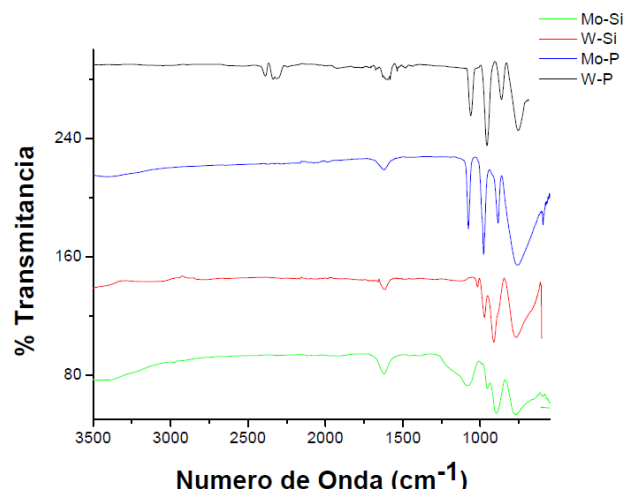


Figura 2. Espectros infrarrojos de los compuestos W-P, Mo-P, W-Si y Mo-Si.

Tabla 2. Números de onda de los espectros infrarrojos.

Enlace	Número de onda cm^{-1}			
	W-P	Mo-P	W-Si	Mo-Si
(X-O _a)	1076.28	1060.85	1016.49	954.76
(M-O _d)	977.21	952.84	974.06	906.54
(M-O _b -M)	885.33	858.33	906.55	864.11
(M-O _c -M)	767.67	738.74	754.17	688.59

El espectro infrarrojo da una idea de la veracidad de la síntesis; sin embargo, no asegura que el heteropoliácido se encuentre en la adecuada fase cristalina. Por ello, se hace necesario el uso de la técnica de difracción de rayos X (DRX).

Para el caso de los heteropoliácidos, el difractograma está constituido por un gran número de picos angostos que revelan su estructura cristalina. Por lo general, los HPAs del tipo Keggin cristalizan con un cierto número de moléculas de agua asociadas a la red cristalina. Este número depende del tratamiento térmico, el cual provoca un cambio en el empaquetamiento del anión que a su vez conlleva a un cambio en la estructura. De esta manera, se pueden encontrar HPAs del tipo Keggin cuya cristalización involucra 21 moléculas de agua que corresponden a una simetría ortorrómbica, de 23 a 32 moléculas de agua a una simetría cubica, 13 o 14 moléculas de agua a una simetría triclinica y de 6 a 8 moléculas de agua a una simetría cubica.⁸ De acuerdo a la identificación realizada con la base de datos ICSD, el difractograma mostrado en la Figura 3. corresponde al compuesto $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$ cuya simetría es ortorrómbica y el difractograma mostrado en la Figura 4. corresponde al compuesto $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ con simetría cubica.⁹

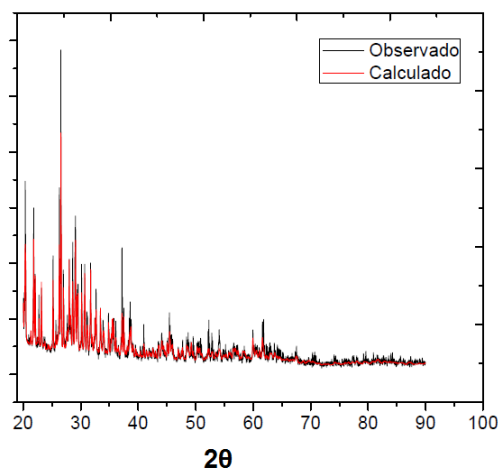


Figura 3. Difractogramas de rayos X para el W-P.

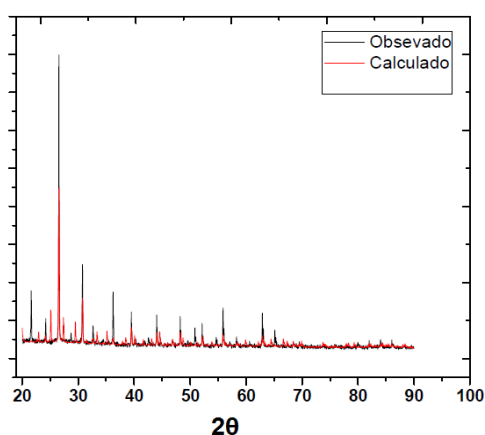


Figura 4. Difractogramas de rayos X para el Mo-P.

Las líneas negras corresponden al difractograma extraído del programa X'pert y la base de datos ICSD y las líneas rojas corresponden al difractograma obtenido a partir de los compuestos sintetizados. En ambos casos se puede observar que la mayoría de picos coinciden entre sí. Se nota también una diferencia de intensidad que puede ser causada por las diferentes condiciones de medida y el uso de distintos patrones; sin embargo, el difractograma muestra claramente que se obtuvo el heteropoliácido.

Debido a que en la síntesis de el HPA Mo-Si se obtuvo un cristal se realizó análisis de difracción de rayos X para polvo y monocristal. Por medio del análisis de monocristal se determinó que la estructura del cristal era cubica centrada en las caras cuyo grupo espacial es F-43m y la constante de celda es $a=5.61 \text{ \AA}$ el difractograma se muestra a continuación (figura 5).

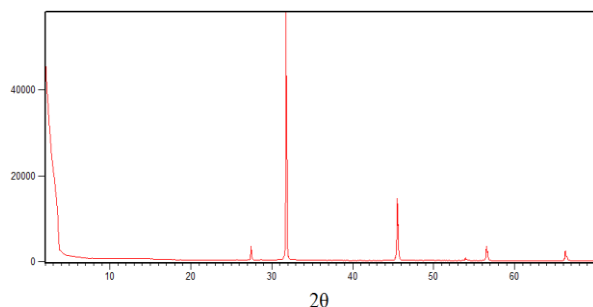


Figura 5. Difractogramas de rayos X para el Mo-Si.

En la figura 5. se observa que el patrón de difracción corresponde a una estructura cubica, sin embargo un compuesto con estructura cubica centrada en la cara posee el primer pico con mayor intensidad, pero se observa que en este caso el segundo pico corresponde al mayoritario, este pico minoritario pudo ser formado en el momento en que el cristal se maceró provocando microtensiones.

Adicionalmente, se realizó un estudio termogravimetrico para determinar la estabilidad térmica de los HPAs. En las Figuras 6, 7, 8 y 9 se observan los termogramas para los compuestos de W-P, Mo-P, W-Si y Mo-Si respectivamente. Para cada uno de los casos se observa una pérdida de masa entre 20 ° y 200 °C que corresponde al agua fisisorbida por el compuesto. Entre 200 ° y 400 °C no se aprecia un pérdida de masa significativa lo cual se debe a que los HPAs son muy estables térmicamente; sólo cuando se llega a 600 °C se observa la descomposición de la estructura primaria con la consecuente formación de compuestos del tipo $XM_8O_{26}^{10}$. Las derivadas de cada termograma muestran las pérdidas de agua mencionadas anteriormente, también se puede observar una tendencia en la estabilidad térmica, tal y como se encuentra en la literatura, la estabilidad térmica se encuentra definida en el siguiente orden: $W > Mo$ y $P > Si$, por esto las derivadas para los compuestos W-Si y W-P muestran una variación menor, que las derivadas para los compuestos Mo-P y Mo-Si.

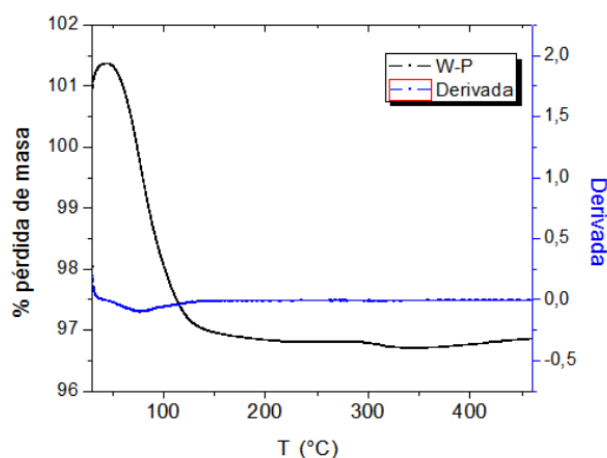


Figura 6. Termograma gravimétrico para el heteropolíácido W-P.

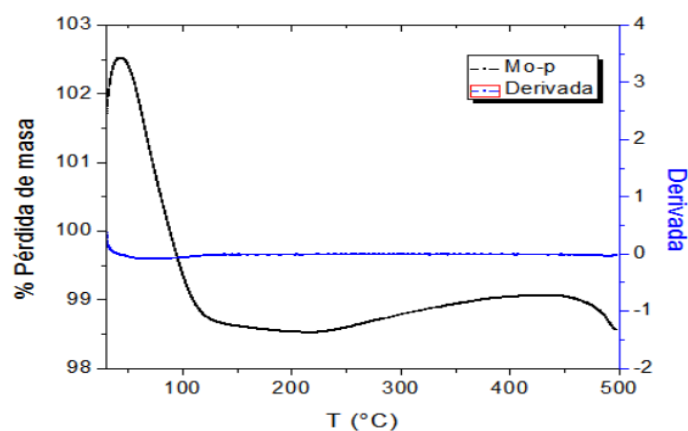


Figura 7. Termograma gravimétrico para el heteropolíácido Mo-P.

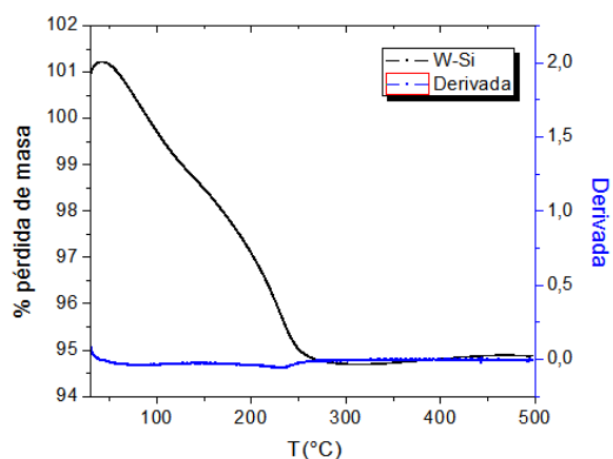


Figura 8. Termograma gravimétrico el HPA W-Si.

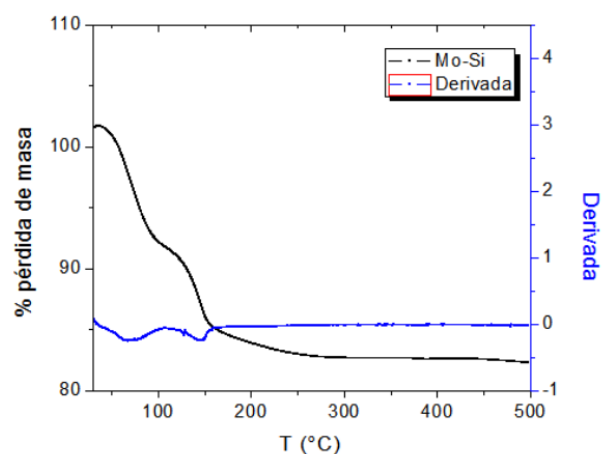


Figura 9. Termograma gravimétrico para el HPA Mo-Si.

Por otro lado en cada uno de los termogramas se observa un aumento en el porcentaje de pérdida de masa y esto puede ser causado por varias razones:

Efectos de flotabilidad causados por la densidad del gas que rodea la muestra y que disminuye cuando se calienta, normalmente esto se traduce en un aumento aparente en el peso de 50 μg a 200 μg .

Otra razón por la que se puede ver afectada la curva de temperatura son las fluctuaciones en la velocidad de flujo del gas de purga, por lo tanto el caudal debe mantenerse lo más constante posible y no ser cambiado durante una medición.

También se puede observar en los termogramas una pérdida repentina de la masa, debido a la eyección de parte de la muestra. Esto a menudo se produce cuando una muestra se descompone con la formación de gas. Se puede evitar cubriendo la muestra con Al_2O_3 o una tapa de crisol con un agujero.

Por último, una aparente ganancia de masa al inicio de la medición puede ser causada por muestras que con el aumento de la temperatura se expanden y hacen contacto con las paredes del horno, esto se puede evitar mediante el uso de cantidades de muestra más pequeñas.¹¹

3.2 Reacción de hidratación

Los procesos catalíticos en los que participan los HPAs involucran principalmente la liberación de protones, lo cual está relacionado con su actividad y fuerza ácida, las cuales a su vez obedecen a modelos catalíticos de tipo superficial (sustratos no polares) y másico (sustratos polares)¹². En el modelo catalítico superficial la velocidad de reacción es proporcional a la fuerza y cantidad de sitios ácidos disponibles en la superficie para el sustrato, de modo que las moléculas polares pueden ser adsorbidas en el interior de la estructura y formar grandes cantidades de solvatos de HPA. Los HPAs poseen una baja superficie específica ($1.5\text{-}5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) por lo tanto el proceso de adsorción de sustratos polares es más eficaz en orden de magnitud que la adsorción de sustratos no polares, los cuales son incapaces de penetrar hasta la estructura terciaria del HPA e interactuar con ésta, tales sustratos solo reaccionan con la superficie de la estructura primaria del catalizador⁸, esto implica que la velocidad de reacción y el porcentaje de conversión del etileno hacia etanol depende fuertemente del contacto entre el etileno y la superficie del HPA. Como el sistema que se empleó para llevar a cabo la reacción en este trabajo (reactor Parr) no promueve un contacto suficientemente efectivo entre la superficie del catalizador y el etileno, los porcentajes de conversión obtenidos resultan ser ínfimos. Los porcentajes de conversión se calcularon teniendo en cuenta la integración entre la señal del estándar y cada una de las señales generadas en la reacción, la cual es proporcional a la concentración de etanol en la muestra y debido a que se conoce la concentración del estándar es posible conocer cada porcentaje de conversión, dichos porcentajes se encuentran listados en la tabla 3.

Tabla 3. Porcentajes de conversión obtenidos con cada catalizador a diferentes presiones de carga.

Estructura	Presión (bar)	% de conversión
Mo-P	20	0.0157
	30	0.0342
W-P	20	0.0145
	30	0.0054
Mo-Si	20	0.0161
	30	0.0279
W-Si	20	0.0160
	30	0.0171

En las figuras 8 y 9 se puede observar las señales características del etanol que corresponden al cuarteto en 3.61 ppm del grupo CH_2 y al triplete del CH_3 en 1.20 ppm, la señal que se encuentra a un desplazamiento 0,00 ppm es el estándar utilizado para cuantificar el etanol producido.

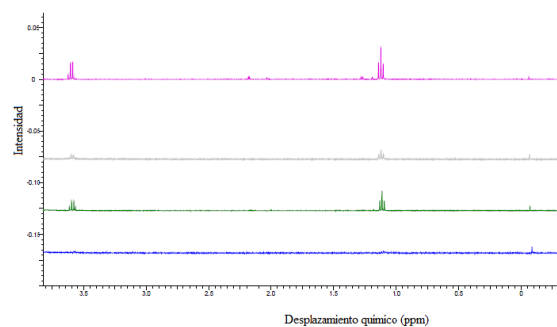


Figura 8. Espectro RMN- H^1 para las reacciones de cada uno de los catalizadores a 20 bar de presión.

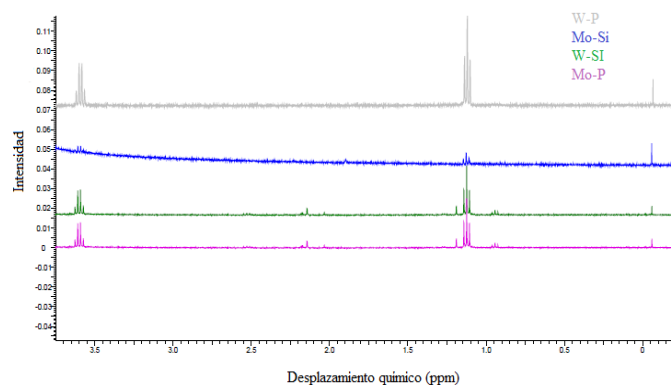
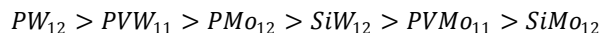


Figura 9. Espectro RMN- H^1 para las reacciones de cada uno de los catalizadores a 30 bar de presión.

Según el estudio de los equilibrios químicos y de fases combinados para la reacción³, una presión de carga recomendable para la reacción es 30 bar, lo cual se verifica en los catalizadores a base de molibdeno; sin embargo, para los catalizadores de tungsteno se observa una gran diferencia de conversión para las dos presiones de 20 y 30 bar, lo cual es un resultado inesperado teniendo en cuenta que los HPAs del tipo Keggin basados en tungsteno son considerados los de mayor fuerza ácida, la cual disminuye como se muestra a continuación:



Es posible que al alcanzar la presión de trabajo (que es el doble de la presión de carga, o sea 60 bar) y a 200°C se inicie el proceso de degradación de las estructuras secundarias y terciarias del catalizador y éste pierda parte de su actividad catalítica, además al no encontrarse en su fase más estable (que es la cúbica según el análisis de DRX), sino en la fase con simetría ortorrómbica, le confiere inestabilidad al sistema.¹³ Sin embargo y debido a los bajos porcentajes de conversión, no se puede garantizar que entre la conversión se encuentre algún grado de reproducibilidad.

Cabe resaltar que este trabajo se hizo a modo exploratorio, para observar si el sistema y los catalizadores mostraban alguna actividad hacia la formación de etanol, con el fin de desarrollar de manera más estricta y adecuada el sistema, se puede observar en las figuras 7 y 8 que la conversión de etileno a etanol se logró, esto es una puerta abierta para continuar con el proyecto en trabajos futuros.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron catalizadores heteropoliácidos a base de W, Mo, Si y P. Se encontró que los HPAs a base de tungsteno poseen una simetría ortorrómbica mientras que los HPAs a base de molibdeno poseen una simetría cúbica. Se observó que el sistema empleado para la reacción de hidratación no es el más apropiado porque no permite un contacto suficientemente efectivo entre la superficie del catalizador y el sustrato (en este caso, el etileno), y por ello se obtuvieron conversiones muy bajas de etileno a etanol. Se infiere que la estabilidad térmica de los HPAs en medio acuoso depende en gran manera de la estructura que estos adopten en el momento de la síntesis y del número de moléculas de agua de cristalización que tengan asociadas, confiriéndoles diferentes simetrías que pueden ya sea mejorar o empeorar su estabilidad en el medio.

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Velasquez, J. G. *Energía Renovable*; Reverté, E., Ed.; Barcelona, 2009.
- (2) McMurry, J. *Química Orgánica*; Cengage Learning Editores, 2012.
- (3) Llano-Restrepo, M.; Muñoz-Muñoz, Y. M. Combined Chemical and Phase Equilibrium for the Hydration of Ethylene to Ethanol Calculated by Means of the Peng–Robinson–Stryjek–Vera Equation of State and the Wong–Sandler Mixing Rules. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 307 (1), 45–57.
- (4) Ishihara, T.; Matsuo, J.; Ito, M.; Nishiguchi, H.; Takita, Y. Porous H-ZSM-5 Zeolite Tube as a Novel Application of Catalyst for the Synthesis of Ethanol by Hydration of Ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36 (10), 4427–4429.
- (5) Kozhevnikov, I. V. Sustainable Heterogeneous Acid Catalysis by Heteropoly Acids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 262 (1-2), 86–92.
- (6) Wu, Y.; Ye, X.; Yang, X.; Wang, X.; Chu, W.; Hu, Y. Heterogenization of Heteropolyacids: A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35 (8), 2546–2560.
- (7) Chęckiewicz, K.; Żukowska, G.; Wieczorek, W. Synthesis and Characterization of the Proton-Conducting Gels Based on PVdF and PMMA Matrixes Doped with Heteropolyacids. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (2), 379–384.
- (8) Monopoli, V. M. Síntesis Ambientalmente Compatible de 2-Etil-1-Hexil Acetato Y P-Metoxiacetofenona Catalizada Por Heteropoliácidos Keggin Inmovilizados En Soportes No Convencionales, Universidad Nacional de la Plata, 2012.
- (9) Perdomo, V. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HETEROPOLIÁCIDOS CONSTITUYENDO MATERIALES HÍBRIDOS PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN ECOCOMPATIBLE DE SULFUROS, Universidad de la Plata, 2012.
- (10) Chimienti, M. E.; Pizzio, L. R.; Cáceres, C. V.; Blanco, M. N. Tungstophosphoric and Tungstosilicic Acids on Carbon as Acidic Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 208 (1-2), 7–19.
- (11) Widman, G. Interpreting TGA Curves. *Inf. users metter toledo Therm. Anal. Syst.* **2001**, 13, 20.
- (12) Pizzio, L. .; Vázquez, P. .; Cáceres, C. .; Blanco, M. . Supported Keggin Type Heteropolycompounds for Ecofriendly Reactions. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 256 (1-2), 125–139.
- (13) Micek-Ilnicka, A. The Role of Water in the Catalysis on Solid Heteropolyacids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, 308 (1-2), 1–14.

