



FORMACIÓN DE DIMETILCARBONATO SOBRE ÓXIDO DE CERIO, DE GALIO Y CERIO DOPADO CON GALIO: UN ESTUDIO POR INFRARROJO

Paucar Coradini, Irina

¹Instituto de Desarrollo para la Industria Química INTEC

Director/a: Vecchiatti, María Julia

Codirector/a: Bonivardi, Adrian Lionel

Área: Ingeniería

Palabras claves: reciclado de CO₂, ceria, galia.

INTRODUCCIÓN

Las emisiones de CO₂ proveniente de la quema de combustibles fósiles, han sido reconocidas como la principal causa del calentamiento global, conocido también como “efecto invernadero”. Una de las formas de contribuir al abordaje de esta problemática es la mitigación y/o el reciclado de CO₂. Ello requiere sistemas de reacción bien diseñados incluyendo catalizadores capaces de activarlo, dada la estabilidad termodinámica de esta molécula. Tal propiedad, considerada como consecuencia de su alto estado de oxidación, promueve el desarrollo de sus transformaciones no reductivas y sitúa a los carbonatos orgánicos entre los derivados más promisorios en términos de la química verde y sustentable debido a sus bajas toxicidades, biodegradabilidad y no corrosividad (Pacheco et. al, 1997).

La síntesis directa de dialquilcarbonatos [(RO)₂CO] a partir de CO₂ y el correspondiente alcohol (ROH):



aparece como una oportunidad desde el punto de vista del desarrollo de procesos sostenibles dada la utilización de reactivos no tóxicos, capacidad de secuestrar CO₂, mayor eficiencia energética y, posiblemente, menores costos (reacción en una única etapa). Esta reacción solo produce agua como subproducto y puede llevarse a cabo con varios alcoholes, como ser: metanol, etanol, entre otros, producidos a partir de recursos renovables (Fang et. al, 2017).

La producción de dimetilcarbonato (DMC) a partir de la reacción directa entre metanol y CO₂ ha sido estudiada sobre un amplio rango de catalizadores, tales como: Ti(OEt)₄, ZrO₂, CeO₂, ZrO₂-CeO₂, H₃PO₄-ZrO₂, Cu-Ni/soporte, Cu-Fe/soporte, CuCl₂/C y Sn/soporte, entre otros (Honda et. al, 2014). De los catalizadores explorados, los basados en Cu (-M/soporte) y en ZrO₂ y/o CeO₂ resultaron ser los más prometedores desde el punto de vista del desempeño catalítico hacia DMC.

Así, en este trabajo se presentan los resultados de la formación de dimetilcarbonatos sobre los soportes basados en óxidos puros de cerio (ceria, CeO₂) y de galio (galia, Ga₂O₃), y un óxido mixto de cerio dopado con galio, empleando espectroscopía infrarroja (IR).

OBJETIVOS

- Estudiar la interacción de los reactivos para la síntesis directa de DMC (CH_3OH y CO_2) con la superficie de los soportes.
- Identificar y asignar las señales de IR asociadas a los DMC sobre la superficie de los óxidos estudiados aquí.
- Evaluar la factibilidad de utilizar los óxidos de cerio, de galio y de cerio dopados con galio como soportes de catalizadores para la síntesis directa de DMC.

Título del proyecto: Líquidos iónicos como modificadores de catalizadores heterogéneos para el desarrollo de procesos sostenibles
 Instrumento: PICT 2017-3846
 Año convocatoria: 2017
 Organismo financiador: ANPCyT
 Director/a: Adrian Bonivardi

METODOLOGÍA

Los experimentos se llevaron a cabo sobre óxido de galio, óxido de cerio y un óxido mixto de cerio-galio (relación atómica Ce/Ga = 90:10 at/at, de aquí en más, Ce₉₀Ga₁₀), preparados mediante precipitación en medio amoniacal (pH = 8.5) de los respectivos nitratos disueltos en agua, y en etanol en el caso de la galia, para dar materiales con superficie específica BET de 76, 58 y 108 m²/g, respectivamente. Estos materiales fueron caracterizados en estudios previos (Collins et. al, 2010; Vecchetti et. al, 2013).

La formación de dimetilcarbonato se estudió mediante espectroscopia infrarroja in-situ (IR) en modo transmitancia. Se prepararon pastillas autosoportadas de los óxidos y se colocaron dentro de la celda IR de vidrio con ventanas de NaCl. Previo a los experimentos de adsorción, cada muestra se pretrató empleando el siguiente protocolo: 1) reducción en H₂ (50cm³/min) desde temperatura ambiente hasta 723 K (10 K/min); 2) vacío durante 15 min a 723 K; 3) oxidación bajo flujo de O₂ (50 cm³/min) a 723 K por 15 min; 4) enfriamiento hasta 373 K bajo flujo de O₂; 5) vacío por 15 min a 373 K. La adsorción de metanol sobre las muestras se realizó a 373K, admitiendo en la celda un pulso de metanol gaseoso de 500 μmol. Posteriormente, se realizó vacío por 15 min con el objetivo de eliminar el metanol fisisorbido de la superficie de los óxidos. Luego se admitió CO₂ (760 Torr) en la celda durante 15 min con un caudal de 50 cm³/min a 373 K. Por último, se realizó vacío durante 15 min para analizar la estabilidad de las especies superficiales formadas. Los espectros de IR se registraron empleando un espectrómetro Magna 550 FTIR con un detector MCT (25 scans y una resolución de 4 cm⁻¹).

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los espectros IR en la región comprendida entre 1200-800 cm⁻¹, luego de la adsorción y posterior evacuación del metanol sobre Ga₂O₃ mostraron dos señales intensas localizadas a 1034 y 1068 cm⁻¹ correspondientes al modo de estiramiento $\nu(\text{CO})$ del metanol molecularmente adsorbido (CH_3OH_s) y metoxi en coordinación monodentada (m-CH₃O), respectivamente (resultados no mostrados) (Collins, 2005). Sobre la superficie de CeO₂ se observó la presencia de especies metoxi monodentadas (m-CH₃O), bidentadas (b-CH₃O) y tridentadas (p-CH₃O) [$\nu(\text{CO})$: 1105, 1055 y 1014 cm⁻¹, respectivamente] y con intensidades notoriamente mayores a las observadas en Ga₂O₃ (Zhao et. al, 2017). Por otra parte, en los espectros IR sobre los óxidos mixtos de Ce-Ga se detectaron los mismos tipos de bandas que en la ceria pura pero con intensidades menores. En la Tabla 1 se encuentra resumida la asignación de todas las señales de IR observadas durante la adsorción de metanol sobre los soportes estudiados.

Los espectros IR registrados luego de la evacuación del metanol y posterior ingreso del

CO₂ en la celda, mostraron, para todos los óxidos estudiados, la inmediata aparición de tres bandas intensas en la región comprendida entre 1800-1100 cm⁻¹, asignadas a especies monometilcarbonato, CH₃(CO₃) o MMC (ver Figura 1 y Tabla 1). En el caso del óxido de galio, se detectaron tres señales agudas a 1589 y 1475 cm⁻¹, correspondientes al modo de estiramiento v(CH), y a 1363 cm⁻¹ asignada al modo de deformación δ(CH₃) de las especies MMC (Chen et. al, 2014). Asimismo se detectó una banda débil a 1200 cm⁻¹ asignada al modo r(CH₃) de dichas especies. Por otro lado, en la región comprendida entre 1200 y 900 cm⁻¹ se registró la aparición de una banda a 1116 cm⁻¹ cuya asignación no está aún definida. Al mismo tiempo se observó una pequeña disminución en la intensidad de las señales correspondientes a CH₃OH_s y CH₃O, posiblemente debido al consumo de dichas especies durante la formación de MMC, como se explica a continuación.

Tabla 1. Asignación de las señales IR registradas luego de la adsorción de metanol y CO₂ sobre galia, ceria y óxido mixto cerio-galio.

Especie	Modo Vibracional	Ga ₂ O ₃	CeO ₂	Ce90Ga10
CH ₃ OH _s	v(CO)	1034		
m-CH ₃ O-	v(CO)	1068	1105	1105-1103
(bidentado) b-CH ₃ O-	v(CO)		1055	1055
(tridentado)-CH ₃ O	v(CO)		1014-1012	1016-1014
CH ₃ (CO ₃)	v(CH)	1589	1584	1581
	v(CH)	1475	1467	1470
	δ(CH ₃)	1363	1360	1364
	r(CH ₃)	1200 (w)		
	r(CH ₃)	1111 (w)		

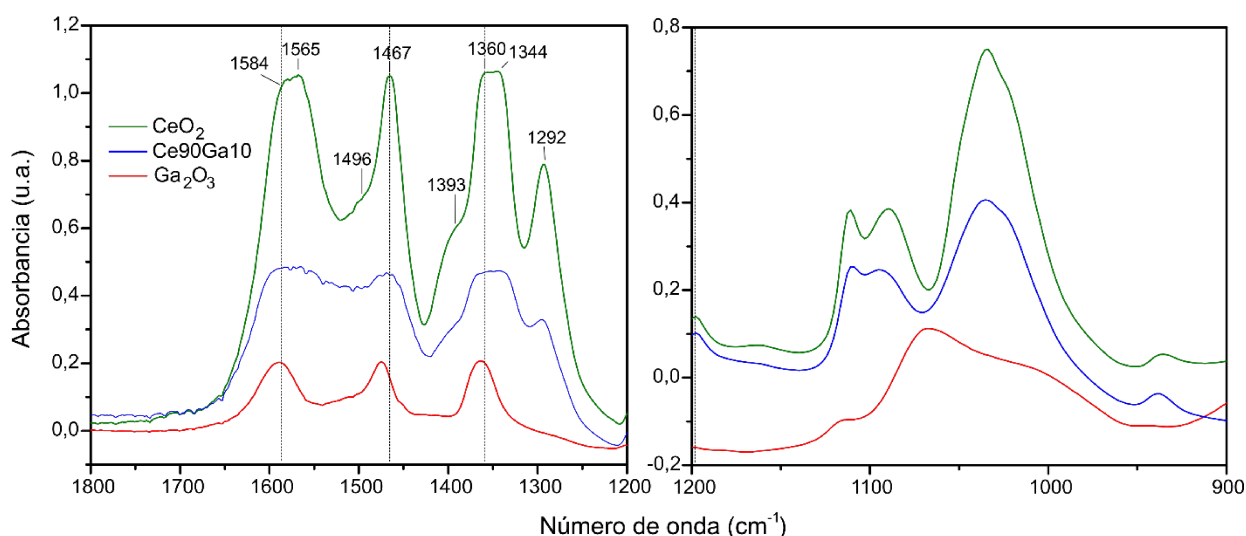


Figura 1. Espectros de IR registrados luego de la adsorción de metanol y CO₂ sobre Ga₂O₃, CeO₂ y Ce90Ga10 a 373K.

Luego de la adsorción del CO₂ sobre el óxido de cerio puro se detectaron señales intensas atribuidas a MMC: 1584, 1467, 1360 cm⁻¹ (Zhao et.al, 2017), y una señal débil a 1198 cm⁻¹. Asimismo, al ingresar CO₂ a la celda, también se observó la formación de señales asociadas a especies carbonato (1565, 1496, 1393, 1344, 1292 cm⁻¹), como es de esperarse debido a la basicidad del CeO₂. En la región comprendida entre 1200 y 900 cm⁻¹ se detectó la formación de una señal a 1024 cm⁻¹. Además, en la misma región, se observó el consumo de las especies metoxi, evidenciado por la caída de la intensidad de las señales a 1105 y 1060 cm⁻¹. Finalmente, en el óxido de cerio dopado con galio se observó un comportamiento similar a la ceria pura, siendo menor la intensidad de las bandas.

Posteriormente, la evacuación del CO₂ provocó la desorción de las especies monometilcarbonato en todas muestras estudiadas. La intensidad de los picos IR, para cada una de las muestras, disminuye mientras se evidencia un aumento de las bandas típicas de

especies CH_3O . Esto último nos da un indicio de que la formación de especies MMC a 373 K es un proceso reversible. En otras palabras, la estabilidad de dichas especies es baja en las condiciones de trabajo empleadas. Por otro lado, se puede observar que en CeO_2 y Ce_9O_{10} , las señales previamente asignadas a especies carbonato permanecen adsorbidas en la superficie de los óxidos debido a la elevada estabilidad de estas especies a 373 K.

Podemos concluir que en todos los óxidos estudiados en este trabajo, se produjo la reacción entre el metanol y CO_2 dando especies monometilcarbonato adsorbidas en la superficie, las cuales podrían ser intermediarios en la formación de dimetilcarbonato durante el proceso de síntesis directa.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Chen, L.; Wang, S.; Zhou, J.; Shen, Y.; Zhao, Y.; Ma, X., (2014). Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol over CeO_2 and ZrO_2 : Comparison of Mechanism. RSC Advances 3-28.

Collins, S.E., (2005). Tesis: Caracterización por Espectroscopia Infrarroja de Sistemas Catalíticos Basados en $\text{Pd-Ga}_2\text{O}_3$ Activos para la Hidrogenación de CO_2 a Metanol.

Collis, S.; Finos, G.; Alcántara, R.; Del Río, E.; Bernal, S.; Bonivardi, A., (2010). Effect of gallia doping on the acid–base and redox properties of ceria. Applied Catalysis A: General 388 (2010) 202–210.

Fang, Z.; Smith, R. L. Xinhua Qi (Eds.). Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, Springer. Singapur, 2017

Honda, M.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K., (2014). Catalytic CO_2 conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system. Catalysis Science & Technology, 4(2014) 2830-2845.

Pachecho, M.A.; Marshall, C.L., (1997). Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and its Characteristics as a Fuel Additive. Energy & Fuels, 11 (1997) 2-29.

Vecchietti, J.; Collins, S.; Xu, W.; Barrio, L.; Stacchiola, D.; Calatayud, M.; Tielens, F.; Delgado, J.J.; Bonivardi, A., (2013). Surface Reduction Mechanism of Cerium–Gallium Mixed Oxides with Enhanced Redox Properties. The Journal of Physical Chemistry C, 117(17), 8822–8831.

Zhao, S.; Wang, S.; Zao, Y.; Ma, X., (2017). An in situ infrared study of dimethyl carbonates synthesis from carbon dioxide and methanol over well-shaped CeO_2 . Chinese Chemical Letters 28 (2017) 65-69.