

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES CATALÍTICOS DE PTSN/CARBÓN PARA LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ALDEHÍDOS Y CETONAS ALFA, BETA-INSATURADAS

Stassi Julieta^A, Ternavacio Aldana^B

^AInstituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "José Miguel Parera" INCAPE. FIQ-UNL-
CONICET

^BFacultad de Ingeniería Química

Área: Ingeniería

Sub-Área: Otras ingenierías y tecnologías

Grupo: X

PALABRAS CLAVE: carvona, citral, hidrogenación selectiva.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de síntesis relacionados a reducciones selectivas de moléculas orgánicas son de gran relevancia en el área Química Fina. En estas reacciones se utilizan catalizadores heterogéneos dado a que los mismos pueden separarse del medio [1]. Se mencionaran dos casos de interés: el citral (un aldehído α,β -insaturado) y la carvona (una cetona α,β -insaturada). Como producto se obtienen alcoholes insaturados (AI), de gran importancia por el valor que adoptan en la industria de cosméticos, saborizantes y fármacos [2]. Los catalizadores usados son bimetálicos basados en metales nobles con el agregado de promotores (Sn, Fe, In, etc), que favorecen la hidrogenación del grupo carbonilo por un mecanismo de promoción asistida mediante la generación de sitios ácidos de Lewis en la fase catalítica. Entre los catalizadores bimetálicos típicos, los de PtSn soportados resulta un sistema catalítico interesante ya que ha sido desarrollado para varios tipos de reacciones exigentes en selectividad [3]. Asimismo, estos sistemas han sido más utilizados para aldehídos α,β -insaturados, siendo escasa la información acerca de la hidrogenación de cetonas α,β -insaturadas. Como soporte se utilizaron carbones granulares activados para soportar metales nobles (Pt, Pd, Ru) en catalizadores de una gran variedad de reacciones. Los nanotubos de carbón son materiales carbonosos grafiticos no activados con importancia creciente en la catálisis heterogénea. Estos carbones favorecen la dispersión de las partículas metálicas logrando muy buenas performances catalíticas [4].

El presente trabajo se basa en la síntesis y estudio del comportamiento de materiales como son los catalizadores de PtSn soportados sobre: nanotubos de carbón y GA-160, en dos hidrogenaciones selectivas: a) de citral hacia sus correspondientes AI (nerol y geraniol) y b) de carvona hacia sus correspondientes AI (carveol, carvotanol y dihidrocarveol). Además, se busca correlacionar el efecto de diversas variables, tales como el soporte catalítico y la estructura de la molécula a hidrogenar.

Proyecto: CAI+D 2011. DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN METALES SOPORTADOS SOBRE NUEVOS TIPOS DE CARBÓN ACTIVADO. APLICACIONES EN QUÍMICA FINA Y DESHIDROGENACIÓN DE N-BUTANO.

Director del proyecto: Rodríguez Virginia.

Director del becario/tesista: Ballarini Adriana-Zgolicz Patricia

METODOLOGÍA

Acondicionamiento de los soportes:

Se utilizaron dos materiales carbonosos comerciales: (i) carbón granular activado (GA-160 de Carbonac), tamaño de partícula 100-140 mesh, impurezas 2,9 % y $987 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el cual se denominó GA; (ii) nanotubos de carbón de pared múltiple (MWCN de Sunnano), pureza > 90 %, diámetro 10-30 nm, longitud 1-10 μm , $179 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y contenido original de impurezas 6,25 %, el cual se denominó CN. Estos soportes fueron purificados para eliminar las impurezas (se les asignó la letra P).

Preparación de los catalizadores:

Los catalizadores monometálicos, con una carga de Pt de 5 % P/P, se prepararon por Impregnación convencional (IC) de los soportes mencionados (6 h, 25 $^{\circ}\text{C}$, 250 rpm) con una solución acuosa de H_2PtCl_6 y una relación de volumen de impregnación/masa del soporte de 30 mL g^{-1} . Luego las muestras fueron secadas a 120 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados por impregnación sucesiva del catalizador monometálico, usando una solución acuosa del precursor metálico SnCl_2 de manera de obtener la relación molar deseada. Los catalizadores con 9 %P/P de Sn fueron preparados por coimpregnación del soporte para favorecer la formación del complejo metálico [5]. Luego los catalizadores fueron reducidos en flujo de H_2 por 3 h a 350 $^{\circ}\text{C}$. Sólo se llevó a cabo un tratamiento en flujo de N_2 del catalizador $\text{PtSn}(1,0\% \text{P/P})/\text{CNP}$.

Caracterización de la fase metálica de los catalizadores:

Se utilizan diferentes técnicas como son las reacciones sonda de la fase metálica de las muestras: deshidrogenación de ciclohexano (DCH) e hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). Ambas se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo diferencial a 250 y 350 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, con una relación molar de H_2/CH de 26 y de H_2/CP de 29 y un flujo volumétrico total de 600 mL min^{-1} . Los productos de reacción se analizaron utilizando un GC. Otra técnica utilizada fue la reducción a temperatura programada (RTP). Las muestras se calentaron a razón de 6 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 25 a 750 $^{\circ}\text{C}$ bajo un flujo de $\text{H}_2(5\% \text{V/V})-\text{N}_2$, en un reactor acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD). También se estudió la fase por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en un equipo con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemisférico en el modo FAT operando con 100 eV. Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 150 W. Las muestras previamente se redujeron a 350 $^{\circ}\text{C}$, 3 h. Las energías de enlace fueron referidas al pico del C1s a 284 eV.

Reacciones de hidrogenación:

Los catalizadores fueron en un equipo de reacción volumétrico discontinuo a presión atmosférica con un dispositivo para tomar muestras de los productos de reacción, hacia sus correspondiente alcoholes insaturados. Como solvente de reacción se utilizó 2-propanol. La velocidad de agitación fue de 1400 rpm. Condiciones de reacción: 0,3 mL de citral fueron hidrogenados usando 0,3 g de catalizador y 30 mL de solvente a 70 $^{\circ}\text{C}$ (para citral) y 0,1 mL de carvona fueron hidrogenados usando 0,3 g de catalizador y 30 mL de solvente, a distintas temperaturas (para carvona). Los catalizadores fueron reducidos en flujo de H_2 a 350 $^{\circ}\text{C}$ durante 3 h previo a la reacción. Los reactivos y productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo gaseoso con una columna capilar y un detector FID.

Resultados y discusión:

La Tabla 1 presenta los resultados obtenidos por las reacciones sonda. El caso de deshidrogenación de ciclohexano (DCH) la adición de Sn a los catalizadores monometálicos aumenta la E_{aCH} y disminuye la R_{CH}^0 para catalizadores soportados sobre CNP, llegando a ser despreciable para la mayor carga de Sn de la serie. Por otro lado, en los resultados de la HCP (sensible a la estructura) se evidencia un decrecimiento en la cantidad de ensambles de átomos Pt necesarios para la reacción de HCP, sugiriendo la presencia de efectos geométricos.

Catalizador	R_{CH}^0 ($\text{mol h}^{-1}\text{g}_{Pt}^{-1}$)	E_{aCH} (Kcal mol^{-1})	R_{CP}^0 ($\text{mol h}^{-1}\text{g}_{Pt}^{-1}$)
Pt/CNP	1,78	41	8,87
PtSn(0,5%P/P)/CNP	0,75	47	1,63
PtSn(1,0%P/P)/CNP	0,74	49	0,77
PtSn(3,0%P/P)/CNP	0,13	58	0,21
PtSn(4,0%P/P)/CNP	<0,05	n.m.	<0,05
Pt/GAP	4,0	42,5	16,16
PtSn(1,0%P/P)/GAP	4,2	43,6	8,07
PtSn(2,0%P/P)/GAP	4,4	44,9	-
PtSn(3,0%P/P)/GAP	1,9	40,2	3,06
PtSn(9,0%P/P)/GAP	<0,05	n.m.	2,21

n.m.: not measurable

Tabla 1. Velocidades iniciales de reacción de DCH (R_{CH}^0) y de HCP (R_{CP}^0), energía de activación de DCH (E_{aCH}).

También, la E_{aCH} permanece invariable al agregar Sn. Esto podría deberse a una modificación geométrica de la fase del Pt por el Sn. Por otro lado, debido a que la R_{CH}^0 resulta despreciable para la mayor carga de Sn de esta serie (9%), podrían estar presentes efectos de bloqueo.

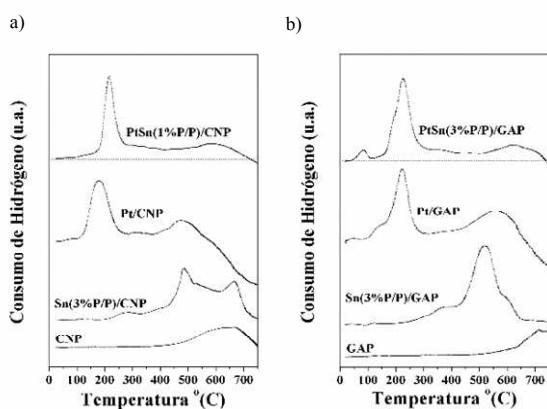


Figura 1. Perfiles de RTP para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre: (a) CNP, (b) GAP

En los resultados de RTP (Figura 1) los picos de reducción de Pt de las muestras bimetalicas PtSn de mayor área se encuentran desplazados a más altas temperaturas respecto del catalizador monometálico correspondiente en los catalizadores soportados sobre CNP. La falta de una zona definida de reducción a más alta temperatura donde el Sn libre es reducido para ambas series, indicaría una co-reducción entre los metales, y además una probable formación de aleaciones sólo para la serie sobre CNP.

La Tabla 2 muestra resultados de XPS revelaron la formación de diferentes fases bimetalicas dependiendo del soporte utilizado y que el agregado de Sn produjo un aumento de la reducibilidad del Pt.

Catalizador	Rel.atóm. Sup.Sn/Pt	Pt ⁰ -Pt ^{oxi} (%)	Sn ⁰ -Sn ^{oxi} (%)
Pt/CNP	-	63,6-36,4	-
PtSn(0,5%P/P)/CNP	0,49	76,7-23,3	87,6-12,4
PtSn(1,0%P/P)/CNP	1,57	82,3-17,7	87,0-13,0
Pt/GAP	-	95,0-5,0	-
PtSn(1,0%P/P)/GAP	2,11	95,0-5,0	19,0-81,0
PtSn(2,0%P/P)/GAP	3,19	95,0-5,0	5,3-94,7
PtSn(3,0%P/P)/GAP	4,05	95,0-5,0	0,0-100,0

Tabla 2. Resultados de XPS: Relación atómica superficial Sn/Pt, % de especies de Pt y Sn.

Catalizador	Citral			Carvona		
	S _{Al} (%)	Tiempo(h)	T(°C)	S _{Al} (%)	Tiempo (h)	T(°C)
Pt/CNP	7	7	70	7	0,03	20
PtSn(0,5%P/P)/CNP	65	1	70			
PtSn(1,0%P/P)/CNP	89	3	70	5	0,03	20
PtSn(9,0%P/P)/CNP ^a	95	7 (40) ^c	70	1	10 (20) ^c	60
PtSn(1,0%P/P)/CNP-N ₂ ^b	98		70	2	0,08	20
Pt/GAP	47	20	70	2	0,03	40
PtSn(1,0%P/P)/GAP	70	14	70			
PtSn(3,0%P/P)/GAP	78	1	70	20	3	40
PtSn(9,0%P/P)/GAP ^a	98	10 (22) ^c	70	0	4 (10) ^c	60

^a preparados por coimpregnación, ^b catalizador tratado con N₂ a 700°C luego de la reducción,

^c valores entre paréntesis corresponden a conversión diferente del 95% del sustrato

Tabla 3. Resultados de reacción para la hidrogenación de citral y de carvona: selectividad a Al (S_{Al}), t de reacción (Tiempo) para lograr el 95% de conversión y temperatura (T) de reacción.

Los resultados mencionados y los ensayos de deshidrogenación (Tabla 3) permiten concluir que el agregado de Sn aumenta la selectividad a Al para el caso de citral, ya que puede generar sitios ácidos de Lewis capaces de promocionar la hidrogenación del grupo C=O ya sea en estado iónico o formando aleaciones. El tipo de soporte determina la formación de especies iónicas o aleadas, pero además resulta de suma importancia un contenido óptimo de Sn para obtener fases bimetalicas altamente ordenadas y una buena selectividad. Tal como es el caso del catalizador PtSn(1,0%P/P)/CNP donde se presentan especies aleadas respecto del PtSn(9,0%P/P)/GAP que presenta especies iónicas. Tal como es el caso del catalizador PtSn(1,0%P/P)/CNP

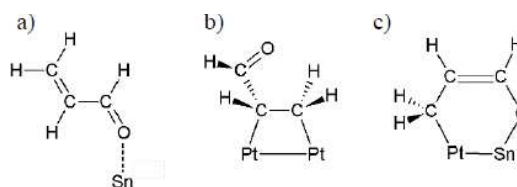


Figura 2. Esquema de las formas de absorción (a)atop ,(b) di-σCC ,(c) di-σ14 donde se presentan especies aleadas respecto del PtSn(9,0%P/P)/GAP que presenta especies iónicas. Asimismo, la diferencia estructural de las moléculas que se hidrogenaron da como resultado comportamientos opuestos para los mismos catalizadores ya que la forma de adsorción de la molécula de carvona en los sitios activos disponibles es diferente a la adsorción de citral tal como se muestra en la Figura 2 y no favorecería la adsorción del carbonilo.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D.Yu. Murzin.2005. Appl.Catal.A: Gen.,292, 1-49.
- [2] F. Wells, M. Billot en *Perfumery Technology*, E. Horwood Publishers, Chichester, UK (1981): 149-251.
- [3] V. Ponec .1997.; Appl. Catal. A: Gen. 149 27-48.
- [4] J. Stassi, P. Zgolicz, S. de Miguel, O. Scelza; .2013.J. Catal. 306 11-29.
- [5] G. Baronetti, S. de Miguel, O. Scelza, M. Fritzler, A. Castro ,1985; Appl. Catal. 19 77-85.