



INFLUENCIA DEL SOPORTE SOBRE LA HIDROGENACION SELECTIVA DE ALDEHÍDOS Y CETONAS α,β -INSATURADAS CON CATALIZADORES DE Pt Y PtSn SOBRE SOPORTES CARBONOSOS Y OXÍDICOS

Córdoba, Gisell

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing Jose M Parera" (INCAPE), Facultad de ingeniería química-UNL-CONICET
Director/a: Stassi, Julieta Paola

Área: Ingeniería

Palabras claves: soportes carbonosos, soportes oxídicos, hidrogenación selectiva

INTRODUCCIÓN

Se prepararon catalizadores de PtSn por impregnación convencional utilizando como soporte diferentes materiales para evaluar el comportamiento catalítico en dos hidrogenaciones selectivas: de CITRAL y de CARVONA hacia sus correspondientes alcoholes insaturados (AI). Los soportes seleccionados para preparar los catalizadores fueron: Nanotubos de carbón de pared múltiple (CNP), Carbón granular activado (GAP), Alúmina (Al_2O_3). Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas y se correlacionó el comportamiento catalítico con las características de la fase metálica. Los resultados mostraron que la selectividad a AI depende fuertemente de la naturaleza del soporte y de la adición de Sn.

OBJETIVOS

- Hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas modelo con diferentes grupos funcionales mediante el uso de catalizadores heterogéneos.
- Se estudia el comportamiento catalítico de catalizadores de PtSn soportados sobre dos materiales carbonosos (nanotubos de carbón y GA-160) y un soporte oxídico ($\gamma-Al_2O_3$) en dos hidrogenaciones selectivas: 1. de CITRAL hacia sus correspondientes IA (nerol y geraniol); 2. de Carvona hacia sus correspondientes AI (carveol, carvotanol y dihidrocarveol).
- Se busca correlacionar el efecto de la acidez del soporte catalítico y la estructura de la molécula a hidrogenar

Título del proyecto: Desarrollo de catalizadores soportados para procesos catalíticos de química fina a partir de biomasa regional residual
Instrumento: PIP 11220170100437CO
Año convocatoria: 2017
Organismo financiador: CONICET
Director/a: de Miguel, Sergio R

METODOLOGÍA

Se utilizaron diferentes materiales: carbón granular activado (GA), GA-160 de Carbonac, tamaño de partícula 100-140 mesh, impurezas 2.9%, 987 m²g⁻¹; nanotubos de carbón de pared múltiple (CN), MWCN de Sunnano, diámetro 10-30 nm, longitud 1-10 μm, 179 m²g⁻¹, impurezas 6.25%; alúmina (γ-Al₂O₃), CK 300 de Cyanamid Ketjen, 180 m²g⁻¹, calcinada 650°C. Los soportes GA Y CN purificados, denominándose GAP y CNP, respectivamente.

Los catalizadores monometálicos con una carga de Pt 5% P/P, se prepararon por impregnación convencional de los soportes (6h, 25°C, 250rpm) con una solución acuosa de H₂PtCl₆, con una relación de volumen de impregnación/masa del soporte de 30ml g⁻¹. Luego de la impregnación las muestras fueron secadas a 120°C 12h. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados por impregnación sucesiva del correspondiente catalizador monometálico, utilizando una solución acuosa del precursor metálico SnCl₂ de manera de obtener la relación molar deseada. Todos los catalizadores fueron reducidos en flujo de H₂ por 3h a 350°C.

Se seleccionaron dos reacciones sonda para estudiar la fase metálica de las muestras: deshidrogenación de ciclohexano (DCH), hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). La DCH y la HCP se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo diferencial a 250 y 350 °C, respectivamente. Los productos de reacción se analizaron utilizando un sistema cromatográfico de gases. En la reducción a temperatura programada (RTP), las muestras se calentaron desde 25 a 750 °C bajo un flujo de H₂(5%V/V)-N₂, en un reactor acoplado a un detector de conductividad térmica. Se estudió la fase metálica por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), en un equipo con una fuente de rayos X dual Mg/Al.

Los catalizadores fueron evaluados en dos reacciones de hidrogenación selectiva: de citral y de carvona en un equipo de reacción volumétrico discontinuo a presión atmosférica. Como solvente de reacción se utilizó 2-propanol. La velocidad de agitación fue de 1400 rpm. Las condiciones de reacción fueron las siguientes, para el citral: 0,3 mL de citral fueron hidrogenados usando 0,3 g de catalizador y 30 mL de solvente a 70 °C. Para la carvona: 0,1 mL de carvona fueron hidrogenados usando 0,3 g de catalizador y 30 mL de solvente, a distintas temperaturas. Los reactivos y productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo gaseoso con una columna capilar y un detector FID.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Resultados:

A partir de los resultados de las reacciones sonda, en el caso de la DCH se pudo observar que el agregado de Sn a los catalizadores monometálicos aumenta la E_{CH} a la vez que disminuye la R^o_{CH} para catalizadores soportados sobre CNP. Esto estaría indicando una modificación electrónica del Pt por el Sn con probable formación de aleaciones. En cuanto al catalizador bimetálico sobre CNP la R^o_{CH} resulta menor que la del monometálico, mientras que la E_{CH} es mayor. En los resultados de HCP se presenta una disminución importante de R^o_{CP} con el agregado de Sn para los catalizadores sobre CNP, lo que sugiere la presencia de efectos geométricos. Para los catalizadores soportados sobre GAP la R^o_{CH} presenta una disminución de

Tabla 1. Resultados de reacciones sonda.

Catalizador	R ^o _{CH} (mol/h g _{Pt})	E _{CH} (Kcal/mol)	R ^o _{CP} (mol/h g _{Pt})
Pt/CNP	1,78	41	8,87
PtSn(1%)/CNP	0,74	49	0,77
Pt/GAP	4,00	42,5	16,16
PtSn(3%)/GAP	1,90	40,2	3,06
Pt/Al ₂ O ₃	17,60	22	2,14
PtSn(3%)/Al ₂ O ₃	0,10	45	n.m.
n.m.: no medible			

menos del 50% para el catalizador con 3% Sn, mientras que la E_{aCH} prácticamente no se modifica. Esto podría deberse a una modificación geométrica del Pt por el Sn, lo que se ve evidenciado por la disminución en la R_{CH}^0 con al agregado de Sn.

En cuanto al catalizador sobre Al_2O_3 se observa que el agregado de Sn condujo a un incremento en la E_{aCH} con una disminución en la R_{CH}^0 lo que indicaría una modificación electrónica de la fase activa por el Sn. En la HCP para el catalizador sobre alúmina se observa un efecto de bloqueo presente debido a que el valor de R_{CH}^0 se vuelve despreciable.

Se graficaron comparativamente los perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetalicos sobre los soportes y se pudo observar que el pico de reducción del Pt de la muestra bimetalica PtSn de mayor área se encuentra desplazado a mayor temperatura respecto del catalizador monometalico correspondiente en el catalizador soportado sobre CNP, este desplazamiento no se observó para el catalizador sobre GAP. No se observó 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 una posible formación de aleaciones para la serie sobre CNP. En el perfil del catalizador bimetalico sobre alúmina presenta solo un pico de reducción más ancho y hacia mayor temperatura que el correspondiente catalizador monometalico evidenciando co-reduccion de los metales.

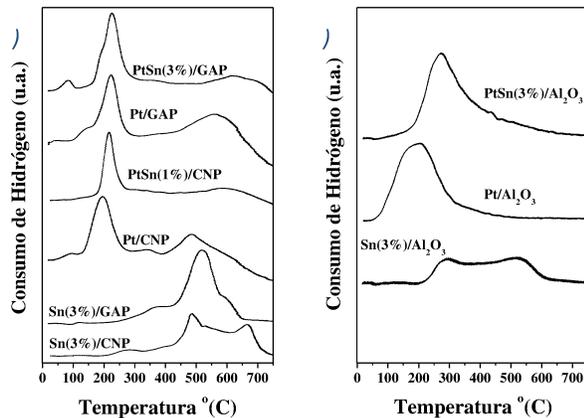


Figura 1. Perfiles de RTP

Tabla 2. Resultados de XPS.

Catalizador	Rel.atóm. sup.Sn/Pt (%)	Pt ⁰ -Pt ^{oxi} (%)	Sn ⁰ -Sn ^{oxi} (%)
Pt/CNP	-	63,6-36,4	-
PtSn(1%)/CNP	1,57	82,3-17,7	87,0-13,0
Pt/GAP	-	95,0-5,0	-
PtSn(3%)/GAP	4,05	95,0-5,0	0,0-100,0
Pt/Al ₂ O ₃	-	100-0	-
PtSn(3%)/Al ₂ O ₃	4,43	100-0	22,8 ^a -77,2

^a Sn⁰, 5,9%; Sn aleado, 16,9%

Los resultados de XPS indican que la estructura de la fase metálica se ve modificada dependiendo de la naturaleza del soporte y el promotor adicionado. Puede verse en aquellos catalizadores en los que el Sn se encuentra mayormente oxidado y existe un enriquecimiento superficial de Sn ($Sn/Pt > 1$), una proporción de Sn iónico estaría depositado sobre las partículas de Pt generando un efecto de bloqueo. En cuanto al catalizador sobre alúmina, cierta cantidad de Sn se encuentra como Sn⁰, otra como Sn aleado y el

resto como especies oxidadas.

Durante la deposición y reducción del Pt podrían ocurrir diferentes interacciones metal-soporte y la formación de sitios activos con diferente densidad electrónica; la adición de un segundo metal influencia la formación de diferentes fases bimetalicas de acuerdo al soporte utilizado. Para el caso del citral la selectividad a Al de los catalizadores bimetalicos de todas las series aumenta con el agregad de Sn. Para explicar el fenómeno de promoción fue necesario en el caso de la serie sobre CNP considerar la formación de aleaciones PtSn con polaridad superficial, la transferencia de densidad electrónica del Sn al Pt generaría sitios ácidos de Lewis capaces de promocionar la hidrogenación del grupo C=O. En el caso del catalizador tratado con N₂ la mayor selectividad podría ser explicada teniendo en cuenta una mayor modificación electrónica del Pt por el Sn. Por otro lado la presencia de Sn iónico en casi su totalidad en catalizadores soportados sobre GAP y Al₂O₃ indicaría que el mecanismo de promoción del

Tabla 3. Hidrogenación de citral

Catalizador	S _{Al} (%)	Tiempo (h)	T(°C)
Pt/CNP	7	7	70
PtSn(1%)/CNP	89	3	70
[PtSn(1%)/CNP]-N ₂	98	5	70
Pt/GAP	47	20	70
PtSn(3%)/GAP	78	1	70
[PtSn(9%)/GAP]-B	75	8	70
Pt/Al ₂ O ₃	18	7	70
PtSn(3%)/Al ₂ O ₃	98	3	70

los catalizadores monometálicos la reacción termina en pocos minutos y solo el agregado de altas cargas de Sn modifica significativamente la velocidad de la misma. Esto podría estar relacionado con una muy baja energía de adsorción de la molécula Carvona sobre los sitios activos de Pt, con respecto a aquella de citral. En general se observó que la hidrogenación de Carvona transcurre en distintas etapas: i) hidrogenación del doble enlace aislado, ii) hidrogenación del doble enlace conjugado y iii) hidrogenación del grupo carbonilo para dar alcoholes completamente saturados. Esto difiere de lo observado para citral donde primero ocurre la hidrogenación del doble enlace conjugado en catalizadores poco selectivos a Al. La diferencia con la estructura de la Carvona en comparación con la de citral sería la causa de la falta de selectividad.

Sobre el soporte CNP, una pequeña proporción de alcoholes insaturados se forman al comienzo de la reacción y se consumen rápidamente. Sobre el soporte GAP parece haber una fase metálica más adecuada para la promoción del grupo carbonilo dando como resultado cantidades más elevadas de Al. Sobre los soportes oxidicos el doble enlace exocíclico se hidrogena muy rápidamente y luego los alcoholes parcialmente insaturados se forman lentamente.

Conclusión:

La selectividad a Al para el citral depende del agregado de Sn, el cual puede generar sitios ácidos de Lewis capaces de promocionar la hidrogenación del grupo C=O ya sea en el estado iónico o formando aleaciones. A pesar de que el tipo de soporte determina la formación de especies iónicas o aleadas resulta de suma importancia obtener fases bimetalicas altamente ordenadas para lograr una buena selectividad. La diferencia estructural de las moléculas que se hidrogenaron da como resultado comportamiento opuestos para los mismos catalizadores, dependiendo de la forma de la adsorción de las moléculas en los sitios activos disponibles.

grupo carbonilo sería a través de sitios ácidos de Lewis generados por tales especies. En este caso se necesitan mayores cantidades de Sn para lograr altas selectividades a Al.

En el caso de la hidrogenación de Carvona, se obtuvieron resultados prácticamente opuestos en selectividad con respecto a la hidrogenación de citral. Se debe destacar que todos los catalizadores resultaron mucho más activos en la hidrogenación de Carvona con respecto a la de citral. A pesar de llevar a cabo la reacción a T más bajas que las utilizadas con citral, para todos

Tabla 4. Hidrogenación de carvona

Catalizador	S _{Al} (%)	Tiempo (h)	T(°C)
Pt/CNP	7	0,03	20
PtSn(1%)/CNP	5	0,03	20
[PtSn(1%)/CNP]-N ₂	2	0,08	20
Pt/GAP	2	0,03	40
PtSn(3%)/GAP	20	3	40
[PtSn(9%)/GAP]-B	3,4	0,083	20
Pt/Al ₂ O ₃	3,2	0,016	20
PtSn(3%)/Al ₂ O ₃	3,2	5	20

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- P. Mäki-Arvela, J. Hájek, T. Salmi, D. Yu. Murzin; Applied Catalysis A: General, 292 (2005) 1.
F. Delbecq, P. Sautet, Journal of Catalysis, 220 (2003) 115.