



Encuentro
de JÓVENES
INVESTIGADORES

PRODUCCIÓN SELECTIVA DE BUTANODIOLES A PARTIR DE ERITRITOL EMPLEANDO CATALIZADORES Ru-Re E Ir-Re SOPORTADOS EN ZIRCONIA

Pighin, Agustina Ayllén¹

¹ INCAPE – Centro Científico Tecnológico (CCT) Santa Fe – FIQ-UNL-CONICET, Santa Fe.

Director/a: Sad, María Eugenia
Codirector/a: Padró, Cristina

Área: Ingeniería

Palabras claves: hidrogenólisis, butanodiolos, catalizadores

INTRODUCCIÓN

El eritritol (ERY) es un poliol de fórmula $C_4H_{10}O_4$ que puede ser obtenido a partir de la fermentación de glucosa proveniente de biomasa. En este trabajo, una solución acuosa de ERY es utilizada como materia prima para la obtención de butanodiolos (BDOs), mediante la ruptura selectiva de los enlaces C-O. Los BDOs son valiosos intermediarios en las industrias de polímeros y cauchos sintéticos. Debido a la gran variedad de posibles productos a obtener al hacer reaccionar ERY en presencia de H_2 , se estudia la actividad y selectividad de catalizadores monometálicos de Renio (Re) soportado en Zirconia (ZrO_2) y bimetálicos, agregando un metal noble como Rutenio (Ru) o Iridio (Ir).

OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es favorecer la formación de BDOs a partir de la C-O hidrogenólisis de ERY empleando catalizadores sólidos. Los objetivos específicos incluyen: i) la síntesis y caracterización de catalizadores mono y bimetálicos constituidos por Re, Ir y/o Ru soportados sobre ZrO_2 , ii) ensayos catalíticos para evaluar la actividad de cada catalizador y su selectividad hacia la ruta de interés (ruptura de enlaces C-O) y iii) selección del catalizador más promisorio y realización de ensayos a diferentes temperaturas.

METODOLOGÍA

Los catalizadores utilizados (ReO_x/ZrO_2 , Ir/ZrO_2 , $Ir-ReO_x/ZrO_2$ y $Ru-ReO_x/ZrO_2$) se sintetizaron empleando la técnica de impregnación a humedad incipiente, previa calcinación del soporte (ZrO_2) en aire y a $450^\circ C$ durante 4 horas. Para los catalizadores bimetálicos, se impregnó primeramente el metal noble (2%p/p Ir o Ru) y luego el Re (2%p/p) empleando soluciones acuosas de H_2IrCl_6 , Cl_3Ru y $HReO_4$ respectivamente. Luego de cada impregnación, se secó en estufa a $100^\circ C$ y se calcinó el catalizador en flujo de aire, en las

Título del proyecto: Valorización de polioles de C3 y C4 provenientes de recursos renovables mediante reacciones de C-O hidrogenólisis.

Instrumento: PIP

Año convocatoria: 2021

Organismo financiador: CONICET

Directora: Padró, Cristina



mismas condiciones en que se realizó la calcinación del soporte.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados empleando diferentes técnicas tales como Reducción a Temperatura Programada (TPR) para estudiar la reducibilidad de los diferentes componentes, Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada (TPD NH_3) para determinar la densidad y fuerza de sitios ácidos y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para conocer el estado de oxidación de las especies superficiales. Los ensayos de TPR se realizaron empleando 5% H_2/Ar , en un equipo de flujo acoplado a un Espectrómetro de Masas registrando el consumo de H_2 mientras se calienta a 10°C/min. La temperatura de reducción determinada con este proceso para el primer pico de reducción (reducción del metal noble), será la utilizada luego para el tratamiento de activación del catalizador, previo a su utilización en una reacción y demás técnicas de caracterización. Los ensayos de TPD NH_3 se realizaron también en un equipo de flujo, la adsorción de NH_3 (1% NH_3/He) se realizó a 100°C y luego se efectuó el calentamiento de la muestra hasta 700°C a una velocidad de 10°C/min con flujo de He, registrando la intensidad de la señal de NH_3 en un espectrómetro de masas. Los análisis de XPS se realizaron en un instrumento Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Al/Mg. Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV con ánodo de Mg operado a 200 W. Las muestras fueron sometidas a reducción en flujo de H_2/Ar (5%) durante 30 minutos, y posteriormente fueron evacuadas en ultra alto vacío durante 2 horas antes de la lectura.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor discontinuo (Parr 4565), conteniendo 0,5g de catalizador (reducido en flujo de H_2) y una solución acuosa de ERY (0,4M) con agitación a 660 rpm. Cuando se alcanza la temperatura deseada (200°C) se admitió H_2 hasta alcanzar la presión deseada ($t=0$). La evolución temporal de reactivos y productos se siguió tomando muestras periódicamente de la fase líquida y analizándola mediante HPLC con detector de índice de refracción y una columna HPX-87H (Aminex). Una vez identificados los compuestos presentes en la fase líquida como así también sus concentraciones, se sigue el avance de la reacción mediante el cálculo de la conversión de ERY (X_{ERY}) y balance de carbono (BC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de TPR obtenidos permitieron seleccionar la temperatura de reducción adecuada para asegurar la reducción total del metal noble mientras que las especies de Re se encuentran parcialmente oxidadas (Virgilio et al. 2021). En el caso de los catalizadores bimetalicos, el consumo de H_2 resultó inferior al consumo teórico calculado asumiendo que todas las especies metálicas se reducen lo cual está de acuerdo con resultados previos que informan que el Re se estabiliza en un estado de oxidación intermedio (Koso et al. 2011). A altas temperaturas se observó un pequeño consumo de H_2 que puede atribuirse a cierta reducción de la ZrO_2 .

En la Tabla 1 se muestran los resultados de TPD NH_3 y XPS. Todos los catalizadores mostraron cierta acidez, siendo los bimetalicos los más ácidos probablemente debido a los precursores empleados que generan acidez adicional al soporte. Sin embargo, el catalizador $\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$ y el soporte ZrO_2 también mostraron acidez (104 y 78 $\mu\text{mol/g}$ respectivamente) lo cual concuerda con lo informado en literatura respecto a que la presencia de especies Re-OH aportan también sitios ácidos (Virgilio et al. 2021).



Los resultados de XPS informados en la Tabla 1 muestran que tanto Ir como Ru se encuentran mayormente en estado metálico mientras que la especie mayoritaria de Re fue Re^{+V} y Re^{+IV} para Ir- ReO_x/ZrO_2 y Ru- ReO_x/ZrO_2 respectivamente tal como se deseaba.

Catalizador*	TPD NH_3 ($\mu mol/g$)	XPS-Distribución Especies Ir o Ru (%)		XPS-Distribución Especies Re (%)				
		Ir^0 o Ru^0	Ir^{+x} o Ru^{+x}	Re^{+VII}	Re^{+VI}	Re^{+V}	Re^{+IV}	Re^0
<i>Ir/ReO_x/ZrO₂</i>	248	75	25	10	15	48	20	7
<i>Ru/ReO_x/ZrO₂</i>	313	88	12	0	0	28	72	0

*Reducidos a 170°C (TPR)

Tabla 1: Caracterización de los catalizadores.

Como se puede observar en la Figura 1, existen diferentes rutas de reacción posibles para la transformación de ERY en presencia de H_2 : isomerización (ISO), C-O hidrogenólisis (C-O), C-C hidrogenólisis (C-C), deshidratación (DH) por lo cual la selección adecuada de un catalizador que favorezca selectivamente las rupturas de enlaces C-O es muy importante.

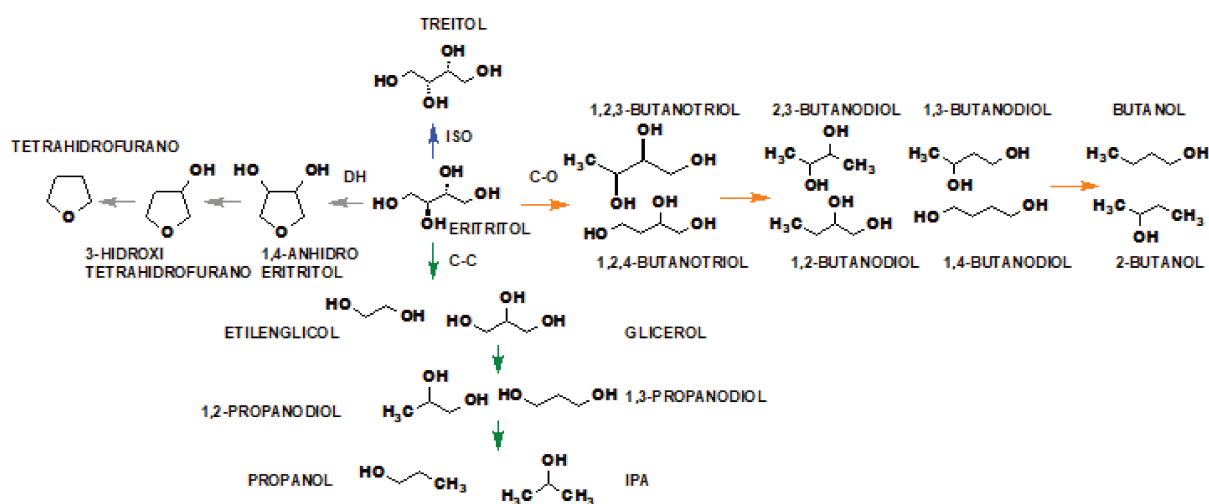


Figura 1: Esquema de reacción.

Todos los catalizadores preparados fueron ensayados en la reacción de ERY en presencia de H_2 en idénticas condiciones y los resultados se muestran en la Figura 2 (X_{ERY} y BC luego de 8 h) y Figura 3 (distribución de productos líquidos agrupados por ruta de reacción: C-O hidrogenólisis, C-C hidrogenólisis, deshidratación e isomerización).

La zirconia sola alcanzó una conversión de ERY despreciable aún luego de 8 h de reacción. En idénticas condiciones los catalizadores monometálicos de Re o Ir mostraron conversiones cercanas al 60% pero un pobre balance de carbono (cercano al 50%) debido a la formación de productos gaseosos mientras que los catalizadores bimetálicos mostraron una conversión ligeramente inferior pero un BC mucho mayor debido a que la presencia de ambos metales Re (promotor) y Ru o Ir (metal hidrogenolítico) reduce la sobrehidrogenólisis conducente a productos que se transfieren a la fase gaseosa (butano, metano, etc).

La distribución de productos líquidos mostrada en la Figura 3 indica que la ruta de deshidratación (DH) fue la favorecida sobre todos los catalizadores a excepción del Ru-

ReO_x/ZrO₂, el cual resultó el más prometedor dentro de la serie estudiada para estas condiciones de reacción. Dentro de los productos de C-O hidrogenólisis obtenidos con este último catalizador se encuentran los butanotrioles (62 %), butanodíoles (29 %) y butanoles (9 %).

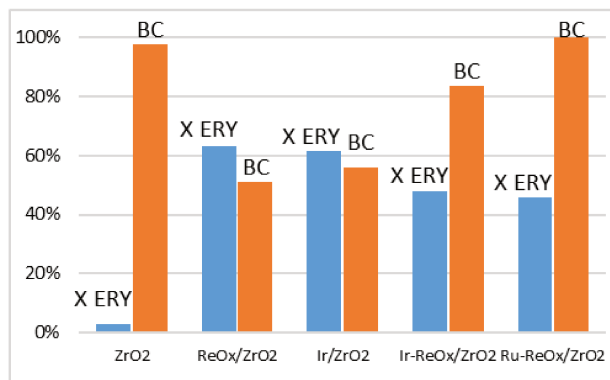


Figura 2: Conversión de ERY y BC. (200°C, 25 bar H₂, 12,5 g/L de catalizador, 8h)

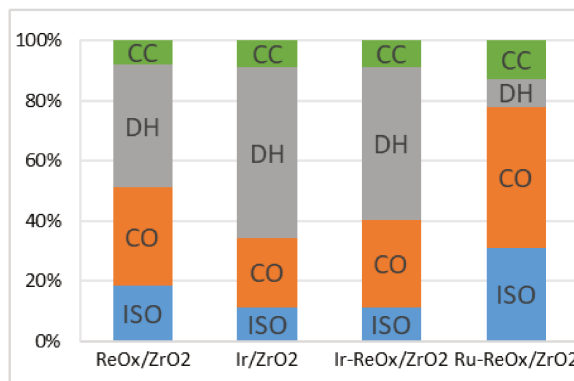


Figura 3: Distribución de productos líquidos según las rutas mostradas en Figura 1. (200°C, 25 bar H₂, 12,5 g/L catalizador, 8h)

Dado que el catalizador Ru-ReO_x/ZrO₂ fue el que más favoreció la ruta de interés (C-O hidrogenólisis), se decidió profundizar el estudio de éste realizando experiencias a diferentes temperaturas (175, 200 y 225°C) y determinando las energías de activación (E_a) hacia cada una de las principales rutas de reacción.

Con las concentraciones de productos hacia cada ruta e reacción se pudo calcular una velocidad de reacción inicial para cada temperatura. De esta forma, en la Figura 4 se muestran las rectas que permiten calcular las E_a para cada ruta. Se observa que la ruta de isomerización es la que posee menor E_a mientras que la ruta DH fue la que mostró el mayor valor de E_a. Asimismo, la ruta C-C hidrogenólisis mostró una mayor E_a que la ruta de interés C-O hidrogenólisis. De esta forma se concluye que un aumento de temperatura no es conveniente para favorecer la formación selectiva de BDOs ya que favorecería en mayor medida otras rutas competitivas.

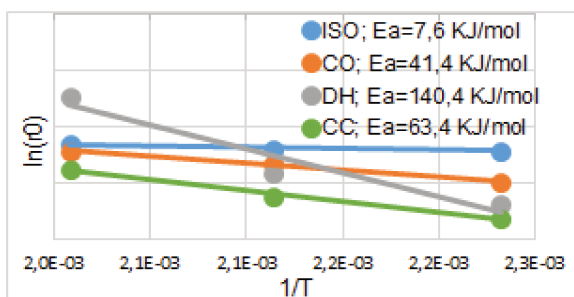


Figura 4: Estimación de las E_a.

CONCLUSIÓN

Este trabajo permitió concluir que la presencia conjunta de especies de Re parcialmente oxidadas (ReO_x) y un metal noble mayormente en estado metálico (especialmente Ru) soportados sobre zirconia, permitió favorecer la ruptura de enlaces C-O frente a las demás rutas competitivas durante la reacción de ERY en presencia de H₂.

BIBLIOGRAFÍA

Koso, S., Nakagawa, Y., Tomishige, K., 2011. Mechanism of the hydrogenolysis of ethers over silica-supported rhodium catalyst modified with rhenium oxide, *J. Catal.* 280 221-229.
Virgilio, E. M., Padró, C. L., Sad, M. E., 2021. Effect of support properties on selective butanediols production from erythritol using Ir/ReO_x catalysts *ChemCatChem* 13 3889-3906.