



ESTUDIO DE REACCIONES DE ADSORCIÓN DE ACETOL SOBRE SOPORTES SÓLIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Benítez, José

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (CONICET-UNL)
Director/a: Calaza, Florencia Carolina

Área: Ingeniería

Palabras claves: Acetol, Infrarrojo, Adsorción.

INTRODUCCIÓN

En el proceso de obtención de Biodiesel a partir de biomasa, los triglicéridos reaccionan con Metanol produciendo Biodiesel y Glicerol (Dimitrats, N., 2009), este último en aproximadamente un 10%. En la Provincia de Santa Fe se produce el 80% del Biodiesel de Argentina, y por consiguiente la generación de gran cantidad de Glicerol. Ésto es de particular importancia regional y una oportunidad única para la comunidad científico-tecnológica para el estudio de nuevos métodos de obtención de productos de mayor valor agregado a partir del Glicerol. Existe una gran variedad de reacciones de valorización de Glicerol, siendo la obtención de Propilenglicol (PG) de gran importancia comercial. En la misma, el Glicerol reacciona con H_2 a altas presiones y temperaturas obteniéndose una mezcla de PG (1,2- y 1,3-propanodiol), etilenglicol, metanol y agua. Dassari y Suppes (Dasari, M. A., 2006) presentaron una nueva tecnología para esta reacción utilizando un catalizador sólido de cromito de cobre ($CuCr_2O_4$) obteniendo altas selectividades y actividades en condiciones de presión y temperaturas más bajas que las utilizadas normalmente en los procesos industriales, e identificando al Acetol como compuesto intermediario principal. Pero esta tecnología presenta algunos inconvenientes dada la alta toxicidad del catalizador. En el presente trabajo de investigación se estudia la adsorción de Acetol sobre distintos materiales sólidos como posibles soportes de partículas metálicas catalíticas, sumando así conocimiento sobre el mecanismo de reacción de Glicerol con H_2 para obtener Propilenglicol.

OBJETIVOS

- Comprobar diferencias significativas en la adsorción de Acetol en sólidos (Sílica, Alúmina y Ceria) utilizados como soporte en catálisis heterogénea.
- Investigar los efectos de partículas de Pt en óxido de Cerio como material catalítico y su posible influencia en la reacción de adsorción de Acetol.

Título del proyecto: Espectroscopia In Situ y Operando para el Diseño Racional de Materiales Catalíticos
Instrumento: PIP 2014-2016 GI
Año convocatoria: 2014
Organismo financiador: CONICET
Director/a: Collins, Sebastián Enrique

METODOLOGÍA

Se estudió por medio de espectroscopia infrarrojo (IR) en modo Reflectancia Difusa (DRIFTS) y utilizando una celda de reacción comercial Harrick, la adsorción de Acetol sobre diferentes sólidos, comúnmente usados en catálisis como soportes de partículas metálicas. Estos fueron Sílica (SiO_2), Alúmina (Al_2O_3), Ceria (CeO_2) y platino soportado en Ceria (Pt-CeO_2).

En la investigación se expusieron los sólidos en polvo a una corriente burbujeante de Acetol donde se observó la aparición de señales características del Acetol en los espectros de absorción IR, durante el tiempo transcurrido de reacción, es decir, se siguió la adsorción del compuesto indicada mayoritariamente por la aparición del grupo carbonilo C=O en tiempo real hasta finalizar la reacción (cuando esta señal no se intensifica más). De éste modo, se siguió la evolución de las intensidades en las señales correspondientes a cada tipo de vibración propias de los grupos funcionales del Acetol y de su interacción con los sólidos a través del tiempo. Las adsorciones fueron realizadas a distintas temperaturas para cada muestra, y así observar diferencias significativas en la adsorción de Acetol, como también de agua presente en el ambiente (ya sea proveniente de la mezcla burbujeante, como del ambiente o producto de alguna reacción *in situ*). Además, se utilizó un espectrómetro de masa para determinar la presencia del compuesto y/o productos de descomposición, en la corriente de salida del espectrómetro IR, al realizar experimentos de Desorción Térmica Programada (DTP).

Inicialmente se realizaron ensayos para determinar el caudal de Acetol a circular que consiga un mejor rendimiento de reacción a presión atmosférica, temperatura adecuada del baño del burbujeador, entre otras condiciones de reacción. Se encontró que las mejores condiciones se daban a una temperatura del baño de 50°C y un caudal de 15 cc/min de Acetol en 15 cc/min de Ar (utilizado como gas burbujeante y de arrastre). Las muestras se mantuvieron a temperatura constante durante la adsorción (Isoterma) y las mismas fueron: en SiO_2 de 15, 30, 40, 60 y 80°C ; para Al_2O_3 de 12, 40 y 80°C ; en CeO_2 de 12 y 60°C en su forma oxidada (pretratamiento oxidante en corriente de O_2) como también a 40°C en su forma reducida (pretratamiento reductor en H_2). Por último, para el catalizador Pt-CeO_2 se realizaron dos ensayos de adsorción luego de tratamientos en atmósfera oxidante o reductora, ambos a una temperatura constante del sólido levemente menor que la ambiente (12°C). Se propone usar CeO_2 como soporte debido a su gran versatilidad frente a distintas condiciones de reacción (Trovarelli, A., 2002).

Resultados de la adsorción de Acetol en los distintos sólidos

La asignación del grupo funcional o tipo de enlace al que pertenecen las señales observadas en los espectros IR durante la adsorción de Acetol, fueron determinadas por medio de la información aportada por la literatura (Bellamy L. J., 1975; Nakamoto, K., 2009). De allí se sabe, por ejemplo, que las vibraciones del tipo estiramiento para el enlace O-H (νOH) de los grupos -OH en variadas coordinaciones se encuentran en la región entre $3750\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$. Podría afirmarse entonces, que las especies -OH observadas en esa región del espectro pertenecen al sólido y no a Acetol.

Siguiendo esta metodología de identificación podemos notar las vibraciones del tipo: estiramiento de enlaces C-H (νCH_x) del grupo metilo o metileno del Acetol a números de onda entre $2700\text{ y }3000\text{ cm}^{-1}$, estiramiento del enlace C=O perteneciente al grupo carbonilo del Acetol entre $1800\text{-}1650$, tipo flexión de enlaces O-H de agua ($\delta\text{H}_2\text{O}$), propia del ambiente o presente en la superficie del sólido, a $1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$; estiramiento de enlaces O-C-O (νCOO) de los grupos carboxilato y/o carbonato en la zona entre $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, estiramientos de enlaces C-C pertenecientes a la cadena C-C-C de Acetol y flexiones de enlaces de grupos metilo o metileno (δCH_x) de Acetol, ambos presentando absorción entre $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Cabe aclarar que en términos energéticos cuando un grupo funcional se encuentra fuertemente



adsorbido (quimisorción) o débilmente adsorbido (fisisorción) a la superficie del sólido, en espectros de IR esto presenta una variación de la absorción de luz IR a números de onda generalmente más bajos que esta misma vibración molecular en su forma libre o gaseosa.

En los ensayos en Sílica se observa absorción IR del grupo carbonilo entre 1716 y 1733 cm^{-1} . La adsorción molecular de Acetol se ve favorecida frente a la adsorción de agua a temperaturas más altas, cuyo mejor rendimiento (mayor adsorción de Acetol) se observa entre los 40 y 60°C. Como característica propia de la Sílica se puede nombrar que este material absorbe fuertemente luz IR hasta 1500 cm^{-1} , por lo que no es posible realizar observaciones de otras señales por debajo de este valor de energía. Si se observa la desaparición (por desplazamiento y/o reacción) de los grupos silanoles (a 3750 cm^{-1}) a medida que se adsorbe la molécula de Acetol en la superficie.

En el caso de Alúmina se observó la absorción del grupo carbonilo a 1716 y 1728 cm^{-1} . Dicha adsorción molecular se ve favorecida frente a la adsorción de agua a temperaturas cercanas a la ambiente (20 a 15°C aproximadamente) e incluso, alcanzando los 40°C. En contraposición con la Sílica, pueden observarse mayor cantidad de señales de algunos grupos funcionales pertenecientes a Acetol ya que Al_2O_3 es transparente a la luz IR a energías arriba de 1100 cm^{-1} . En la **figura 1**, se observa la evolución de las intensidades de cada vibración durante el tiempo de reacción transcurrido en la adsorción de Acetol en Alúmina a 40°C. En la misma, se observa el tipo de vibración y el grupo funcional o enlace al que correspondería, como también el número de onda alcanzado en el pico o señal de la última medición. En la **figura 1-a**, por ejemplo, se observan dos picos pertenecientes a grupos -OH del sólido y su descenso en la intensidad de su señal ($\nu\text{O-H}$) durante la adsorción a 3743 y 3688 cm^{-1} . Esto quiere decir, que durante el transcurso de la adsorción, estos grupos fueron desplazados de la superficie dando lugar a nuevos sitios disponibles. A su vez, en la **figura 1-b** se observa una serie de señales pertenecientes a grupos metilo/metileno de Acetol y cómo evolucionan en forma ascendente durante el tiempo de reacción. En la **figura 1-c** se observan cuatro picos pertenecientes a: grupo carbonilo del Acetol ($\nu\text{C=O}$) el cual evoluciona en forma ascendente y con corrimiento de su señal desde los 1717 a 1723 cm^{-1} , H_2O presente en la superficie ($\delta\text{H}_2\text{O}$) con señal característica a 1640 cm^{-1} , la cual aumenta en un principio y luego de un tiempo desciende, grupos $(\text{RCO}_2)^{-1}$ y/o $(\text{CO}_3)^{-1}$ posiblemente productos de descomposición de Acetol evolucionando en forma ascendente en 1576 cm^{-1} , y por último las señales moleculares características $\nu\text{CC} + \delta\text{CH}_x$ evolucionando en forma ascendente en 1429 y 1356 cm^{-1} . Podría afirmarse que el grupo carbonilo del Acetol ocupa sitios de adsorción desocupados por los grupos -OH del sólido y también compite con el agua por los mismos, ya que luego de un tiempo desplaza/reacciona a ésta última alcanzando un punto de saturación (C=O) y generando descomposición del compuesto, observándose señales de carboxilatos/carbonatos.

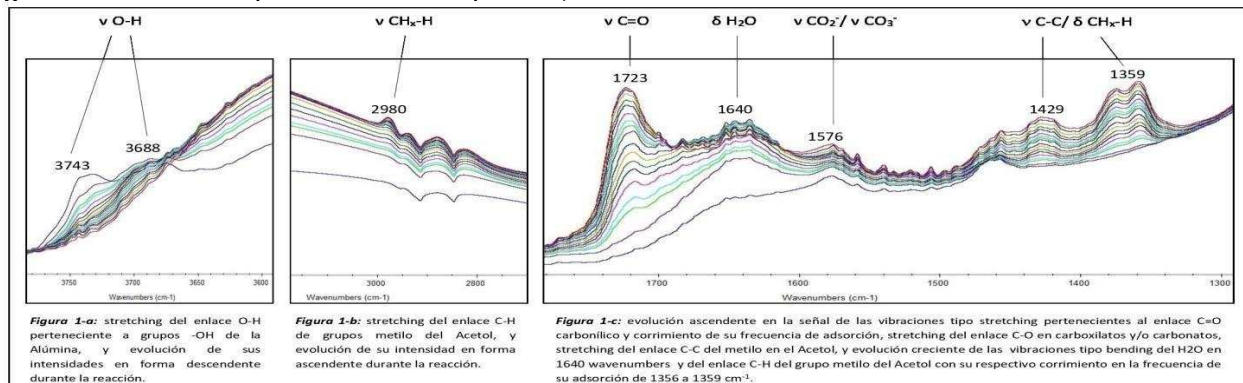
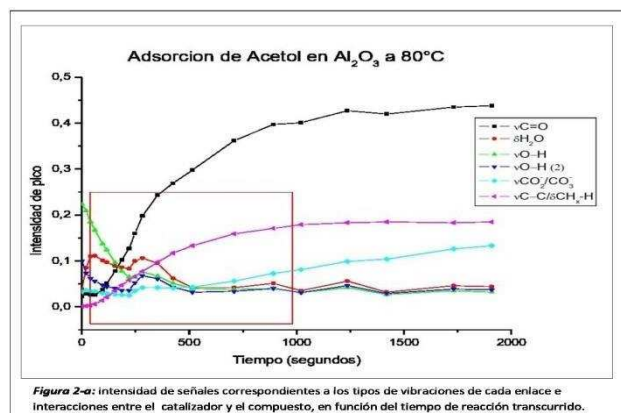


Figura 1: Espectros de IR durante la adsorción de Acetol en Al_2O_3 a 40°C.

Con la información obtenida por los espectros IR en los ensayos, se procedió al análisis de datos a partir del seguimiento de las intensidades de vibración en el tiempo de reacción transcurrido midiendo las alturas de cada pico en el tiempo que le tomó alcanzarlo, y graficando dichas alturas en función de este último. De este modo se puede ver la evolución de cada grupo funcional de interés y cómo se comporta frente a la aparición de otros grupos, y en cierta forma, así obteniendo indicios del mecanismo de reacción de adsorción de Acetol.

En la **figura 2** se muestra el comportamiento de los grupos de interés durante para el caso de la adsorción de Acetol en Alúmina a 80°C. Aquí puede observarse el ascenso de las señales al mismo tiempo que descienden las correspondientes a los grupos OH del sólido y también el momento en que comienza la descomposición de Acetol al interactuar con las moléculas de agua co-adsorbidas.

Figura 2: Comportamiento en el tiempo de las señales observadas durante la adsorción de Acetol en Al₂O₃ a 80°C.



En cuanto a las adsorciones de Acetol en Ceria se observó un corrimiento en los números de onda correspondientes al grupo carbonilo observado a 1685-1695 cm⁻¹, lo cual daría indicios de alguna diferencia mecánica y energética de interacción entre Acetol y CeO₂ frente a los otros sólidos. Además se observan señales correspondientes a grupos alcóxido, que posiblemente indican la ruptura del grupo OH molecular y la interacción del oxígeno con la superficie, con diferencias a su vez, si el sólido se encuentra oxidado o reducido (vacancias de oxígeno). En los ensayos con Pt-CeO₂ se observa el mismo comportamiento frente a la adsorción de Acetol para Ceria, con la diferencia que en la adsorción con el catalizador reducido se observan vibraciones de la Ce³⁺ como también de CO (monóxido de carbono) adsorbido que no se observan en la Ceria reducida, por lo que éste hecho indicaría que la presencia de partículas metálicas de Pt aportarían una mayor reactividad frente a la descomposición del Acetol.

CONCLUSIONES

Se observó que en todos los sólidos estudiados, la adsorción de Acetol ocurre molecularmente sin ruptura de los enlaces moleculares, y con interacción con los grupos OH presentes en la superficie, con formación de especies alcoxi en el caso de CeO₂. Se da una cierta competencia entre el Carbonilo del Acetol y las moléculas de agua por los sitios de adsorción disponibles y para Alúmina y Ceria, esto determina una cierta reactividad y descomposición molecular a carboxilatos y/o carbonatos a altos cubrimientos. La presencia de partículas metálicas, como posibles catalizadores, presenta un aumento de la reactividad tanto en adsorción como en descomposición, cuando el soporte presenta vacancias de oxígeno.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Bellamy L. J.**, 1975. The Infrared Spectra of Complex Molecules. Chapman and Hall, London.
Dasari, M. A. – PhD Tesis (Director: Dr. Suppes), 2006. Univ. of Columbia, Missouri.
Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Hutchings, G. J., 2009. Top. Catal. 52, 258.
Nakamoto, K., 2009. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry (6th Ed.). John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.
Trovarelli, A. (Ed.), 2002. Catalysis by Ceria and Related Materials. Imperial College Press, London.