



Síntesis de olefinas livianas de C2-C8 a partir de bio-butanol.

Luggren, Pablo J.*, Di Cosimo, J. Isabel.

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE, CONICET-UNL, Colectora Ruta Nac. 168, km 0, Paraje El Pozo, (3000) Santa Fe, Argentina. pluggren@fiq.unl.edu.ar

Palabras Claves: bio-butanol, cetonización, olefinas livianas, isobuteno, cetonas.

Resumen

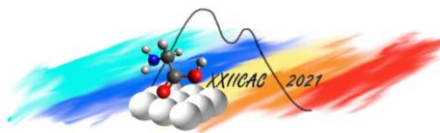
Se estudió la síntesis en fase gaseosa de olefinas livianas a partir de n-butanol sobre un óxido mixto Zn-Zr y los óxidos simples ZnO y ZrO₂. El catalizador Zn-Zr se preparó por el método de impregnación a humedad incipiente con un contenido de zinc de 12 % *p/p* y se caracterizó por diferentes técnicas tales como superficie específica BET, XRD, TPD de CO₂ y de NH₃. La transformación de n-butanol se llevó a cabo en un proceso catalítico continuo, a presión atmosférica y temperatura de reacción moderada. El mismo involucra reacciones consecutivas de deshidrogenación, cetonización, condensación aldólica, ruptura de enlace C-C y desoxigenación sobre catalizadores con propiedades ácido-básicas. Los productos fueron olefinas, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y gases (CH₄, CO_x e H₂). Las principales olefinas fueron etileno e isobuteno, que se utilizan ampliamente como intermediarios en la industria petroquímica (plásticos, caucho sintético, resinas, pinturas y solventes, entre otras aplicaciones).

Se investigó la evolución de la conversión de n-butanol y de los rendimientos de productos, a diferentes tiempos de contacto (W/F_{C4OL}^0 entre 32 y 835 g h/mol) y temperaturas de reacción (653, 688 y 723 K). Se dilucidaron los caminos de reacción que conducen a la formación de olefinas livianas y a otros productos de menor relevancia.

Abstract

The gas-phase conversion of n-butanol into light olefins was studied on a Zn-Zr mixed oxide and on ZnO and ZrO₂ single oxides. The Zn-Zr catalyst was prepared by the incipient wetness impregnation method with a 12 wt. % zinc content. It was characterized by several techniques such as BET surface area, XRD, and CO₂ and NH₃-TPD. The conversion of n-butanol was carried out in a continuous catalytic process, at atmospheric pressure and mild reaction temperatures. This process involves a series of sequential steps comprising dehydrogenation, ketonization, aldol condensation, C-C bond rupture and deoxygenation reactions promoted by catalysts with acid-base properties. The products were olefins, ketones, aldehydes, carboxylic acids and gases (CH₄, CO_x e H₂). The main olefins were ethylene and isobutene, which are widely used as intermediates in petrochemical industry (plastics, artificial rubber, resins, paints and solvents, among other applications).

The evolution of n-butanol conversion and product yields, at different contact times ($W/F_{C4OL}^0 = 32 - 835$ g h/mol) and reaction temperatures (653, 688 and 723 K) was studied. The reaction pathways leading to formation of light olefins and other less abundant products were elucidated.



Introducción

Las olefinas livianas (etileno, propeno, butenos y otros) son componentes fundamentales de la industria química. Se utilizan en productos químicos formulados y como materia prima para diversos aditivos. Por ejemplo, la copolimerización de etileno y 1-buteno produce polietileno lineal de baja densidad (PEBD) y el isobuteno se utiliza en la producción de oxigenados de gasolina, metil ter-butil éter (MTBE) y etil ter-butil éter (ETBE). Actualmente, obtener olefinas livianas a partir de bio-recursos es un desafío para la industria.

Recientemente, el grupo de trabajo evaluó una serie de óxidos mixtos Zn-Zr con diferentes contenidos de Zn (rango de 4 a 30 % *p/p*) para la producción de olefinas C2-C7 a partir de ácido butírico (C4A). La transformación de C4A ocurre por reacción en tándem que involucra diferentes etapas de cetonización, ruptura de enlace C-C, condensación aldólica, desoxigenación, entre otras. El mayor rendimiento a olefinas livianas de 85 % (mayoritariamente etileno e isobuteno), se obtuvo sobre el óxido mixto Zn-Zr con un contenido de Zn de 11 % *p/p* a 723 K [1].

Se propone continuar el estudio de la síntesis de olefinas livianas utilizando otra molécula plataforma de gran interés, el n-butanol. El bio-butanol (C4OL) se obtiene de la biomasa por diferentes procesos. El más conocido es el proceso ABE (acetona-butanol-etanol), productos que se obtienen por vía fermentativa a partir de bagazo de caña de azúcar, paja de trigo, entre otras materias primas [2]. Otra estrategia de producción de C4OL, es por vía química a partir de bio-etanol [3]. En la actualidad, se considera al bio-butanol como el combustible líquido del futuro, debido a sus mejores propiedades comparadas con las del etanol. Es decir, se considera que habrá una amplia disponibilidad de bio-butanol. Obtener olefinas livianas a partir de esta molécula plataforma será entonces de gran interés.

En este trabajo, se valuó la producción de olefinas livianas a partir de C4OL sobre un óxido mixto Zn-Zr y los correspondientes óxidos simples ZnO y ZrO₂. Con el fin de dilucidar los posibles caminos de reacción involucrados en la conversión de C4OL, se realizaron estudios variando el tiempo de contacto. Además, se estudió el efecto de variar la temperatura de reacción sobre la distribución de productos.

Experimental

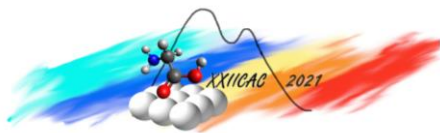
Síntesis y caracterización de los catalizadores.

El óxido mixto de Zn-Zr con un contenido nominal de Zn de 12 % *p/p*, se preparó por impregnación a humedad incipiente de una solución de Zn(NO₃)₂ sobre Zr(OH)₄. El contenido de Zn se seleccionó en función a trabajos previos donde se evaluó como molécula plataforma ácido butírico [1]. El contenido de Zn real (11,1 % *p/p*) fue determinado por espectrometría de absorción atómica (AAS); el catalizador obtenido se identificó como 11.1ZnZr. El ZrO₂ se preparó a partir de Zr(OH)₄ por impregnación con agua para simular las mismas condiciones en las que se obtuvo el 11.1ZnZr. Luego de la impregnación, los precursores de ambos catalizadores se calcinaron en flujo de aire hasta una temperatura final de 823 K. El precursor de ZnO fue preparado por coprecipitación a pH constante de 10. Finalmente, el ZnO se obtuvo a partir de su precursor, mediante un proceso de calcinación en flujo de aire hasta una temperatura final de 723 K.

La superficie específica (*SA*) se determinó empleando el método de BET. Las fases cristalinas presentes en los catalizadores se estudiaron por difracción de rayos X (XRD). Los números de sitios básicos (*n_b*) y ácidos (*n_a*), se determinaron por integración de las curvas de desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ y de NH₃, respectivamente.

Ensayos catalíticos.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio de lecho fijo, en fase gaseosa a 688 K, 101.3 kPa y con un tiempo de contacto (W/F_{C4OL}^0) de 322 h g/mol (donde *W* es la masa de catalizador



expresada en gramos). El reactor se alimentó con n-butanol (C_{4OL} , $\geq 98\%$ CICARELLI) y agua desionizada, mediante un sistema de doble inyección. La mezcla resultante, con una relación molar vapor/carbono de 2,15 [$S/C = mol\ de\ H_2O / (mol\ de\ C_{4OL} * n^o\ de\ átomos\ de\ C)$], se vaporizó ($\bar{P}_{C_{4OL}} = 0,85\ kPa$; $\bar{P}_{H_2O} = 7,22\ kPa$) en una corriente de N_2 ($\bar{P}_{N_2} = 93,23\ kPa$).

Los óxidos fueron pretratados *in situ* por 1 h a 688 K en corriente de N_2 puro, previo a la reacción. En particular, la muestra 11.1ZnZr se evaluó en un amplio rango de $W/F_{C_{4OL}}^0$ entre 32 y 835 g h/mol. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS). En el texto, los productos se codifican como: butanal (C_{4AL}), ácidos carboxílicos (C_nA), cetonas (C_nK), olefinas ($C_n=$), isobuteno ($iC_{4=}$) y metano (CH_4); donde n es el número de átomos de carbono de entre 2 y 8. Como los catalizadores exhiben una etapa de estabilización inicial, los datos informados de conversión ($X_{C_{4OL}}$) y rendimiento (Y_i) corresponden a la extrapolación a $t=0$ de las curvas. Los rendimientos Y_i , se presentan en base libre de CO_x .

Resultados y discusión

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del óxido mixto 11.1ZnZr y de los óxidos simples ZnO y ZrO_2 . Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Los óxidos simples (ZnO y ZrO_2) presentaron valores bajos de área superficial BET (SA). En el óxido mixto 11.1ZnZr se observó que la adición de Zn al ZrO_2 produce un incremento del área superficial.

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores se determinaron por XRD, Tabla 1. Para el ZnO , se observó la fase cristalina tipo Wurtzita hexagonal (ICDD PDF 96-900-4181). En el ZrO_2 , se detecta principalmente la fase tetragonal ($t-ZrO_2$, ICDD PDF 96-153-9832) con una pequeña contribución de fase monoclinica ($m-ZrO_2$, ICDD PDF 96-810-4265). Con la adición de Zn en el catalizador 11.1ZnZr, se observa sólo la fase $t-ZrO_2$ del óxido de zirconio. Esto sugiere que las especies de Zn están muy dispersas como pequeños cristallitos de ZnO (no detectables por XRD) o formando una solución sólida dentro de la red de óxido mixto Zn-Zr. En estudios previos [4] se ha demostrado que la especie Zn^{2+} se incorpora en la red cristalina del ZrO_2 e inhibe la transición de fases cristalinas desde $t-ZrO_2$ a $m-ZrO_2$, lo que explica la ausencia de esta última en el óxido mixto. La incorporación del Zn a la red del ZrO_2 en el catalizador 11.1ZnZr fue corroborada por cálculos de parámetro de red [1].

Los números de sitios básicos (n_b) y ácidos (n_a) superficiales se calcularon por unidad de masa de catalizador, Tabla 1. Los resultados muestran que la presencia de Zn en el óxido mixto 11.1ZnZr mejora las propiedades básicas y ácidas superficiales respecto a los óxidos simples homólogos, ZnO y ZrO_2 . En trabajos previos, se demostró que estos materiales presentan sitios superficiales de basicidad débil y sitios ácidos de Lewis. En particular, la sustitución de iones Zr^{4+} por iones Zn^{2+} en la red cristalina del ZrO_2 , genera vacancias de oxígeno que convierten al catión vecino en un sitio ácido de Lewis [5].

Caminos de reacción involucrados en la formación de olefinas a partir de butanol.

Los ensayos catalíticos a diferentes $W/F_{C_{4OL}}^0$ realizados sobre el óxido mixto 11.1ZnZr y la identificación de los productos por GC-MS, permitieron postular los caminos de reacción para la conversión de n-butanol presentados en el Esquema 1. La Figura 1 muestra la $X_{C_{4OL}}$ y los Y_i en función del $W/F_{C_{4OL}}^0$. A bajos $W/F_{C_{4OL}}^0$ el mayor rendimiento obtenido correspondió al grupo de cetonas de entre 3 y 7 átomos de carbono (C_{3K} - C_{7K}); siendo C_{7K} la principal cetona obtenida, Figura 1B. Además, se observaron otros productos con rendimientos apreciables, tales como butanal (C_{4AL}) y ácido butírico

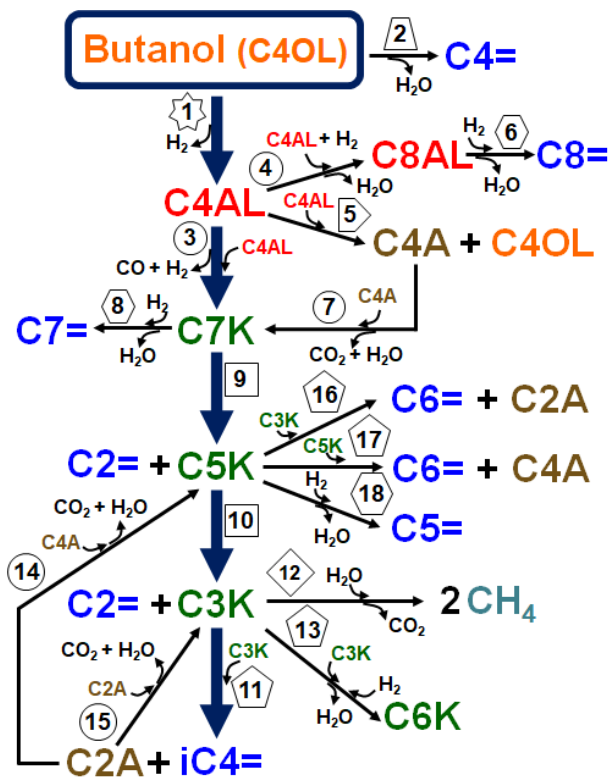
Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	SA (m^2/g)	Análisis estructural por XRD	Propiedades básicas y ácidas	
		Fases detectadas	n_b ($\mu mol/g$)	n_a ($\mu mol/g$)
ZrO_2	21	Tetragonal + Monoclinica	3.3	26.9
11.1ZnZr	61	Tetragonal	44.6	136.9
ZnO	18	Wurtzita	2.7	2.5

(C4A). Mientras que, las olefinas livianas ($C_2=C_8=$) fueron los productos principales a tiempos de contacto altos, Figura 1C.

A bajos W/F_{C4OL}^0 el catalizador 11.1ZnZr deshidrogena el C4OL a butanal (C4AL), etapa (1), que es el producto primario de la reacción (Fig. 1A), mientras que su deshidratación a buteno ($C_4=$), etapa (2), se encuentra desfavorecida. La reacción continúa con dos moléculas de C4AL que forman butirato de butilo (no mostrado en el Esquema 1) mediante una reacción de auto-esterificación (Tishchenko) [6]. Luego, por cetonzación del butirato de butilo, se obtiene una cetona lineal simétrica (C7K), una molécula de CO e H_2 , etapa (3). Por otro camino, el C4AL puede experimentar una reacción de desproporción (Cannizzaro), etapa (5), con formación de C4OL y C4A [7]; este último puede sufrir cetonzación, etapa (7), llevando a C7K, CO_2 y H_2O . En el Esquema 1 se describen otras reacciones a partir de C4AL, sin embargo, en función de los resultados podemos confirmar que no son el camino de reacción principal.

En la Figura 1B, se aprecia que la curva de rendimiento a C7K presenta el perfil característico de un producto intermediario, con un máximo a W/F_{C4OL}^0 mayores que los de C4AL y C4A, de los cuales proviene (Fig. 1A), confirmando que la etapa de cetonzación puede ir por dos caminos paralelos. Luego, C7K puede continuar reaccionando hacia productos secundarios por caminos de reacción diferentes. Siendo el más relevante la ruptura de enlace C-C para dar productos de menor número de átomos de carbono. El mecanismo propuesto, conocido como “rearrreglo McLafferty”, etapa (9), involucra la ruptura del enlace $C_\alpha-C_\beta$ de C7K (β -scission), para producir una cetona de 5 átomos de C (C5K) y etileno ($C_2=$). Luego, C5K puede experimentar también una ruptura del enlace $C_\alpha-C_\beta$ para producir acetona (C3K) y una nueva molécula de $C_2=$, etapa (10). En resumen, las curvas de Y_i vs W/F_{C4OL}^0 para C5K y



Esquema 1: Caminos de reacción para la conversión de n-butanol (C4OL) sobre el óxido mixto 11.1ZnZr.

☆ deshidrogenación, △ deshidratación, ○ cetonzación, ◊ condensación aldólica, ◑ desproporción (Cannizzaro), □ ruptura de enlace C-C (McLafferty), ◒ reducción, ◊ descarboxilación (los símbolos identifican la reacción más importante en cada etapa).

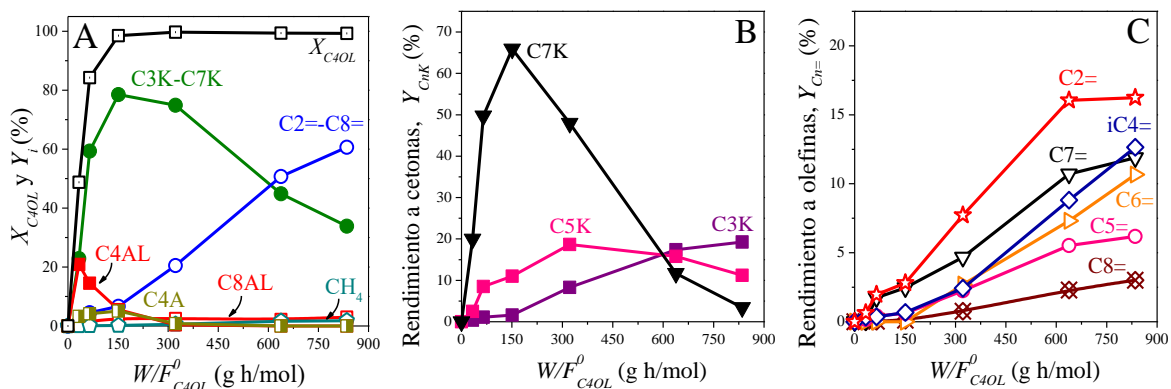


Figura 1: Efecto del tiempo de contacto (W/F_{C4OL}^0) evaluado sobre 11.1ZnZr: A) Conversión y rendimiento a C4AL, C8AL, C4A, CH_4 y grupos de productos: cetonas (C3K-C7K) y olefinas ($C_2=C_8=$), B) Cetonas y C) Olefinas. [$W/F_{C4OL}^0=32-835$ h g/mol, $T=688$ K, $P=101,3$ kPa, $\bar{P}_{C4OL}=0,85$ kPa; $\bar{P}_{H_2O}=7,22$ kPa, atmósfera de N_2].

C3K (Figura 1B) confirman claramente que estas cetonas se forman posteriormente a C7K y que el Y_{C3K} se incrementa a medida que se produce la degradación de C5K, todo esto acompañado con un incremento del $Y_{C2=}$ (Fig. 1C).

La otra olefina obtenida en buenos rendimientos a altos W/F_{C4OL}^0 es el isobuteno (iC4=). La formación de iC4= a partir de C3K sobre óxidos mixtos Zn-Zr, ha sido ampliamente discutida [4,8] y consiste en la condensación de 2 moléculas de C3K para dar un aldol inestable (diacetona alcohol) que se descompone en iC4= y C2A, etapa (11). La molécula de C2A puede reincorporarse nuevamente al sistema reaccionante mediante etapas de cetonización, etapas (14 y 15), para repetir el camino de reacción por el cual se producen nuevas moléculas de iC4=, Esquema 1. En la Figura 1B y 1C, se observa que la formación de iC4= ocurre a tiempos de contacto superiores a los de formación de C3K, en concordancia con su formación en etapas subsiguientes a C3K, como se postuló.

Finalmente, el camino hacia otras olefinas ($C_n=$) implica etapas de desoxigenación que pueden combinar condensación aldólica, la reducción de enlaces insaturados por especies de hidrógeno generadas *in situ* y deshidratación, etapas (4, 6, 8, 16, 17 y 18). Los ácidos C2A y C4A, formados en cantidades menores, participan en otras etapas de cetonización de la reacción en tándem, Esquema 1.

Evaluación catalítica del óxido mixto 11.1ZnZr y los óxidos simples ZrO_2 y ZnO

Se evaluó la transformación de n-butanol (C4OL) sobre el óxido mixto 11.1ZnZr y los respectivos óxidos simples ZrO_2 y ZnO, en iguales condiciones de reacción: $W/F_{C4OL}^0 = 322$ h g/mol y $X_{C4OL} = 100$ %. En la Figura 2, se presentan los rendimientos a los principales productos obtenidos.

A este valor intermedio de W/F_{C4OL}^0 , el ZrO_2 promueve solamente las etapas iniciales de conversión de C4OL, es decir, la deshidratación de C4OL a buteno (C4=), etapa (2), y la rápida cetonización de C4AL a C7K, etapas (1 y 3), así como también la conversión de C7K a su correspondiente olefina C7=, etapa (8). Por otro lado, el ZnO, como es esperable, deshidrogena el C4OL a C4AL y cataliza la formación de C7K por cetonización. Además, promueve su ruptura a C5K (McLafferty), aunque menos favorecida que sobre el óxido mixto. Claramente se observa que en el caso de 11.1ZnZr, la interacción Zn-Zr mejora las propiedades catalíticas observadas en los óxidos simples y se promueven mayoritariamente los caminos de reacción hacia las olefinas livianas de interés.

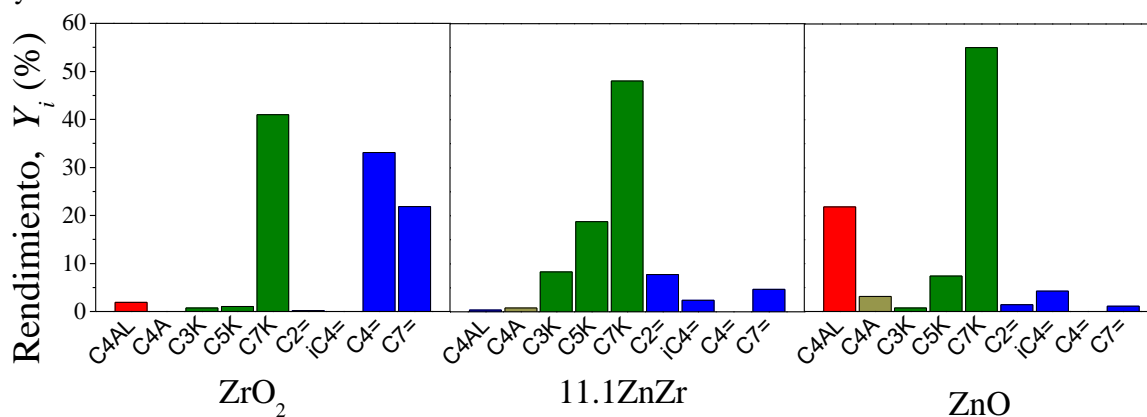


Figura 2: Principales productos obtenidos sobre el óxido mixto 11.1ZnZr y los óxidos simples ZrO_2 y ZnO para un $W/F_{C4OL}^0 = 322$ h g/mol. [$T=688$ K, $P=101,3$ kPa, $\bar{P}_{C4OL}=0,85$ kPa; $\bar{P}_{H_2O}=7,22$ kPa, $X_{C4OL} = 100$ %, atmósfera de N_2]

Efecto de la temperatura de reacción

El óxido mixto 11.1ZnZr fue ensayado a diferentes temperaturas de reacción (653 K, 688 K y 723 K) y un W/F_{C4OL}^0 de 322 h g/mol, con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión y la distribución de productos.

La Figura 3 muestra la X_{C4OL} y los Y_i en función del W/F_{C4OL}^0 . Se aprecia claramente que un aumento de la temperatura de reacción produce un aumento en la X_{C4OL} y favorece la formación de olefinas C2=

C8=, obteniéndose el mayor rendimiento a este grupo (63 %) a 723 K. A menores temperaturas no se logra la transformación total de las cetonas intermedias (C7K, C5K y C3K) en olefinas, Fig. 3A. Por otro lado, trabajos previos utilizando como molécula plataforma ácido butírico [1], mostraron que el $Y_{C2=C8=}$ puede mejorarse trabajando con tiempos de contacto más altos, para lograr la conversión total de las cetonas C3K y C5K, que aún mantienen rendimientos apreciables en las condiciones de la Fig.3B.

Los resultados sugieren que de la elección de la temperatura también depende del rango de pesos moleculares deseados en el pool de olefinas livianas. A 688 K, el rendimiento de cada olefina del rango C2=C8= será similar o menor a 8 %, mientras que a 723 K prevalecerán C2= (30 %) e iC4= (14 %).

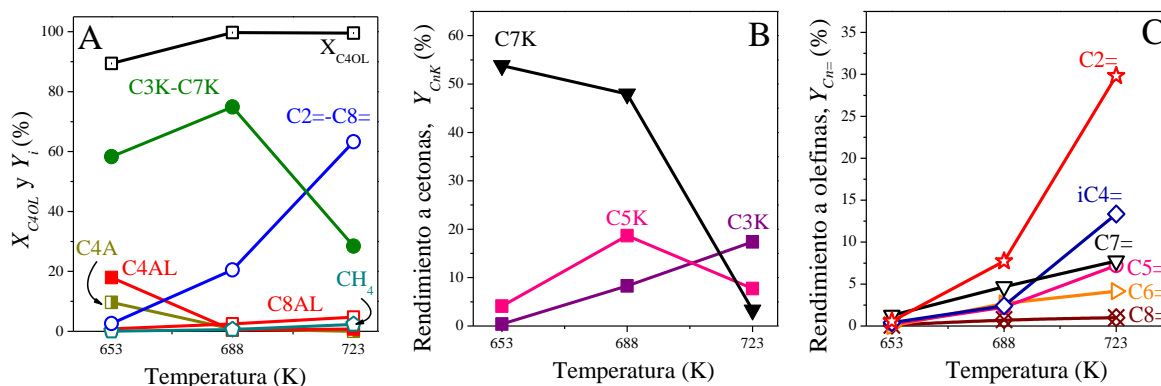


Figura 3: Efecto de la temperatura de reacción evaluado sobre 11.1ZnZr. A) Rendimiento a C4AL, C8AL, C4A, CH₄ y grupos de productos: cetonas (C3K-C7K) y olefinas (C2=C8=), B) Cetonas y C) Olefinas. [$W/F_{C4OL}^0 = 322$ h g/mol, $T = 688 - 723$ K, $P = 101,3$ kPa, $\bar{P}_{C4OL} = 0,85$ kPa; $\bar{P}_{H_2O} = 7,22$ kPa, atmósfera de N₂]

Conclusiones

El óxido mixto Zn-Zr (11.1ZnZr) convierte eficientemente n-butanol en olefinas livianas de entre 2 y 8 átomos de carbono. Se alcanzó un rendimiento a olefinas livianas de 63 % para un $W/F_{C4OL}^0 = 322$ h g/mol y 723 K.

Los óxidos simples ZrO₂ y ZnO promueven las etapas iniciales de deshidrogenación y cetonización para obtener 4-heptanona. En particular, el ZrO₂ es activo además para las reacciones de deshidratación de n-butanol a buteno y de 4-heptanona a hepteno.

Se postularon los caminos de reacción involucrados en la síntesis de olefinas livianas sobre un catalizador Zn-Zr, con un adecuado balance de sitios ácido-básicos. Los mismos involucran etapas consecutivas de deshidrogenación, cetonización, ruptura de enlace C-C (McLafferty), condensación aldólica y desoxigenación.

La síntesis de olefinas livianas, en particular de etileno e isobuteno, se favorece a tiempos de contacto y temperaturas de reacción elevados, favoreciendo la conversión de las cetonas intermedias (C3K y C5K) en olefinas.

Referencias

- [1] P. J. Luggren, L. A. Dosso, J. I. Di Cosimo; Appl. Catal. A-General (2021) article in press.
- [2] I. Veza, M. F. Muhamad Said, Z. A. Latiff; Biomass Bioenergy 144 (2021) article 105919.
- [3] T. L. Jordison, C. T. Lira, D. J. Miller; Ind. Eng. Chem. Res. 54 (2015) 10991–11000.
- [4] R. A. L. Baylon, J. Sun, L. Kovarik, M. Engelhard, H. Li, A. D. Winkelman, Y. Wang; Appl. Catal. B-Environ. 234 (2018) 337-346.
- [5] H. O. Dahan, B. Porgador, M. V. Landau, M. Herskowitz; Fuel Process. Technol. 198 (2020) article 106246.
- [6] W. Shen, G. A. Tompsett, R. Xing, W. Curtis Conner, G. W. Huber; J. Catal. 286 (2012) 248–259.
- [7] P. A. Kots, A. V. Zabiliska, I. I. Ivanova; ChemCatChem 12 (2020) 248–258.
- [8] J.E. Rorrer, F.D. Toste, A.T. Bell, ACS Catal. 9 (2019) 10588–10604.