



---

## Estudio cinético de la reacción de hidrogenólisis de Eritritol

Virgilio, Emanuel M. \*, Padró, Cristina L. y Sad, María E.

Grupo de Investigaciones en Ciencias e Ingenierías Catalíticas (GICIC) / INCAPE, UNL, FIQ, RN 168 km 0 Paraje "El Pozo", 3000, Santa Fé, Argentina. [evirgilio@fiq.unl.edu.ar](mailto:evirgilio@fiq.unl.edu.ar).

**Palabras Claves:** butanodiolos, bimetálicos, hidrogenólisis, promotor, eritritol

---

### Resumen

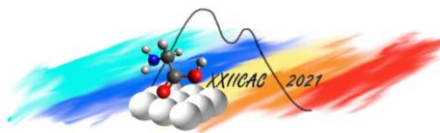
En este trabajo se estudió la transformación de eritritol (ERY) a butanodiolos (BDOs) mediante reacciones de rupturas de enlaces C-O empleando un catalizador bimetálico (Ir/ReO<sub>x</sub>) soportado sobre TiO<sub>2</sub>. Este catalizador fue caracterizado mediante ICP, DRX, TPR, TEM, XPS y Quimisorción de CO y resultó activo y selectivo a la C-O hidrogenólisis, ruta deseada, desfavoreciendo las rutas competitivas: isomerización, deshidratación y C-C hidrogenólisis. Se estudió la influencia de la temperatura de reacción, la concentración de ERY y la presión de H<sub>2</sub> sobre las velocidades iniciales de reacción a las diferentes rutas. Se determinaron las energías de activación (E<sub>A</sub>) y los órdenes de reacción para cada reactivo lo cual permitió proponer diferentes mecanismos de reacción. Los resultados permitieron estimar órdenes de reacción para las distintas rutas que se encuentran en el rango 0-1, e indicaron que las rupturas C-C requieren una mayor energía (132,6 kJ mol<sup>-1</sup>) que las de enlaces C-O (79,2 kJ mol<sup>-1</sup>).

---

### Abstract

In this work, erythritol (ERY) to butanediols (BDOs) transformation was studied by C-O bond scissions reactions with bimetallic Ir/ReO<sub>x</sub> catalyst supported on TiO<sub>2</sub>. This catalyst was characterized by ICP, XRD, TPR, TEM, XPS and CO chemisorption and was active and selective to C-O hydrogenolysis, the desired route, disfavoring the competitive routes: isomerization, dehydration and C-C hydrogenolysis. The influence of reaction temperature, ERY concentration and H<sub>2</sub> pressure on the initial reaction rates to different routes were also studied. Activation energies (E<sub>A</sub>), reaction orders and reaction mechanism were proposed for each route. Finally, the reaction orders related to both reactants are in the range 0-1, and results indicates that C-C scissions require higher energy (132.6 kJ mol<sup>-1</sup>) than C-O bonds (79.2 kJ mol<sup>-1</sup>).

---



## Introducción

El eritritol ( $C_4H_{10}O_4$  - ERY) es una materia prima muy versátil producido por fermentación de azúcares (glucosa y xilosa). Mediante C-O hidrogenólisis de ERY pueden obtenerse productos valiosos como los butanodiolos (BDOs), los cuales tienen diversas aplicaciones como aromas alimentarios, tintas, perfumes, fumigantes y producción de resinas, polímeros y cauchos sintéticos.

Se ha informado que catalizadores bimetálicos de Rh/ReO<sub>x</sub> sobre SiO<sub>2</sub><sup>[1]</sup> y otros soportes hidrotermalmente más estables (TiO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>) son activos y selectivos en la hidrogenólisis de ERY<sup>[2]</sup>. En particular, en un trabajo previo<sup>[3]</sup> hemos demostrado que el catalizador Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> resultó activo y selectivo hacia la formación de BDOs a partir de ERY, minimizando la formación de productos indeseables mediante rutas paralelas (isomerización, deshidratación y C-C hidrogenólisis) logrando rendimientos mayores a 50%. Sin embargo, no se encontraron estudios previos que informen aspectos cinéticos discriminando las diferentes reacciones que ocurren a partir de ERY en presencia de H<sub>2</sub>.

Dentro de la hidrogenólisis de polioles, se ha estudiado principalmente la de glicerol (GLY) en solución acuosa para producir propanodiolos empleando catalizadores de metales nobles (Pt, Ru, Rh e Ir) soportados a los cuales se añade un promotor oxofílico (Re, Mo o W), para evitar las reacciones laterales de ruptura de enlaces C-C. Además, el empleo de co-catalizadores ácidos también favorece las rupturas C-O. Estudios realizados sobre la C-O hidrogenólisis de GLY en catalizadores de Ir/ReO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> sugieren que esta reacción se lleva a cabo por el ataque de especies de hidrógeno, que es activado sobre Ir<sup>0</sup>, a especies de 1-glicérido formadas sobre especies de Re parcialmente oxidado. También se ha informado que estas rupturas de enlaces C-O en GLY se dan por deshidratación inicial a acetol, el cual se hidrogena en presencia de sitios metálicos a 1,2-propanodiol, resultando en una cinética de primer orden respecto a la concentración de GLY y orden cero respecto a la presión de H<sub>2</sub>.

En este trabajo nos enfocamos en el estudio de la influencia de la temperatura de reacción, la concentración de ERY y la presión de H<sub>2</sub> en la hidrogenólisis de ERY empleando Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> como catalizador y en la estimación de parámetros cinéticos como los órdenes de reacción para ambos reactivos (ERY e H<sub>2</sub>), y las energías de activación para cada una de las reacciones involucradas. Finalmente, se propondrán posibles mecanismos de reacción para cada ruta de reacción con este catalizador bimetálico.

## Experimental

El catalizador Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> se preparó mediante impregnaciones a humedad incipiente sucesivas del soporte de TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25), previamente calcinado a 450°C, con solución acuosa de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9%) y posteriormente con solución de HReO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, 99%). Luego de la impregnación, el catalizador se trató en flujo de aire a 450°C durante 4 h. La carga nominal de Ir fue del 2% en peso y relación molar Re/Ir de 1. El contenido de metales se determinó mediante ICP-AES (Perkin Elmer, Optima 2100 DV). Las propiedades texturales fueron medidas mediante fisisorción de N<sub>2</sub> a -196°C. La fase metálica fue caracterizada mediante TPR, TEM, quimisorción de CO y XPS. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo (Parr 4565), donde se introdujo 0,5 g del catalizador ( $C_{cat}=12,5 \text{ g L}^{-1}$ ), reducido ex situ en flujo de H<sub>2</sub> a 145°C, y una solución acuosa de eritritol conteniendo 1,5 μL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se agregó H<sub>2</sub> hasta alcanzar la presión deseada ( $t_0$  de reacción). Se tomaron muestras de la fase líquida durante el transcurso de la reacción que se analizaron mediante HPLC (Shimadzu 20A) con detector de índice de refracción (RID-20A) utilizando una columna protónica (Bio-Rad Aminex HPX-87H). Se verificó la ausencia de limitaciones difusivas mediante criterios teóricos y experimentales.

## Resultados y discusión

### *Caracterización del catalizador*

El contenido de Ir y Re del catalizador fue 1,94% y 1,96%, respectivamente, lo que representa una relación molar “*bulk*” Re/Ir<sub>B</sub> = 1,0 (Tabla 1). El área superficial BET de Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> y del soporte de TiO<sub>2</sub> fueron de 44 y 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente, indicando que no hubo una pérdida significativa en

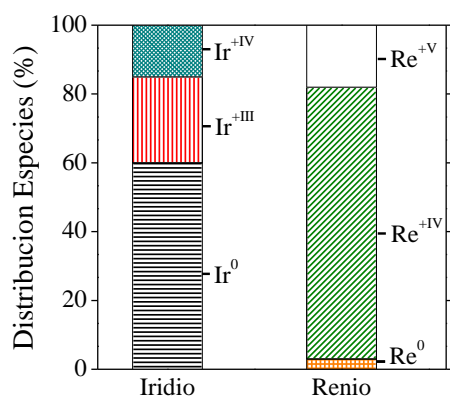
**Tabla 1:** Resultados de caracterización.

Catalizador	Re/Ir <sub>B</sub>	Re/Ir <sub>S</sub>	D <sub>Ir</sub> (%)	d <sub>CO</sub> /d <sub>TEM</sub> (nm)	T <sub>1</sub> <sup>TPR</sup> (°C)	T <sub>2</sub> <sup>TPR</sup> (°C)
Ir/ReO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub>	1,0	1,2	56	1,9/1,6	145	211

el área superficial por el agregado de los metales.

El perfil TPR del catalizador Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> (no mostrado en este trabajo) exhibió dos picos centrados

en 145 y 211°C (Tabla 1). El primer pico está asociado con la reducción de especies de Ir, mientras que el segundo pico se debe principalmente a los óxidos de Re<sup>[3]</sup>, además, por encima de 500°C se observa un pico debido a la reducción de TiO<sub>2</sub> superficial. El consumo de H<sub>2</sub> experimental se obtuvo mediante deconvolución e integración de las señales de TPR correspondiendo un consumo de 118 μmol<sub>H2</sub> g<sup>-1</sup> al pico centrado en 145°C mientras el consumo total de H<sub>2</sub> fue 537 μmol<sub>H2</sub> g<sup>-1</sup>. Considerando los valores de consumos teóricos de reducción de Ir<sup>+IV</sup> y Re<sup>+VII</sup> a su estado metálico (201 y 350 μmol<sub>H2</sub> g<sup>-1</sup>, respectivamente) el primer pico del TPR a 145°C puede asignarse a la reducción de parte del Ir mientras que el consumo total menor que el teórico indica la reducción parcial del Re.

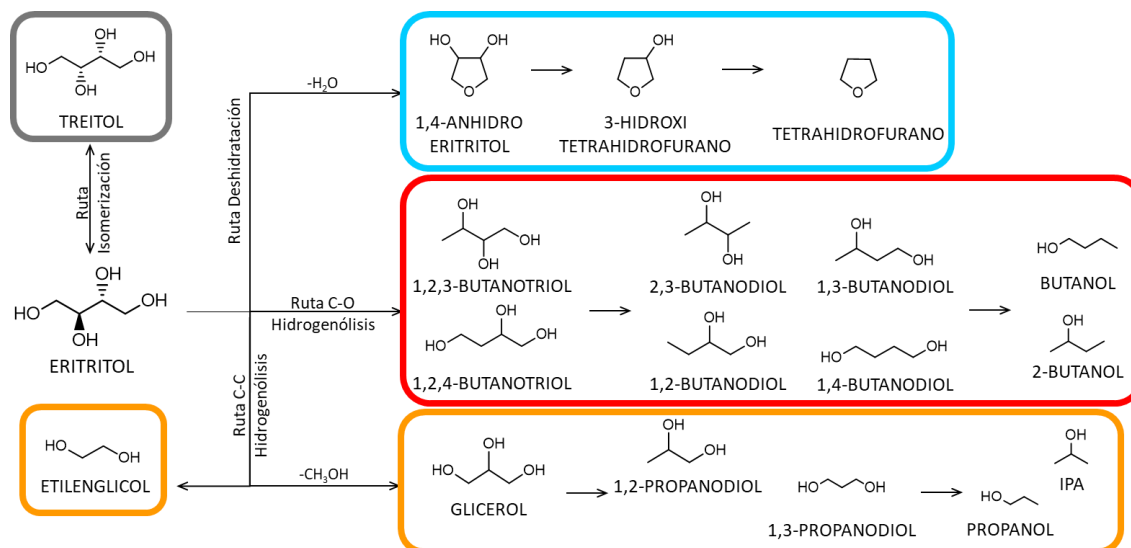


En la Figura 1 se presentan algunos resultados del análisis XPS de la muestra reducida a 145°C que indican la presencia de tres estados de oxidación para Ir y para Re cuya distribución para Ir fue Ir<sup>+IV</sup> (15%), Ir<sup>+III</sup> (25%) e Ir<sup>0</sup> (60%), y para Re: Re<sup>+V</sup> (18%), Re<sup>+IV</sup> (79%) y Re<sup>0</sup> (3%). El Ir se redujo en gran medida a Ir<sup>0</sup> después del tratamiento, mientras que el Re presenta solo un 3% de Re<sup>0</sup> al final de la reducción. Además, se calcularon las cantidades atómicas superficiales de ambos metales. En la Tabla 1, se comparan las relaciones Re/Ir<sub>B</sub> (*bulk*) y Re/Ir<sub>S</sub> (superficial), mostrando un ligero enriquecimiento de Re en la superficie<sup>[3]</sup>.

**Figura 1:** Distribución especies de Ir y Re (D<sub>Ir</sub>), fue de 56% con un tamaño de partícula pequeño superficial, medidas por XPS.

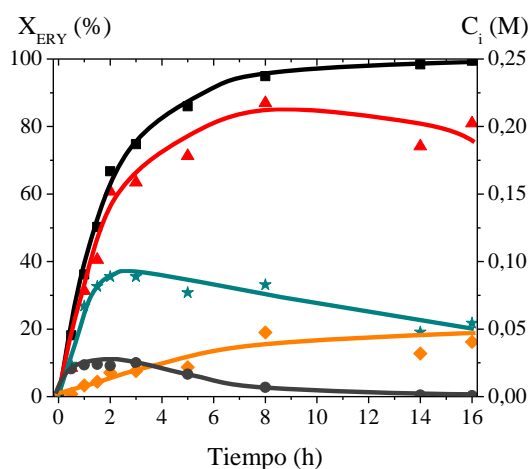
La dispersión de Ir determinada por quimisorción de CO (d<sub>CO</sub>=1,9nm). Por otro lado, el tamaño medio de partícula medido por TEM fue de 1,6nm (d<sub>TEM</sub>). Comparando los

diámetros de partícula obtenidos por ambos métodos, se puede apreciar una pequeña diferencia que puede explicarse por la cobertura parcial de Ir con ReO<sub>x</sub>.


**Figura 2:** Rutas de reacción en la Hidrogenólisis de Eritritol.

### Actividad Catalítica

La Figura 2 muestra el esquema de reacción de eritritol (ERY) sobre catalizador Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> en presencia de H<sub>2</sub>. Se han identificado cuatro rutas primarias: i) isomerización (ISO), ii) deshidratación (DH), iii) C-C hidrogenólisis (CC) y iv) C-O hidrogenólisis (CO). La DH se favorece sobre sitios ácidos y da lugar a la formación de 1,4-anhidroeritritol (14AE); posteriores escisiones C-O conducen a 3-hidroxitetrahydrofurano (3OTHF) y tetrahydrofurano (THF). Por otro lado, la ruptura de enlaces C-C de ERY permite la formación de glicerol (GLY) o etilenglicerol (EG), mientras que las escisiones de enlaces C-O producen polioles C4 de relaciones OH/C inferiores a 1. Por lo tanto, mediante una primera C-O hidrogenólisis de eritritol se pueden producir los dos isómeros butanotrioles (BTOs). Una segunda escisión C-O conduce a la formación de los isómeros butanodíoles (BDOs), que posteriormente pueden ser convertidos en butanoles y butano.



**Figura 3:** Evolución temporal de  $X_{ERY}$  y concentración productos en fase líquida. (■)  $X_{ERY}$ , (▲) CO, (★) DH, (◆) CC e (●) ISO. [225°C, 25 bar H<sub>2</sub>, 0,4M<sub>ERY</sub>, C<sub>Cat</sub>=12,5 g L<sup>-1</sup>, Ir-Re/TiO<sub>2</sub>]

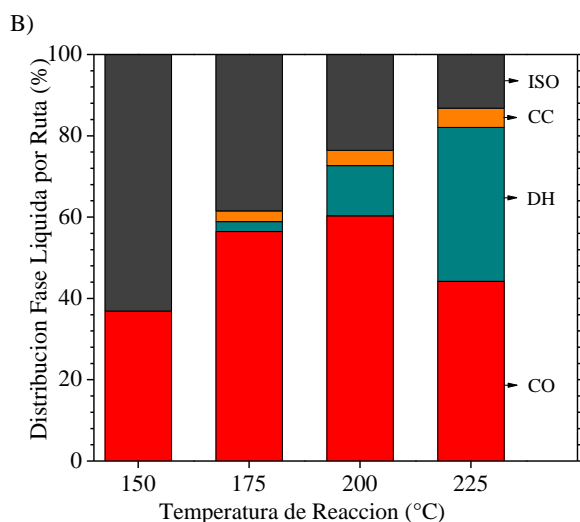
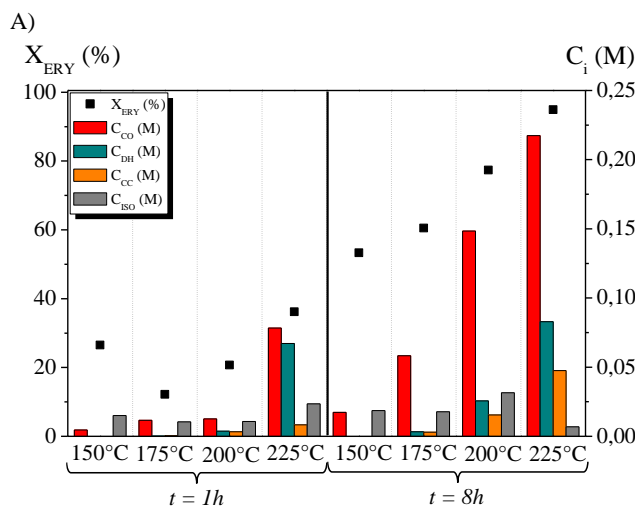
En la Figura 3 se presenta un ejemplo típico de la evolución temporal de la conversión de ERY ( $X_{ERY}$ ) y las concentraciones de productos (agrupado por rutas,) a 225°C y 25 bar<sub>H2</sub> usando el catalizador Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>. La  $X_{ERY}$  alcanzó el 85% después de 5 h y fue total a las 12 h de reacción. La principal ruta de reacción fue la CO, seguida de la DH. La concentración de productos de la ruta CO alcanza un máximo (0,21M) a 10 horas, disminuyendo luego de ese tiempo debido a la conversión completa de ERY e indicando su transformación consecutiva en BDOs. Estos BDOs se podrían transformar en BuOHs y butano, este último en fase gas. La curva de concentración de productos de DH crece rápidamente desde el inicio de la reacción hasta alcanzar un máximo a 2h ( $C_{Max} = 0,09$  M), debido a la rápida transformación en THF (producto final de esta ruta), el cual presenta un punto de ebullición muy bajo (66°C) y, en consecuencia, se transfiere a la fase gas. La ruta ISO también muestra un máximo (2-3h) probablemente debido al consumo de ERY durante la reacción, siendo importante la reacción inversa. Finalmente, la ruta CC (C2 + C3) aumenta monótonamente con el tiempo.

### Efecto de la temperatura y la concentración de reactivos en la actividad catalítica

Se llevaron a cabo experiencias a distintas temperaturas entre 150 y 225°C, y en la Figura 4.A se muestra la concentración de productos y la  $X_{ERY}$  a 1h y 8h de reacción. La reactividad de ERY fue mayor al aumentar la temperatura como es de esperarse, aumentando gradualmente desde 175°C a 225°C; sin embargo, la  $X_{ERY}$  a 150°C fue mayor que a 175°C, probablemente por una fuerte adsorción de ERY a baja temperatura, demostrado por la baja concentración de productos detectados (balance carbono≈66% a 1h). Los productos de la ruta CO son los principales a cualquier temperatura y tiempo, creciendo su concentración con la temperatura. Además, a 225°C fue muy importante la formación de productos de DH. Para una mejor comparación, en la Figura 4.B se muestra la distribución de productos líquidos (PL) para  $X_{ERY}$ =40%. La ISO fue predominante a 150°C (64%), pero al aumentar la temperatura de reacción disminuyó a solo un 14%. Por otra parte, la ruta CC se vio ligeramente favorecida con el aumento de temperatura en el rango de trabajo. Un aumento más marcado se observó en la ruta DH (38% a 225°C), mientras que la ruta CO mostró un máximo a 200°C (60%).

En la Tabla 2 se detallan las velocidades iniciales ( $r^0$ ) correspondientes a las distintas condiciones de reacción, determinadas a partir de la pendiente a  $t=0$  en la curva de concentración de cada ruta vs. tiempo, siendo  $r^0_{ERY}$  la suma de las cuatro rutas. Se observa que la  $r^0_{ERY}$  es favorecida por el aumento en la temperatura, siendo la ruta ISO la más favorecida a  $T \leq 200^\circ\text{C}$ , mientras que la CO y la DH

mostraron las velocidades más altas a 225°C. Las rupturas de enlaces C-C siempre presentaron velocidades iniciales bajas.



**Figura 4:** A)  $X_{ERY}$  y concentración productos a distintas temperaturas de reacción (1h y 8h), B) Distribución de PL a  $X_{ERY}=40\%$ . (■)  $X_{ERY}$ , (■) CO, (■) DH, (■) CC e (■) ISO. [25bar  $H_2$ , 0,4M $_{ERY}$ ,  $C_{Cat}=12,5$  g L $^{-1}$ , Ir-Re/TiO $_2$ ].

**Tabla 2:** Velocidades Iniciales.

Condiciones			$r_i^0$ ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )				
Temperatura (°C)	$P_{H_2}$ (bar)	$C_{ERY}^0$ (M)	ERY	CO	CC	DH	ISO
150	25	0,4	31	4	0	0	27
175	25	0,4	48	14	1	1	32
200	25	0,4	79	25	5	10	39
225	25	0,4	336	137	20	121	58
200	15	0,4	69	16	4	11	38
200	35	0,4	93	36	5	13	39
200	25	0,2	47	18	3	4	22
200	25	0,65	91	32	5	13	41

cual se isomeriza a treosa y finalmente se hidrogena (+H $_2$ ) a TRE.

La DH mostró orden 0,15 con H $_2$  y primer orden con ERY. Esta reacción ocurriría mediante una ciclación interna por desprotonación del grupo OH terminal, generando un grupo O $^-$  que ataca al otro

También se varió la concentración de reactivos (ERY e H $_2$ ) a una misma temperatura de reacción (200°C). Al variar la presión de H $_2$  se evidenciaron cambios significativos en la ruta CO ( $r_{CO}^0|_{35bar}/r_{CO}^0|_{15bar}=2.2$ ), mientras que para las otras rutas la variación fue menor. Finalmente, al aumentar la  $C_{ERY}^0$  se observó un aumento de las velocidades iniciales hacia cada una de las rutas individuales. La ruta menos afectada fue la CC. El aumento en la DH se puede explicar teniendo en cuenta que hay una mayor cantidad de sustrato disponible manteniendo constante los sitios metálicos, y debido a que la reacción de deshidratación no es catalizada por sitios metálicos, ésta se favorece al aumentar la relación ERY/catalizador.

#### Determinación de parámetros cinéticos

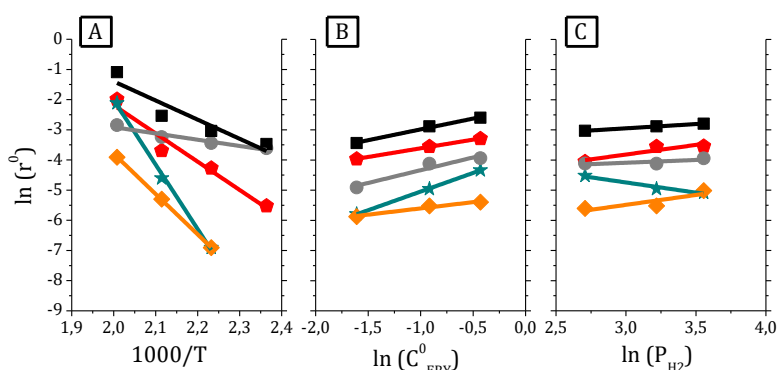
Las  $r_i^0$  informadas en la Tabla 2 se emplearon para estimar la energía de activación ( $E_a$ ) de cada ruta y los órdenes de reacción en ERY e H $_2$  ( $\alpha$  y  $\beta$ ) suponiendo una expresión tipo ley de potencia:  $r_i^0 = k \cdot C_{ERY}^{\alpha_i} \cdot P_{H_2}^{\beta_i}$ . Los parámetros obtenidos de la Figura 5 se detallan en la Tabla 3. Los resultados de energías de activación aparentes muestran que la ISO es la ruta que posee la menor  $E_a$ , mientras que la DH requiere una energía más elevada, y en cuanto a las hidrogenólisis, las rupturas C-C requieren mayor energía que las C-O que coincide con resultados previamente informados en literatura<sup>[5]</sup>.

En todas las rutas de reacción se observan órdenes de reacción positivos, entre 0 y 1, respecto a ambos reactivos. En particular, la velocidad inicial de ERY muestra órdenes cercanos a 0,5 respecto de la presión de H $_2$  y la concentración de ERY.

La ISO presenta orden 0 respecto a H $_2$  ( $\beta$ ) como se esperaba, y orden 0,55 con ERY ( $\alpha$ ) lo cual concuerda con un mecanismo que involucra una deshidrogenación (-H $_2$ ) de ERY a eritrosa a través de un OH terminal, la

carbono terminal formando 14AE. Esta reacción se llevaría a cabo sobre sitios ácidos que pueden ser Brønsted fuertes del tipo Re-OH (sitios de renio hidroxilados) procedentes de la hidrogenación de Re=O presente en las especies de Re<sup>+IV</sup>, siendo esta transformación catalizada por los H<sup>+</sup> que provienen del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o de la auto-ionización del agua, o del H<sub>2</sub> disuelto en el medio de reacción.

La ruta CC presentó orden  $\approx 0,5$  con ERY y orden respecto a H<sub>2</sub> de 0,28. El mecanismo mediante el cual ocurriría la ruptura C-C comienza con la deshidrogenación del ERY a eritrosa principalmente, y en menor medida a eritrusosa, debido a que la deshidrogenación de un grupo OH terminal es menos impedida. El hidrógeno adsorbido disociativamente sobre los sitios Ir<sup>0</sup> cataliza la ruptura del enlace C-C, generando la decarbonilación del enlace C-C de R-C-C=O de la eritrosa para formar glicerol y metanol. Además, no se descarta una contribución menor de la reacción retro-aldol conducente a la formación de EG.



**Figura 5:** Linealización de  $r^0$  para la estimación de parámetros cinéticos. A) Temperatura, B)  $C_{ERY}^0$  y c)  $P_{H_2}$ . (■) ERY, (●) CO, (▲) DH, (◆) CC e (◼) ISO.

**Tabla 3:** Parámetros Cinéticos.

Parámetro	ERY	CO	CC	DH	ISO
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	55,4	79,2	132,6	212,1	20,0
$\alpha$	0,58	0,50	0,45	1,05	0,55
$\beta$	0,40	0,96	0,28	0,15	0,03

que es rápidamente hidrogenado a 124BTO. La formación de BDOs a partir de BTOs puede ocurrir mediante los dos mecanismos anteriormente mencionados, aunque algunos BDOs podrían formarse también directamente de ERY mediante una doble C-O hidrogenólisis<sup>[2]</sup>.

## Conclusiones

Se preparó y caracterizó un catalizador activo (Ir/ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>) para la hidrogenólisis de ERY, el cual presenta partículas pequeñas bien dispersas en el soporte con sitios de Ir expuestos y sitios de ReO<sub>2</sub> en íntimo contacto con Ir<sup>0</sup> que favorecen las rupturas C-O. El estudio del efecto de la temperatura y concentración de reactivos sobre la conversión de ERY permitió estimar una energía de activación de 55,4 kJ mol<sup>-1</sup> y órdenes de reacción en ERY e H<sub>2</sub> cercanos a 0,5. Además, se determinaron los posibles mecanismos de reacción para cada ruta de transformación de ERY teniendo en cuenta los órdenes de reacción calculados.

## Referencias

- [1] T. Arai, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1680–1688.
- [2] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2768–2783.
- [3] E. M. Virgilio, C. L. Padró, M. E. Sad, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3889–3906.
- [4] Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso, K. Tomishige, *J. Catal.* **2010**, *272*, 191–194.
- [5] P. J. C. Hausoul, A. K. Beine, L. Neghadar, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 56–63.

Finalmente, el primer orden en ERY y orden aproximadamente 0,5 respecto al H<sub>2</sub> en la ruta CO podría relacionarse con dos mecanismos diferentes que llevan a la formación de uno u otro BTO a partir de ERY. Si la ruptura de enlace C-O ocurre en un OH terminal la reacción conduce a la formación de 123BTO, y el mecanismo involucraría una eliminación E<sub>2</sub> donde el ERY se adsorbe sobre Re por el grupo OH unido al C<sub>1</sub>, y el sitio Re-OH interacciona con un H unido al C<sub>2</sub>;

esta eliminación lleva al 1-buten-1,2,3-triol que es finalmente hidrogenado a 123BTO. En el otro mecanismo posible, que conduce a la formación de 124BTO, el Re-OH interacciona con el grupo OH enlazado al C<sub>2</sub> generando la pérdida de este OH con formación de un carbocatión secundario. Luego, por sustracción de un H del C<sub>1</sub> se forma 3-buten-1,2,4-triol,