

Influencia del método de activación de catalizadores Rh-Sn-B/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico

Fonseca Benítez, Cristhian A.¹, Benitez, Viviana M.¹, Sánchez, M. Amparo¹, Vicerich, María Ana¹, Pieck Carlos L.¹, Mazzieri, Vanina A.^{1,*}

¹ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ-UNL, CONICET). Colectora Ruta Nac. N° 168 Km. 0, Paraje El Pozo, CP 3000, Santa Fe, Argentina. Correspondencia: vmazzier@fiq.unl.edu.ar.

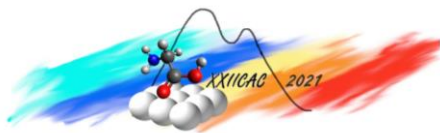
Palabras Claves: Hidrogenación selectiva, catalizadores bimetálicos, método de preparación, ácido oleico, Rodio.

Resumen

En el presente trabajo se analizó la influencia del método de preparación de catalizadores Rh(1%)-Sn(4%)/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico. La calcinación produce la eliminación del cloro de los catalizadores y promueve la segregación de las especies de Sn como se observa en los perfiles de TPR. Se encontró por XPS que el Boro contribuye a una mayor relación superficial Sn/Rh como se observa en el catalizador RhSn4-B Red, como así también una mayor interacción de las especies Rh y Sn, lo que desplazó los perfiles de TPR a mayores temperaturas. En los catalizadores preparados sin boro, la reducción de las especies de Sn se da a menor temperatura, ya que la interacción con el soporte podría ser menor, dando lugar a partículas de Sn débilmente unidas al soporte y más fácilmente reducibles. Se encontró que la actividad no varía significativamente en la hidrogenación de ácido oleico, pero sí en la distribución de productos. El catalizador RhSn4-B Red presentó la mayor selectividad a alcohol oleico de los catalizadores estudiados, con un 85.5% de rendimiento, siendo este catalizador el que presenta la mayor interacción Sn-Rh que está asociada a la hidrogenación selectiva del grupo C=O.

Abstract

The aim of this work is to analyze the influence of the preparation method on Rh(1%)-Sn(4%)/ γ -Al₂O₃ catalysts in selective hydrogenation of oleic acid to oleyl alcohol. Calcination produces the elimination of chlorine from the catalysts and promotes a segregation of the Sn species as observed by TPR profiles. It was found by XPS that of B increases the Sn/Rh surface ratio as observed on the RhSn4-B Red catalyst, as well as increases the interaction of the Rh and Sn species, which shifted the TPR profiles to higher temperatures. In catalysts prepared without boron, the reduction of Sn species occurs at a lower temperature, since the interaction with the support could be lower, giving rise to Sn particles that are weakly bound to the support and are more easily reducible. It was found that the activity in the hydrogenation of oleic acid changes slightly, but the distribution of products is strongly affected. The RhSn4-B Red catalyst showed the highest selectivity to oleyl alcohol of the catalysts studied, with an 85.5% yield, this catalyst has the highest Sn-Rh interaction which is associated with the selective hydrogenation of the C=O group.



Introducción

De acuerdo con la bibliografía, el método de preparación tiene fuerte influencia sobre la actividad y selectividad de los catalizadores [1]; por tanto, la selección de un método de preparación adecuado tiene un doble objetivo: 1) mejorar el desempeño catalítico, y 2) optimizar los recursos empleados para la preparación del catalizador. En el primer caso, introducir mejoras en la conversión y en el rendimiento a los productos de interés, así como en la estabilidad por el máximo tiempo posible, genera mayor interés y competitividad en el ámbito industrial. No obstante, estas mejoras deben dirigirse a un punto óptimo, para que la relación costo/beneficio sea la máxima posible. Por ejemplo, con la eliminación o reemplazo de etapas complejas de tratamiento o de preparación, por otras con igual o mayor efectividad en la generación de los sitios activos requeridos para la reacción de interés, podría impactar positivamente la obtención del catalizador sin afectar la reacción general. Sin embargo, las variaciones de los pasos de preparación pueden introducir cambios tanto estructurales como funcionales en los catalizadores [2]. En consecuencia, lograr las mejoras anteriormente descritas, se convierte en un verdadero desafío. En este sentido, buscar estrategias de activación de la fase metálica con bajos costos en gases y calentamientos puede llevar a abaratamiento de producción y mayor eficiencia catalítica.

La preparación del catalizador Rh(1%)Sn(4%)-B/ γ -Al₂O₃ para la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico, requiere de la impregnación de las sales precursoras cloradas de los metales, y además implica una reducción con NaBH₄ que introduce nuevos cambios en la química superficial del catalizador [3]. Por estudios previos, se sabe que tanto el Cl como el B tienen incidencia sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores [4-8]. En este estudio se pretende analizar los cambios originados sobre el catalizador Rh(1%)Sn(4%)-B/ γ -Al₂O₃ al hacer modificaciones sobre su método de preparación, al introducir o eliminar etapas, y su incidencia sobre la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se utilizó γ -Al₂O₃ como soporte (Cyanamid Ketjen CK-300; volumen de poro = 0.5 cm³g⁻¹; Sg (BET) = 180 m²g⁻¹; dp= 35-80 mesh). Los catalizadores se prepararon usando el método de coimpregnación en exceso de solución. Se utilizaron como precursores soluciones acuosas de RhCl₃ y SnCl₂·2H₂O. El soporte fue impregnado con las soluciones precursoras para obtener los catalizadores monometálicos Rh (1%): Rh y Rh-B y Sn (2%): Sn2-B, así como el catalizador bimetálico Rh(1%)-Sn(4%)/Al₂O₃. Luego de la impregnación se dejó en reposo por 12 h. El catalizador bimetálico coimpregnado se dividió en cuatro porciones para los distintos tratamientos de activación:

- 1) **RhSn4-B Red**: Reducido con una solución acuosa de NaBH₄, se dejó en reposo por 24 h. Luego, se filtró, se lavó con agua destilada (hasta pH=7), y se secó a 100°C durante 4 h. Por último, fue activado por reducción en flujo de H₂ a 300°C durante 2 h. (Método Convencional modificado) [9,10].
- 2) **RhSn4-B Cal**: El catalizador obtenido en 1) antes de su reducción a 300°C fue calcinado a 450°C por 2 horas en corriente de aire (10°C/min) y luego reducido con H₂ a 300°C por 2 h.
- 3) **RhSn4 Red**: Activado directamente por reducción con H₂ a 300°C por 2 h, sin reducción química con NaBH₄.
- 4) **RhSn4 Cal**: Calcinado a 450°C por 2 horas en corriente de aire (10°C/min); luego fue reducido en corriente de H₂ a 300°C por 2 h.

Espectroscopía de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES)

El contenido de la fase metálica (Rh, Sn, B) de los catalizadores se determinó por esta técnica. El equipo utilizado fue un Perkin Elmer Optima 2100 DV.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Los análisis se realizaron en un equipo provisto con un detector de conductividad térmica. La reducción se realizó desde temperatura ambiente hasta 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹, en una corriente gaseosa de 5.0% de H₂ en Ar. Previamente la muestra se calcinó a 400°C (10°C min⁻¹, 1 h).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se utilizó un equipo Multitechnique System (SPECS) provisto de una fuente de rayos X dual de Mg/Al y un analizador semiesférico PHOIBOS 150 que opera en modo fijo (FAT). Los espectros fueron obtenidos con energía de paso de 30 eV, la fuente de rayos X Mg K α fue operada a 200 vatios y 12 kV. Las muestras se pretrataron con H₂/Ar a 300 ° C antes de los análisis de XPS. La calibración de los espectros se realizó con la transición de C_{1s} a 284,6 eV. El tratamiento de los datos se realizó con el programa Casa XPS (Casa Software Ltd., UK).

Deshidrogenación de ciclohexano

El catalizador (50 mg para DCH) fue cargado en un reactor de cuarzo de lecho fijo. Se activó el mismo por flujo de H₂ a 500°C (36 ml min⁻¹, 1 h). La reacción se realizó a 300°C, presión atmosférica y relación molar H₂/CH=14. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa en línea (Thermo Scientific Trace 1300, columna capilar Phenomenex ZB-5, detector FID).

Hidrogenación de ácido oleico

Las experiencias se realizaron en un reactor tipo Parr (280 cm³ de capacidad). Las condiciones de reacción fueron 290°C, 20 atm y la velocidad de agitación 850 rpm. Se cargó 1.00 g de catalizador con 3.5 g de ácido oleico y 45,0 g de n-dodecano (Merck, 90% y 99 % de pureza, respectivamente). Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa con detección iónica de flama FID usando un equipo Shimadzu 2014 (columna Zebtron ZB-FFAP).

Resultados y discusión

Para analizar los resultados de la hidrogenación, se muestra un esquema de reacción simplificado en la Figura 1. La hidrogenación total produce un hidrocarburo saturado. La Tabla 1 muestra los resultados de ICP/AES de los catalizadores estudiados. Se observa que los valores experimentales son cercanos a los teóricos, por lo que se puede afirmar que las etapas de activación (calcinación, reducción con y sin borohidruro de sodio) no influyen en el contenido metálico total.

En la Figura 2 se pueden observar los perfiles de TPR de los catalizadores activados por distintos métodos. Inicialmente se observa que el catalizador monometálico de Rh presenta una señal centrada en 143°C correspondiente a especies de óxidos de Rh [11,12]. Por su parte, el catalizador monometálico Rh-B presenta una señal ancha con un pico a 85°C, asociado a los óxidos de Rh amorfos, y un hombro a 130°C correspondiente a óxidos de Rh cristalino [3].

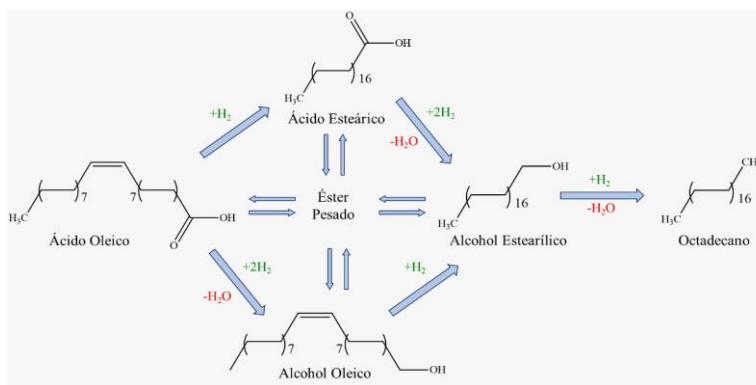
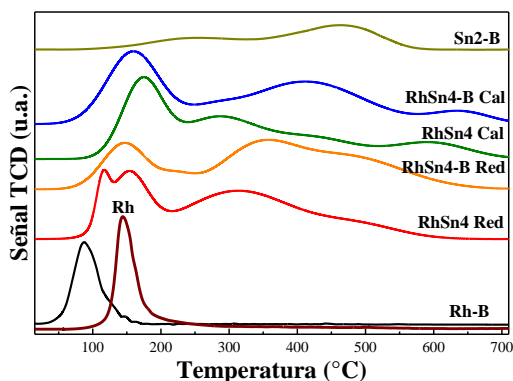
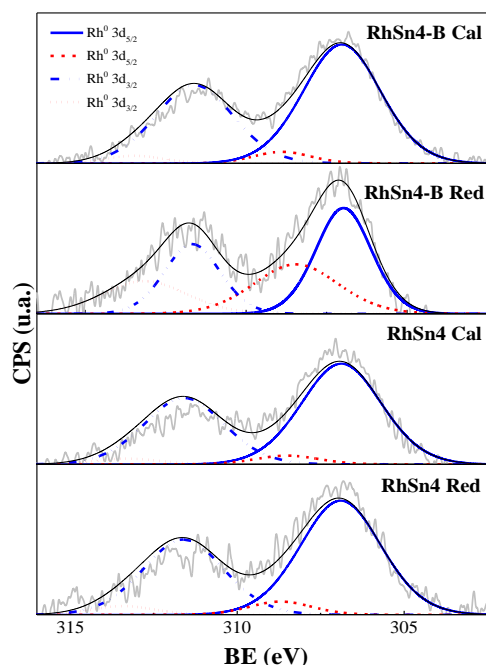


Figura 1. Esquema de reacción.

Tabla 1: Composición de los catalizadores.

Catalizador	% Rh	%Sn	%B
RhSn4-B Red	1.10	3.95	0.36
RhSn4-B Cal	1.08	4.01	0.40
RhSn4 Red	1.04	4.08	0.00
RhSn4 Cal	1.07	4.06	0.00


Figura 2: TPR de los catalizadores estudiados.

Figura 3: XPS región Rh 3d de los catalizadores estudiados.

La figura 3 se muestran los espectros XPS de los catalizadores en la región Rh 3d. En el catalizador RhSn4-B Red se evidencia el mayor contenido superficial de especies Rh^{3+} , que podría deberse a una mayor interacción Sn-Rh. Por otro lado, los catalizadores calcinados muestran mayor proporción de Rh^0 superficial, evidenciando que la activación segrega los metales de Rh y Sn favoreciendo la reducción de los óxidos de Rh, su reducción no es impedida por el Sn.

La Tabla 2 muestra las relaciones másicas y superficiales obtenidas por ICP/AES y XPS, respectivamente. Se puede observar que cualquiera sea el método de activación, la cantidad de Rh^0

Se concluye que en el catalizador monometálico de Rh el agregado de boro en la preparación da lugar a la formación de especies metálicas más fácilmente reducibles. El catalizador monometálico de Sn2-B presenta dos zonas de reducción amplias: una entre 150-350°C y otra entre 350-550°C, ambas asignadas a la reducción de Sn^{4+} a Sn^{2+} de partículas dispersas con distintas interacciones con el soporte, sin la formación de Sn^0 [13]. En el catalizador bimetalico RhSn4 Red, aparece una división en la señal inicial, obteniéndose un consumo de H_2 a 115°C y otro a 150°C, asociados a especies cloradas de Rh y a óxidos de Rh, respectivamente [11]. De igual manera aparece una banda ancha entre 200-400°C debido a la reducción simultánea de óxidos de Rh y Sn [3], y otra muy pequeña, entre 450-600°C asociada a la reducción de óxidos de Sn segregadas del Rh [13, 14]. El catalizador RhSn4-B Red presenta una señal a 143°C (Rh_2O_3), que se desplaza a mayor temperatura respecto del catalizador monometálico Rh-B, y una zona de reducción entre 350-550°C que podría asignarse a la co-reducción de los óxidos de Sn y Rh [14, 15]. Comparando con el catalizador sin B (RhSn4 Red) podemos observar un aumento en la temperatura de reducción de todas las especies, esto puede atribuirse a una mayor interacción del Rh-Sn promovida por la presencia de B. La fuerte interacción del Rh con el Sn retardaría la reducción de los óxidos de Rh debido a que el Sn impediría o limitaría el acceso del hidrogeno a los óxidos de Rh. En el caso de los catalizadores calcinados se observa un desplazamiento a $\approx 170^\circ\text{C}$ de la primera señal de reducción, respecto de los catalizadores reducidos. En el catalizador calcinado y reducido con borohidruro de sodio (RhSn4-B Cal) se observa un desplazamiento a mayores temperaturas debido a una mayor interacción entre las especies de Rh y Sn. Se observa además una señal de reducción por encima de los 600°C asignada a especies de Sn segregado de los óxidos de Rh.

Tabla 2: Relaciones másicas y superficiales de los catalizadores estudiados.

Catalizador	Rh/Al (Bulk)	Rh/Al (XPS)	Rh ⁰ /Rh (XPS)	Sn/Al (bulk)	Sn/Al (XPS)	Sn/Rh (XPS)	Cl/Al (XPS)
RhSn4-B Red	0.0057	0.0028	0.5850	0.0179	0.041	14.7	0.022
RhSn4-B Cal	0.0056	0.0033	0.9328	0.0181	0.025	7.6	0.000
RhSn4 Red	0.0054	0.0031	0.9175	0.0185	0.023	7.4	0.026
RhSn4 Cal	0.0056	0.0030	0.9349	0.0184	0.025	8.3	0.000

superficial es menor que el valor bulk (másico). La calcinación produce la eliminación del cloro de los catalizadores y promueve una segregación de las especies de Sn como se observa en los perfiles de TPR. El Boro (catalizador RhSn4-B Red) contribuye a la interacción de ambos metales y a una alta relación Sn/Rh. En cambio, en los catalizadores RhSn4-B Cal, RhSn4 Cal y RhSn4 Red esta relación es menor (Tabla 2).

El pico Rh $3d_{5/2}$ presenta dos señales una a ≈ 307 eV atribuido a Rh^0 [16-17] y una segunda a ≈ 308 eV debido a Rh^{3+} [18].

La Tabla 3 resume los resultados obtenidos con la reacción test, deshidrogenación de ciclohexano (DCH). Experiencias previas mostraron que el Rh tiene actividad deshidrogenante mientras que el Sn fue inactivo. Se puede observar que, en general, la calcinación promueve un incremento en la actividad. El efecto más notorio es en el catalizador RhSn4 Cal que aumenta 10 veces su actividad en la reacción de DCH. De acuerdo con los resultados de TPR, en los catalizadores calcinados hay segregación de Sn, dejando al descubierto partículas de Rh aisladas sin interacción. Esto ocasionaría un incremento en la actividad en la DCH.

Este efecto no es evidente en el catalizador calcinado con boro, el cual mantendría una mayor interacción entre el Rh y el Sn.

Tabla 3: Actividad de los catalizadores estudiados.

Catalizador	DCH(%)
RhSn4-B Red	0.27
RhSn4-B Cal	0.56
RhSn4 Red	0.98
RhSn4 Cal	10.45

Tabla 4: Conversión y rendimiento máximo a productos en la hidrogenación de ácido oleico.

Catalizador	t_x (min)	X_{AO} (%)	t_{AE} (min)	η_{AE}	t_{ALO} (min)	η_{ALO}	t_{ALE} (min)	η_{ALE}	t_{C18} (min)	η_{C18}
RhSn4-B Red	90	100	5	3.39	60	85.5	150	13.9	360	100
RhSn4-B Cal	60	100	5	10.39	60	78.5	150	23.1	360	100
RhSn4 Red	90	100	15	5.71	90	71.3	150	24.4	360	100
RhSn4 Cal	60	100	45	19.0	60	56.5	120	31.8	270	100

*tiempo al cual se alcanza la máxima conversión o máximo rendimiento

En la Tabla 4 se presentan los resultados de conversión de ácido oleico y rendimiento máximo a productos en función del tiempo de reacción de los catalizadores de la serie. Se puede observar que todos los catalizadores alcanzan la máxima conversión pero en diferentes tiempos de reacción. El los catalizadores reducidos es de 90 minutos mientras que para los catalizadores calcinados es de 60 minutos. Por otra parte, el rendimiento a los productos varía notablemente. A pesar de que el producto final en todos los casos es octadecano (C_{18}), los productos intermedios varían de acuerdo a cada catalizador. Se puede evidenciar que en el catalizador calcinado sin boro promueve la obtención de compuestos saturados como el ácido esteárico (AE) y el alcohol estearílico (ALE), mientras que con los catalizadores reducidos con borohidruro de sodio se obtienen la mayor cantidad del alcohol insaturado, alcohol oleico (ALO), este hallazgo puede resultar interesante debido a que el agregado de boro aumenta la interacción Sn-Rh. En los catalizadores calcinados, el Rh sin interacción hidrogena preferiblemente el doble enlace $C=C$ produciendo alcohol estearílico y ácido esteárico.

En la figura 4 se observa el rendimiento porcentual a alcohol oleico en función del tiempo de reacción en los catalizadores estudiados. Se puede concluir que en los catalizadores que contienen boro se obtiene

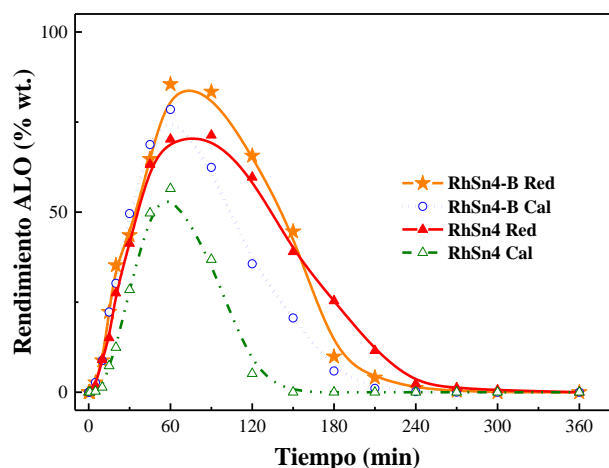
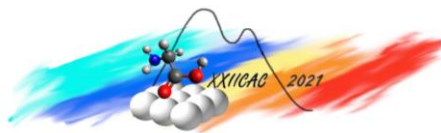


Figura 4: Rendimiento a Alcohol Oleico (ALO) en función del tiempo para los catalizadores estudiados.



el mayor rendimiento a alcohol oleico. Esto se puede atribuir a una mayor interacción entre Rh y Sn. Esta interacción promueve la formación de este compuesto intermediario debido a la hidrogenación selectiva del enlace C=O.

Conclusiones

Se estudió la influencia del método de activación de catalizadores Rh(1%)-Sn(4%)/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico. Se encontró que tanto la calcinación como el agregado de boro modifican las propiedades catalíticas del Rh y el Sn. Por un lado, se evidenció que luego de la calcinación se incrementó la proporción superficial de Rh⁰, mientras que el agregado de boro interviene principalmente en la distribución homogénea de ambos metales y la interacción entre ambos. Se encontró que la actividad no varió significativamente en la hidrogenación de ácido oleico, pero sí en la distribución de productos. El catalizador RhSn4-B Red presentó el mejor desempeño para la mayor obtención de alcohol oleico de la serie con un 85.5% de rendimiento. La mayor interacción Sn-Rh promueve la hidrogenación selectiva del enlace C=O, mientras que el resto de los catalizadores presentaron mayor segregación de especies aisladas de Rh⁰ que catalizan mayormente la hidrogenación del enlace C=C.

Referencias

- [1] M.A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M.R. Sad, R. Grau, C.L. Pieck; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86(3) (2011) 447-53.
- [2] C. Perego, P. Villa; *Catal. Today* 34(3-4) (1997) 281-305.
- [3] C.A. Fonseca Benítez, V.A. Mazzieri, M.A. Sánchez, V.M. Benitez, C.L. Pieck; *Appl. Catal. A, General*, 584 (2019) 117149-117156.
- [4] V.A. Mazzieri, P.C. L'Argentière, F. Coloma-Pascual, N.S. Fígoli; *Ind. Eng. Chem. Res.* 42(11) (2003) 2269-72.
- [5] D.A. Echeverri, J.M. Marín, G.M. Restrepo, L.A. Ríos; *Appl. Catal. A: General*, 366(2) (2009) 342-7.
- [6] T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda; *Appl. Catal.* 32(1) (1987) 185-90.
- [7] J. Li, M. Kitano, T. Ye, M. Sasase, T. Yokoyama, H. Hosono; *Chem. Cat. Chem.* 9(15) (2017) 3078-83.
- [8] V.A. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentière, N.S. Fígoli, (2003). *Applied Surface Science*, 210(3-4), 222–30.
- [9] C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan, Indian Patent Application No. 570/Cal/1987 and 571/Cal/1987.
- [10] C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan; *Appl. Catal.* 48(1) (1989) L1-L6.
- [11] B.J. Kip, F.W.A. Dirne, J. van Grondelle, R. Prins; *Appl. Catal.* 25 (1986) 43-50.
- [12] W.Z. Weng, C.R. Luo, J.J. Huang, Y.Y. Liao, H.L. Wan; *Top. Catal.* 22(1-2) (2003) 87-93.
- [13] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera; *Appl. Catal. A: General*, 269(1) (2004) 105–16.
- [14] V.O. Rodina, D.Y. Ermakov, A.A. Saraev, S.I. Reshetnikov, V.A. Yakovlev, (2017). *Applied Catalysis B: Environmental*, 209(1), 611–20.
- [15] M. Zhou, H. Zhang, H. Ma, W. Ying, *Fuel* 203 (2017) 774–80.
- [16] I. Cuauhtémoc, G. Del Angel, G. Torres, V. Bertin, *Catal. Today* 133 (2008) 588–593.
- [17] Y.V. Larichev, O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 6501–6507.
- [18] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra* 8 (2002) 117–125.