



---

## Formación de intermediarios en la síntesis directa de dialquilcarbonatos sobre la superficie de óxidos basados en cerio y galio

Vecchiotti, Julia<sup>1\*</sup>; Paucar Coradini, Irina<sup>1</sup>; Bonivardi, Adrian<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, UNL-CONICET, 3000 Santa Fe, Argentina.

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. Email: [jvecchiotti@santafe-conicet.gov.ar](mailto:jvecchiotti@santafe-conicet.gov.ar).

**Palabras Claves:** ceria, galia, dimetilcarbonato, dietilcarbonato, reciclado de CO<sub>2</sub>

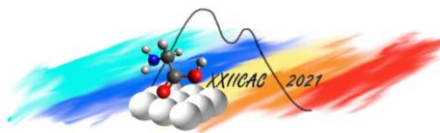
---

### Resumen

Se investigó la co-adsorción de alcoholes (metanol o etanol) y CO<sub>2</sub> mediante espectroscopía infrarroja en modo transmitancia, sobre los óxidos de cerio, de galio y de cerio dopados con galio, para prever su utilización en la síntesis de dialquilcarbonatos. Luego de la co-adsorción de metanol y CO<sub>2</sub> sobre todos los óxidos, los espectros de infrarrojo revelaron la formación de especies monometilcarbonato (MMC), las cuales se sugieren como intermediarios en la formación dimetilcarbonato durante el proceso de síntesis directa. Por otra parte, la evacuación del CO<sub>2</sub> provocó la descomposición de las especies monometilcarbonato junto con la regeneración de las especies metoxi, lo que sugiere que la formación de MMC a 100 °C es un proceso reversible. Por otro lado, el estudio de la co-adsorción de etanol y CO<sub>2</sub> en los distintos óxidos mostró la formación de bandas que se asocian a especies monoetilcarbonato (MEC), acompañada por el consumo de especies etoxi. Para la correcta asignación de las señales de infrarrojo atribuidas a las especies MEC, se realizó el mismo tipo de experimento, adsorbiendo etanol deuterado (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD) sobre CeO<sub>2</sub>.

### Abstract

The co-adsorption of alcohols (methanol or ethanol) and CO<sub>2</sub> was investigated by infrared spectroscopy in transmittance mode, on cerium oxide, gallium oxide and cerium oxide doped with gallium, to anticipate their use in the synthesis of dialkylcarbonates. After the co-adsorption of methanol and CO<sub>2</sub> on all the oxides, the infrared spectra revealed the formation of monomethylcarbonate species (MMC), which are suggested as intermediates in the dimethylcarbonate formation during the direct synthesis process. On the other hand, the evacuation of CO<sub>2</sub> caused the decomposition of the monomethylcarbonate species together with the regeneration of the methoxy species, which suggests that the formation of MMC at 100 °C is a reversible process. On the other hand, the study of the co-adsorption of ethanol and CO<sub>2</sub> in the different oxides showed the formation of bands that are associated with monoethylcarbonate species (MEC), accompanied by the consumption of ethoxy species. For the correct assignment of the infrared signals attributed to MEC species, the same type of experiment was carried out adsorbing deuterated ethanol (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD) on CeO<sub>2</sub>.



## Introducción

Las emisiones de CO<sub>2</sub> proveniente de la quema de combustibles fósiles, han sido reconocidas como la principal causa del calentamiento global. Una de las formas de contribuir al abordaje de esta problemática es el reciclado de CO<sub>2</sub>. La síntesis directa de dialquilcarbonatos [(RO)<sub>2</sub>CO] a partir de CO<sub>2</sub> y el correspondiente alcohol (ROH) aparece como una oportunidad desde el punto de vista del desarrollo de procesos sostenibles dada la utilización de reactivos no tóxicos, capacidad de secuestrar CO<sub>2</sub> y mayor eficiencia energética. Esta reacción solo produce agua como subproducto y puede llevarse a cabo con varios alcoholes, como metanol y etanol, entre otros, producidos a partir de recursos renovables [1]. De los catalizadores explorados, los basados en Cu (-M/soporte) y en ZrO<sub>2</sub> y/o CeO<sub>2</sub> resultaron ser los más prometedores desde el punto de vista del desempeño catalítico hacia DMC [2]. Así, en este trabajo se presenta el estudio de la co-adsorción de un alcohol (metanol o etanol) y CO<sub>2</sub> sobre los óxidos de cerio y de galio y un óxido mixto de cerio dopado con galio, empleando espectroscopía infrarroja (IR) con el objeto de evaluar su empleo como soportes activos para la síntesis directa de dialquilcarbonato.

## Experimental

Los experimentos se llevaron a cabo sobre óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>), óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), y un óxido mixto de Ce-Ga (relación atómica Ce/Ga = 90:10 at/at, de aquí en más, Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub>), preparados mediante precipitación en medio amoniacal (pH = 8.5) de los respectivos nitratos disueltos en agua, y en etanol en el caso de la galia, resultando materiales con superficie específica BET igual a 76, 58 y 108 m<sup>2</sup>/g, respectivamente.

La formación de dialquilcarbonato se estudió mediante espectroscopia infrarroja (IR) en modo transmitancia. Se colocaron pastillas autosoportadas en una celda de vidrio de flujo pasante calentada eléctricamente, equipada con ventanas de NaCl. Las muestras se pretrataron a 450 °C bajo atmósfera reductora [H<sub>2</sub> puro (15 min) + vacío (15 min)] y luego oxidante (O<sub>2</sub>, 15 min). Luego, se admitió un pulso del alcohol (metanol o etanol) gaseoso (500 μmol, 15 min, 100 °C) y se evacuó para eliminar el exceso del mismo. Posteriormente se fluyó CO<sub>2</sub> en la celda (50 cm<sup>3</sup>/min, 100°C, 15 min). Por último, se realizó vacío durante 15 min para analizar la estabilidad de las especies superficiales. Los espectros de IR se registraron empleando un espectrofotómetro Magna 550 FTIR con un detector MCT (25 scans y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>). Para la correcta asignación de las señales de infrarrojo asociadas a las especies etilcarbonato se realizó el mismo tipo de experimento, adsorbiendo etanol deuterado (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD) sobre CeO<sub>2</sub>.

## Resultados

### *Formación de dimetilcarbonato*

Luego de la adsorción de metanol, los espectros IR mostraron la formación de especies metoxi sobre los tres óxidos estudiados. En el caso de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se identificó la presencia de metanol molecularmente adsorbido (CH<sub>3</sub>OH<sub>s</sub>) y metoxi en coordinación monodentada (m-CH<sub>3</sub>O), mientras sobre la superficie de CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub> se observó la presencia de especies metoxi monodentadas (m-CH<sub>3</sub>O), bidentadas (b-CH<sub>3</sub>O) y tridentadas (t-CH<sub>3</sub>O). Luego de la evacuación del metanol y posterior ingreso del CO<sub>2</sub> en la celda (Fig. 1A), en todas las muestras se observó la inmediata aparición de tres bandas intensas en la región comprendida entre 1800-1100 cm<sup>-1</sup>, asignadas a especies monometilcarbonato (MMC). En el caso de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se detectaron tres señales agudas a 1589, 1475 y 1363 cm<sup>-1</sup>, mientras que sobre CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub> observaron señales a 1584, 1467, 1360 cm<sup>-1</sup> [3]. Además se observó la formación de señales asociadas a especies carbonato. Durante la formación de MMC, como era de esperarse se apreció el consumo de especies metoxi. La evacuación del CO<sub>2</sub> en la fase gas evidenció la desaparición de las señales de MMC en todos los óxidos, al mismo tiempo que se observó un aumento de las bandas típicas de especies CH<sub>3</sub>O. Esto último sugiere que la formación de especies MMC es un proceso reversible a

100 °C, temperatura típica de la síntesis de dialquilcarbonato.

### Formación de dietilcarbonato

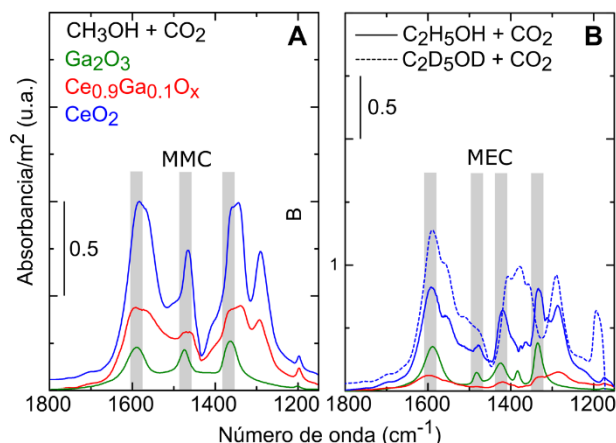


Figura 1. Co-adsorción de CO<sub>2</sub> y A) CH<sub>3</sub>OH, B) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub> y C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD sobre CeO<sub>2</sub> (líneas punteadas).

En el caso del CeO<sub>2</sub> luego de la adsorción de etanol se identificaron las señales asignadas a dos tipos de etoxi monodentado en configuración parada y acostada (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>P,Ce</sub>, y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>A,Ce</sub>, respectivamente) [4]. Además, en la muestra Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub>, se forman especies etoxi sobre cationes Ga<sup>3+</sup> en configuración acostada (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>A,Ga</sub>). Luego de la adsorción de etanol sobre el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los espectros revelaron señales a 1105 y 1065 cm<sup>-1</sup>, lo que sugiere la existencia un solo tipo de especie etoxi en configuración acostada, en analogía con lo observado en Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub>.

Luego de la co-adsorción de etanol y CO<sub>2</sub> (Fig. 1B), en el caso del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se detectaron señales a 1588, 1484, 1426, 1336 cm<sup>-1</sup> acompañado con la disminución en la intensidad

especies etoxi. Lo anterior sugiere la formación de especies monoetilcarbonato (MEC). Por otro lado, sobre el CeO<sub>2</sub> se observó la formación de bandas a 1581, 1475, 1419 y 1334 cm<sup>-1</sup> en conjunto con el consumo de especies C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>P,Ce</sub>. Luego de hacer vacío en la celda, las señales asignadas a especies MEC desaparecen, mientras que la intensidad de las especies etoxi se reestablece a su valor inicial. Resultados similares fueron obtenidos en el caso del Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub>, siendo menor la intensidad de las bandas.

Con el objetivo de realizar una asignación más clara de las especies, se estudió la co-adsorción de CO<sub>2</sub> y etanol deuterado (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD) sobre CeO<sub>2</sub> (líneas punteadas, Fig. 1B). Se observó que las señales a 1475, 1419, y 1333 cm<sup>-1</sup> desaparecen al deuterar la molécula de etanol y aparecen nuevas bandas a 1406, 1377 y 1194 cm<sup>-1</sup>, lo que sugiere que las mismas están asociadas a vibraciones que involucran enlaces C-H de MEC. Para una más ajustada asignación de estos conjuntos de bandas son necesarios estudios más detallados, incluyendo cálculos teóricos.

## Conclusiones

El estudio mediante espectroscopía infrarroja de la formación de dialquilcarbonatos mostró que en CeO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce<sub>90</sub>Ga<sub>10</sub>O<sub>x</sub>, se produjo la reacción entre el alcohol (CH<sub>3</sub>OH o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) y CO<sub>2</sub> dando especies monoalquilcarbonato, las cuales se sugieren como intermediarios en la formación de dimetil y dietilcarbonato durante el proceso de síntesis directa. Por otra parte, la evacuación del CO<sub>2</sub> provocó la desaparición de las especies MMC y MEC sobre todas las muestras lo que sugiere que dicho proceso es un proceso reversible a 100 °C.

## Referencias

- [1] Z. Fang, R. L. Smith, X. Qi (Eds.). Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, Springer, Singapur (2017).
- [2] M. Honda, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige; Catal. Sci. Technol. 4 (2014) 2830-2845.
- [3] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige; Catal. Today 115 (2006) 95-101.
- [4] J. Vecchietti, P. Lustemberg, E. L. Fornero, M. Calatayud, S. E. Collins, S. Mohr, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Libuda, A. L. Bonivardi; Appl. Catal. B: Environmental 277 (2020) 119103-119116.