

## EVALUACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Rh-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ÁCIDOS GRASOS

Fonseca, Cristhian A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “José Miguel Parera” - Incape CCT-CONICET  
Director/a: Mazzieri, Vanina A.  
Codirector/a: Benítez, Viviana M.

Área: Ingeniería

### INTRODUCCIÓN

La importancia de los alcoholes grasos se debe a la gran cantidad de reacciones en las que el grupo hidroxilo puede participar; Haupt y col. (1984) afirman que su principal uso es como intermediarios en varios procesos, principalmente usados para la producción de detergentes, cremas cosméticas, como plastificantes y antiespumantes, en la industria textil y del cuero. Para obtener los alcoholes grasos a partir de sus precursores (ácidos o ésteres grasos), es necesario emplear procesos químicos que transformen las materias primas disponibles. Sin embargo, en muchas ocasiones el proceso de transformación de ácidos grasos a alcoholes grasos representa un gran desafío. De acuerdo con Miyake y col. (2009), el proceso de hidrogenación selectiva de compuestos oxigenados con enlaces olefínicos presentes en la cadena carbonada (como el ácido oleico), requieren de sistemas catalíticos que brinden las condiciones de reacción adecuadas ya que es necesario hidrogenar el grupo funcional oxigenado, y no la insaturación, es decir que la reacción ocurra de manera selectiva. En este trabajo se presenta un análisis de la influencia del Sn como promotor en catalizadores bimetálicos Rh-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la reacción de hidrogenación selectiva de ácido oleico a alcohol oleico.

### OBJETIVOS

Estudiar el efecto del contenido de Sn en catalizadores bimetálicos 1%Rh-Sn-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la hidrogenación selectiva de ácidos grasos insaturados.

### EXPERIMENTAL

Los metales (Rh y Sn) fueron incorporados al soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CK-300;  $v_p=0.5\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ; S<sub>g</sub>

Título del proyecto: Estudio de la desactivación y regeneración de catalizadores Ru-Sn soportados para la hidrogenación selectiva de oleato de metilo y de ácido oleico Año convocatoria: 2016 Organismo financiador: Facultad de Ingeniería Química; Universidad Nacional del Litoral Director/a: Pieck, Carlos L.
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

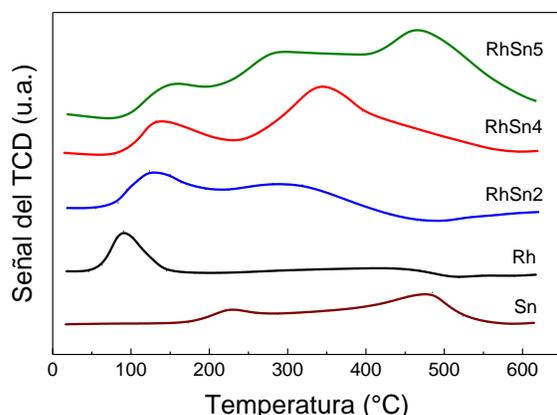
(BET)=180 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>; dp=35-80 mesh) por el método de co-impregnación por exceso de solución para obtener cargas de 1%Rh y de Sn entre 0% y 5%. Posteriormente, se redujeron con una solución de NaBH<sub>4</sub>, se lavaron, secaron y redujeron nuevamente en atmósfera de H<sub>2</sub> a 300°C por 2 h. Las técnicas de caracterización comprenden Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP/AES), Sortometría con N<sub>2</sub> a 77k para la determinación de la Superficie Específica (BET), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La reacción se llevó a cabo en un reactor tipo Parr y los productos de reacción se analizaron por GC-FID.

## RESULTADOS

La Tabla 1 muestra los resultados del contenido metálico por ICP/AES y Área BET del catalizador monometálico (Rh) y los bimetálicos (RhSnX; donde X=2, 4 y 5%Sn). Los porcentajes de Rh y Sn encontrados están muy próximos a los esperados teóricamente, por lo tanto, se puede decir que durante la preparación de los catalizadores no hubo pérdidas de material activo por lixiviación en el lavado, ni durante la reducción. Asimismo, se observa que la superficie específica no es afectada por la carga de los metales.

**Tabla 1:** Contenido de Rh, Sn y B determinados por ICP/AES. Resultados de área BET.

Catalizador	Rh (%)	Sn (%)	B (%)	BET (m <sup>2</sup> /g)
Rh	1.03	0.00	0.62	179
RhSn2	1.05	1.90	0.58	181
RhSn4	1.10	3.95	0.36	181
RhSn5	1.05	4.90	0.30	180



**Figura 1:** Perfiles de TPR para catalizadores Rh, Rh-Sn y Sn soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

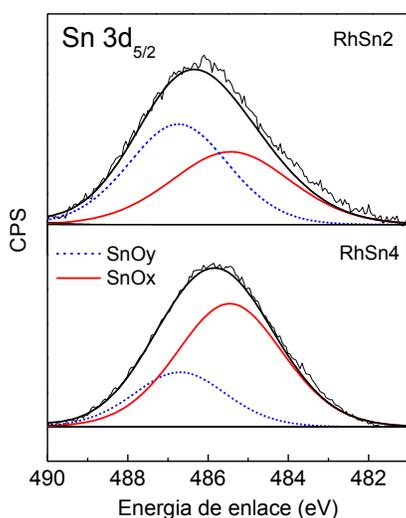
La Figura 1 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos (Rh y Sn) y los bimetálicos (RhSn<sub>x</sub>); se observa que el aumento del contenido de Sn, desplaza a mayores temperaturas la señal de 100°C, la cual fue asignada por Weng y col. (2003) a óxidos de rodio (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pudiendo dar indicios de alguna interacción con el Sn que impide o retarda la reducción del Rh. Por su parte, Carvalho y col (2004), Zhou y col. (2017) y Coupé y col. (2000) afirman que a medida que aumenta el contenido de Sn, se incrementa la señal entre 200-500°C, atribuyéndose a la reducción de Sn segregado de la fase de Rh, que presentaría una interacción heterogénea entre el óxido de Sn y la alúmina.

La Tabla 2 presenta las relaciones atómicas superficiales obtenidas por XPS de Rh<sup>+3</sup>/Al y Rh<sup>0</sup>/Al, y la relación Rh/Al bulk obtenida por ICP, donde se observa un enriquecimiento

superficial de Rh, y disminución de los contenidos de  $Rh^{+3}$  y  $Rh^0$  con el incremento de la carga de Sn en los catalizadores bimetalicos.

**Tabla 2:** Relaciones atómicas de especies de Rh  $3d_{5/2}$  obtenidas por XPS, e ICP

Catalizador	$Rh^{+3}/Al$ (XPS)	$Rh^0/Al$ (XPS)	$Rh/Al$ (bulk)
Rh	0.042	0.026	0.0052
RhSn2	0.030	0.021	0.0054
RhSn4	0.016	0.010	0.0057
RhSn5	0.010	0.007	0.0050



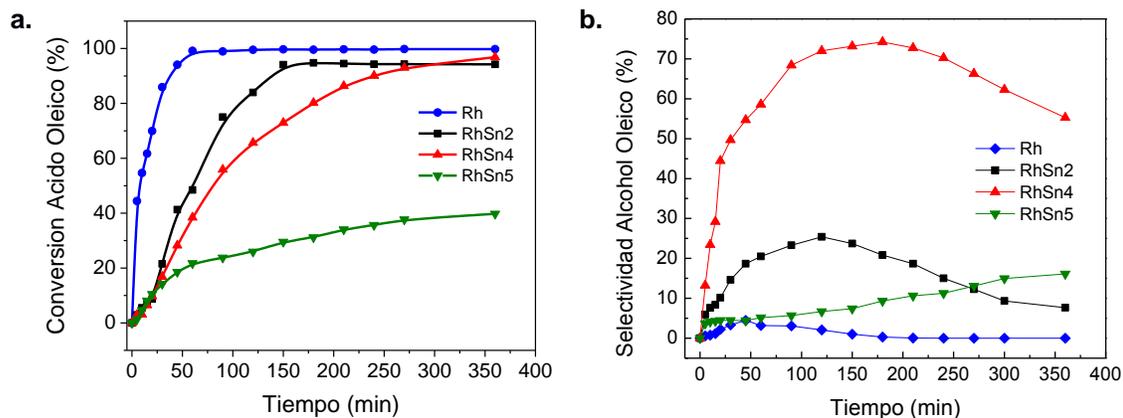
**Figura 2:** Espectro XPS de Sn  $3d_{5/2}$  para catalizadores RhSn2 y RhSn4

La Figura 2 muestra los espectros XPS del Sn de los catalizadores bimetalicos en la región  $3d_{5/2}$ . En el caso del Sn, dada la proximidad de los picos de  $Sn^{2+}$  y  $Sn^{4+}$  no puede determinarse su estado de oxidación. Pouilloux y col. (1998) separaron la señal de XPS por deconvolución entre 485.4 y 486.7 eV en dos señales, denominándolas  $SnO_x$  y  $SnO_y$ , con  $0 < x < y$  y éstas varían con el aumento del contenido de Sn. Además, publicaron que las especies de  $SnO_x$  son las que intervienen en la reacción de hidrogenación selectiva. Los resultados de la Tabla 3 muestran que el catalizador RhSn4 contiene la máxima proporción de  $SnO_x$  (0.78%).

**Tabla 3:** Relaciones atómicas de especies de Sn  $3d_{5/2}$  obtenidas por XPS e ICP

Catalizador	$Sn/Al$ (XPS)	$Sn/Al$ (bulk)	$SnO_x$ (%)	$SnO_y$ (%)
Rh	-	-	-	-
RhSn2	0.016	0.0084	0.46	0.54
RhSn4	0.035	0.0179	0.78	0.21
RhSn5	0.050	0.0233	0.57	0.43

En la reacción de hidrogenación como se observa en la Figura 3a., la conversión del ácido oleico disminuye en los primeros 150 min de reacción a medida que aumenta el contenido de Sn (a excepción de RhSn5), y de acuerdo con Cheah y col. (1992), esto puede deberse al bloqueo de los átomos de Rh por el Sn a mayores cargas limitando su capacidad hidrogenante. La Figura 3b., muestra que el catalizador RhSn4 es más selectivo al alcohol oleico, el cual posee la mayor cantidad de especies  $SnO_x$ .



**Figura 3:** Evolución reacción de hidrogenación en función del tiempo de reacción. **a.** Conversión del ácido oleico. **b.** Selectividad a alcohol oleico.

## CONCLUSIONES

Los resultados de hidrogenación de ácido oleico muestran que el catalizador RhSn4 presenta una actividad adecuada para la producción de Alcohol Oleico con una alta selectividad, esto se debe a que el agregado de Sn limita la velocidad de hidrogenación de Rh conduciendo a la formación del alcohol oleico. Adicionalmente, éste es el que posee la mayor proporción de especies  $\text{SnO}_x$  que participan en la reacción de hidrogenación selectiva, explicando su comportamiento.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Haupt D.E., Drinkard G., y Pierce H.F.,** 1984. Future of Petrochemical Raw Materials in Oleochemical Markets. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61, 276-281.
- Miyake T., Makino T., Taniguchi S., Watanuki H., Niki T., Shimizu S. ... y Sano M.,** 2009. Alcohol Synthesis by Hydrogenation of Fatty Acids Methyl Esters on Supported Ru-Sn and Rh-Sn Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 364, 108-112.
- Weng, W.Z., Luo, C.R., Huang, J.J. Liao, Y.Y., y Wan, H.L. (2003). Comparative Study on the Mechanisms of Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Rhodium Supported on  $\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Topics in Catalysis*, 22, 87-93.
- Carvalho L.S., Pieck C.L., Rangel M.C., Fígoli N.S., Vera C.R., y Parera J.M.,** (2004). Trimetallic Naphtha Reforming Catalysts II. Properties of the Acid Function and Influence of the Order of Addition of the Metallic Precursors on Pt-Re-Sn -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ . *Applied Catalysis A: General*, 269, 105-116.
- Zhou M., Zhang H., Ma H., y Ying W.,** (2017). Insight on Mechanism of Sn Modification in Alumina Supported RhSn Catalysts for Acetic Acid Hydrogenation to Fuel-Grade Ethanol. *Fuel*, 203, 774-80.
- Coupé J., Jordão E., Fraga M., y Mendes M.,** (2000). A Comparative Study of  $\text{SiO}_2$  Supported Rh-Sn Catalysts Prepared by Different Methods in the Hydrogenation of Citral. *Applied Catalysis A: General*, 199, 45-51.
- Pouilloux Y., Autin F., Guimon C., y Barrault J.,** (1998). Hydrogenation of Fatty Esters over Ru-Sn: Catalysts Characterization and Identification of Active Centers. *Journal of Catalysis*, 176, 215-224.
- Cheah K.Y., Tang T.S., Mizukami F., Niwa S.I., Toba M., y Choo Y.M.,** 1992. Selective Hydrogenation of Oleic Acid to 9-Octadecen-1-ol. Catalyst Preparation and Optimum Reaction Conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 69, 410-416.