



CARBONILACIÓN OXIDATIVA DE METANOL A DIMETIL CARBONATO

Dalotto, Florencia

Instituto de desarrollo tecnológico para la industria química INTEC

Director/a: Bonivardi, Adrian

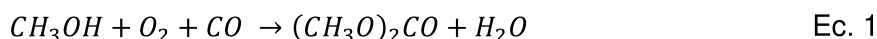
Codirector/a: Bosco, Marta

Área: Ingeniería

Palabras claves: Dimetilcarbonato, metanol, CuGaO_2

INTRODUCCIÓN

El dimetil carbonato (DMC) es un compuesto de interés debido a sus múltiples aplicaciones, baja toxicidad y buena biodegradabilidad. En la industria química, el DMC se destina principalmente a la producción de policarbonatos, agroquímicos, productos farmacéuticos y antioxidantes, y así como también se emplea como solvente en pinturas y solvente electrolítico en baterías de litio. La ruta de obtención más favorecida termodinámicamente es la carbonilación oxidativa de metanol en fase gas (ec. 1), presentando bajos efectos nocivos en el medioambiente (Huang, S. 2015).



En numerosos trabajos se ha postulado que el sitio activo clave para llevar a cabo esta reacción involucra al Cu(I) (Zhang, Y. 2006) aunque no esa claro cual es su rol en la conformación de la arquitectura del sitio activo. En consecuencia, resulta de interés abordar este desafío empleando sistemas catalíticos donde pueda asegurarse con buena precisión, la presencia de sitios Cu(I) definidos. Parte de este esfuerzo fue llevado a cabo por el grupo de Bell et al. (Zhang, Y. 2006) para catalizadores del tipo Cu/zeolita. Sin embargo, este reto esta lejos de estar resultado. Así, en este trabajo se propone el uso de óxidos ternarios de Cu en estructuras de tipo delafostia, en particular la delafosita de cobre y galio: CuGaO_2 , cuya estructura cristalina es estable tanto en atmosferas oxidantes como reductoras y en amplios rangos de temperatura (M.V. Bosco. 2019). De esta forma, se avisa su potencial como catalizador para estudiar en profundidad el mecanismo de esta reacción y aportar indicios más claros respecto de la constitución del sitio catalítico.

Título del proyecto: "Líquidos iónicos como modificadores de catalizadores heterogéneos para el desarrollo de procesos sostenibles"

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2017

Organismo financiador: ANPYCT

Director/a: Bonivardi, Adrian



OBJETIVOS

Encontrar correlaciones entre el desempeño catalítico y el sitio activo en catalizadores basados en delafositas de cobre, en particular, para la reacción de carbonilación oxidativa de metanol a DMC en fase gas.

METODOLOGÍA

Síntesis y caracterización

Se sintetizó CuGaO_2 a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, NaOH , etilenglicol y agua desionizada a $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min en un reactor de microondas (MilestoneEthos UP). Al sólido obtenido se lo lavó con solución amoniacal y agua destilada y se lo secó en estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), JEOL modelo JEM-2100 plus, para conocer la estructura y composición del material. La fase cristalina se determinó por difracción de rayos X (XRD) con un equipo PANalytical Empyrean (radiación $\text{Cu K}\alpha$, 2θ /min) y la superficie específica por el método de BET usando un aparato Micromeritics Accusorb 2000E.

Ensayos de actividad catalítica

El desempeño catalítico fue evaluado en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (dim. int. = 8,2 mm) entre 100 y $140\text{ }^\circ\text{C}$, a 1 y 2,5 bar. Se emplearon 240 mg de CuGaO_2 (diam. part. < $74\text{ }\mu\text{m}$) diluido con 200 mg de cuarzo, pretratado in situ en Ar ($300\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h). El reactor se alimentó con una mezcla de relación molar $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}=4/9/1/19,3$ ($35\text{ cm}^3\text{CNPT}/\text{min}$). La conversión de metanol fue siempre inferior al 5%.

La actividad catalítica se representa a través del *turnover frequency* (TOF), calculado de acuerdo a la ecuación 2.

$$TOF_i = \frac{y_i \times F_{TotalNTP} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right)}{24463 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \times 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right) \times w_{cat}(\text{g}) \times 4,787 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}} \right)} = (\text{s}^{-1}) \quad \text{Ec. 2}$$

donde y_i es la fracción molar del producto i , $F_{TotalNTP}$ es el caudal volumétrico total en condiciones normales de presión y temperatura, w_{cat} es la masa de catalizador colocada en el reactor y $4,787 \cdot 10^{-4}(\text{mol}/\text{g})$ es la cantidad de moles de cobre expuestos por gramo de catalizador, calculado en base a la fracción superficial expuesta de la faceta más estable de la estructura cristalina de la delafosita y a su superficie específica.

La selectividad hacia los distintos productos se calculó en base a carbón según la ecuación 3 (se asumió que el CO_2 proviene únicamente de la oxidación del CO).

$$S_i = \frac{TOF_i \times v_i}{(2 TOF_{DME} + 2 TOF_{MF} + 3 TOF_{DMM} + 2 TOF_{DMC})} \quad \text{Ec. 3}$$

donde v_i es el coeficiente estequiométrico en la reacción de producción del compuesto i .



RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Caracterización

La superficie específica (S_{BET}) de la delafosita de cobre y galio, $CuGaO_2$, fue de $71 \text{ m}^2/\text{g}$. El patrón de DRX obtenido (Fig. 1) permitió confirmar la obtención de la fase cristalina romboédrica con grupo espacial R-3m propia de la delafosita. No se detectaron otros picos en el difractograma, por lo que se descarta la presencia de otras fases cristalinas.

Las imágenes de microscopía electrónica se muestran en la Fig. 2. Se identifican nanoplacas hexagonales de tamaño entre 100 y 500 nm de espesor entre 5 y 10 nm.

El mapa composicional por STEM-EDS realizado sobre una placa hexagonal (Fig. 2) permitió comprobar que la distribución composicional elemental de Cu, Ga y O es homogénea y coincidente con aquella propia de la delafosita (relación atómica $Cu/Ga/O=1/1/2$).

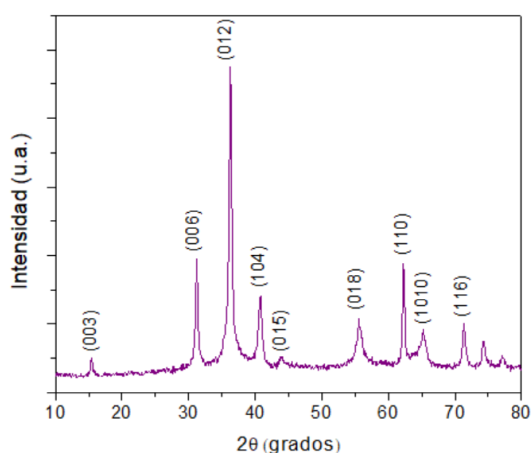


Figura 1. DRX de $CuGaO_2$

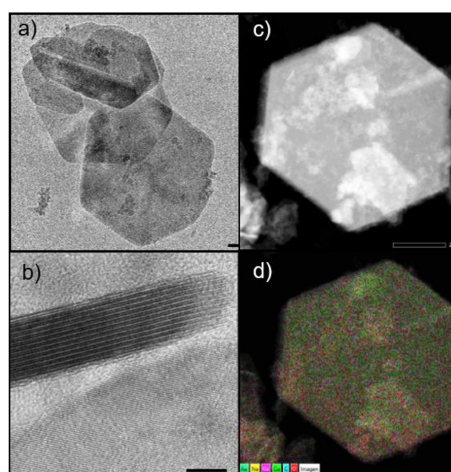


Figura 2. Imágenes: a, b) TEM de una nanoplaca y su borde, c) HAADF-STEM de una nanoplaca, y d) su correspondiente mapa de composición elemental por STEM-EDS.

Desempeño catalítico

Se encontró que el $CuGaO_2$ es activo para la producción de DMC en las condiciones ensayadas. La Figura 3 muestra la selectividad hacia los diferentes productos en función de la temperatura y para los dos valores de presión total evaluados.

Independientemente de la presión de trabajo, la selectividad hacia DMC se favorece a las menores temperaturas, mientras que con el aumento de la misma se incrementa la producción de subproductos. El formiato de metilo (FM) es el principal subproducto seguido por dimetoximetano (DMM); ambos son producto de oxidaciones parciales de metanol.

Otro subproducto importante en estos sistemas es el CO_2 . El mismo puede deberse a oxidación total de metanol o de monóxido de carbono, aún no hay consenso en la literatura sobre su origen. Sin embargo, es destacable que, al emplear delafosita como catalizador, no se detectó producción de CO_2 a 2,5 bar.

Además, se detectaron pequeñas cantidades de dimetil éter (DME), < 2%, cuya producción se debe a la deshidratación de metanol sobre sitios ácidos de Lewis, probablemente sobre cationes Ga^{3+} . Ensayos catalíticos efectuados bajo las mismas condiciones de reacción sobre 2% Cu/Ga₂O₃ como catalizador de referencia, mostraron la obtención de DME como principal producto, lo que sostiene el postulado anterior.

Los resultados de actividad catalítica indican que un cambio en la presión total del sistema influye principalmente en la distribución de productos. Para una misma temperatura, la selectividad a DMC se incrementó con el aumento de la presión, lográndose un 100% de selectividad a DMC a 100 °C y 2,5 bar.

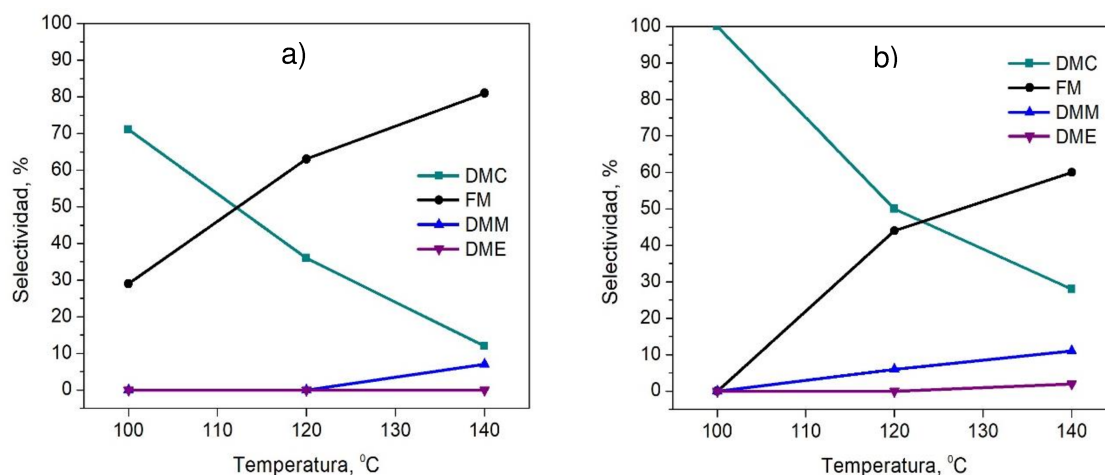


Fig. X. Selectividad en función de la temperatura a 1 (a) y 2,5 bar (b). Condiciones: 240 mg CuGaO₂, CH₃OH/CO/O₂/Ar=4/9/1/19,3 molar, 35 cm³CNPT/min de caudal total

Conclusiones

Se logró evaluar con éxito la producción de DMC utilizando CuGaO₂ como catalizador. Se pudo evidenciar que la presión total del sistema favorece a la selectividad hacia DMC, suprimiendo la formación de subproductos indeseados provenientes de la oxidación de los reactivos, principalmente la de CO₂ y MF.

A partir de esto, se puede proyectar el empleo de este material como modelo para el estudio de la reacción de carbonilación oxidativa de metanol, suponiendo que los cationes Cu⁺ son estables en este material y los mismos han sido postulados como sitios activos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Huang, S., Yan, B., Wang, S. & Ma, X., 2015. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, Vol 44, 3079–3116.

M.V. Bosco, E.L. Fornero, P.B. Sanguinetti, J.C. Hernández Garrido, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, 2019. XXI Congreso de Catálisis, X Congreso de Catálisis del Mercosur, Santa Fe, Argentina.

Zhang, Y., Briggs, D. N., Smit, E., Bell, A. T., 2007. Effects of zeolite structure and composition on the synthesis of dimethyl carbonate by oxidative carbonylation of methanol on Cu-exchanged Y, ZSM-5, and Mordenite. *Journal of Catalysis*. 251, 443–452

Zhang, Y., Drake, I. J., Briggs, D. N. & Bell, A. T., 2006. Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5. *Journal of Catalysis*. 244, 219–229.

