

## Estudio de soportes compuestos para la hidrogenación estereoselectiva de diacetonas a $\alpha$ -hidroxicetonas

Nicolás Carrara<sup>1,\*</sup>, Juan Badano<sup>1,2</sup>, Carolina Betti<sup>1</sup>, Luciana Martinez Bovier<sup>1</sup>, Carlos Vera<sup>1,2</sup>, Mónica Quiroga<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000 (Argentina)

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000 (Argentina)

\*ncarrara@fiq.unl.edu.ar

### Resumen

Las reacciones de hidrogenación estereoselectiva de los enlaces carbonílicos (C=O) son de interés científico e industrial principalmente debido a su aplicación en áreas de la química fina y de especialidades. Dentro de esta familia de compuestos se propuso estudiar la reacción estereoselectiva de diacetonas para la obtención de  $\alpha$ -hidroxicetonas. Para este tipo de reacciones se pueden emplear catalizadores homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos presentan ventajas sobre los homogéneos dado a que son más económicos, de menor toxicidad, fácil manipulación y pueden ser separados del medio de reacción al terminar el proceso.

Dentro de las reacciones de hidrogenación estereoselectiva de diacetonas es de particular interés la hidrogenación de 2,3-butanona para la obtención de 3-hidroxi-2-butanona [1,2]. Este compuesto posee un gran interés en la industria de especialidades, donde se emplea como componente de sabores y aromas. La 3-hidroxi-2-butanona puede ser considerada como una especialidad química, debido a su bajo volumen de mercado y a su alto valor agregado [3]. Por este motivo, el proceso de síntesis a escala industrial puede llevarse a cabo mediante procesos batch discontinuos o semicontinuos en donde el hidrógeno es agregado al medio de reacción a medida que se va consumiendo. En las tecnologías que emplean reactores slurry, el catalizador debe ser separado del medio de reacción mediante filtración, evitando contacto con la atmósfera debido a riesgos de explosión o desactivación del mismo. Por esta razón cobran importancia los reactores Berty o canasta para pequeñas escalas en donde el catalizador en forma de pellets es alojado en el interior del reactor y cuando el mismo es vaciado, el catalizador queda en una atmósfera de inerte listo para ser utilizado en la siguiente reacción.

Con el objetivo de estudiar la implementación de este proceso se elaboraron catalizadores de Pd soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sobre dos soportes compuestos de naturaleza mixta orgánica-inorgánica denominados Composites (Pd/BTAL, Pd/UTAL). Estos últimos fueron desarrollados por el grupo de investigación y su preparación se encuentra bajo tramites de protección de la propiedad intelectual [4]. Como precursor metálico se utilizó cloruro de Paladio. Para preparar el catalizador metálico soportado, se empleó la técnica de impregnación por humedad incipiente. La carga de Paladio en los catalizadores preparados fue de 2% m/m.

Se estudió la actividad y selectividad de estos catalizadores durante la hidrogenación estereoselectiva de 2,3-butanona en fase líquida en un reactor batch. Las condiciones de trabajo fueron: 10 a 40 bar de presión constante de H<sub>2</sub>, 313 a 363 K, 1200 rpm, alcohol isopropílico como solvente y una concentración de reactivo (2,3-butanodiona) de 0,015M.

A continuación, en la Figura N°1, se observa la conversión, en tanto por ciento, en función del tiempo para una experiencia realizada bajo las siguientes condiciones

de operación: 20 bar de presión constante de hidrógeno, 80°C de Temperatura, concentración de 2,3-butanodiona de 0,015M, 1200 rpm de velocidad de agitación y una concentración de catalizador de 1,26%*m/m*. La selectividad hacia 3-hidroxi-2-butanona se considera que es del 100%, dado a que no se detectan otros productos de reacción como por ejemplo 2,3-butanodiol.

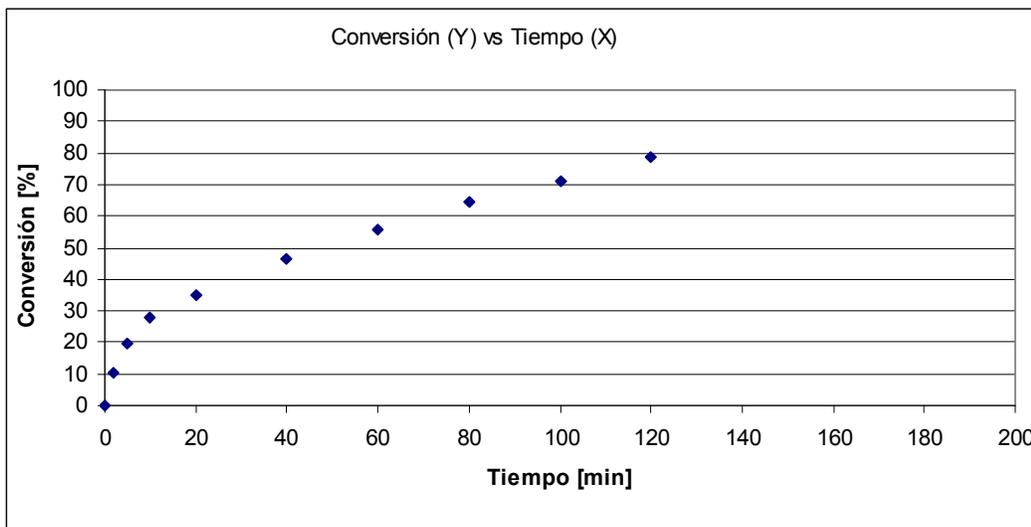


Figura N°1

Los resultados de actividad catalítica demostraron que los catalizadores preparados con Composites presentan menores efectos difusivos que el de alúmina. Sin embargo la actividad por masa de catalizador usando alúmina como soporte fue mayor. Esto podría deberse a que a igual carga metálica, el catalizador preparado sobre alúmina presenta una mayor dispersión de sitios metálicos activos. Por otro lado los soportes composites presentaron mejores cualidades de resistencia mecánica (resistencia a la compresión diametral y longitudinal, astringencia y abrasión), lo que hace que la pérdida de metal activo por formación de finos sea menor que en el caso de la alúmina.

De todos ellos, se determinó que el paladio soportado sobre alúmina presenta los mejores resultados de actividad y selectividad al producto deseado.

Si bien los catalizadores de Pd sobre soportes Composites presentan una menor actividad catalítica, sus buenas propiedades mecánicas los hacen aptos para su uso en procesos de hidrogenación semicontinuos, en reactores del tipo canasta.

#### Bibliografía:

- [1] S. Galvagno, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, J. Mol. Catal. 35 (1986) 365.
- [2] J. A. Slipszenko, S. P. Johnston, K. E. Simons, W. A. H. Vermeer and P. B. Wells, Journal of Catalysis 179, Pag: 267-276 (1998)
- [3] X. Zuo, H. Liu, J. Tian, J. Mol. Catal. A: Chem. 157 (2000) 217.
- [4] Patente de Invención: Instituto Nacional de la Propiedad Industrial N° P-090103151 "Soporte de catalizador y catalizador de los del tipo cáscara de huevo elaborado con dicho soporte y sus procesos de producción" J.M. Badano, C. Lederhos, M. Quiroga, P. L'Argentiere, C. Vera, C. Betti, I. Rintoul, L. Gugliotta (2009).