

## **SÍNTESIS DE CATALIZADORES MESOPOROSOS BIFUNCIONALES PARA LA CONVERSIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO EN $\gamma$ -VALEROLACTONA**

**Storti, Veronica**

*Facultad de Ingeniería Química UNL  
Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - CONICET*

*Directora: Sanchez, Bárbara S.*

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Mesoporoso, Ácido levulínico,  $\gamma$ - valerolactona

### **INTRODUCCIÓN**

Actualmente, el aprovechamiento de la biomasa como materia prima para la obtención de productos renovables de alto valor agregado es considerado uno de los mayores desafíos en el desarrollo de la química verde y sostenible. La biomasa más abundante es la lignocelulosa, el constituyente de las paredes celulares de las plantas. Uno de los productos químicos más prometedores obtenidos de la lignocelulosa es el ácido levulínico (AL) el cual se clasifica como una plataforma química clave para el desarrollo de biorrefinerías futuras. Resulta muy interesante la conversión de AL en ésteres de alquilo de ácido valérico, que se reconocen como un nuevo tipo de biocombustibles. Esta reacción cuenta con varias etapas, donde la primera es la transformación del AL en  $\gamma$ -valerolactona (GVL) por hidrogenación. Se sabe que las características estructurales y propiedades ácidas del catalizador influyen en el desempeño de la reacción. Es por esto que se propone trabajar con catalizadores soportados en la sílice mesoporosa KIT-6, debido a que la estructura de poros cúbicos 3D de este material está muy ramificada (Tang 2014).

### **OBJETIVOS**

El objetivo planteado en este trabajo es estudiar y desarrollar catalizadores bifuncionales metal-ácido mesoporosos para ser utilizados en la reacción de conversión de AL a GVL. Se estudiarán catalizadores soportados en la sílice mesoporosa KIT-6, conteniendo distintos porcentajes de Zr, Fe o Ni para el aporte de acidez y Rutenio.

Título del proyecto: Desarrollo de catalizadores mesoporosos ácidos para la obtención de biocombustibles y productos de alto valor agregado Instrumento: PICT 2018 - 03634 Año convocatoria: 2018 Organismo financiador: ANPCyT Director/a: Querini, Carlos
---

## METODOLOGÍA

### Preparación de catalizadores

Soporte: Se utilizó n-butanol, TEOS como fuente de Si y Pluronic P-123 como plantilla, en medio ácido (HCl). Este soporte se utilizó para sintetizar distintos catalizadores:

#### Catalizadores Zr-Ru:

- Incorporación de Zr: La zirconia se incorporó utilizando  $Zr(OC_2H_5)_4$  como precursor, siguiendo la metodología descrita como “grafting” (Meng 2018). Se prepararon catalizadores con una concentración teórica de 5%, 10% y 15% (p/p) de Zr. A estos catalizadores se los denominó KIT-6/Zr(x%).
- Incorporación de Ru: Se realizó por impregnación húmeda a partir de la solución de nanopartículas (NPs) de Ru (ver más adelante). Se prepararon catalizadores con un contenido teórico de Ru del 2% (p/p). Estas muestras se denominaron KIT-6/Zr(x%)-Ru.

#### Catalizadores Fe-Ru y Ni-Ru:

- Incorporación de Fe o Ni: Se disolvió el precursor de Fe ( $Fe(acac)_3$ ) o de Ni ( $Ni(NO_3)_2$ ) en etanol. Luego se agregó el soporte KIT-6, se ajustó a pH 10 con  $NH_4OH$ , se filtró y lavó con etanol. Finalmente se secó en estufa a  $80^\circ C$  y calcinó a  $550^\circ C$ . Se prepararon catalizadores con una concentración teórica de 5%, 10% y 15% (p/p) de Fe o Ni.
- Incorporación de Ru: Se realizó por impregnación húmeda a partir de la solución de nanopartículas de Ru, de manera análoga a lo realizado con los catalizadores de Zr. El contenido teórico de Ru se mantuvo en 2% (p/p). Los catalizadores obtenidos se denominaron KIT-6/Fe(x%)-Ru, y KIT-6/Ni(x%)-Ru.

Catalizadores Ru: Se prepararon catalizadores monometálicos de Ru 2% (p/p) utilizando la técnica de impregnación húmeda a partir de diferentes soluciones de Rutenio:

- Solución de  $Cl_3Ru$ : Al soporte KIT-6 se le incorporó la cantidad necesaria de la solución de  $Cl_3Ru$  (13g Ru/l), manteniendo en agitación hasta sequedad. Luego se secó en estufa y finalmente se redujo 2 hs a  $250^\circ C$  en flujo de  $H_2$ . (KIT-6/Ru-IMP).
- Solución de nanopartículas (NPs) de Ru: Se disolvieron en etilenglicol las cantidades necesarias de  $Cl_3Ru$  y polivinil pirrolidona (PVP). Se llevó a un baño a  $80^\circ C$  con agitación durante 45 min. y en atmósfera de  $N_2$  para inertizar. Luego se enfrió a  $4^\circ C$  y se agregó NaOH. Luego se llevó a  $120^\circ C$  durante 1,5 h, se lavó con acetona y se dejó reposar 24 hs. Finalmente, se eliminó la acetona y se redispersó en etanol (p/p)%. La incorporación de las NPs se realizó por evaporación del etanol dispersante de las NPs a  $80^\circ C$  hasta sequedad (KIT-6/Ru-NPs).

### Caracterización de los catalizadores:

Titulación potenciométrica: El potencial fue medido con un electrodo de LiCl saturado en etanol, conectado a un pHmetro Metrohm 913. Se disolvieron 50 mg del catalizador en 50 mL de acetonitrilo con agitación vigorosa, hasta que el potencial leído se estabilizó. Luego se tituló con una solución de butilamina-acetonitrilo (0.1 N) utilizando un caudal de 0.10

mL/min hasta obtener valores de potencial aproximadamente constantes.

Fluorescencia de rayos X (FRX): Esta técnica nos permite determinar la composición global del catalizador. Las muestras fueron analizadas utilizando un equipo Modelo EDX-720, marca Shimadzu.

### Evaluación catalítica:

Los catalizadores preparados fueron estudiados en la reacción de hidrogenación de ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona. La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo Parr en atmósfera de  $H_2$  a presión (217 psi) y temperatura controlada durante 1 h. Las muestras obtenidas se analizaron mediante cromatografía gaseosa (GC) utilizando un cromatógrafo marca Agilent, con columna FFAP y helio como gas carrier.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN:

Tabla 1: Resultados de la caracterización de los catalizadores: acidez y composición

Catalizador	Acidez [mmol/g]	%Zr (FRX)	% Zr teórico	% Ru (FRX)	% Ru teórico
KIT-6	0,006	-	-	-	-
KIT-6/Zr(5%)	0,006	3,92	5	-	-
KIT-6/Zr(10%)	0,007/0,033 (doble pico)	2,97	10	-	-
KIT-6/Zr(15%)	0,015/0,033 (doble pico)	4,08	15	-	-
KIT-6/Zr(15%)-Ru	N.D.	5,06	15	1,9	2

Comparando el valor de acidez medido para el soporte solo con los correspondientes a los catalizadores que contienen Zr, se observa que a medida que aumenta el porcentaje de Zr es posible detectar un pequeño incremento en la acidez. Sin embargo, los valores de acidez son bajos independientemente del contenido de Zr. La presencia de dos picos en las muestras de 10 y 15% Zr podría estar indicando sitios ácidos con diferente accesibilidad. Por FRX, se observa que el porcentaje de Zr detectado es mucho menor que el teórico esperado, lo cual permite concluir que el método de grafting no es muy efectivo para la incorporación de Zr en este soporte. Se detectaron contenidos de Zr similares en todas las muestras, independientemente de la cantidad de precursor de Zr agregado, lo cual permitiría inferir que la técnica de preparación no permite incorporar contenidos de Zr mayores al 5% aproximadamente. Se midió también el contenido de Ru, obteniéndose un valor bastante cercano al teórico esperado.

Para la evaluación catalítica se realizaron experiencias a 130°C y a 70° C, durante una

hora. Los resultados obtenidos se encuentran expresados en la Tabla 2 y Tabla 3 respectivamente. Para todos los casos el único producto de reacción observado fue GVL.

Tabla 2: Conversión a 130 °C, 1h de reacción

Muestra	Conversión [%]
KIT-6/Fe(10%)-Ru	82,5
KIT-6/Ni(5%)-Ru	18,6
KIT-6/Ni(10%)-Ru	38,6
KIT-6/Ru-NPs	100
KIT-6/Zr(15%)-Ru	100
KIT-6/Ru-IMP	100

Tabla 3: Conversión a 70 °C, 1h de reacción

Muestra	Conversión [%]
KIT-6/Ru-IMP	62,2
KIT-6/Zr(15%)-Ru	55,8

Inicialmente la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 130°C. Se observa que para estas condiciones, los catalizadores conteniendo Fe-Ru o Ni-Ru presentaron bajos valores de conversión, siendo el de Níquel el menos activo. En contraposición, tanto el catalizador de Zr-Ru, como los monometálicos de Ru alcanzan el 100% de conversión. Es por esto que para poder evidenciar la diferencia en la actividad catalítica de estos últimos, se decidió disminuir la temperatura a 70°C. En este caso, resultó más activo el catalizador monometálico de Ru, en adelante el trabajo se enfocará en explicar este comportamiento.

## CONCLUSIONES

El trabajo propuesto permitió concretar los objetivos planteados ya que se logró la preparación de catalizadores bifuncionales y la identificación de algunas de sus propiedades mediante diferentes técnicas de caracterización. También fue posible analizar los catalizadores en la reacción de interés, obteniendo resultados sobre su actividad catalítica. Cabe destacar que el siguiente trabajo sigue en ejecución, a futuro se busca avanzar en la caracterización de los catalizadores para intentar correlacionar las características fisicoquímicas de los materiales con la actividad catalítica observada.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Meng Q., Du P., Wang B., Duan A., Xu C., Zhao Z., Liu C., Hu D., Li Y., Xiao C.** 2018. Synthesis of zirconium modified FDU-12 by different methods and its application in dibenzothiophene hydrodesulfurization. RSC Advances 8 27565-27573.

**Tang X., Zeng X., Li Z., Hu L., Sun Y., Liu S.** 2014. Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply. Renew. sustain. energy rev. 40 608–620.