

SÍNTESIS DE SÍLICES MESOPOROSAS BIFUNCIONALES PARA LA OBTENCIÓN DE ÉSTERES VALÉRICOS A PARTIR DE γ -VALEROLACTONA

Rossi, Joaquín

Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" – FIQ UNL – CONICET
Directora: Sánchez, Barbara
Codirectora: Vergara, Lourdes

Área: Ingeniería

Palabras clave: sílices mesoporosas, γ -valerolactona, ésteres valéricos.

INTRODUCCIÓN

Existe una creciente demanda por el desarrollo de tecnologías que se basen en el uso de materias primas renovables, como la biomasa lignocelulósica. Entre las sustancias químicas que se pueden producir a partir de la biomasa, los ésteres valéricos (EV) destacan por ser excelentes componentes y aditivos oxigenados para combustibles como la gasolina y el diésel. En particular, el valerato de pentilo (VP) se puede obtener a través de la transformación catalítica de la γ -valerolactona (GVL), una molécula derivada de la biomasa lignocelulósica, en presencia de pentanol (PL). Dependiendo de las condiciones de reacción, principalmente de la presencia de un alcohol como reactivo, la conversión de GVL en EV puede tener lugar a través de dos mecanismos diferentes. En la Figura 1 (Martínez Figueredo K. G. y col., 2023) se muestran estas alternativas para el caso de usar pentanol como alcohol, obteniéndose por lo tanto valerato de pentilo.

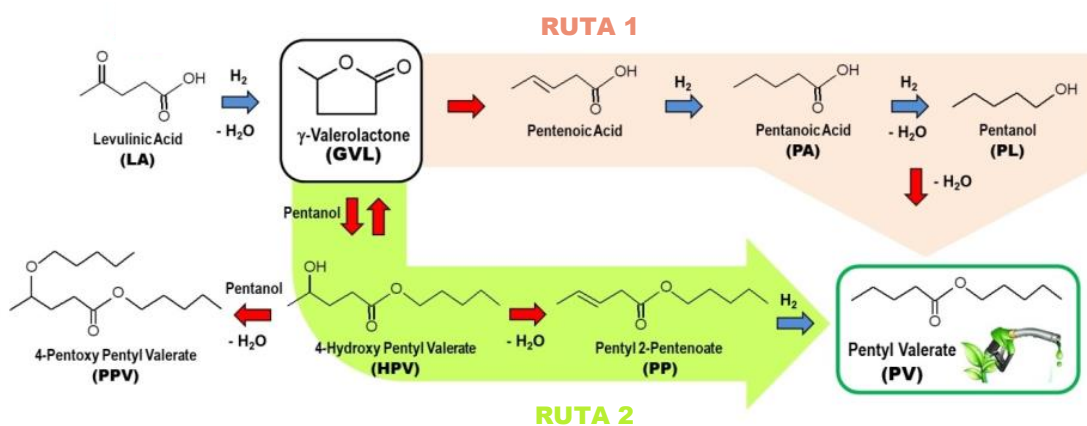


Figura 1: Esquemas de reacción para la producción de valerato de pentilo a partir de GVL

Título del proyecto: Biorrefinerías - Reacciones en tándem para la obtención de combustibles de segunda generación derivados de la biomasa.
Instrumento: PICT
Año de la convocatoria: 2021
Organismo financiador: ANPCyT
Director: Mendow, Gustavo

Lange J. P. y col. (2010) propusieron la Ruta 1 para producir ésteres valéricos a partir de GVL, en la que el ácido valérico es un intermediario clave. Una ruta de reacción alternativa fue introducida por Chan-Thaw C. E. y col. (2013) (Ruta 2), en la que la conversión de GVL se lleva a cabo en presencia de un alcohol que contiene la cadena de hidrocarburos del éster valérico deseado. En el caso de utilizar pentanol (PL) como reactivo, el proceso catalítico en un solo paso implica las siguientes transformaciones: (a) la apertura del anillo de GVL catalizada por ácido para formar 4-hidroxi pentil valerato (HPV); (b) la deshidratación intramolecular catalizada por ácido de HPV en 2-pentenoato de pentilo (PP) y (c) la hidrogenación catalizada por metal del doble enlace C=C de PP para producir pentil valerato (PV). Sin embargo, dependiendo de las características del catalizador ácido y las condiciones de reacción, el intermediario HPV también puede reaccionar con otra molécula de PL para formar 4-pentoxi pentil valerato (PPV), un producto indeseable. Además, otra posible reacción secundaria es la conversión de GVL en 2-metiltetrahidrofurano (MTHF) (indeseable, no mostrado en la Figura 1). Ambas rutas de reacción para la obtención de VE dependen del uso de catalizadores bifuncionales de tipo metal/ácido. Además de los estudios pioneros de Lange y Chan-Thaw, varios investigadores han reportado el uso de otros catalizadores y condiciones de reacción. En términos generales, se observa que la Ruta 1 se basó exclusivamente en el uso de catalizadores bifuncionales con soportes ácidos, mientras que la Ruta 2 empleó dos enfoques distintos: (a) utilizar sólidos ácidos como soportes y depositar la fase metálica sobre ellos, y (b) depositar la fase metálica sobre un soporte no ácido (como SiO₂), lo que genera partículas metálicas con una acidez de Lewis catalíticamente significativa (Martínez Figueredo K. G. y col., 2023).

En este trabajo se emplearon catalizadores metal-ácido soportados en diferentes sílices mesoporosas, que difieren en cuanto a su estructura porosa: MCM-41, MCM-48, FDU-12. Los soportes fueron modificados con aluminio con el objetivo de generar sitios ácidos de Lewis, y con Pd y Ru para incorporar la función metálica. Los catalizadores se evaluaron en la obtención de PV a partir de GVL, utilizando pentanol como solvente (Ruta 2).

OBJETIVOS

- Sintetizar los distintos tipos de catalizadores mesoporosos con sitios ácidos.
- Incorporar sitios activos de metales nobles (Pd y Ru) en los soportes ácidos seleccionados.
- Caracterizar los materiales obtenidos, con énfasis en las propiedades de acidez.
- Analizar el efecto de las propiedades de los catalizadores en la reacción de obtención de ésteres valéricos a partir de γ -valerolactona, en reactor batch.

METODOLOGÍA

Síntesis de catalizadores: Tres tipos de catalizadores se sintetizaron incorporando aluminio a las sílices mesoporosas MCM-41, MCM-48 y FDU-12, con el objetivo de obtener sitios ácidos de tipo Lewis. La incorporación de aluminio se realizó por *co-condensación*, es decir, en simultáneo a la obtención de la estructura mesoporosa de la sílice correspondiente. Se utilizaron dos precursores distintos de aluminio: NaAlO₂ y AlCl₃. Las cantidades de la correspondiente sal precursora de aluminio se agregaron en cantidad tal de lograr una relación molar $\frac{SiO_2}{AlO_3} = 25$. Los procedimientos de síntesis han sido reportados previamente en la bibliografía (Huang L. y Kruk M., 2015; Domínguez S. y col., 2008)

En muestras seleccionadas, se realizó un post-tratamiento con hidróxido de amonio con el objetivo de modificar la acidez. El mismo consistió en agregar 50 ml de una solución de NH_4NO_3 (1M) en agitación a 80 °C durante 6 h.

Por último, para incorporar la función metálica a los distintos soportes, se utilizó el método de *impregnación húmeda*. Se prepararon catalizadores conteniendo Pd (2% p/p) y Ru (2% p/p). Se utilizaron como precursores soluciones de PdCl_2 y RuCl_3 . La cantidad necesaria de la solución metálica se agrega al soporte, y se agita a 120 °C hasta sequedad. Luego se calcina en flujo de aire (550 °C, 2 h) y se reduce en corriente de H_2 (250 °C, 2 h).

Caracterización de los catalizadores: Hasta el momento, se trabajó fundamentalmente en la caracterización de la acidez mediante:

- Titulación potenciométrica, utilizando butilamina como especie titulante (base):

El potencial electroquímico de la solución se mide con un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un pHmetro Metrohm 913, mientras se añade la solución titulante (butilamina-acetonitrilo 0.1 N) a un caudal de 0.10 mL/min hasta obtener valores de potencial aproximadamente constantes. La acidez se calcula usando la Ec (1)

$$\text{Acidez} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g cat.}} \right] = \frac{N_{\text{Butilamina}} \cdot V_{\text{Butilamina}}}{m_{\text{catalizador}}} \quad (1)$$

- TPD de Piridina (Desorción a Temperatura Programada de Piridina):

Se utiliza para caracterizar la acidez de los catalizadores midiendo la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos mediante la adsorción y posterior desorción de una molécula base, en este caso, piridina. La acidez se calcula mediante la Ec (2):

$$\text{Acidez} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g cat.}} \right] = \frac{\text{Area} \cdot F_{\text{calibración}}}{m_{\text{catalizador}}} \quad (2)$$

Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales preparados:

Los catalizadores preparados fueron ensayados en la reacción de obtención de ésteres valéricos a partir de γ -valerolactona. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch de acero inoxidable, presurizado a 20 bar con H_2 gaseoso, operando a 250 °C. El reactor se cargó con una mezcla de GVL y exceso de pentanol (relación molar pentanol/GVL= 24) y 250 mg de catalizador. Las muestras obtenidas al final de la reacción (5 h) fueron filtradas y se analizaron por cromatografía gaseosa, utilizando una columna WAXPlus (Zebron) y ácido acético como estándar interno (2% p/p).

RESULTADOS

Tabla 1. Resultados de caracterización y desempeño en la reacción de estudio.

Catalizador	% Conversión Global de γ -valerolactona	Técnica de Caracterización	Acidez [mmol/g cat.]
Al-MCM-41 (AlCl_3)	60,20	Potenciometría	0,15
		TPD	0,15
Al-MCM-41 (NaAlO_2)	52,80	Potenciometría	0,22
		TPD	n.d.
Al-MCM-48 (AlCl_3)	40,96	Potenciometría	0,19
		TPD	0,15
Al-MCM-48 (NaAlO_2)	41,74	Potenciometría	0,23

		TPD	n.d.
H-Al-MCM-48 (NaAlO ₂)	73,79	Potenciometría	0,41
		TPD	0,38
Ru-H-Al-MCM-48	70,52	Potenciometría	0,36
		TPD	0,38
Pd-Al-MCM-48	24,35	Potenciometría	0,11
		TPD	n.d.
Al-FDU-12 (NaAlO ₂)	8,21	Potenciometría	0,09
		TPD	0,06

En la Tabla 1, no se presentan resultados de selectividad, ya que la identificación de los distintos compuestos aún está en curso. Por lo tanto, los resultados de conversión obtenidos con los catalizadores que sólo tienen sitios ácidos son orientativos de su actividad catalítica, pero resultará imprescindible evaluar la selectividad para completar el estudio, ya que como se mostró en el esquema de reacción (Figura 1), la reacción puede evolucionar hacia productos indeseados. Mediante experiencias de esterificación con catálisis homogénea se pudo identificar el pico correspondiente al pentil valerato (producto deseado). Con esta información, se pudo determinar que en los experimentos realizados con catalizadores que contienen sitios ácidos y metálicos, se logró conversión a ésteres valéricos. La cuantificación de este compuesto aún está pendiente.

CONCLUSIONES

La incorporación de aluminio en las sílices MCM-41 y MCM-48 fue exitosa según el método empleado, a diferencia de lo observado en la sílice FDU-12. Esta diferencia se puede evidenciar tanto en los valores de acidez como en las conversiones obtenidas en las reacciones. Se atribuye este resultado a que la síntesis de FDU-12 se realiza en medio ácido, a diferencia de las otras dos sílices, que se obtienen en medio básico. Se están ensayando métodos alternativos para la incorporación de aluminio en FDU-12.

El post-tratamiento con amonio logró mejorar la acidez de la sílice MCM-48, y esto también se vio reflejado en una mejor conversión de GVL. El agregado de 2%Ru a esta sílice permitió obtener una buena conversión, con selectividad a pentil valerato. Queda pendiente al momento del envío de este trabajo la cuantificación de dicha selectividad. En cuanto al Pd, la incorporación de este metal provocó una disminución en la acidez y en consecuencia en la conversión de la γ -valerolactona, lo que podría atribuirse al bloqueo de sitios ácidos por parte del metal. Será necesario realizar más estudios para comprobar esta hipótesis.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Chan-Thaw C.E., Marelli M., Psaro R., Ravasio N., Zaccheria F., 2013.** Biocombustibles de nueva generación: γ -Valerolactona en ésteres valéricos en un solo recipiente. RSC Adv., 3, 1302-1306
- Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Linares-Solano Á., Cazorla-Amorós D., 2008.** Materiales inorgánicos como soportes para nanopartículas de paladio. Journal of Catalysis, 257, 87–95
- Huang L., Kruk M., 2015.** Plantilla versátil de agente tensioactivo/hinchador para la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas de poros grandes y nanopartículas huecas relacionadas. Chem. Mater., 27, 679-689
- Lange J.P., Price R., Ayoub P-M., Louis J., Petrus L., Clarke L., Gosselink H., 2010.** Biocombustibles valéricos: una plataforma de combustibles celulósicos para el transporte. Angew. Chem. Int., Ed. 49, 4479-4483
- Martínez Figueredo K. G., Martínez F. A., Segobia D.J., Bertero N. M., 2023.** Biocombustibles valéricos a partir de γ -valerolactona derivada de biomasa. ChemPlusChem, Ed. 202300381, 88.