

OBTENCIÓN DE ACETATO DE ISOAMILO POR CATÁLISIS HETEROGÉNEA A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS DERIVADAS DE BIOMASA

Facundo Bender

INCAPE – Centro Científico Tecnológico (CCT) Santa Fe – FIQ-UNL-CONICET, Santa Fe.

Nicolás Maximiliano Bertero (Director)

María Eugenia Sad (Co-director)

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: esterificación, ácido acético, catálisis heterogénea

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, producto de la creciente población mundial y del aumento del consumo, ha surgido la imperiosa necesidad de encontrar materias primas alternativas para la elaboración de productos químicos. Dentro de estas materias primas, se encuentra la biomasa lignocelulósica proveniente de desechos forestales y agropecuarios, la cual no compromete la utilización de recursos naturales destinados a la alimentación. En particular, el ácido acético (AA) puede obtenerse de la biomasa mediante pirólisis de materiales lignocelulósicos tales como maderas (Saha y col, 2000), mientras que el alcohol isoamílico (AI) se puede obtener del aceite de fusel, un residuo agroindustrial proveniente de la producción de etanol a partir de caña de azúcar por fermentación (Osorio-Viana y col, 2013). En el presente trabajo proponemos concretamente la valorización de estos productos derivados de biomasa mediante la reacción de esterificación (Figura 1) para obtener el acetato de isoamilo (AIA), cuyo principal uso es como aromatizante en refrescos y sabor artificial en lácteos, pero también es utilizado en la elaboración de perfumes, como solvente eco-compatible, en esmaltes, madera plástica, encolado y acabado de textiles, compuestos para impresión y como feromona para atraer a las abejas melíferas (Saha y col, 2005).

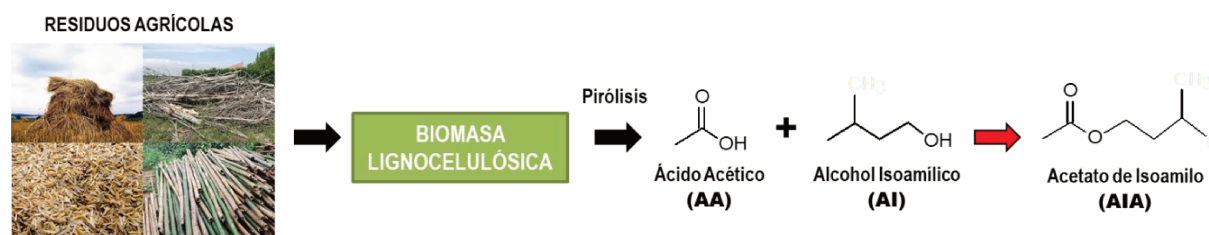


Figura 1: Obtención de AIA mediante la esterificación de AA con AI provenientes de biomasa.

En el ámbito industrial, las reacciones de esterificación entre ácidos carboxílicos y alcoholes han sido tradicionalmente llevadas a cabo en fase líquida empleado catálisis homogénea basada en ácidos minerales fuertes, tales como sulfúrico, clorhídrico u ortofosfórico, que resultan altamente corrosivos, tóxicos y contaminantes, generando subsecuentemente

Título del proyecto: Valorización de ácidos provenientes de biomasa de residuos agrícolas y forestales mediante reacciones de esterificación

Instrumento: PICT

Año de la convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Sad, María Eugenia

desechos que deben ser neutralizados para disminuir el significativo impacto ambiental (Sirsam y col, 2016). En la literatura se ha informado la esterificación de AA con AI empleando catalizadores sólidos ácidos basados en $H_3PW_{12}O_{40}$ y las sales derivadas de la sustitución parcial de H con Cs o K pero conduciendo la reacción en fase gaseosa y obteniéndose buenos valores de actividad y selectividad (cercaos al 80%). Sin embargo, dado que la reacción se llevó a cabo a 180 °C, además del producto de la esterificación se obtienen productos de la deshidratación del alcohol isoamílico (Pizzio y col, 2013).

En este contexto, se estudiarán procesos de esterificación en fase líquida que empleen catalizadores sólidos ácidos recuperables por decantación o filtración. De esta manera, se busca mitigar los problemas inherentes a la corrosión, alta toxicidad y disposición de residuos, al tiempo que se minimiza el riesgo de accidentes para el personal.

OBJETIVOS

El objetivo general de esta investigación es producir AIA a partir de AA y AI mediante un proceso de esterificación en fase líquida aplicando catálisis heterogénea basada en sólidos ácidos. En particular, se lleva a cabo un estudio de la influencia de la acidez de diversos sólidos en la conversión final y velocidad inicial de esterificación de AA con AI, con el propósito de obtener información concerniente al tipo de acidez necesaria (Lewis/Brønsted), fuerza y densidad de sitios ácidos para este proceso de esterificación.

METODOLOGÍA

Inicialmente, se adquirieron distintos tipos sólidos ácidos como muestras de $SiO_2-Al_2O_3$ con relaciones Si/Al de 7,10, 40 y 70 (denominadas SA7, SA10, SA40 y SA70), zeolita HBEA y resina Amberlyst 36. También se preparó $ZnO(20\%)/SiO_2$ por impregnación a humedad incipiente de SiO_2 comercial (soporte) con una solución acuosa de $ZnCl_2$.

Las propiedades texturales de las muestras (área superficial específica y volumen de poro) fueron determinadas por adsorción física de N_2 a -196 °C, los datos de composición elemental por plasma acoplado inductivamente (ICP). Las propiedades ácidas como la densidad total de sitios y la fuerza relativa fueron determinadas por desorción a temperatura programada de NH_3 (DTP NH_3) preadsorbido a 100 °C, mientras que el balance Lewis/Brønsted se obtuvo por FTIR de piridina preadsorbida. Por otro lado, la naturaleza de los sitios ácidos superficiales fue estudiada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula sonda en el rango de 1400-1700 cm^{-1} . Esta técnica permitió identificar y diferenciar los sitios ácidos de Brønsted (B) y Lewis (L) presentes en los sólidos ácidos. Previo a la caracterización y a los ensayos de actividad catalítica, los sólidos (a excepción de Amberlyst 36) fueron calcinados en flujo de aire a 450°C durante 4 h con el fin de eliminar agua y sustancias ambientales adsorbidas.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tanque de vidrio (mostrado en Figura 2), operado de manera discontinua, durante 5 horas y a una temperatura constante de 90°C. Se utilizaron un volumen total de 40 ml y una masa de catalizador de 1 gramo. La mezcla de reacción y la glicerina fueron agitadas magnéticamente. El AA y el AI se cargaron en una relación molar 1:1 y la reacción se llevó a cabo sin solvente. Para minimizar la volatilización parcial de los componentes de la mezcla de reacción, se utilizó un condensador de vidrio, conectado a la tapa del reactor, por el que se circuló agua fría desde un contenedor con hielo. Las muestras extraídas del reactor fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa utilizando nitrobenzeno como estándar interno cromatográfico. Para el análisis cromatográfico se utilizó un cromatógrafo Agilent 6850 y con el objetivo de lograr una máxima resolución de los compuestos de interés se estableció un programa de temperatura para el horno que

consistió en una temperatura inicial de 45 °C durante 6 minutos, seguida de una rampa de calentamiento a una velocidad de 20 °C/min hasta 200°C. Para el inyector se utilizó una temperatura de 240 °C y una relación de split de 20, usando N₂ como gas portador y auxiliar. El caudal de N₂ por la columna fue de 1 mL/min y la temperatura del detector fue de 300 °C. Los factores de respuesta de los componentes de reacción relativos al estándar fueron obtenidos a partir de soluciones patrón de las sustancias mencionadas diluidas en acetonitrilo (realizando diluciones 1:100 y 1:200).

La conversión (X) del reactivo AI (o igualmente para el AA) se calculó según la ecuación 1:

$$X_{AI}(\%) = \frac{C_{AI}^0 - C_{AI}}{C_{AI}^0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$



Figura 2: Equipo usado en los ensayos de actividad catalítica.

Donde C_{AI}^0 es la concentración inicial de AI y C_{AI} es la concentración al tiempo en el cual se tomó la muestra, determinada por análisis cromatográfico. Finalmente, se determinó la velocidad de reacción inicial por unidad de masa de catalizador mediante ajuste polinómico de la curva de concentración de AIA en función del parámetro $W \cdot t / n_{AI}^0$ y diferenciación a tiempo cero, donde W es la masa de catalizador utilizado, t es el tiempo de reacción y n_{AI}^0 es el número de moles iniciales de AI.

RESULTADOS / CONCLUSIONES

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las propiedades texturales y ácidas de los sólidos. El sólido con la menor superficie específica es Amberlyst 36, luego en orden creciente viene el ZnO/SiO₂, las muestras de SiO₂-Al₂O₃ y con el mayor valor la zeolita HBEA. Contrariamente, en lo que respecta al volumen de poros, el menor valor fue el de HBEA.

Por DTP de NH₃ (no mostrado aquí), para las muestras de SiO₂-Al₂O₃ se observó una banda muy ancha y asimétrica entre 100 °C y 673 °C con un máximo cercano a 200 °C y un hombro a aproximadamente 390 °C. Esto refleja un amplio rango de fuerza ácida de sus sitios. La muestra de HBEA también exhibió una banda asimétrica de desorción de NH₃ entre 100 °C y 500 °C con el máximo aproximadamente en 227 °C, no observándose desorción por encima de 500 °C lo que indica la ausencia de sitios ácidos muy fuertes. ZnO/SiO₂ mostró una banda de desorción intensa y ancha entre 220 °C y 500 °C con el máximo aproximadamente a 300 °C, reflejando la presencia de sitios ácidos de variada fuerza. Amberlyst 36 no pudo someterse a experimentos de DTP de NH₃ y el valor de su densidad de sitios ácidos fue obtenido del fabricante. Por otro lado, es bien sabido que dicha muestra contiene exclusivamente sitios ácidos de Brønsted.

La evolución de la conversión de los reactivos en función del tiempo obtenida durante los ensayos de actividad catalítica se muestra en la Figura 3 y los valores de la conversión final y la velocidad de inicial de reacción se presentan en la Tabla 1. Resulta relevante destacar el hecho de que en ningún caso se observó la presencia de subproductos de reacción, detectándose solamente AIA. Esto indica que sobre estos catalizadores y en estas condiciones experimentales no se produce la deshidratación intramolecular ni intermolecular del AI, a diferencia de lo observado en fase gaseosa a 180 °C (Pizzio y col, 2013).

Tabla 1: resultados de caracterización y de actividad catalítica obtenidos.

Catalizador	Si/Al	S_g (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	n_A ($\mu mol/g$)	L/(L+B)	r_{Al}^0 ($mol/gc.min$)	X_{Al} (%)
Amberlyst 36	-	33	0,20	3300	0	$3,52 \times 10^{-3}$	80,6
SA7	7	460	0,74	1058	0,79	$3,46 \times 10^{-4}$	22,2
SA10	10	400	0,75	772	1 (a)	$2,59 \times 10^{-4}$	23,0
SA40	40	500	0,90	675	0,81 (a)	$2,63 \times 10^{-4}$	21,0
SA70	70	386	0,27	108,1	0,75 (a)	$3,28 \times 10^{-4}$	22,2
ZnO/SiO ₂	-	220	0,47	2244	1	$2,65 \times 10^{-4}$	26,0
HBEA	12,5	560	0,17	504	0,5	$4,51 \times 10^{-4}$	39,6

(a) Obtenido de literatura (Hahn y col, 2014).

Como se observa en la Tabla 1 y Figura 3, los catalizadores que poseen una elevada proporción de sitios de Lewis (SA7, SA10, SA40, SA70 y ZnO/SiO₂) sólo lograron alcanzar una conversión final levemente superior que la observada en la reacción sin catalizador (blanco). HBEA con una proporción similar de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted logró una conversión y velocidad de reacción inicial intermedia entre las muestras anteriores y Amberlyst 36. Ésta última, conteniendo sitios ácidos de Brønsted fuertes fue el catalizador más activo tanto inicialmente (mostrando una velocidad inicial de esterificación casi un orden de magnitud mayor que HBEA) como al cabo de 5 h, logrado una conversión final de 80,6%, prácticamente duplicando el valor obtenido sobre HBEA. Tras el análisis de estos resultados, se llega a la conclusión de que esta reacción de esterificación se ve favorecida al usar catalizadores con una proporción de sitios de Brønsted superior al 50%, dado que los sitios de Lewis no resultan significativamente activos. Estos hallazgos son de gran relevancia para optimizar el proceso de esterificación al seleccionar adecuadamente el tipo de acidez en el sólido. Estos resultados resultarán de utilidad para planificar la nueva serie de catalizadores a ensayar.

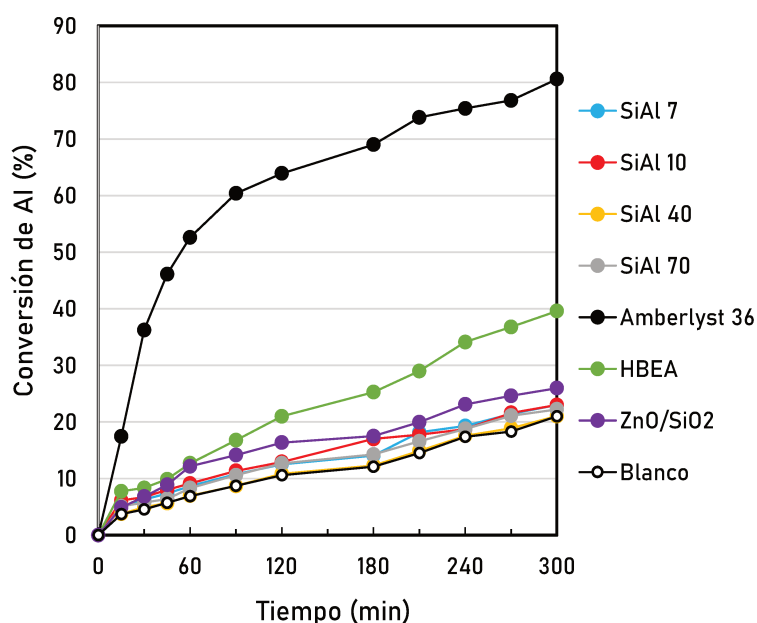


Figura 3: Conversión de Al y AA en AIA en función del tiempo sobre los diferentes catalizadores sólidos.

BIBLIOGRAFÍA

- Hahn, T., Bentrup, U., Armbrüster, M., [b] Evgenii V., Kondratenko, E., Linke, D. 2014. ChemCatChem 6. 1664–1672.
- Osorio-Viana, W., Duque-Bernal, M., Fontalvo, J., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.A. 2013. Chem. Eng. Sci. 101. 755–763.
- Pizzio L.R., Vázquez, P.G., Cáceres, C. V., Blanco, M.N. 2003. Appl. Catal. A Gen. 256. 125–139.
- Saha, B, Chopade, S.P., Mahajani, S.M. 2000. Catal. Today 60. 147–157.
- Saha, B., Teo, H.T.R. Alqahtani, A. 2005. Int. J. Chem. React. Eng. 3. A11.
- Sirsam, R., Hansora, D., Usmani, G.A. 2016. J. Inst. Eng. Ser. E 97. 167–181.