

# CONVERSIÓN CATALÍTICA DE $\gamma$ -VALEROLACTONA SOBRE SÓLIDOS ÁCIDOS

Martínez Figueredo, Karla<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) (FIQ - UNL, CONICET)

Director: Bertero, Nicolás

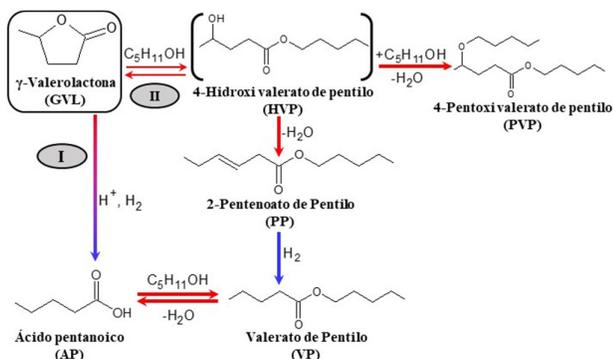
Codirector: Segobia, Darío

Área: Ingeniería

Palabras claves:  $\gamma$ -valerolactona; ésteres valéricos; catálisis ácida

## INTRODUCCIÓN

Los ésteres valéricos son compuestos débilmente polares, presentan buena estabilidad a la oxidación y no son corrosivos, propiedades que los convierten en excelentes componentes y aditivos oxigenados para los combustibles como la gasolina y diésel (Houghton y col., 2001). En particular, la síntesis del valerato de pentilo (VP) resulta de interés debido a que sus propiedades hacen que sea apropiado para motores diésel, sin modificar significativamente el rendimiento del motor ni las emisiones incluso al ser usado en proporciones cercanas al 20% en volumen (Contino y col., 2014). El VP se puede obtener mediante dos rutas diferentes a partir de la transformación catalítica de la  $\gamma$ -valerolactona (GVL), molécula



**Figura 1:** Rutas de obtención de los biocombustibles valéricos (flechas rojas indican reacciones catalizadas por ácidos y flechas azules catalizadas por metales).

derivada de la biomasa lignocelulósica, en presencia de pentanol, tal como se puede observar en la Figura 1. La ruta (I) implica la apertura del anillo de la GVL e hidrogenación para producir el ácido pentanoico (AP), que en presencia de pentanol y un catalizador ácido se esterifica formando VP. La ruta (II) involucra inicialmente la adición nucleofílica del pentanol al grupo carboxílico de la GVL para generar el 4-hidroxi valerato de pentilo (HVP), que puede deshidratarse a 2-pentenoato de pentilo (PP) el cual finalmente puede hidrogenarse a VP. Al mismo tiempo, el HVP en presencia de pentanol y catalizador ácido puede eterificarse a 4-pentoxi valerato de pentilo (PVP). Por lo tanto, la obtención selectiva del intermediario 2-pentenoato de pentilo (precursor del PV) desde GVL resulta de interés.

## OBJETIVOS

En este trabajo se estudia el desempeño en reacción de catalizadores sólidos con diferente tipo, fuerza y densidad de sitios ácidos, con el propósito de determinar los requerimientos de acidez para obtener selectivamente el intermediario PP desde GVL en pentanol.

Título del proyecto: Valorización y aprovechamiento de residuos agrícolas y forestales vía la obtención de productos valiosos a partir de ácido levulínico.

Instrumento: PICT 3545.

Año convocatoria: 2015.

Organismo financiador: ANPCyT.

Director: Dr. Andrés F. Trasarti.

## METODOLOGÍA

### Preparación de catalizadores.

La muestra comercial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ketjen CK-300) fue calcinada a 300 °C,  $\text{SiO}_2$  comercial (Grace G62) fue calcinada a 450 °C,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  G135 (Aldrich) y las zeolitas HBEA (Zeolyst), HZSM-5 (Zeocat Pentasil PZ-2/54) y NaY (UOP-Y54) fueron calcinadas a 500 °C, en todos los casos en aire por 2 h. La zeolita HY fue preparada mediante doble intercambio iónico de una zeolita comercial NaY (UOP-Y 54, Si/Al = 2,4) con cloruro de amonio (Merk, 99,8%) a 80 °C y posterior calcinación en aire a 450 °C.  $\text{ZnO}(20\%)/\text{SiO}_2$  se preparó por impregnación a humedad incipiente de  $\text{SiO}_2$  con solución acuosa de  $\text{ZnCl}_2$  (Aldrich).

### Caracterización de los catalizadores.

Las propiedades texturales de los sólidos calcinados fueron determinadas por adsorción física de  $\text{N}_2$  a -196 °C, empleando un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000.

La densidad total y la fuerza relativa de los sitios ácidos se determinaron por desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada (DTP). Las muestras fueron pretratadas a 300 °C en flujo de He y luego expuestas a una corriente de  $\text{NH}_3(1\%)/\text{He}$  a 100 °C. El  $\text{NH}_3$  débilmente adsorbido fue removido en flujo de He a 100 °C por 2 h. La desorción de  $\text{NH}_3$  se realizó calentando a 10 °C/min hasta 500 °C, analizando la concentración de  $\text{NH}_3$  en el gas efluente con un espectrómetro de masas Baltzer Omnistar.

La naturaleza de los sitios ácidos se determinó por espectroscopía de infrarrojo (FTIR) usando un espectrómetro Shimadzu FTIR-8101M y piridina como molécula sonda. Las muestras fueron previamente desgasadas a 300 °C. Los espectros fueron adquiridos a temperatura ambiente antes y después de la desorción de piridina y posterior evacuación a 150 °C por 30 minutos.

### Ensayos de actividad catalítica.

Las experiencias de actividad catalítica se realizaron en un reactor Parr 4565 a 250 °C, con una velocidad de agitación de 636 rpm y usando pentanol (Aldrich) como solvente. El reactor se cargó con 40 mL de pentanol, 1,5 mL de GVL (Aldrich), 0,5 mL de hexadecano (Aldrich) (estándar interno) y 0,25 g de catalizador calcinado. El sistema se calentó hasta 250 °C a 2 °C/min. Este instante se consideró el tiempo cero de reacción. Las evoluciones de las concentraciones de los reactivos y productos durante la reacción se analizaron con un cromatógrafo gaseoso Agilent 6850 GC equipado con una columna capilar HP-1 (50 m  $\times$  0.32 mm ID, 1.05  $\mu\text{m}$  film). La conversión de la GVL se calculó a través de la ecuación (1):

$$X_{\text{GVL}} = \frac{(C_{\text{GVL}}^{\circ} - C_{\text{GVL}})}{C_{\text{GVL}}^{\circ}} \times 100 \quad (1)$$

donde  $C_{\text{GVL}}^{\circ}$  es la concentración inicial de GVL y  $C_{\text{GVL}}$  es la concentración al tiempo t. La selectividad ( $S_i$ ) a un dado producto i se calculó mediante la ecuación (2):

$$S_i = \frac{C_i}{(C_{\text{GVL}}^{\circ} - C_{\text{GVL}})} \times 100 \quad (2)$$

siendo  $C_i$  la concentración del producto i.

El rendimiento a un producto i ( $\eta_i$ ) fue calculado como se detalla en la ecuación (3):

$$\eta_i = \frac{C_i}{C_{\text{GVL}}^{\circ}} \times 100 \quad (3)$$

## RESULTADOS

### Caracterización de los sólidos ácidos.

Los resultados de caracterización de los sólidos ácidos se presentan en la Tabla 1. Los sólidos ácidos mostraron valores de  $S_g$  entre 125 y 700  $m^2/g$ , donde la muestra con menor  $S_g$  fue ZnO/SiO<sub>2</sub> en la cual se observó una notable reducción de la  $S_g$  con respecto a la SiO<sub>2</sub> (230  $m^2/g$ ). Respecto al tamaño medio de poro se puede observar que se ensayaron tanto sólidos microporosos ( $D_p < 20 \text{ \AA}$ ) como también mesoporosos ( $20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$ ). Respecto a las propiedades ácidas, la densidad superficial de sitios ácidos ( $n_A$ ) determinada por DTP de NH<sub>3</sub> siguió el patrón: ZnO/SiO<sub>2</sub> > HZSM-5 > HY > HBEA  $\cong$  SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NaY >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. Respecto a la naturaleza de la acidez determinada por FTIR de piridina, para la relación L/(L+B) se determinó el patrón:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = ZnO/SiO<sub>2</sub> = NaY > SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HY > HZSM-5  $\cong$  HBEA indicando que los sólidos poseen exclusivamente sitios ácidos de Lewis o ambos tipos de sitios hasta una proporción similar para las zeolitas HZSM-5 y HBEA. En resumen, la serie de sólidos a ensayar posee variadas propiedades ácidas y texturales.

**Tabla 1:** Resultados de caracterización de los sólidos ácidos.

Catalizador	Si/Al <sup>(a)</sup>	$S_g$ <sup>(b)</sup> ( $m^2/g$ )	$V_p$ <sup>(b)</sup> ( $cm^3/g$ )	$D_p$ ( $\text{\AA}$ )	DTP <sub>NH<sub>3</sub></sub> <sup>(d)</sup> $T_{MAX}$ ( $^{\circ}C$ )	$n_A$ <sup>(d)</sup> ( $\mu mol/m^2$ )	L/(L+B) <sup>(e)</sup>
SiO <sub>2</sub>	$\infty$	230	1,19	200 <sup>(c)</sup>	-	0	-
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	180	0,25	41 <sup>(c)</sup>	200	0,11	1
ZnO/SiO <sub>2</sub>	-	125	0,36	170 <sup>(c)</sup>	300	10,2	1
NaY	2,8	700	0,33	7,4	260	0,40	1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	462	0,74	50 <sup>(c)</sup>	220	0,82	0,79
HY	2,4	660	0,26	7,4	210	2,09	0,60
HZSM-5	20	350	0,16	5,1 x 5,5 / 5,3 x 5,6	130/360	2,20	0,50
HBEA	12,5	560	0,17	6,6 x 6,7 / 5,6 x 5,6	227	0,89	0,45

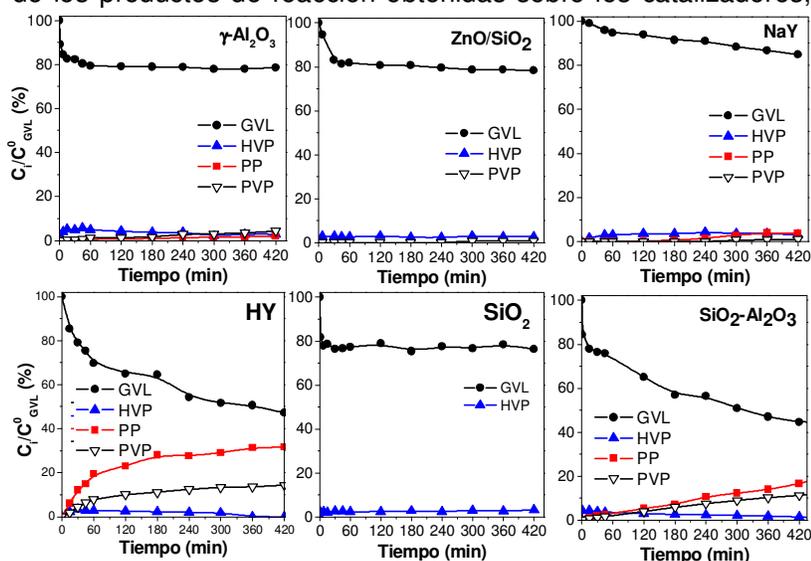
(a) Determinado por EAA; (b) determinado por adsorción física de N<sub>2</sub> a -196  $^{\circ}C$ ; (c) calculado a partir del método BJH; (d) determinado por DTP de NH<sub>3</sub>; (e) obtenido por FTIR de piridina adsorbida.

### Ensayos de actividad catalítica.

En la Figura 2 se muestran las evoluciones temporales de las concentraciones adimensionales de GVL y de los productos de reacción obtenidas sobre los catalizadores, resumiéndose la información en Tabla 2.

Sobre estos sólidos ácidos la conversión catalítica de GVL procedió mediante la adición nucleofílica del pentanol al grupo carboxílico de la GVL (generando HVP) seguida, dependiendo de las propiedades ácidas, de la deshidratación de HVP a PP.

Cuando la reacción se llevó a cabo sin catalizador se observó un 10 % de conversión



**Figura 2:** Desempeño catalítico de los sólidos ácidos en la conversión de GVL a PP [ $T=250 \text{ }^{\circ}C$ ,  $W_C=0,25 \text{ g}$ ].

**Tabla 2:** Resultados catalíticos sobre los sólidos ácidos.

Catalizador	Tiempo (min)	X <sub>GVL</sub> (%)	η <sub>PP</sub> (%)	S <sub>PP</sub> (%)	Balance C (%)
Ninguno	420	10,0	0	0	95,1
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	22,1	2,1	9,5	87,2
ZnO/SiO <sub>2</sub>	420	21,7	0	0	81,9
NaY	420	15,4	3,9	25,3	92,9
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	55,5	16,5	29,7	73,6
HY	420	52,9	31,6	59,7	93,1

de GVL luego de 7 h, sin embargo, sólo se detectó HVP como producto. En el caso de las zeolitas HZSM-5 y HBEA los experimentos debieron ser interrumpidos por el aumento dramático de la presión dentro del reactor debido a la formación de penteno por la deshidratación del pentanol sobre los sitios ácidos. Esto indica que sobre estos catalizadores

la conversión de GVL resulta minoritaria frente a la conversión indeseable del solvente a productos gaseosos. Con respecto a la distribución de productos, en todos los casos se detectó el intermediario HVP en baja concentración, producto de su conversión consecutiva a PP y/o PVP sobre los sitios ácidos. Sólo en el caso de ZnO/SiO<sub>2</sub> no se observó ni PP ni PVP, al igual que cuando la reacción se realizó usando SiO<sub>2</sub>, un sólido sin sitios ácidos. Los mejores resultados de conversión de GVL se obtuvieron sobre la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la zeolita HY, alcanzándose una conversión del 55,5% y 52,9%, respectivamente, luego de 7 h de reacción. Con respecto, al rendimiento a PP la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un valor de 16,5%, mientras que con la zeolita HY se alcanzó un valor de 31,6%. Estos resultados demuestran que para la obtención del intermediario 2-pentanoato de pentilo (PP) desde GVL en presencia de pentanol es necesaria la presencia simultánea de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted. Cuando el catalizador tiene mayor cantidad de sitios de Lewis la conversión de la GVL es baja, mientras que cuando contiene una mayor proporción de sitios de Brønsted se favorece la reacción de deshidratación del pentanol.

## CONCLUSIONES

La obtención de 2-pentanoato de pentilo desde γ-valerolactona en presencia de pentanol es factible de realizarse sobre sólidos ácidos que posean sitios ácidos de naturaleza mixta Lewis y Brønsted como lo son SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o la zeolita HY. Estos resultados confirman el potencial de la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para obtener selectivamente 2-pentanoato de pentilo desde γ-valerolactona en presencia de pentanol. El uso de este sólido ácido como soporte del catalizador bifuncional en la obtención de biocombustibles valéricos aún no ha sido informado en la literatura y resulta interesante de ser explorado.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

**Contino F., Dagaut P., Dayma G., Halter F., Foucher F., Mounaïm-Rousselle C. (2014).** Combustion and emissions characteristics of valeric biofuels in a compression ignition engine. Journal of Energy Engineering, 140, A4014013-1 - A4014013-6.

**Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguera M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A. (2001).** Climate change 2001: the scientific basis. Cambridge University Press. Cambridge, Reino Unido y New York, USA.