

SÍNTESIS DE OLEFINAS LIVIANAS A PARTIR DE DERIVADOS OXIGENADOS DE LA BIOMASA.

Jose Labella

Grupo de Investigación en Ciencia e Ingeniería Catalíticas (GICIC), INCAPE (CONICET-UNL).

Director: Luggren, Pablo Jorge

Codirectora: Di Cosimo, Juana Isabel

Área: Ingeniería

Palabras claves: olefinas livianas, ácidos carboxílicos, catálisis.

INTRODUCCIÓN

El futuro del planeta depende, en parte, de la manera en que producimos energía. Por esto, las energías renovables buscan posicionarse como una fuente de energía limpia, inagotable y crecientemente competitiva. Las materias primas de origen lignocelulósico juegan un rol importante por su amplia disponibilidad y por ser, en su mayor parte, material de desecho y de bajo costo. El procesamiento de estos bio-recursos por diferentes estrategias que comprenden pirólisis rápida, conversión primaria de carbohidratos, fermentación y otros procesos; puede conducir a ácidos carboxílicos de 2 a 6 átomos de carbono (C2-C6), Climent, M. J. 2014. En particular, a partir del bagazo de caña de azúcar, rastrojo de maíz, paja de arroz, entre otros; puede obtenerse ácido butírico mediante fermentación, en un bioproceso consolidado (CBP), Ai, B. 2016.

Es posible valorizar los ácidos carboxílicos de C2-C6 mediante rutas “verdes” para obtener productos de alto valor agregado Boekaerts, B. 2021. Para ello, una alternativa es la transformación de los mismos en olefinas livianas por reacciones tándem de cetonzación/condensación aldólica/ desoxigenación, Baylon, R. A. L. 2016. Una olefina de gran interés es el Isobuteno, utilizado en la producción del caucho, plásticos y aditivos para incrementar el octanaje de combustibles.

OBJETIVO

Obtener olefinas livianas, de gran interés industrial, a partir de ácidos carboxílicos derivados de biomasa lignocelulósica y, de este modo, sustituir los procesos comerciales a partir de combustibles fósiles.

METODOLOGÍA

Se estudió la viabilidad de utilizar un óxido mixto Zn-Zr para la producción en fase gas de olefinas livianas a partir del ácido butírico, una molécula plataforma derivada del procesamiento de biomasa. Un óxido mixto Zn-Zr, con un contenido teórico de Zn de 12 % P, fue preparado por impregnación a humedad incipiente de Zn sobre $Zr(OH)_4$, siguiendo el método descrito en Baylon, R. A. L. 2016. La composición del catalizador se seleccionó en base a un estudio previo, Luggren, P. J. 2019; donde se evaluó un amplio rango de contenidos de Zn (6 - 25 % P) en los óxidos Zn-Zr y se observó un rendimiento de olefinas óptimo para el catalizador con 12 % P de Zn. Además, se evaluaron los respectivos óxidos

Título del proyecto: Valorización de derivados oxigenados de la biomasa por reacciones integradas.

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT)

Directora: J. Isabel Di Cosimo

simples ZnO y ZrO₂. Los catalizadores se caracterizaron por diferentes técnicas: área superficial BET, desorción a temperatura programada (TPD) de CO₂ y de NH₃, entre otras. En el trabajo, se postularon los caminos de reacción involucrados en la síntesis de olefinas livianas sobre el óxido mixto Zn-Zr y se evaluó el efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos. Finalmente se estudió la estabilidad del catalizador en el proceso.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio de lecho fijo, en fase gaseosa a presión atmosférica (101,3 kPa). Los catalizadores se evaluaron en los siguientes rangos de temperatura (653 K – 723 K) y de tiempos de contacto W/F_{BA}^0 (37 h g/mol - 1500 h g/mol), donde W es la masa de catalizador expresada en gramos. Una solución acuosa de ácido butírico con una relación molar *steam-to-carbon* de 2,5 ($S/C = \text{mol de } H_2O / \text{mol de } BA \times n^e \text{ de átomos de } C$), se vaporizó en una corriente de N₂ ($\bar{P}_{BA} = 0,71 \text{ kPa}$; $\bar{P}_{H_2O} = 7,06 \text{ kPa}$; $\bar{P}_{N_2} = 93,53 \text{ kPa}$). Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron combinando cromatografía gaseosa y espectrometría de masas (GC-MS). En el texto, los compuestos se codificaron como: ácido butírico (BA), ácidos carboxílicos (CnA), cetonas (CnK), olefinas (Cn=), isobuteno (iC4=) y metano (CH₄); donde n es el número de átomos de carbono de entre 2 y 7. Como los catalizadores exhiben una etapa de estabilización inicial, los datos informados de conversión (X_{BA}^0) y rendimiento (Y_i) corresponden a la extrapolación a t=0. Los rendimientos se presentan en base libre de COx.

RESULTADOS

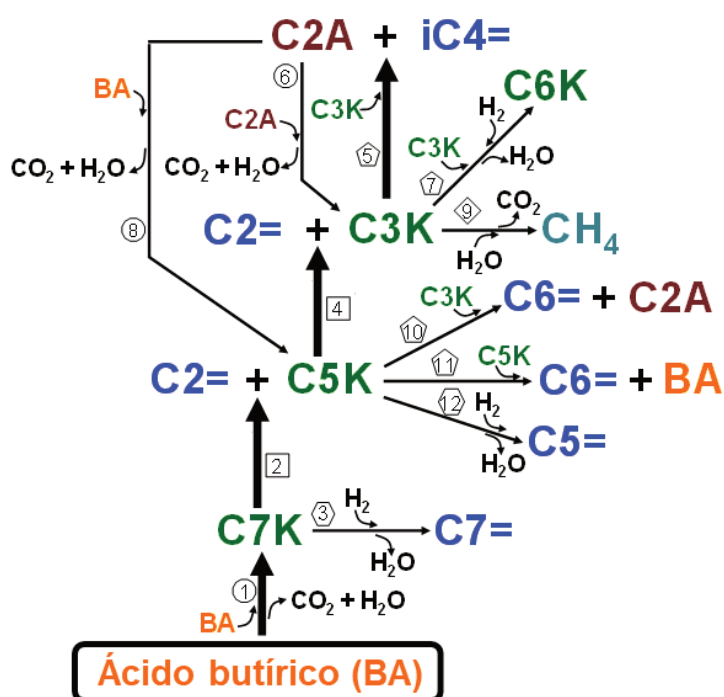
Se determinaron las propiedades fisicoquímicas del óxido mixto 11.1ZnZr preparado por el método de impregnación a humedad incipiente y de los óxidos simples ZnO y ZrO₂. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1. El óxido 11.1ZnZr presenta la mayor área superficial BET (Sg). El número de sitios básicos (n_b) y ácidos (n_a) superficiales se calculó por

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Catalizador	Área superficial Sg^b (m ² /g)	Propiedades básicas y ácidas	
		n_b^c (μmol/g)	n_a^d (μmol/g)
ZrO ₂	21	3,3	26,9
11.1ZnZr ^a	61	44,6	136,9
ZnO	18	2,7	2,5

^aContenido real de Zn (11,1 % P), determinado por espectroscopia de absorción atómica (AAS);

^bSuperficie específica BET determinada por fisisorción de N₂; ^cNúmero de sitios básicos superficiales por TPD de CO₂; ^dNúmero de sitios ácidos superficiales por TPD de NH₃.



Esquema 1: Caminos de reacción para la conversión de ácido butírico (BA) sobre óxidos mixtos Zn-Zr. ○: cetonización; △: condensación aldólica; ⬡: reducción; □: ruptura de enlace C-C (McLafferty); ▽: descarboxilación. Los símbolos están destinados a identificar la reacción más importante que ocurre en cada etapa.

integración de los perfiles respectivos de TPD de CO_2 y de NH_3 . La incorporación de Zn en el óxido mixto Zn-Zr mejora las propiedades ácido-básicas superficiales respecto a los óxidos simples.

Caminos de reacción involucrados en la obtención de olefinas livianas.

Se realizaron diferentes experiencias catalíticas utilizando el catalizador 11.1ZnZr, con el objetivo de estudiar los caminos de reacción involucrados en la obtención de olefinas livianas a partir de ácido butírico. El efecto del tiempo de contacto (W/F_{BA}^0) se evaluó para un rango de entre 35 y 1500 h g/mol, Figura 1. Los perfiles de las curvas de rendimiento (Y_i) permitieron postular los caminos de reacción presentados en el Esquema 1. La transformación de BA procede con la formación intermedia de diferentes cetonas (heptanona, pentanona y acetona), cada una de las cuales da lugar a una olefina particular. A bajos W/F_{BA}^0 se alcanzó el 100 % de conversión de BA y el mayor rendimiento obtenido correspondió al grupo de cetonas de entre 3 y 7 átomos de carbono (C3K-C7K). Mientras que, las olefinas livianas (C2=C7=) fueron los productos principales a tiempos de contacto altos. Los productos ácido acético (C2A), ácido propiónico (C3A) y metano (CH_4), mostraron rendimientos menores de 5 % para todo el rango de W/F_{BA}^0 .

En primer lugar, dos moléculas de BA reaccionan para formar una cetona lineal simétrica (C7K), una molécula de CO_2 y agua (etapa 1, cetonización). Los óxidos simples ZnO y ZrO_2 , solo fueron eficientes en esta etapa, dando rendimientos a C7K de 84 y 93 % ($X_{BA}=100\%$, $W/F_{BA}^0=835$ h g/mol), respectivamente.

El camino hacia isobuteno (iC4=), la olefina de mayor interés, continúa luego de la etapa de cetonización por reacción en tándem de ruptura del enlace C-C por reordenamiento de McLafferty/ condensación aldólica/ retroaldolización del aldol inestable (diacetona alcohol) formado en la etapa previa, que en lugar de deshidratarse a óxido de mesitilo se descompone en iC4= y C2A. En la misma secuencia de reacciones, se genera otra olefina liviana (etileno, C2=), durante las etapas 2 y 4 del reordenamiento de McLafferty.

El camino hacia otras olefinas implica etapas de desoxigenación como la reducción de enlaces insaturados por especies de hidrógeno generadas *in situ*, seguidas de deshidratación. Los ácidos acético y propiónico, formados en cantidades menores, participan en otras etapas de la reacción en tándem, Esquema 1.

Efecto de la temperatura sobre la distribución de productos.

El óxido mixto fue ensayado a diferentes temperaturas de reacción (653 K, 688 K y 723 K), manteniendo el resto de las variables constantes ($W/F_{BA}^0 = 835$ h g/mol y $X_{BA}^0 = 100\%$). En la Figura 2A, se presentan los rendimientos totales por grupos de productos. Se observa que a mayores temperaturas se ve favorecida la formación de las olefinas livianas de interés. Estas experiencias sugieren que, la elección de la temperatura depende del rango de pesos moleculares deseados en el *pool* de olefinas livianas, que se desea obtener a partir de BA,

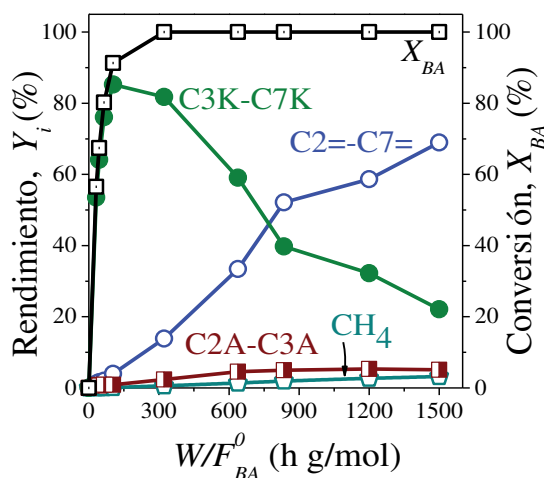


Figura 1: Efecto del tiempo de contacto (W/F_{BA}^0) evaluado sobre 11.1ZnZr. Rendimiento de CH_4 y grupo de productos: cetonas (C3K-C7K), olefinas (C2=C7=) y ácidos carboxílicos (C2A y C3A). [$W/F_{BA}^0=32-1500$ h g/mol; $T=688$ K; $P=101,3$ kPa; $\bar{P}_{BA}=0,71$ kPa; $S/C = 2,5$; atmósfera de N_2]

Figura 2B. A 688 K se obtendrá el mayor rendimiento (20 %) a C5=C7=, mientras que a 723 K prevalecerán C2= (40 %) e iC4= (25 %).

Estabilidad del catalizador.

El óxido mixto 11.1ZnZr se ensayó en fase gas a 688 K, 101,3 kPa y W/F_{BA}^0 de 44 h g/mol, de modo de obtener una $X_{BA}^0 \sim 65$ %. Se realizó un primer ciclo de 10 h utilizando el catalizador fresco. Finalizada la reacción y enfriado el sistema, se realizó un segundo ciclo de reacción por un nuevo lapso de 10 h, utilizando el catalizador usado. La prueba de estabilidad mostró que el catalizador no presenta pérdidas significativas de actividad y no se apreciaron cambios en la distribución de productos, en el tiempo de reacción evaluado.

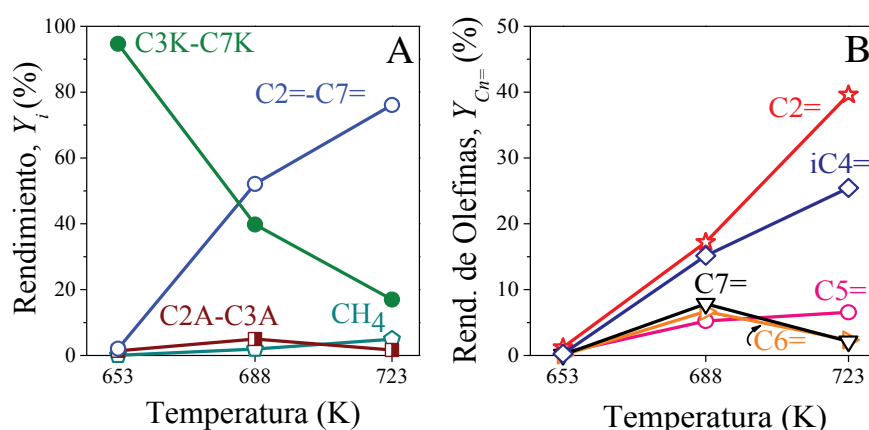


Figura 2. Efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento de productos evaluado sobre 11.1ZnZr. (A) Rendimiento de CH₄ y grupo de productos: cetonas (C3K-C7K), olefinas (C2=C7=) y ácidos carboxílicos (C2A y C3A); (B) Rendimiento de olefinas ($Y_{Cn=}$). [$W/F_{BA}^0 = 835$ h g / mol; $P = 101.3$ kPa; S/C = 2,5; atmósfera de N₂; $X_{BA} = 100$ %].

CONCLUSIONES

El óxido mixto 11.1ZnZr, preparado por impregnación a humedad incipiente de Zn sobre Zr(OH)₄, convierte eficientemente ácido butírico en olefinas livianas de entre 2 y 7 átomos de carbono. Por el contrario, los óxidos simples ZnO y ZrO₂ son activos para promover solo la primera etapa de reacción, es decir, la cetonización del ácido butírico a 4-heptanona (C7K). La síntesis de olefinas se favorece a tiempos de contacto y temperaturas de reacción elevados, favoreciendo la conversión de las cetonas intermedias (C3K y C5K) en olefinas. En estas condiciones, se pueden obtener rendimientos de olefinas mayores de 75 %. El catalizador 11.1ZnZr es estable en las condiciones de reacción evaluadas y no muestra signos de desactivación.

BIBLIOGRAFÍA

- Ai, B.; Chi, X.; Meng, J.; Sheng, Z.; Zheng, L.; Zheng, X.; Li, J.** (2016) Consolidated bioprocessing for butyric acid production from rice straw with undefined mixed culture. *Front. Microbiol.*, vol. 7, article 1648.
- Baylon, R. A. L.; Sun, J.; Martin, K. J.; Venkitasubramanian, P.; Wang, Y.** (2016) Beyond ketonization: selective conversion of carboxylic acids to olefins over balanced Lewis acid–base pairs. *Chem. Commun.*, vol. 52, 4975–4978.
- Boekaerts, B.; Sels, B. F. Appl. Catal. B.** (2021) Catalytic advancements in carboxylic acid ketonization and its perspectives on biomass valorisation. *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, article 119607.
- Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.** (2014) Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chem.*, vol. 16, 516–547.
- Luggren, P. J.; Dosso, L. A.; Di Cosimo, J. I.** (2019) Valorización de derivados de la biomasa: síntesis de olefinas livianas. XXI Congreso Argentino de Catálisis. Santa Fe, Argentina.