

SÍNTESIS DE SÍLICES MESOPORSAS BIFUNCIONALIZADAS. USO COMO CATALIZADORES EN LA VALORIZACIÓN DE FURFURAL.

M.A. Guerrero^{1*}, G.P. Benedictto^{1,2}, A.G. Sathicq¹, G.P. Romanelli¹, M.S. Legnoverde¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET – CIC. Calle 47 N°257, B1900AJK La Plata. Argentina.

²Laboratorio de Investigaciones Químicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda.

Ramón Franco 5050, Villa Dominico. Argentina

*mairaquerrero.a@gmail.com

Palabras claves: SBA-15, CATÁLISIS, FURFURAL, SUCCINATO DE DIMETILO, FUROATO DE METILO

RESUMEN

Se llevó a cabo la valorización de furfural utilizando catalizadores bifuncionalizados basados en la sílice mesoporosa SBA-15. Los catalizadores se prepararon mediante síntesis hidrotérmica incorporando cerio y/o grupos sulfónicos con el objetivo de modificar las propiedades ácidas del material. Se evaluó la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la oxidación de furfural para la obtención de succinato de dimetilo. Luego de 2 horas de reacción a 120 °C se puede observar que la combinación de las funcionalidades otorgadas por el cerio y los grupos sulfónicos, favorece la selectividad hacia el producto deseado.

Introducción

Entre las moléculas plataformas provenientes de la biomasa más importantes se encuentra el furfural, considerado como precursor natural de una amplia gama de productos químicos de interés industrial. El succinato de dimetilo y el furoato de metilo son parte de este grupo de interés, los cuales cuentan con una actividad significativa en la industria.

En general, ambos productos se producen mediante esterificación utilizando ácido como catalizador. Se desarrollaron múltiples estudios, orientados al uso de catalizadores heterogéneos, con el objetivo de superar los inconvenientes ocasionados por el uso de catalizadores homogéneos, como son la corrosión de equipos, la imposibilidad de re-uso del catalizador, la dificultad en la separación de productos, entre otros [1-3].

Por otro lado, las sílices mesoporosas, particularmente SBA-15, son uno de los soportes más utilizados para preparar catalizadores sólidos debido a sus propiedades texturales únicas, tales como estabilidad hidrotérmica (relacionada con la pared gruesa), su gran superficie, volumen y

distribución del tamaño de poro. Asimismo, es posible incorporar distintas funcionalidades químicas en sílices mesoporosas mediante diversas estrategias obteniendo, por ejemplo, materiales bifuncionalizados, ya sea con dos metales (óxidos) o, incorporando además del metal un funcionalizante orgánico [4,5].

Este trabajo comprende los resultados obtenidos de las reacciones secuenciales de oxidación-esterificación de furfural para la obtención de succinato de dimetilo y furoato de metilo utilizando catalizadores bifuncionalizados con grupos sulfónicos y cerio.

Experimental

Síntesis de los catalizadores

SBA-15: La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó de acuerdo con la metodología descrita por Zhao [6], se disolvió Pluronic123 en solución acuosa de ácido clorhídrico y posteriormente se agregó ortosilicato de tetraetilo (TEOS) a la solución. La síntesis se realizó bajo agitación a 400 rpm durante 20 h a 35 °C, seguido de una maduración a 80 °C durante 24 h sin agitación. El producto sólido se recuperó por filtración y se secó al aire a temperatura ambiente durante la noche. La plantilla se eliminó del material sintetizado por calcinación a 540 °C durante 6 h. La composición molar utilizada fue 1TEOS:5HCl:0.018Pluronic:184H₂O. La muestra se denominó SBA

SBA-15 sulfónica: La sílice mesoporosa SBA-15 se funcionalizó con grupos organosulfónicos empleando 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTS) como precursor. El procedimiento se llevó a cabo mediante post-funcionalización. La etapa de oxidación de los grupos mercaptopropil se realizó sumergiendo el sólido obtenido en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30% en vol) [7]. La muestra se denominó SBA/sulf.

SBA-Ce: La síntesis se realizó utilizando el mismo procedimiento mencionado para la SBA-15, sólo que a continuación del agregado del TEOS se incorporó nitrato de cerio (III). La muestra se denominó SBA-Ce

SBA-Ce-Sulfónica: Los grupos mercapto se introdujeron mediante post-funcionalización de la SBA-Ce. En un segundo paso, estos grupos mercapto se oxidaron para obtener grupos sulfónicos en la superficie mediante el mismo procedimiento utilizado para la SBA/sulf. La muestra se denominó SBA-Ce/sulf.

Caracterización de los catalizadores

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196 °C se determinaron utilizando un aparato Micromeritics ASAP 2020. Antes de la adsorción de nitrógeno, las muestras se desgasificaron calentándolas a 100 °C en vacío durante 12 h. El área superficial se obtuvo

mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Se aplicó el método BJH para obtener la distribución del tamaño de poro de las muestras. El volumen de poro se tomó a $P/P_0 = 0,989$.

Test catalítico

Se evaluó la actividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación-esterificación de furfural. Se utilizó peróxido de hidrogeno acuoso como oxidante, alcohol metílico con una relación molar aldehído:oxidante:alcohol de 1:3:20 y 20 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo a 120°C durante 2 horas bajo irradiación por microondas (Anton-Parr 400 monoware). Asimismo, se llevó a cabo la reacción en ausencia de catalizador.

La reacción se controló mediante muestreos periódicos, tomando 0,5 ml de muestra que se diluyeron en diclorometano y agua para separar el catalizador y el oxidante y, posteriormente, se analiza mediante cromatografía gaseosa. (Shimadzu GC-2010, detector FID)

Resultados y discusión

Las propiedades texturales se muestran en la Tabla 1. Puede observarse que se produce una significativa reducción de las propiedades texturales cuando los sólidos son funcionalizados con grupos sulfónicos.

Tabla 1. Propiedades texturales y actividad catalítica de los sólidos sintetizados.

Entrada	Muestra	S BET (m ² /g)	Vporo (cm ³ /g)	Dporo (nm)	% Selectividad		% Conversión
					Furoato de metilo	Succinato de dimetilo	
1	SBA	711	0,85	5,4	52	12	93
2	SBA/sulf	472	0,47	3,5	23	44	100
3	SBA-Ce	710	0,69	4,5	50	15	94
4	SBA-Ce/sulf	108	0,20	5,2	4	81	98
5	Sin catalizador	-	-	-	69	5	96

Condiciones de reacción: relación molar aldehído:oxidante:alcohol de 1:3:20, 20 mg de catalizador, bajo irradiación por microondas a 120°C durante 120 min.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la actividad catalítica de los sólidos estudiados. Puede observarse que la combinación de las funcionalidades otorgadas simultáneamente por los grupos sulfónicos y cerio conllevan a una marcada selectividad hacia el succinato de metilo (entrada 4), mientras que la incorporación independiente de cada funcionalizante no favorece de manera pronunciada la reacción hacia los productos deseados (entrada 2 y 3). Asimismo, la sílice funcionalizada únicamente con cerio no muestra diferencias significativas en las selectividades y

la conversión en comparación con el uso del soporte sin funcionalizar (entrada 1). Por último, los resultados obtenidos en ausencia de catalizador muestran la obtención de furoato de metilo con una selectividad del 69% (entrada 5). De lo expuesto anteriormente en la tabla, podemos verificar el hecho de que la presencia de grupos sulfónicos en el material catalítico, propicia la apertura del anillo furánico con la consecuente obtención de los succinatos correspondientes [8].

Recientemente, se ha comenzado a realizar los estudios pertinentes para determinar el efecto de la presencia de Ce en el catalizador.

Conclusiones

Se emplearon catalizadores heterogéneos basados en sílices mesoporosas modificadas con cerio y/o grupos sulfónicos en reacciones de valorización de furfural. Pudo observarse que los catalizadores bifuncionalizados alcanzaron una conversión del 98% al cabo de 2 horas de reacción, con una selectividad del 81% a succinato de dimetilo, mientras que, la reacción llevada al cabo en ausencia de catalizador alcanza una conversión del 96% en el mismo tiempo, con una selectividad del 69% a furoato de metilo. La funcionalización simultánea de los materiales genera un efecto cooperativo en la obtención del succinato de dimetilo. Actualmente, se encuentran en estudio los fundamentos de dicho efecto.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONICET (PIP3032) y UTN (PID8522).

Referencias

- [1] J. Liu, Z. Du, T. Lu, J. Xu; Chem. Sus. Chem. 6 (2013) 2255-2258.
- [2] L. Daviot, T. Len, C. Lin, C. Len; Catalysts 9 (2019) 272.
- [3] L. Fabián, M. Gómez, J.A Caturelli Kuran, G. Moltrasio, A. Moglioni; Synth. Commun. 44 (2014) 2386-2392.
- [4] A.I. Carrillo, E. Serrano, J.C. Serrano-Ruiz, R. Luque, J. Garcia-Martinez; Appl. Catal. A: Gen., 435-436 (2012) 1-9.
- [5] P. Bhanja, A. Bhaumik, Fuel 185 (2016) 432-441.
- [6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky; Science, 279 (1998) 548-552.
- [7] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini; Adsorption 17 (2011) 631.
- [8] H. Choudhary, S. Nishimura, K Ebitani; Appl. Catal. A: Gen. 458 (2013) 55-62.