



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Estudio cinético de la esterificación del ácido levulínico con n-butanol utilizando ácido tungstofosfórico soportados sobre nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ encapsuladas con sílice como catalizador reciclable.

Escobar Caicedo Angélica M.<sup>1\*</sup> Blanco Mirta N.<sup>1</sup> Martínez Zambrano José J.<sup>2</sup> Cubillos Lobo Jairo A.<sup>2</sup> Pizzio Luis R.<sup>1</sup> Romanelli Gustavo P.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina. amescobar@quimica.unlp.edu.ar

<sup>2</sup>Escuela de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja, Boyacá, Colombia.

**Palabras Claves:** Heteropolioxometalatos, materiales magnéticos, biomasa, esterificación, química verde.

#### Resumen

Se sintetizaron materiales magnéticos basados en heteropolioxometalatos con estructura tipo Keggin inmovilizados en sílice mesoporosa depositada sobre partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Se procuró desarrollar una metodología sintética que involucre el menor impacto ambiental posible, cumpliendo la mayor cantidad de postulados de la Química Verde. La magnetita se sintetizó por el método de co-precipitación a partir de sales de hierro, las cuales, posteriormente se recubrieron con óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) mediante el método sol gel conteniendo ácido tungstofosfórico (TPA). La actividad catalítica del catalizador se estudió en la reacción de esterificación del ácido levulínico con n-butanol y se estudió su cinética. Se evaluaron procesos de transferencia de masa externa así como de difusión intra-partícula. Una ecuación cinética de segundo orden se ajustó a los datos experimentales. Se encontró una energía de activación experimental de 19 kcal/mol.

#### Abstract

Magnetic materials based on heteropolyoxometalates with Keggin-like structure immobilized on mesoporous silica deposited on magnetite particles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were synthesized. We tried to develop a synthetic methodology that involved the least possible environmental impact, fulfilling the greatest number of Green Chemistry postulates. The magnetite was synthesized by the co-precipitation method from iron salts, which were later coated with silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) by the sol gel method containing tungstophosphoric acid (TPA). The catalytic activity of the catalyst was studied in the esterification reaction of levulinic acid with n-butanol and its kinetics was studied. External mass transfer as well as intraparticle diffusion processes were evaluated. A second order kinetic equation was fitted to the experimental data. An experimental activation energy of 19 kcal / mol was found.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Introducción

En los últimos años se ha despertado un gran interés en los residuos de biomasa y en los carbohidratos derivados de ella, ya que son abundantes, relativamente baratos y una fuente prometedora de carbono renovable, que sirven como plataforma para sintetizar una amplia gama de productos como combustibles, aditivos y productos de química fina en general, representando así una alternativa a los productos derivados del petróleo[1]. En 2004, se realizó un extenso estudio para identificar los bloques de construcción más valiosos basados en los azúcares de la biomasa lignocelulósica. Uno de los bloques de construcción top-12 prometedores de esta lista, es el ácido levulínico, también conocido como ácido 4-oxopentanoico; en 2010 se reconfirmó entre los 10 primeros[2]. Por tanto, se están llevando a cabo diversas investigaciones sobre cómo sintetizar el ácido levulínico y sus subproductos a partir de biomasa, entre ellos los levulinatos de alquilo, especialmente el levulinato de n-butilo, de gran importancia, por sus usos, ya sea como fragancia o como aditivo en gasolina y biodiesel, entre otros[3].

La mayor parte de los procesos industriales actuales para la síntesis de ácido levulínico y levulinatos de alquilo utilizan ácidos minerales convencionales tales como ácido sulfúrico y ácido fosfórico como catalizador en cada uno de los pasos, lo que significa inconvenientes relacionados con el uso de sustancias altamente corrosivas y tóxicas, y dificultad en la separación y el reciclaje que lo convierten en un proceso ambientalmente hostil, razones por las que, este estudio se centra en proporcionar un catalizador heterogéneo que facilite el proceso y el rendimiento de la reacción, así como ampliar los estudios cinéticos e informar datos sobre la ecuación cinética general, la energía de activación y el orden de reacción en ausencia de limitaciones por difusión, ya que la cinética de la esterificación de ácido levulínico con n-butanol ha sido poco estudiada. En general, sólo Bart et al[4], proporcionó información cinética sobre la esterificación del ácido levulínico con n-butanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador y posteriormente K.Y. Nandiwale[5] estudió la cinética de la esterificación del ácido levulínico con n-butanol con catalizadores H-ZSM-5 modificados.

En la actualidad, las nanopartículas magnéticas (MNP, por sus siglas en Inglés) son candidatos atractivos como soportes sólidos para la inmovilización de catalizadores homogéneos debido a ventajas tales como sus dimensiones nanométricas, que les permite una buena cinética de reacción, exhibiendo una actividad muy alta bajo condiciones suaves, debido a su gran área superficial, que puede transportar una gran carga útil de especies catalíticamente activas[6]. Además, su dispersión puede controlarse de forma reversible mediante la aplicación de un campo magnético. Después de completar las reacciones, las nanopartículas se pueden aislar eficientemente del medio de reacción, a través de una simple separación magnética, disponiéndolos de esta manera para su reutilización.

Los MNPs se sintetizaron por co-precipitación, el cual es un método sencillo para sintetizar óxidos de hierro mediante la técnica de iones férricos y ferrosos en una solución alcalina, con un alto rendimiento cercano al 100% y una distribución de tamaños relativamente estrecha. Dentro de las desventajas de las partículas de magnetita se encuentra que son susceptibles a la oxidación por factores ambientales o por pH ácido. Además, las interacciones dipolo-dipolo inducen aglomeraciones de las partículas[7]. Esto hace que sea necesario encapsularlas con una envoltura, confiriendo además una superficie activa a la cual se puede anclar la fase activa del catalizador. El óxido de silicio es el material de recubrimiento más prominente porque es químicamente inerte, no tóxico y relativamente fácil de sintetizar por el método sol-gel[8]. El TPA se incluyó durante la síntesis sol gel de la sílice. Hay pocos estudios sobre este tipo de catalizadores y nunca se ha evaluado en la reacción de esterificación del ácido levulínico con n-butanol. Por tanto, los objetivos principales de este trabajo son sintetizar el catalizador, determinar su actividad catalítica mediante un estudio cinético, optimizar las condiciones de reacción y evaluar la reutilización del catalizador.



# XX CAC 2017

## CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

### Experimental

#### *Síntesis de nanopartículas de $Fe_3O_4$ .*

Las sales  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (1 g) y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (2.7 g) (relación molar 2:1) se disolvieron en agua (25 mL), se mezclaron bajo agitación vigorosa (1000 rpm) con burbujeo de nitrógeno y se calentaron a 353 K. Cuando alcanzaron la temperatura indicada, se añadieron gota a gota 12 ml de una solución concentrada de  $NH_4OH$  (25% p/p) a la mezcla para mantener el pH entre 11 y 12 y se continuó agitando durante 1 h. A continuación, las nanopartículas de  $Fe_3O_4$  se precipitaron por aplicación de un campo magnético y se lavaron repetidamente con agua y etanol para eliminar el amoníaco.

#### *Preparación de revestimientos de sílice sobre las NPM( $Fe_3O_4@SiO_2$ ).*

1 g de las MNPs se dispersó en 70 ml de etanol y 24 ml de solución de amoníaco (25% p/p), a razón molar de 1:6 con respecto a TEOS, calentando a 318 K y agitando constantemente. Cuando se alcanzó la temperatura, se añadió el TEOS gota a gota a la mezcla y se dejó reaccionar durante 4 h. A continuación, se dejó evaporar el etanol a temperatura ambiente hasta sequedad, mientras se mantenía la agitación. Las partículas se separaron por imán y se lavaron con etanol hasta que desapareció la turbidez de la mezcla. Las partículas de  $Fe_3O_4@SiO_2$  no mostraron disolución perceptible de  $Fe_3O_4$  en presencia de HCl y  $HNO_3$  concentrado durante 24 h; por tanto, los recubrimientos de sílice sirven como capas protectoras para inhibir la disolución de núcleos magnéticos de  $Fe_3O_4$  en entornos ácidos.

#### *Preparación del revestimiento $SiO_2/TPA$ sobre $Fe_3O_4@SiO_2$*

En un segundo recubrimiento de  $SiO_2$ , se agrega el TPA, de tal forma que quede atrapado en esta capa y sea más fuerte el anclaje. En esta ocasión, se hace mediante una hidrólisis ácida del TEOS catalizada por el mismo TPA. El experimento consistió en suspender 1 g de las NPM de  $Fe_3O_4@SiO_2$  en 70 ml de etanol junto con 1 g de TPA. La mezcla obtenida se calentó a 318 K, cuando se llegó a esta temperatura, se añadieron lentamente 4 ml de TEOS y se suspendió el calentamiento. La muestra se dejó en agitación hasta sequedad. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 673 K bajo atmósfera de  $N_2$  durante 2h. El catalizador se denominó  $Fe_3O_4@SiO_2@SiO_2/TPA$ .

#### *Ensayo catalítico*

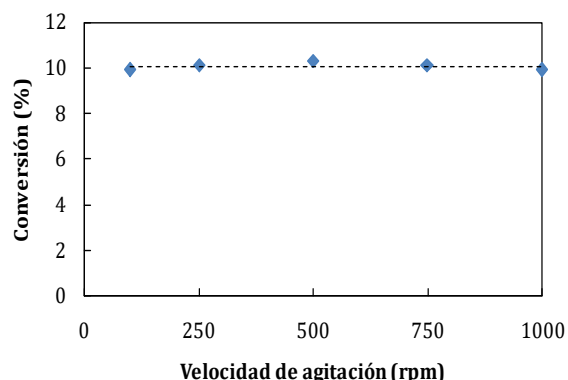
En un tubo de reacción (10 mL de capacidad) se pesaron cantidades predeterminadas de los reactivos y el catalizador, se dejó en baño de aceite a la temperatura de análisis. Las condiciones de eacción que se variaron fueron: Temperatura: 313, 323, 333, 343 y 353 K; relación ácido:alcohol 1:2, 1:4, 1:6 y 1:8 mmoles; y las cantidades de catalizador 25, 50, 100 y 150 mg. La mezcla se agitó a 500 rpm. Las muestras fueron tomadas a intervalos de tiempo: 0, 0.5, 1, 3, 5 y 7 h respectivamente. Cada volumen de muestra fue de 10  $\mu$ L y se diluyó a 100  $\mu$ l en etanol. El seguimiento a la reacción se hizo por CG (Shimadsu, modelo 2010) con detector FID y una columna capilar SPB-1 (30 m de largo, 32 mm de diámetro interno, 1.00  $\mu$ m de tamaño de partícula. Se estimó la conversión por el método de normalización de áreas.

Las pruebas de estabilidad de los catalizadores se llevaron a cabo realizando cuatro experimentos consecutivos, bajo las mismas condiciones de reacción. Después de cada prueba, el catalizador se separó de la mezcla de reacción por filtración, se lavó con tolueno (2 x 2 ml), se secó bajo vacío, y se volvió a utilizar adaptando las cantidades a la cantidad de catalizador recuperado.

### Resultados y discusión

#### Resistencia externa a la transferencia de masa.

Es necesario evaluar los efectos de la velocidad de agitación y la cantidad de catalizador para determinar la ausencia de resistencia externa sólido-líquido e intra-particular y así poder utilizar una verdadera ecuación cinética intrínseca. Los experimentos se llevaron a cabo a 313 K, una relación molar de ácido/alcohol inicial de 1:2, cantidad de catalizador de 100 mg y velocidades de agitación de 100, 250, 500, 750 y 1000 rpm durante un tiempo de 3 h para evaluar los límites en los que no existe difusión. La figura 1 muestra que en el intervalo entre 100 y 1000 rpm no hubo efecto de la velocidad de agitación sobre la conversión del ácido levulínico, ya que en todos los casos la conversión fue de  $10,00\% \pm 0,17$ . Por tanto, todos los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de agitación de 500 rpm para asegurar la ausencia de resistencias externas de transferencia de masa.



**Figura 1.** Conversión a 313 K, relación ácido/alcohol 1: 2 y carga del catalizador de 100 mg, 3 h.

#### Efecto de la resistencia a la difusión intra-partícula

Se utilizó el criterio de Weisz-Prater ( $N_{W-P}$ )[9] para evaluar la influencia de la resistencia a la difusión intrapartícula a cada temperatura. De acuerdo con este criterio, un valor menor a 0,3 para un orden de reacción en el sustrato de 2 o menor implica que la limitación de transferencia de masa es insignificante. Para calcularlo se determinó el coeficiente de difusión efectiva ( $D_{eff}$ ), (el cual se obtuvo a partir de la difusividad efectiva del ácido levulínico (A) en el butanol (B)  $D_{AB}$ , mediante el criterio de Wilke-Chang[9], la porosidad y la tortuosidad), la velocidad de reacción, el radio de partícula, y la concentración del reactivo en la superficie externa de la partícula (Cuando se asume que las limitaciones externas de la transferencia de masa pueden ser desechadas, la concentración de sustancias en la superficie del catalizador se toma igual a la concentración en masa de las sustancias ( $C_s = C_b$ ). La concentración en masa de A al comienzo de la reacción se conoce para todos los experimentos.). En la tabla 1 se muestran los valores  $N_{W-P}$  determinados para cada temperatura, lo cuales fueron mucho menor de 0.3, por lo tanto, se puede decir que no hay resistencia a la difusión intraparticular.

Tabla 1. Valores determinados para  $D_{AB}$ ,  $D_{eff}$  y  $N_{W-P}$ .

T (K)	$\mu$ (cP)*	$D_{AB}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$N_{W-P}$
313	1.76	$7.49 \times 10^{-06}$	$6.24 \times 10^{-07}$	$1.02 \times 10^{-08}$
323	1.39	$9.81 \times 10^{-06}$	$8.18 \times 10^{-07}$	$7.82 \times 10^{-09}$
333	1.11	$1.27 \times 10^{-05}$	$1.05 \times 10^{-06}$	$6.07 \times 10^{-09}$
343	0.90	$1.60 \times 10^{-05}$	$1.33 \times 10^{-06}$	$4.77 \times 10^{-09}$
353	0.74	$2.02 \times 10^{-05}$	$1.68 \times 10^{-06}$	$3.81 \times 10^{-09}$

$\mu^*$ = viscosidad del n-butanol a la temperatura T.

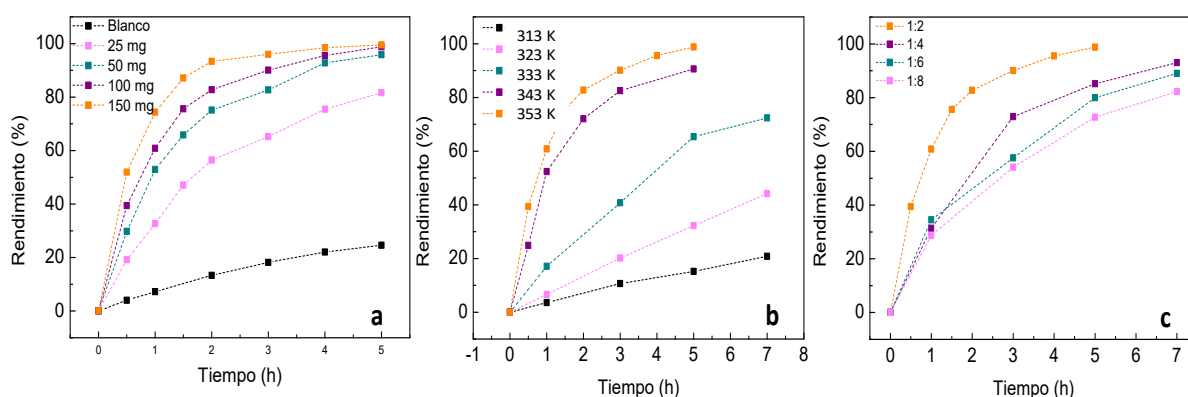
#### Condiciones óptimas de reacción.

En la figura 2 se muestran algunos de los resultados de los parámetros evaluados en este estudio. El efecto de la cantidad de catalizador se analizó en el intervalo de 25 mg a 150 mg (figura 2.a). En ausencia de resistencia a la transferencia de masa externa, la velocidad de reacción fue directamente proporcional a la cantidad de catalizador, debido al aumento proporcional del número de sitios activos a mayor cantidad de material. El blanco de la reacción dio un rendimiento de 25 % en 5 horas, ya que la acidez del ácido levulínico alcanza a catalizar la reacción, aunque en un valor menor comparado con

la que se obtiene en presencia del catalizador. Con 25 mg se alcanza un rendimiento de 82% y con cantidades de 50, 100 y 150 mg se alcanzan rendimientos de 95, 98 y 100 %, respectivamente. Valores significativamente cercanos, por lo que se escogió una carga de 100 mg por mol de ácido levulínico como la cantidad de catalizador óptima.

El efecto de la temperatura sobre la conversión se estudió en un intervalo entre 313 y 353 K (figura 2.b). No solo se observó un aumento importante del rendimiento de la reacción cuando se aumentó la temperatura, sino que también aumentó la velocidad de reacción consiguiendo un rendimiento del 100% en 5 horas a 353 K, comparado con el 20 % en 7 horas que se alcanzó cuando se hizo a 313 K.

Esto se debe principalmente a que la reacción de esterificación es una reacción en equilibrio que genera agua como uno de los productos, al aumentar la temperatura, el agua se va eliminando del sistema, desplazando el equilibrio hacia la formación del éster. Otra forma de desplazar el equilibrio hacia la formación de productos es con un exceso del alcohol, pero en la prueba de relación molar de reactivos (Figura 2.c), se encontró que aun que es así, un exceso demasiado grande como una relación 1:8, tiene el efecto contrario, debido probablemente a que una mayor cantidad de alcohol actúa como solvente, provocando un menor contacto entre el ácido y el catalizador; en cambio, una relación molar de 1:2 favorece la velocidad de reacción, y permite que se realice en condiciones libre de solvente, con la ventaja adicional de mejorar la eco-compatibilidad del proceso.



**Figura 2.** Variación de los parámetros **a) Carga del catalizador.** Condiciones de reacción: ácido levulínico 1 mmol, n-butanol 2 mmoles, temperatura 353 K, **b) Temperatura.** Condiciones de reacción: ácido levulínico 1 mmol, n-butanol 2 mmoles, 100 mg de catalizador, **c) Relación molar de los reactivos.** Condiciones de reacción: 100 mg de catalizador, temperatura 353 K.

Para la prueba de reutilización del catalizador, en el primer ensayo se obtuvo un rendimiento de 100 % en 5 horas, en el segundo ciclo el rendimiento fue del 95% y este valor se mantuvo durante dos ciclos más. Cabe resaltar que cuando se hizo la prueba con el catalizador sin calcinar, en el segundo importante calcinar el catalizador a 673 K para anclar el TPA al soporte de una forma estable y resistente incluso a reacciones en medios polares como es este caso.

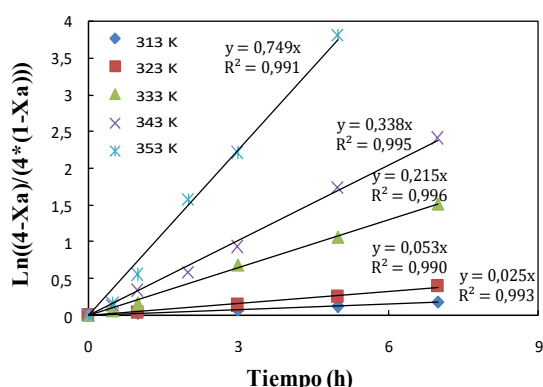
#### Desarrollo del modelo cinético

Los resultados anteriores se utilizaron para construir un modelo cinético acorde a la reacción. La reacción implica dos reactivos, ácido levulínico (A) y n-butanol (B) para dar los productos levulinato de n-butilo (P) y agua (W). Se propuso que tanto A como B se pueden acercar al sitio ácido para generar P, por tanto, la reacción puede ser controlada por 3 posibles pasos como son: (1) adsorción, (2) reacción superficial y (3) desorción. Suponiendo que la etapa controlante es la reacción superficial, mientras que el resto de etapas están en equilibrio y trabajando con las velocidades iniciales, se puede suponer que la concentración de todos los productos de reacción en el tiempo cero (ya sea en la fase

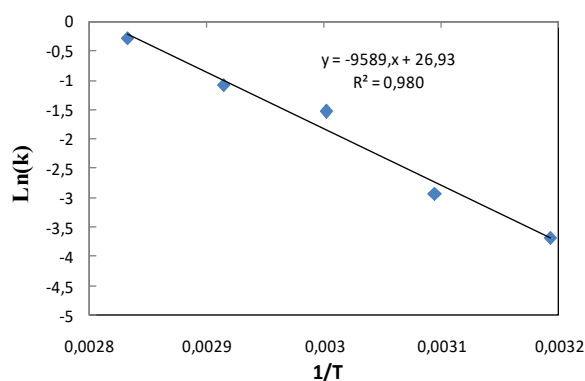
líquida o adsorbida) es despreciable, de modo que se simplifica el esquema de reacción global y luego de resolver matemáticamente las ecuaciones surgidas se llegó a la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{M - X_A}{M(1 - X_A)}\right) = K_t \omega C_{A0}(M - 1)t$$

Graficando  $\ln(M - X_A)/M(1 - X_A)$  con respecto al tiempo de reacción a diferentes temperaturas se obtiene un ajuste excelente con los datos experimentales, validando de esta forma el método propuesto. Esto se muestra en la figura 3, indicando que el orden general de la reacción es de segundo orden. Se calcularon los valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas y se utilizó la ecuación de Arrhenius para estimar la energía de activación aparente de la reacción (Figura 4). Se encontró que la energía de activación aparente fue de 19 kcal/mol (Constante R de 1.987 kcal/mol).



**Figura 3.** Gráfica  $\ln(M - X_A)/M(1 - X_A)$  vs tiempo a diferentes temperaturas de reacción



**Figura 4.** Gráfico de Arrhenius.

## Conclusiones

Se inmovilizó ácido tungstofosfórico sobre magnetita recubierta con sílice, mediante el método sol-gel. Este catalizador mostró ser activo en la síntesis de levulinato de n-butilo a partir de ácido levulínico y n-butanol, producto de interés en la valorización de biomasa, con un rendimiento del 95% y una selectividad del 100 % bajo las condiciones óptimas de temperatura 353 K, una relación ácido/alcohol 1:2 y 100 mg de catalizador por mol de ácido. La carga de TPA en el catalizador es de 30%. Se estudiaron los efectos de varios parámetros sobre la conversión de la reacción, determinando que la reacción es de segundo orden y se validó con éxito por la ecuación propuesta. Se determinó una energía de activación de 19 kcal/mol.

## Referencias.

- [1] I. Spiridon, R.N. Darie-Nita, G.E. Hitruc, J. Ludwiczak, I.A. Cianga Spiridon, M. Niculaua, J. Clean Prod. 133 (2016) 235–242.
- [2] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Green Chem. 12 (2010) 539.
- [3] and F.R. Alexandre Démolis, Nadine Essayem, ACS Sustain. Chem. Eng. 2 (2014) 1338–1352.
- [4] H.J. Bart, J. Reidetschläger, K. Schatka, A. Lehmann, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 21–25.
- [5] K.Y. Nandiwalé, V. V. Bokade, Chem. Eng. Technol. 38 (2015) 246–252.
- [6] E. Rafiee, S. Eavani, J. Mol. Catal. A Chem. 373 (2013) 30–37.
- [7] J.H. Jang, H.B. Lim, Microchem. J. 94 (2010) 148–158.
- [8] G.H. Du, Z.L. Liu, X. Xia, Q. Chu, S.M. Zhang, J. Sol-Gel Sci. Technol. 39 (2006) 285–291.
- [9] M.A. Vannice, Kinetics of Catalytic Reactions, 2005.