

Producción catalítica de levulinato de metilo con UiO-66 y UiO-66-NH₂

Bravo Fuchineco Daiana A.^{1*}, Heredia Angélica C.¹, Mendoza Sandra M.², Rodríguez Castellón Enrique³, Crivello Mónica E.¹

1 Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Universidad Tecnológica Nacional- Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), Córdoba, Argentina.

2 Universidad Tecnológica Nacional / Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) / Facultad Regional Reconquista, Reconquista 3560, Argentina

3 Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / Universidad de Málaga (UMA), Málaga, España.

**E-mail: dbravo@frc.utn.edu.ar*

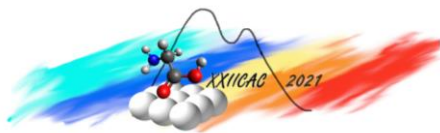
Palabras Claves: Red metal-orgánica, UIO-66, UIO-66-NH₂, ácido levulínico, esterificación.

Resumen

Dentro del campo de la valorización de la biomasa, la utilización de ácido levulínico, molécula plataforma, para obtener productos de mayor valor agregado ha tomado interés de investigación durante los últimos años. Es por ello que el presente trabajo propone la obtención de metil levulinato mediante una reacción catalítica de esterificación del ácido levulínico, con metanol. Se han utilizado MOF como catalizadores (UiO-66 y UiO-66-NH₂), constituidos por circonio como fuente metálica, ácido tereftálico y aminotereftálico como agentes ligantes orgánicos. Se presenta una alternativa de síntesis mediante agitación por vía ultrasónica a temperatura ambiente y a 60 °C, con la finalidad de mejorar las propiedades estructurales de los catalizadores. Las mismas fueron analizadas por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía de emisión atómica por plasma de microondas, medición de acidez y adsorción de N₂. El progreso de la reacción catalítica fue seguido por cromatografía gaseosa y espectroscopía de masa. Se optimizaron parámetros como temperatura, masa de catalizador y relación molar de reactivos, buscando mejorar el rendimiento catalítico. El MOF que presentó la mayor actividad y selectividad al producto deseado fue el obtenido mediante la síntesis con ultrasonido y temperatura con ácido aminotereftálico, con un rendimiento a levulinato de metilo de 67,77 % en batch a 5 h y 85,89 % en autoclave a 1h.

Abstract

Within the field of biomass valorization, the use of levulinic acid, a platform molecule, to obtain products with greater added value has taken research interest in recent years. That is why the present work proposes obtaining methyl levulinate through a catalytic reaction of esterification of levulinic acid, with methanol. For this, MOFs have been used as catalysts (UiO-66 and UiO-66-NH₂), consisting of zirconium as a metallic source, terephthalic acid and aminoterephthalic acid as organic binding agents. An alternative of synthesis is presented by means of ultrasonic stirring at room temperature and at 60 °C, in order to improve the structural properties of the catalysts. They were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, microwave plasma atomic emission spectroscopy, acidity measurement and N₂ adsorption. The progress of the catalytic reaction was followed by gas chromatography and mass spectroscopy. Parameters such as temperature, catalyst mass and molar ratio of reactants were optimized, seeking to improve catalytic performance. The MOF that presented the highest activity and selectivity to the desired product was obtained by synthesis with ultrasound and temperature with aminoterephthalic acid, with a methyl levulinate yield of 67.77% in batch at 5 h and 85.89% in autoclave at 1 hour.



Introducción

La conversión de moléculas de plataforma derivadas de la biomasa en productos químicos de alto valor agregado y combustibles líquidos es una estrategia importante para la utilización de los recursos de biomasa. El ácido levulínico (LA) ha sido reconocido como puente químico entre la biomasa y el petróleo, demostrando un gran potencial para producir biocombustibles [1]. Los ésteres de levulinato son utilizados como aditivos de combustible debido a sus excelentes propiedades de flujo y chispa, lubricidad, estabilidad de punto de inflamación, etc. Además, promueven el proceso de combustión más limpia con la reducción de contaminantes nocivos de escape, como CO, CO₂, hidrocarburos, azufre, entre otros [2]. Estos ésteres generalmente son sintetizados mediante catálisis homogénea con H₂SO₄, HCl y H₃PO₄ generando inconvenientes en el reciclaje del catalizador, la separación de productos y problemas ambientales [3]. La ventaja de usar un catalizador ácido sólido como los Metal Organic Frameworks (MOFs) se basa en que son estables en las condiciones de reacción y puede reutilizarse fácilmente sin una pérdida significativa de actividad [4]. Los MOFs son materiales sólidos híbridos cristalinos formados por una red de iones metálicos enlazados a moléculas orgánicas multidentadas mediante enlaces de coordinación. La combinación de unidades de construcción orgánicas e inorgánicas da lugar a estructuras tridimensionales cristalinas con una elevada variabilidad en cuanto a composición química, tamaño de poro y grupos funcionales presentes en el ligando orgánico [5]. El MOF UiO-66 fue sintetizado por primera vez en 2008 por científicos de la Universitetet i Oslo (UiO) utilizando un tratamiento solvotérmico a 120 °C en dimetilformamida como solvente [5]. El MOF UiO-66-NH₂ desarrollado por Kandiah et al., 2010, está constituido por clústeres metálicos, compuestos por seis átomos de zirconio Zr₆O₄(OH)₄, unidos entre sí por grupos μ₃-O y μ₃-OH, procedentes del ligando orgánico 2-aminotereftalato [6]. En particular, se ha demostrado que la actividad de UiO-66-NH₂ en la esterificación de ácido levulínico (LA) produce un efecto potenciador de la reacción debido a la posición cercana del grupo NH₂ al centro metálico, permitiendo una activación simultánea tanto del LA como del alcohol. El UiO-66-NH₂ se comporta como un catalizador ácido-base bifuncional.

Experimental

Reactivos

Se utilizaron reactivos de grado analítico para la síntesis de los materiales y las reacciones catalíticas. ZrCl₄ (Merck, ≥98%), ácido tereftálico (BDC, Aldrich, 98%), ácido aminotereftálico (BDC-NH₂, Aldrich, 98%), N,N-dimetilformamida (DMF, Biopack, ≥99,8%), acetona (Sintorgan, 99,5%), metanol (Biopack, ≥99,8%), ácido levulínico (Aldrich, 98%).

Síntesis del material

Los materiales fueron sintetizados por el método solvotermal [4,7]. La agitación se realizó mediante ultrasonido a temperatura ambiente y a 60 °C. Las muestras se identificaron como Mx-U y Mx-UT, donde la "X" indica el agente ligante, U ultrasonido a temperatura ambiente y UT ultrasonido a temperatura de 60 °C. Se utilizó dimetilformamida (DMF) como solvente. El procedimiento de síntesis consistió en disolver ZrCl₄ en DMF agitando ultrasónicamente la solución por 5 minutos. El equipo utilizado fue un ultrasonido Testlab a una frecuencia de 40 hz con un baño termostatzado con controlador y termocupla J. Luego se incorporó, como agente ligante, ácido tereftálico (BDC) o ácido aminotereftálico (BDC-NH₂), se agitó durante 30 minutos y se llevó a un reactor de teflón recubierto en acero inoxidable a 120 °C durante 24 h. El material obtenido fue, en primera instancia, sumergido en DMF y luego lavado con acetona. Se separó el sólido por centrifugación y se secó a 90 °C por 24 h obteniéndose polvos de color blanco y amarillo, según el agente ligante utilizado.

Caracterización de las muestras

Difracción de rayos X (DRX): difractorómetro Xpert' PANanalytical de radiación Cu-Kα, a una velocidad de 1/4 min en 2θ. Espectroscopia infrarroja (FTIR): con KBr, en el rango de 4000-400 cm⁻¹ usando un espectrofotómetro Smartomi-Transmission Nicolet IS10 Thermo Scientific. Microscopía electrónica de

barrido (SEM): con un instrumento Carl Zeiss Sigma operado a 2 Kv, muestras metalizadas con cromo. Medición del área superficial: instrumento ASAP 2000 (Micromeritics). Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS): XPS Thermo Scientific K-alpha. Espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas (MP-AES): análisis elemental con un MP-AES, marca Agilent, modelo 4200.

Reacción Catalítica

La evaluación catalítica de los materiales se realizó mediante la reacción de esterificación del ácido levulínico (AL) con metanol. Se utilizaron 2 sistemas de reacción: sistema batch y sistema a presión. El primero está formado por un reactor batch de vidrio con agitación magnética, acoplado a un condensador de reflujo. Se emplearon 0,05 g de catalizador a 65 °C con una relación molar de reactivos de 1:15, durante 5 h. El segundo es un reactor autoclave de acero inoxidable revestido con teflón que trabaja a presión generada por N₂, dispuesto en un horno convencional con agitación magnética. En este caso se trabajó a 130 °C y 30 bares, durante 1 h. El análisis del medio de reacción se realizó por cromatografía gaseosa (Agilent 7820A) y por espectroscopia de masa (Perkin Elmer Clarus 560).

Resultados y discusión

Caracterización físico-química de los catalizadores

En la Figura 1 se observan los espectros FTIR de los distintos catalizadores. Las bandas a los 1586 y 1395 cm⁻¹ asociadas con las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica correspondientes al grupo COO⁻ del agente ligante y una más pequeña (1506 cm⁻¹) debida a la vibración del C=C del anillo bencénico. Los estiramientos Zr-O en el clúster del MOF se presentan con dos señales de menor frecuencia a los 551 y 488 cm⁻¹. Para el caso de los materiales sintetizados con ácido aminotereftálico además están presentes las bandas de tensión simétrica y asimétrica de las aminas a los 3449 y 3348 cm⁻¹, y otra a los 1258 y 1386 cm⁻¹ debida a absorción del enlace C-N [8,9].

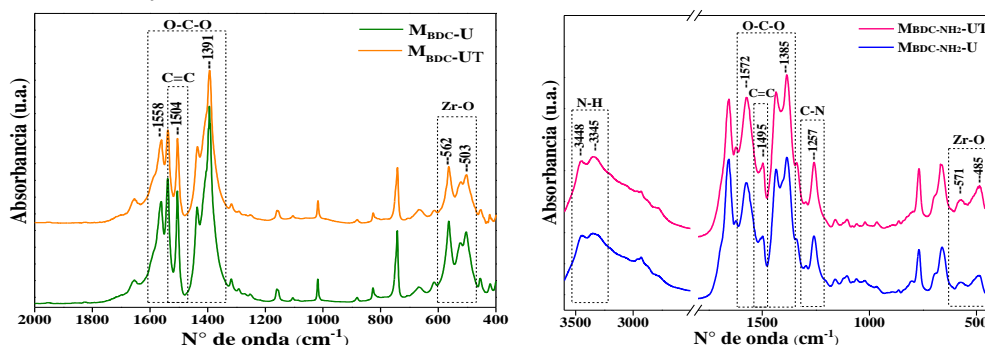


Figura 1: Espectro de FTIR de los MOFs sintetizados.

En los patrones de difracción de rayos X mostrado en la Figura 2, se destacan dos señales características producidas a los 7,4° y 8,5°, correspondientes a los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura del MOF. Se observa que todos los materiales presentan un buen ordenamiento, destacándose que la M_{BDC}-UT muestra una cristalinidad superior al resto. [10,11].

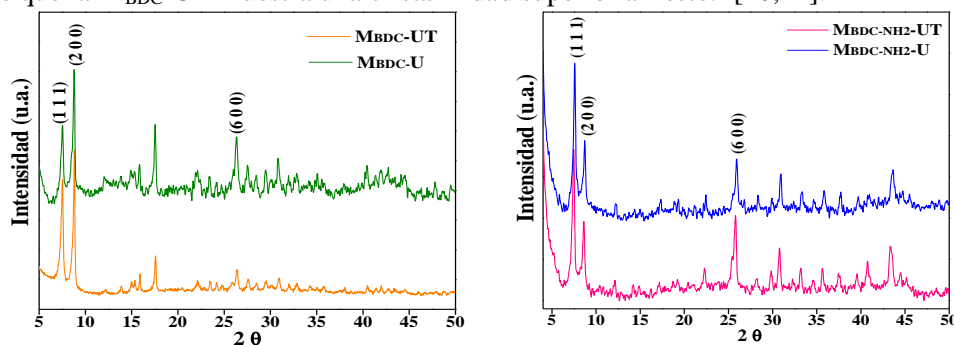
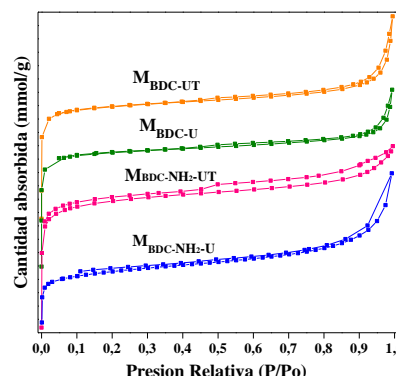


Figura 2: DRX de los MOFs sintetizados.

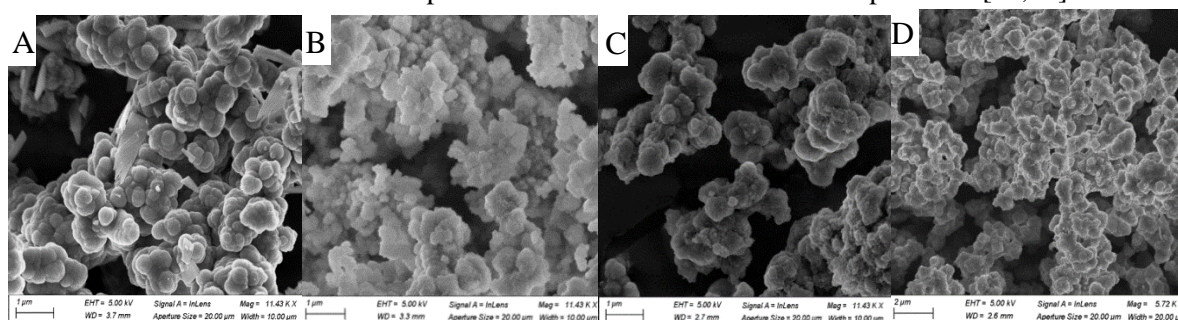
Tabla 1: Área superficial, acidez con FTIR con CO y MP-AES.

Catalizador	Área [g.m ⁻²]	Tamaño de poro (nm)	% Área (50°C)		% Área (100°C)		Sitios totales Lewis	Sitios totales Brønsted	% p/p Zr MP-AES
			Sitios débiles Lewis	Sitios débiles Brønsted	Sitios medios Lewis	Sitios medios Brønsted			
M _{BDC-U}	640,17	2,24	57,38	42,62	52,68	47,32	55,03	44,97	16,48
M _{BDC-UT}	677,74	2,37	60,43	39,57	54,87	45,13	57,65	42,35	17,23
M _{BDC-NH₂-U}	299,01	1,21	45,40	54,60	46,74	53,26	46,07	53,93	14,83
M _{BDC-NH₂-UT}	311,99	1,07	48,25	51,75	45,75	54,25	47,00	53,00	16,22

Las áreas superficiales y tamaño de poro de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. Mediante el análisis de las isotermas BET se determinó que estos materiales corresponden al tipo Ib según la clasificación de IUPAC y que por su tamaño de poro cercano a 2 nm se ubican dentro de los sólidos microporosos [12,13]. Es de notar que los materiales sintetizados con BDC poseen un área y tamaño de poro muy superior a los valores obtenidos por la síntesis con BDC-NH₂. Con el incremento de la temperatura a 60 °C, en la etapa de agitación, de las síntesis, se logró aumentar el valor del área entre 5,7 % y 3,6 % en ambos casos. Mediante el análisis elemental, se determinó el % de Zr presente en el bulk del catalizador. Se observa que las muestras que tuvieron temperatura en las síntesis, lograron anclar una mayor cantidad del Zr. Se realizó también un análisis de determinación de sitios ácidos mediante absorción con CO. En la Tabla 1 se exponen los sitios ácidos de Lewis y Brønsted de los catalizadores a diferentes temperaturas (50 °C y 100 °C) correspondientes a los sitios ácidos débiles y medios. Se observa que el M_{BDC-UT} presenta una mayor cantidad de sitios de Lewis, lo que se relaciona con un mayor %p/p de Zr, de acuerdo al análisis elemental. En cuanto a los agentes ligantes, los que poseen BDC-NH₂ muestran un mayor a acidez de Brønsted, aportada por el grupo amino del ácido [14].


Figura 3: Isotermas BET

En la Figura 4 se presentan las imágenes SEM donde se destacan nanocristales simétricos de forma esférica. Entre los materiales M_{BDC-U} y M_{BDC-UT} (Fig. 5 A y B) se observa la formación de partículas mas pequeñas con superficie rugosa y bordes irregulares, mientras que en las muestras con ácido aminotereftálico no se observa este comportamiento con el aumento de la temperatura [15,16].


Figura 4: (A) M_{BDC-U}, (B) M_{BDC-UT}, (C) M_{BDC-NH₂-U} y (D) M_{BDC-NH₂-UT}.

Por último, la Figura 5 muestra los espectros de XPS para C, Zr, O y N. Para el caso del C 1s, se destacan tres contribuciones, a 284 eV asignada al carbono adventicio y los enlaces -C-C- y -C=C, a 285 eV la que deriva de enlaces C-N y C-OH, y la contribución a alta energía de unión debida a la presencia de carboxilato y grupos carboxílicos. Los espectros de Zr 3d presentan el doblete típico de Zr 3d_{5/2} y Zr 3d_{3/2} con valores de energía de enlace a 182 eV asignados a Zr⁴⁺. En los espectros para O 1s se pueden observar tres picos centrados en las energías de enlace 534, 531 y 530 eV, los que pueden asignarse a los átomos de oxígeno en los grupos carboxilato (O-C=O), Zr-O-C y grupos unidos por puentes (η³-O-Zr₃), respectivamente. En el caso de N 1s, la contribución a los 400 eV se debe a los grupos amino y amino protonados del grupo aminotereftálico [17,18].

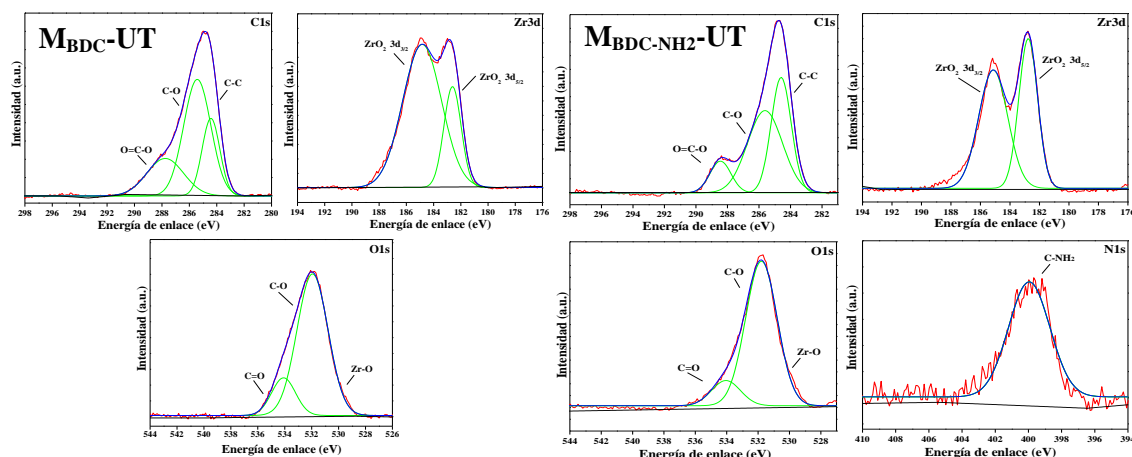


Figura 5: Espectros XPS de C1s, Zr 3d, O 1s y N1s.

Evaluación Catalítica

En la Tabla 2 se pueden observar los porcentajes en moles de conversión de ácido levulínico (AL), selectividad y rendimiento a levulinato de metilo (LM) para cada catalizador. Se comprobó por CG-masa la existencia de un producto secundario (β -angélica lactona) [19], proveniente de la deshidratación del AL. El mayor rendimiento se logró con la muestra MBDC-NH₂-UT. Estas reacciones de esterificación con la presencia del grupo amino, se dan mediante un mecanismo de activación dual ácido-base, en el que los sitios Zr (sitio ácido) interactúan con el AL adsorbido mientras que el grupo amino (sitio básico), cerca del Zr, forma un aducto unido al hidrógeno en la molécula de alcohol, lo que aumenta el carácter nucleófilo del átomo de O favoreciendo el primer paso de reacción [3,4,20].

Tabla 2: Actividad Catalítica, T= 65°C, 0,05g de catalizador.

Catalizador	% Conversión	% Rendimiento	TON
M _{BDC} -U	42,03	24,51	17,23
M _{BDC} -UT	53,85	42,02	28,25
M _{BDC} -NH ₂ -U	58,48	49,64	38,78
M _{BDC} -NH ₂ -UT	63,57	58,62	41,87

Para estudiar las variables de reacción para el catalizador MBDC-NH₂-UT se modificó la masa de sólido (0,025g; 0,05g 0,1g y 0,15g), la relación molar de los reactivos AL:MetOH (1:10, 1:15 y 1:120) y la temperatura de reacción (55°C, 60°C, 65°C y 70°C). En la

Figura 7 se muestran los resultados obtenidos en sistema Batch, se puede observar, que luego de un tiempo se estabilizan los valores de rendimiento con respecto al incremento de la variable estudiada. Teniendo en cuenta este comportamiento se seleccionó como valor óptimo 1:15 para la relación molar de los reactivos AL:MetOH, 65 °C para la temperatura y 0,05 g de catalizador. Una temperatura superior a la seleccionada altera la relación molar de reactivos por evaporación del alcohol. Además, en este material, se realizó un lavado previo del catalizador con acetona mediante vibración ultrasónica, con la finalidad de poder eliminar los restos de DMF que aún podían estar ocluidas dentro los poros de catalizador, aumentando el rendimiento de 58,62 a 67,77 %.

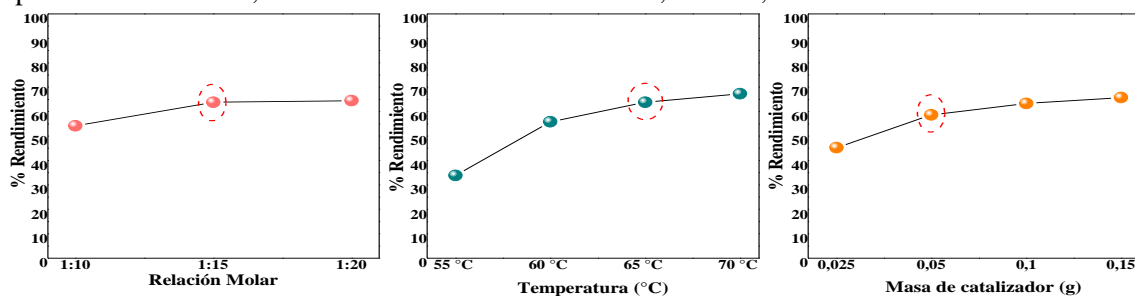
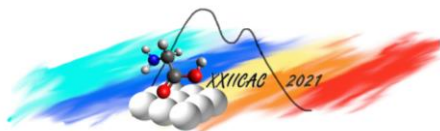


Figura 7: Variaciones de parámetros de reacción para M₁₀₀-NH₂-UT.



Para el sistema a presión los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3: Reacción a 130°C, 30bar, 1h. Se observa que los resultados de conversión y rendimiento a 1 hora de reacción fueron mejores para todos los materiales, comparados con el sistema batch a 5h. La presencia de presión y elevada temperatura en el sistema autoclave, promueve la difusión de los sustratos a través de los poros del material y la coordinación de estos con los sitios activos, favoreciendo el rendimiento [8].

Tabla 3: Reacción a 130°C, 30bar, 1h.

Catalizador	% Conversión	% Rendimiento	TON
M _{BDC} -U	50,08	33,87	23,81
M _{BDC} -UT	72,05	63,27	42,55
M _{BDC} -NH ₂ -U	77,85	77,85	60,82
M _{BDC} -NH ₂ -UT	85,89	85,89	61,35

Conclusiones

Todos los materiales sintetizados presentaron destacadas propiedades de cristalinidad y porosidad. La implementación de ultrasonido y temperatura en la síntesis promovió la formación de estructura con mayores áreas superficiales, lo que pudo corroborarse mediante el análisis BET. En cuanto a la evaluación catalítica, los materiales de cada serie sintetizados con ultrasonido a 60 °C exhibieron las mayores conversiones, siendo la muestra MBDC-NH₂-UT la que presentó la mejor actividad, con un rendimiento del 67,77% para el levulinato de metilo. Estos resultados se asocian a la mayor área superficial y dispersión de sitios ácidos – básicos disponibles, para catalizar la reacción. Se lograron mejoras en los resultados catalíticos, empleando condiciones más severas, mediante el uso de reactores a presión con una mayor selectividad a producto deseado, con una disminución del tiempo de reacción. La síntesis de compuestos de levulinato a partir de ácido levulínico derivado de biomasa utilizando catalizadores heterogéneos ácidos como el UiO-66 y UiO-66-NH₂ es una alternativa sumamente viable y eficiente, que permite llevar adelante reacciones eco-compatibles con el medio, con una fácil separación de los productos de interés.

Referencias

- [1] Z. Yu, X. Lu, J. Xiong, N. Ji, *ChemSusChem* 12 (2019) 3915–3930.
- [2] K.C. Badgular, V.C. Badgular, B.M. Bhanage, *Fuel Process. Technol.* 197 (2020) 106213.
- [3] T. Guo, M. Qiu, X. Qi, *Appl. Catal. A Gen.* 572 (2019) 168–175.
- [4] F.G. Cirujano, A. Corma, F.X. Llabrés I Xamena, *Catal. Today* 257 (2015) 213–220.
- [5] K.P. Lillerud, J.H. Cavka, C. Lamberti, N. Guillou, S. Bordiga, S. Jakobsen, U. Olsbye, *J. Am. Chem. Soc.* (2008).
- [6] H.R. Abid, J. Shang, H.M. Ang, S. Wang, *Int. J. Smart Nano Mater.* 4 (2013) 72–82.
- [7] L.A. Lozano, C.M. Iglesias, B.M.C. Faroldi, M.A. Ulla, J.M. Zamaro, *J. Mater. Sci.* (2018).
- [8] U.S.F. Arrozi, H.W. Wijaya, A. Patah, Y. Permana, *Appl. Catal. A Gen.* 506 (2015) 77–84.
- [9] C.L. Luu, T.T. Van Nguyen, T. Nguyen, T.C. Hoang, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* (2015).
- [10] A. Huang, L. Wan, J. Caro, *Mater. Res. Bull.* 98 (2018) 308–313.
- [11] K.Y.A. Lin, Y.T. Liu, S.Y. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* 461 (2016) 79–87.
- [12] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069.
- [13] A.M. Ploskonka, S.E. Marzen, J.B. DeCoste, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1478–1484.
- [14] K. Chakarova, I. Strauss, M. Mihaylov, N. Drenchev, K. Hadjiivanov, *Microporous Mesoporous Mater.* 281 (2019) 110–122.
- [15] Y. Luan, Y. Qi, H. Gao, N. Zheng, G. Wang, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 20588–20596.
- [16] I. Strauss, K. Chakarova, A. Mundstock, M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, N. Guschanski, J. Caro, *Microporous Mesoporous Mater.* 302 (2020) 110227.
- [17] Y. Ding, F. Wei, C. Dong, J. Li, C. Zhang, X. Han, *Inorg. Chem. Commun.* 131 (2021) 108785.
- [18] D. de la Flor, C. López-Aguado, M. Paniagua, G. Morales, R. Mariscal, J.A. Melero, *J. Catal.* 401 (2021) 27–39.
- [19] M.G. Al-Shaal, W. Ciptonugroho, F.J. Holzhauser, J.B. Mensah, P.J.C. Hausoul, R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 5168–5173.
- [20] X. Liang, Y. Fu, J. Chang, *Fuel* 259 (2020) 116246.