

CETALIZACIÓN DE GLICEROL CON ACETONA, CATALIZADA POR SBA-15 MODIFICADA CON GRUPOS SULFÓNICOS

G.P. Benedicto^{1,2*}, F.M. Perez^{2,3}, F. Pompeo^{2,3}, G. Santori^{2,3}, M.S. Legnoverde.²

¹Laboratorio de Investigaciones Químicas, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Avellaneda.
Ramón Franco 5050, Villa Domínico.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata – CONICET. Calle 47 N°257, B1900AJK La Plata.

³Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina.
*german.benedicto@gmail.com

Palabras claves: SBA-15, ACIDEZ, SOLKETAL, CATÁLISIS HETEROGÉNEA.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron sílices mesoporosos SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos por el método de co-condensación, con el objetivo de modificar sus propiedades ácidas y texturales, y ser evaluadas como catalizadores en la cetalización de glicerol con acetona. Los resultados demostraron que la funcionalización reduce el área BET, el volumen y el tamaño de poro. No obstante, para una cantidad de funcionalizante por encima de 15%, las propiedades texturales no se ven fuertemente modificadas. Además, conforme se aumenta la cantidad de precursor, la densidad, cantidad y fuerza media de los sitios aumenta, lo que conlleva también a un aumento de la actividad de los sólidos. Los mejores resultados se obtuvieron para un contenido del 22,5%, por lo que este sólido fue sometido a sucesivos ciclos de reacción para evaluar su estabilidad, mostrando una significativa pérdida de actividad luego de tres usos de reacción.

Introducción

El glicerol es una molécula altamente reactiva, que puede dar lugar a numerosas reacciones para generar otros derivados como aminas, éteres, ésteres y aldehídos, debido a que sus grupos alcohólicos primarios y secundarios pueden ser sustituidos por otros grupos químicos. Entre los productos más conocidos se encuentra el 4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (Solketal),

producto de la acetalización del glicerol, y molécula de importancia para su aplicación como aditivo en combustibles.

El uso de catalizadores ácidos es necesario para la síntesis de Solketal. En la literatura se describe el estudio de diferentes grupos de catalizadores, como zeolitas, resinas de intercambio iónico, arcillas acidificadas y sílices mesoporosas. En particular, este trabajo se estudia el uso de catalizadores ácidos obtenidos a través de la funcionalización de sílices mesoporosas SBA-15 con grupos sulfónicos, en la reacción de producción de solketal.

Experimental

Síntesis de los catalizadores: La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó de acuerdo con la metodología descrita por Zhao [1], y se funcionalizó con grupos organosulfónicos empleando MPTS como precursor. El procedimiento se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, por condensación de MPTS y TEOS en presencia de Pluronic 123, en medio ácido de HCl. Los sólidos obtenidos se lavaron con etanol para eliminar el estructurante. 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.) [2]. Las muestras se denominaron SBA_{SX}, donde x corresponde al porcentaje en peso de funcionalizante incorporado en cada muestra.

Caracterización: 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).

La acidez se determinó por titulación potenciométrica. Para ello, 0,05 g del sólido se suspendieron en acetonitrilo. La suspensión se tituló utilizando una solución de n-butilamina (0,05 mol L⁻¹) en acetonitrilo a 0,05 ml min⁻¹. La variación del potencial de electrodo se registró en un medidor de pH digital (aparato Metrohm 794 Basic Titrino con electrodo de doble unión).

Ensayos catalíticos: La cetalización de glicerol con acetona fue realizada en un reactor de vidrio Büchi de 200 ml. Se utilizó una relación molar acetona/glicerol de 6 y 15 mg de catalizador en el reactor. El mismo fue presurizado a 0.2 MPa con N₂ y la temperatura se mantuvo en 30 °C en todos los ensayos.

Luego de la reacción, el catalizador se separó por centrifugación y filtración. Los reactantes y los productos se analizaron por cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP505A, con una columna capilar PE-Elite-Wax y detector FID, usando n-propanol como patrón externo.

Resultados y discusión

Los resultados de la titulación potenciométrica (Tabla 1) muestran que, a medida que se incrementa la cantidad de precursor durante la preparación de los catalizadores, el potencial inicial aumenta, lo que indica que la fuerza media de los sitios ácidos es mayor. Además, la cantidad total de sitios también aumenta. No obstante, para la muestra SBA_{S30} se observa un menor potencial inicial y una menor cantidad de sitios ácidos, indicando que existe un contenido óptimo de precursor en relación con sus propiedades ácidas.

Tabla 1: Caracterización y actividad catalítica de los sólidos sintetizados

Muestra	S BET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	Potencial inicial (mV)	Acidez (mmol/g)	Densidad de sitios (mmol/m ²)	% Conversión
SBA	711	0,86	5,4	-	-	-	-
SBA _{S3.5}	603	0,43	3,8	595,2	0,125	2,07	23
SBA _{S7.5}	607	0,45	3,9	596,3	0,15	2,47	24
SBA _{S15}	460	0,39	3,5	630	0,225	4,89	32
SBA _{S22.5}	464	0,36	3,5	650	0,3	6,47	42
SBA _{S30}	472	0,40	3,5	634,4	0,25	5,30	36

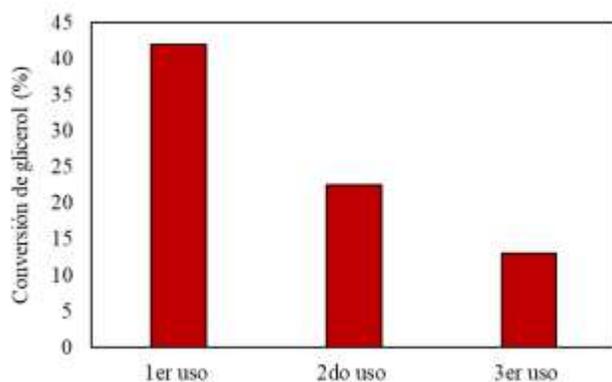


Figura 1. Resultados del reúso del catalizador SBA_{S22.5}. Condiciones de reacción: T=30°C, tiempo=15min, A/G=6, mc=0.75% en peso respecto al glicerol.

Los resultados de la actividad catalítica (Tabla 1) muestran que el soporte SBA sin funcionalizar no presenta actividad en la reacción de síntesis de solketal, lo que se atribuye a su falta de acidez, como se informó anteriormente [3]. Con respecto a los sólidos funcionalizados, puede observarse que la actividad es mayor cuanto mayor es la fuerza, cantidad y densidad de

sitios ácidos, lo que concuerda con los resultados previamente reportados [4,5]. En todas las experiencias, los productos obtenidos fueron solketal y su isómero, 5-hidroxi-2,2-dimetil-1,3-dioxano, con una selectividad a solketal superior al 86% en todos los casos. Dado que el sólido $SBA_{S22.5}$ condujo a los mejores resultados, su estabilidad fue evaluada en diferentes ciclos de reacción. Para ello, luego de cada ciclo, el catalizador fue separado del medio por centrifugación y reintroducido al reactor con reactivos frescos, sin ningún tratamiento. Los resultados se muestran en la Figura 1, e indican que el sólido presenta una disminución significativa de la actividad luego del primer y segundo uso. Esto probablemente se deba a la adsorción de solketal y/o glicerol en los sitios activos de la sílice. En este momento se está realizando un estudio exhaustivo de las condiciones y tratamientos para el reuso del catalizador.

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron sílices mesoporosas ordenadas SBA-15 co-funcionalizadas con grupos sulfónicos. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de síntesis de solketal, determinando que un 22,5% de funcionalizante (muestra $SBA_{S22.5}$) genera propiedades óptimas de acidez, que conlleva a alcanzar una conversión de glicerol del 40% con una selectividad a solketal del 86% bajo condiciones de reacción poco exigentes, como una masa de catalizador muy baja (0,75% en peso respecto al glicerol) y 15 minutos de reacción. Esta cantidad es significativamente inferior a las reportadas en la bibliografía, sugiriendo que el catalizador presenta una actividad destacable.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONICET (PIP3032), UTN (PID8522) y UNLP (I248).

Referencias

- [1] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548–552.
- [2] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156–164.
- [3] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini; *Adsorption* 17 (2011) 631.
- [4] F. M. Perez, G. F. Santori, F. Pompeo, N. N. Nichio; *Minerals* 12 (2022) 1486.
- [5] M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar, C. Xu; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 1022–1031.