

Producción de alquil succinatos y alquil malonatos utilizando catálisis heterogénea

Production of alkyl succinates and alkyl malonates using heterogeneous catalysis

Presentación: 4 y 5 de octubre de 2022

Doctoranda:

Yanina Acuña

Instituto de Investigaciones en Procesos Tecnológicos Avanzados, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional del Chaco Austral - Argentina
yaninaac@uncaus.edu.ar

Directora:

Nora Okulik

Codirectoras:

Cristina Padró y Andrea Beltramone

Resumen

El ácido malónico y el ácido succínico son moléculas derivadas de la biomasa con potencial para transformarse en productos químicos valiosos y especializados. Se analizó la influencia de parámetros como temperatura, relación molar de reactivos y carga de catalizador en las esterificaciones de ácido malónico y ácido succínico y se concluyó que dichas reacciones son sensibles a la temperatura y a la carga de catalizador, pero no lo son a la variación de la relación molar. Además, se sintetizaron catalizadores basados en ácido dodecatungstosfosfórico sobre carbón activado oxidado y sin oxidar y se evaluaron sus desempeños catalíticos en la esterificación de ácido malónico. Los resultados se compararon con los obtenidos con ácido dodecatungstosfosfórico sin soportar, con Amberlyst 36 y sin catalizador. Se demostró que el ácido dodecatungstosfosfórico soportado sobre carbón es un catalizador activo para las reacciones de esterificación.

Palabras clave: Catálisis, Esterificación, Ácido Malónico, Ácido Succínico, Amberlyst 36, Ácido Dodecatungstosfosfórico

Abstract

Malonic acid and succinic acid are biomass-derived molecules with potential to be transformed into valuable and specialized chemicals. The influence of parameters such as temperature, molar ratio of reactants and catalyst loading on the esterifications of malonic acid and succinic acid was analyzed and it was concluded that these reactions are sensitive to temperature and to catalyst loading, but are not sensitive to the variation of the molar ratio. Catalysts based on dodecatungstophosphoric acid supported on oxidized and unoxidized activated carbon were synthesized and their catalytic performances in the esterification of malonic acid were evaluated. The results were compared in reactions using unsupported dodecatungstophosphoric acid, Amberlyst 36 and in absence of catalyst. Dodecatungstophosphoric acid supported on activated carbon is an active catalyst for esterification reactions.

Keywords: Catalysis, Esterification, Malonic Acid, Succinic Acid, Amberlyst 36, Dodecatungstophosphoric Acid.

Introducción

En la actualidad, la mayor parte de los combustibles, productos químicos básicos y polímeros se originan a partir de fuentes de carbono fosilizado como el petróleo (Levi and Cullen, 2018: 1725-1734). Teniendo en cuenta la demanda cada vez mayor de petróleo y su naturaleza limitada, se considera necesario invertir en “química verde” para desarrollar una industria química basada en recursos renovables como un parcial sustituto (Delhomme et al., 2009: 13-26). De esta forma, se podrían satisfacer las necesidades energéticas y materiales sin agotar los recursos de las generaciones futuras ni causar daños ambientales irreversibles.

La biomasa se presenta como una alternativa abundante, económica y geográficamente diversa para la producción de compuestos químicos, reduciendo la dependencia de las materias primas de origen fósil (Daviot et al., 2019: 272-281.). Las moléculas de plataforma derivadas de la biomasa son bloques de construcción potencialmente útiles para la síntesis química (Brahmkhatri and Patel, 2013: 209-217). El ácido malónico (AM) y el ácido succínico pertenecen a la familia de bloques de construcción C3y C4, respectivamente, y se pueden esterificar con butanol (BtOH) para producir dibutilmalonato (DBM) y dibutilsuccinato (DBS). Dichos ésteres encuentran aplicaciones en la síntesis de plastificantes, perfumes, fragancias en alimentos y cosméticos y diluyentes en pinturas y recubrimientos. Además, los alcoholes alquílicos monohídricos de cadena pequeña (C1-C4) pueden obtenerse de la biomasa por vía enzimática; por lo tanto, sus ésteres con AM son biorenovables en su totalidad (Van Kasteren, 2011: 460-477).

Los heteropoliácidos (HPA) se utilizan como catalizadores industriales para varias reacciones en fase líquida tales como deshidratación de alcohol, alquilación o esterificación (Chimienti et al., 2001: 7-19). Estos compuestos son ácidos extremadamente fuertes y, a diferencia de los ácidos inorgánicos convencionales (H_2SO_4 , HCl o HF), son respetuosos con el medio ambiente debido a que poseen baja toxicidad. Un inconveniente de usar HPA en reacciones homogéneas es la dificultad de separarlos del medio de reacción, ya que muestran una alta solubilidad en solventes polares (Alcañiz-Monge et al., 2013: 432-441). Al soportarlos en sólidos se obtienen catalizadores heterogéneos con un área de superficie aumentada, mejor estabilidad térmica y fácil recuperación y reutilización (Zhou et al., 2014: 42092-42113). Brahmkhatri et al. utilizaron ácido dodecatungstosfosfórico soportado sobre MCM-41 para la esterificación con butanol, hexanol y octanol. Dicho catalizador mostró una alta actividad, en términos de mayores rendimientos, hacia los diésteres (Brahmkhatri and Patel, 2013: 209-217).

El objetivo del presente trabajo es estudiar la influencia de la temperatura, la relación molar de reactivos, y la carga de catalizador en las esterificaciones de AM y AS con BtOH. Por otro lado, se evaluará el desempeño de catalizadores sólidos ácidos basados en ácido dodecatungstosfosfórico (TPA) soportado sobre carbón activado (CA) en la esterificación del AM y compararán los resultados con la resina comercial Amberlyst 36 (A36).

Desarrollo

Impregnación húmeda del CA con TPA

El CA fue lavado en soluciones de NaOH y de HCl para eliminar impurezas ácidas y alcalinas solubles. En ambos casos se agitó durante 24 h, se filtró y lavó con agua destilada al final de cada etapa y se secó. Se tomó una porción del CA lavado y se sometió a oxidación con una solución de HNO_3 30 % en un sistema de reflujo por 5 h a 90 °C. Luego el material se filtró, lavó y secó. Muestras de CA oxidado y sin oxidar se sometieron a impregnación húmeda utilizando soluciones al 30 % de TPA en etanol-agua (1:1) durante 72 h a temperatura ambiente; se denotaron como TPA/CA_{ox} y TPA/CA, respectivamente. Los sólidos se filtraron y secaron a 100 °C por 12 h. Por último, fueron tratados en flujo de N_2 a 180 °C durante 4 h.

Caracterización de los catalizadores

La cantidad de TPA impregnado se determinó midiendo la concentración de TPA remanente en la solución de impregnación mediante espectrofotometría UV-Vis en un espectrofotómetro Spectrum SP 2100 UV. El número de sitios ácidos (NTSA) se determinó mediante titulación potenciométrica reversa empleando un titulador SCHOTT TitroLine 7000. Con este fin, se adicionó una solución de NaOH al catalizador, se agitó por 2 h y se llevó a cabo la retrotitulación con una solución de HCl. Las mediciones

de las propiedades texturales se realizaron mediante fisisorción de N₂ a -196 °C utilizando un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000.

Ensayos catalíticos

Las reacciones de esterificación se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de acero inoxidable Parr 4848. El mismo fue cargado con los reactivos y el catalizador; luego fue purgado con N₂ y calentado hasta alcanzar la temperatura deseada, manteniendo en el mismo una velocidad de agitación de 800 rpm durante la reacción. Se extrajeron muestras a intervalos regulares de tiempo durante 330 min, las cuales fueron diluidas en una mezcla de agua-acetonitrilo (1:1) y analizadas en un cromatógrafo líquido de alto rendimiento Thermo Scientific UltiMate 3000.

Resultados

Caracterización de los catalizadores

El número de sitios ácidos de los diferentes catalizadores se muestran en la Tabla 1. La resina comercial Amberlyst 36 tuvo el valor de NTSA más elevado y, entre los catalizadores sintetizados en el laboratorio, el de mayor acidez fue TPA/CA_{ox}, cuyo soporte fue oxidado. Según Chimienti, el tratamiento con HNO₃ hace que el CA sea más ácido, lo cual coincide con los resultados obtenidos. Respecto a la cantidad de TPA en los catalizadores, se observó que el rendimiento de impregnación fue mayor en el soporte no oxidado, obteniéndose una carga de TPA de 12 % cuando se trató con HNO₃ y de 17 % para el no tratado.

Material	NTSA (mmol H ⁺ /g _{cat})	C _{TPA} (% g _{TPA} /g _{cat})	S _g (m ² /g)	D _p (Å)	V _{μP} (cm ³ /g)	V _{TP} (cm ³ /g)
CA	0,83	-	1260	11,0	0,54	0,60
TPA/CA	0,99	16	550	10,5	0,22	0,25
TPA/CA _{ox}	1,07	11	520	10,1	0,22	0,25
A36	3,30	-	33	240	-	0,20

Tabla 1: Propiedades de los catalizadores

A partir de las isothermas de adsorción, se calcularon las áreas superficiales, los tamaños de poros y los volúmenes de microporos (Tabla 1). Los volúmenes de microporos y las áreas superficiales fueron considerablemente menores para las muestras impregnadas con TPA, respecto del CA utilizado como soporte, mientras que los diámetros de poro mostraron una ligera disminución. Estos resultados pueden reflejar un bloqueo parcial de los poros por la incorporación de TPA. En el caso de la resina comercial, el área superficial y el diámetro de poro fueron suministrados por el proveedor.

Ensayos catalíticos

Las esterificaciones de los ácidos dicarboxílicos (AM y AS) con butanol (BtOH) involucran dos pasos (Figura 1). La primera reacción es muy rápida dando un monoéster, el cual reacciona con otro mol de alcohol para dar un diéster.

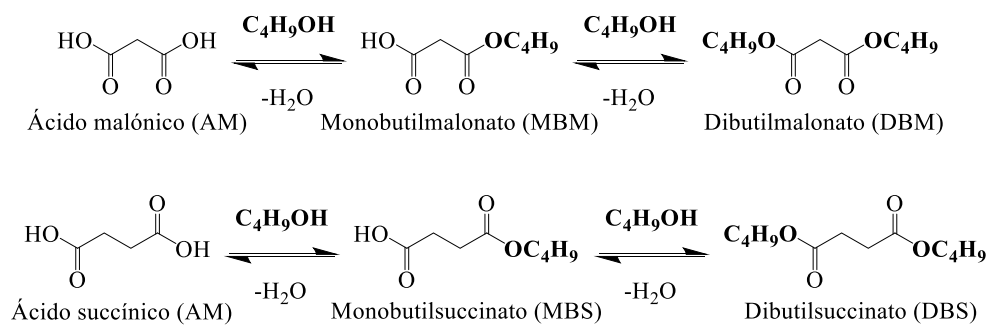


Figura 1: Esterificación de AM y AS con BtOH

Influencia de las variables de reacción

Se realizaron experiencias variando temperatura, relación molar ácido/alcohol (RM) y carga de catalizador (C_{cat}) utilizando A36 como catalizador, tanto en la esterificación del AM como en la del AS.

Con el fin de evaluar el comportamiento de la reacción en función de la temperatura, se realizaron ensayos a 80, 100 y 120 °C manteniendo las demás condiciones de operación constantes (RM = 1/10, $C_{cat} = 1\%$, P = 2 bar, $v_{ag} = 800$ rpm para AM - BtOH; RM = 1/15, $C_{cat} = 1\%$, P = 2 bar, $v_{ag} = 800$ rpm para AS - BtOH). En ambas esterificaciones la conversión aumenta apreciablemente de 80 a 100 °C, pero por encima de esta temperatura dicho valor alcanza valores aproximados de 97 % a los 330 min (Figura 2). La selectividad hacia el diéster también se ve favorecida con el incremento de la temperatura, obteniéndose mayor selectividad hacia DBM y DBS a 120 °C. Sin embargo, cuando el ácido en cuestión es el AM, a 100 y 120 °C se produce butilacetato (BA) debido a la descarboxilación del AM, formando ácido acético (AA) que reacciona con el BtOH para dar BA.

Se estudió la influencia de la relación molar (RM) realizando experiencias con RM de 1/5, 1/10 y 1/15 a 110 °C para la esterificación AM - BtOH y con RM 1/10, 1/15, 1/20 a 120 °C para AS - BtOH. En ambas reacciones se observó que la RM no afectó en gran medida la conversión del ácido (en todos los casos se obtuvieron valores superiores al 97 % a los 330 min) ni la distribución final de productos (Figura 3).

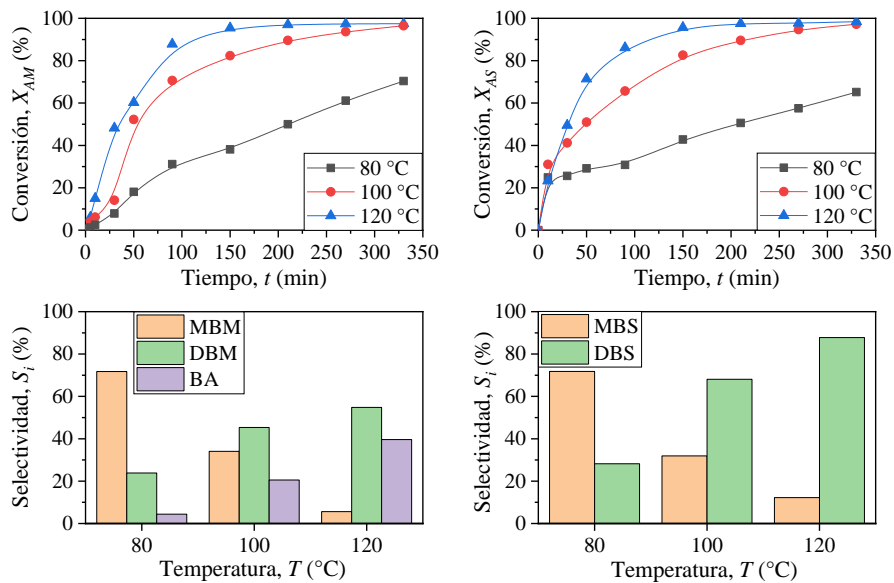


Figura 2: Influencia de la temperatura sobre la conversión del ácido y la selectividad hacia los productos

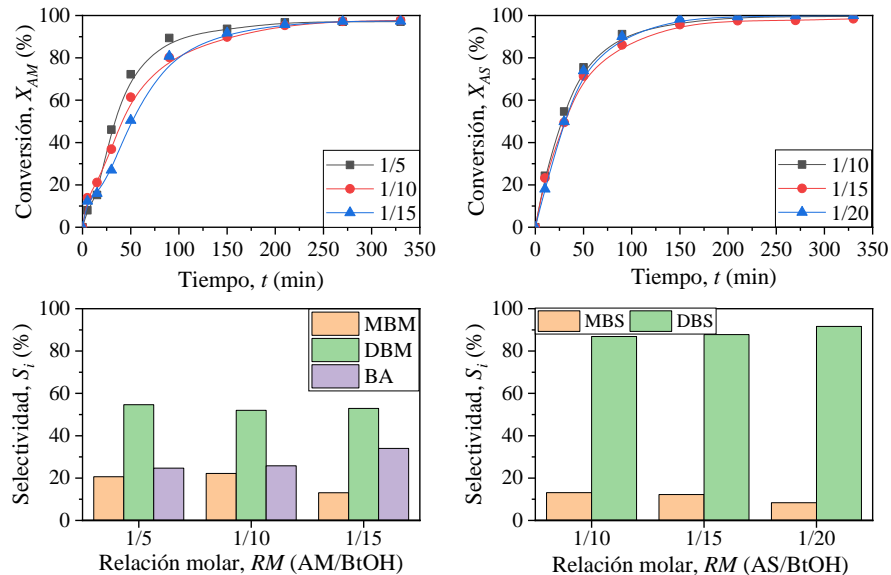


Figura 3: Influencia de la relación molar ácido/alcohol sobre la conversión del ácido y la selectividad hacia los productos

También se varió la carga de catalizador, expresada como el porcentaje de masa de catalizador respecto de la masa total de mezcla de reacción inicial, desde 0 % (blanco de reacción) hasta 1,5 %, manteniendo una RM de 1/10 y temperaturas de 80 °C para AM - BtOH y 120 °C para AS - BtOH. Las reacciones de esterificación, en general, son autocatalíticas; por lo tanto, aun en ausencia de un catalizador externo, la reacción avanza, aunque lentamente. Al aumentar la carga de catalizador, se incrementa la velocidad de reacción y, por ende, la conversión del ácido y la selectividad hacia el producto disustituido (Figura 4). Esto se debería a que existe un mayor número de sitios activos disponibles al aumentar la concentración de catalizador en el medio de reacción. En el caso de la esterificación de AS, no hay diferencia significativa cuando se pasa de 1 a 1,5 %; este hecho se podría interpretar como que, a 120 °C, con una carga de 1 % ya se alcanzaría el equilibrio químico y, como es sabido, la reacción no puede avanzar más allá de éste.

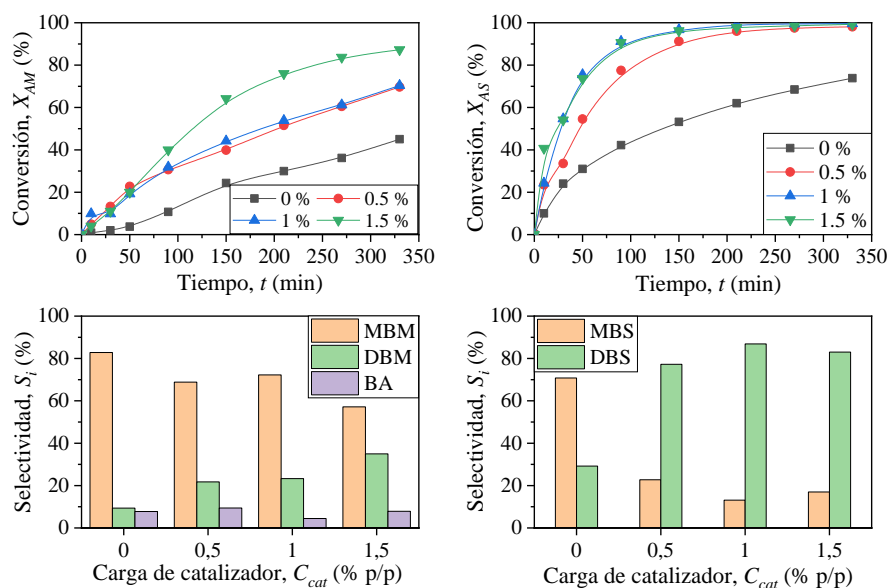


Figura 4: Influencia de la carga de catalizador sobre la conversión del ácido y la selectividad hacia los productos

Desempeño catalítico de los catalizadores

Con el objetivo de evaluar el desempeño de los materiales obtenidos en laboratorio, se realizaron experiencias sin catalizador (blanco), con la resina ácida comercial A36 y los dos catalizadores preparados en laboratorio, TPA/CA y TPA/CA_{ox} en la esterificación de AM con BtOH. Dichos ensayos fueron llevados cabo a 80 °C para minimizar la reacción de descarboxilación. Todos los catalizadores produjeron un aumento en X_{AM} y S_{DBM} comparados con el ensayo sin catalizador (Tabla 2). A36 logró mayores X_{AM} y S_{DBM} seguido por TPA/CA, el cual fue también el de mayor carga de TPA. Por otro lado, se llevó a cabo una reacción homogénea del TPA sin soportar; para esto se añadieron 0,06 g de TPA, cantidad equivalente a la masa de TPA en TPA/CA_{ox}. Las X_{AM} y S_{DBM} en la reacción homogénea fueron similares a las obtenidas con A36 y superiores a cuando el TPA se soportó. Sin embargo, la S_{DBM} alcanza valores bajos en 330 min de reacción. Esto podría deberse a que, a dicha temperatura, la velocidad de reacción es lenta y se necesitaría un mayor tiempo de reacción para que el MBM se convierta en DBM.

Material	Conversión, X_{AM} (%)	Selectividad, S_{DBM} (%)
Blanco	45,0	9,2
A36	70,4	23,1
TPA/CA	47,7	13,3
TPA/CA _{ox}	45,3	11,7
TPA	73,2	21,0

Tabla 2: Comparación de los catalizadores
(T = 80 °C; RM = 1/10 AM/BtOH; C_{cat} = 1 %; P = 2 bar; v_{ag} = 800 rpm; t = 330 min)

Conclusiones

De lo estudiado hasta el momento, se pudo observar que las reacciones de esterificación de los ácidos malónico y succínico con butanol catalizadas por Amberlyst 36 fueron sensibles a la temperatura y que tanto la conversión del ácido como la selectividad al diéster correspondiente aumentan con el incremento de dicho parámetro de 80 a 120 °C. Sin embargo, la esterificación del ácido malónico está limitada a llevarse a cabo a temperaturas superiores a 80 °C, ya que ocurre la descarboxilación del ácido malónico, reacción que indeseada ya que compite y disminuye el rendimiento a dibutylmalonato. De la misma forma, al aumentar la carga de catalizador, la velocidad de reacción se vio favorecida y, por lo tanto, la producción del producto disustituido. Por otro lado, la relación molar de reactivos no afectó de manera significativa a la conversión y a la selectividad hacia dibutylmalonato o dibutylsuccinato.

El desempeño de catalizadores ácidos basados en ácido dodecatungstosfosfórico soportado sobre dos muestras de carbón activado, una oxidada con HNO₃ y otra sin oxidar, fue estudiado en la esterificación de ácido malónico con butanol. A 80 °C, el catalizador con mayores rendimientos fue ácido dodecatungstosfosfórico sin soportar, seguido de Amberlyst 36, TPA/CA y TPA/CA_{ox}. Si bien se obtuvieron mejores resultados en la reacción homogénea, ésta tiene el inconveniente de que el catalizador no se puede separar fácilmente de la mezcla de reacción. Se demostró, entonces, que el ácido dodecatungstosfosfórico soportado sobre carbón activado oxidado y sin oxidar son catalizadores activos para las reacciones de esterificación, aunque se esperan mejores resultados. Se podría aumentar el rendimiento incrementando la carga de ácido dodecatungstosfosfórico sobre carbón activado durante la impregnación.

Referencias

- Alcañiz-Monge, J., Trautwein, G. y Marco-Lozar, J. (2013). "Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers", *Applied Catalysis A: General*, 468, 432-441.
- Brahmkhatri, V. y Patel, A. (2013). "Esterification of bioplatfrom molecules over 12-tungstophosphoric acid anchored to MCM-41", *Journal of Porous Materials*, 20, 209-217.
- Chimienti, M., Pizzio, L., Cáceres, M. y Blanco, M. (2001). "Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 208, 7-19.
- Daviot, L., Len, T., Lin, C. y Len, C. (2019). "Microwave-assisted homogeneous acid catalysis and chemoenzymatic synthesis of dialkyl succinate in a flow reactor", *Catalysts*, 9, 272-281.
- Delhomme, C., Weuster-Botz, D. y Kühn, F. (2009). "Succinic acid from renewable resources as a C4 building-block chemical - a review of the catalytic possibilities in aqueous media", *Green Chemistry*, 11, 13-26.
- Levi, P. y Cullen, J. (2018). "Mapping Global Flows of Chemicals: From Fossil Fuel Feedstocks to Chemical Products", *Environmental Science and Technology*, 52, 1725-1734.
- Van Kasteren, J. (2011). Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies. Países Bajos, Ed: Luque, R., Campelo, J. y Clark, J, 460-477.
- Zhou, Y., Chen, G., Long, Z. y Wang, J (2014). "Recent advances on polyoxometalate-based heterogeneous catalytic materials for liquid-phase organic transformations", *RSC Advances*, 4, 42092-42113.