

SÍNTESIS DE CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS A PARTIR DE CÁSCARA DE ARROZ PARA EMPLEARLOS EN LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO

Benjamín González Natalí

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – FIQ – UNL - CONICET

Directora: Virginia Rodríguez

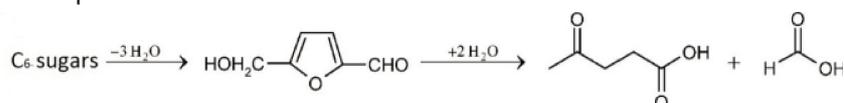
Codirectora: Natalia Veizaga

Área: Ingeniería

Palabras claves: carbones, ácido levulínico, fructosa

INTRODUCCION

El crecimiento constante del uso de recursos fósiles ha provocado el aumento de los precios de la energía fósil, los combustibles y los productos petroquímicos, así como la preocupación por el medio ambiente en relación con las emisiones de CO₂. La biomasa se considera una fuente renovable muy atractiva para la producción de bioenergía, biocombustibles y productos químicos de base biológica (Bozell y Petersen, 2010; Covinich y cols., 2020). El 5-hidroximetilfurfural (HMF) y el ácido levulínico (AL) han sido identificados como productos químicos de plataforma muy atractivos derivados de azúcares C₆. Se obtienen mediante un proceso de deshidratación catalizado por ácidos. En el primer paso, las hexosas se deshidratan generando HMF, que puede reaccionar posteriormente para formar el ácido levulínico junto con el ácido fórmico (AF). El esquema de reacción simplificado puede representarse como:



Si bien se cuenta con una buena eficiencia y tiempos cortos al momento de realizarse por medio de una catálisis ácida homogénea (HCl, H₂SO₄), estos catalizadores representan un problema en la posterior separación y a su vez presentan un ambiente de mayor corrosión, por lo tanto, se buscan alternativas de catálisis heterogéneas. La búsqueda de un catalizador sólido ácido que posea una alta estabilidad y sitios ácidos fuertes accesibles para la producción de AL a partir de carbohidratos es un proceso de investigación constante, ya que se ha observado que los catalizadores con sitios Brønsted son los más adecuados para la reacción de fructosa a HMF y la posterior rehidratación de HMF a ácido levulínico (Chen y cols., 2020).

OBJETIVOS

Los objetivos que se persiguen son: i) Sintetizar catalizadores sólidos ácidos a partir de cáscara de arroz mediante dos métodos, y ii) Estudiar dichos catalizadores en la reacción de obtención de ácido levulínico a partir de fructosa.

| |
|--|
| Título del Proyecto: Generación de energías limpias y productos de mayor valor a partir de biomasa residual de la Región Litoral |
| Instrumento: PUE |
| Año de convocatoria: 2016 |
| Organismo Financiador: CONICET |
| Director: Sedrán, Ulises |

METODOLOGÍA

Síntesis de los catalizadores

Se partió de cáscara de arroz virgen (CAV) y se seleccionaron dos métodos de síntesis:

- Tratamiento Ácido: Se carbonizó la cáscara de arroz en flujo de N₂ a 400 °C durante 1 h. Luego se dispersó el sólido en una solución al 23% en peso de ácido fosfórico durante 24 h. Una vez cumplido el tiempo, se filtró y se secó al aire durante 24 h. Por último, se calcinó a 750 °C en flujo de N₂ durante 2 h. Este catalizador se denominó CAV400/AF750.

- Tratamiento Hidrotermal: La síntesis fue llevada a cabo según el método descrito por Quesada-Plata y cols. (2016). Se dispersó la cáscara de arroz virgen en una solución de H₃PO₄ (23% p/p) y se llevaron a 200 °C en una autoclave de teflón durante 24 h. Completado este tiempo se secó al aire. Luego se realizó una carbonización en flujo de N₂ a 750 °C durante 2 h y finalmente se lavó con agua destilada a 65 °C en tres etapas. Este catalizador se denominó HTCA.

Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron mediante isotermas de adsorción de N₂ y reducción a temperatura programada (RTP). La superficie específica (S_{BET}) y volumen de poros (V_{Poros}) fueron estimadas por los métodos BET y t-plot.

Reacción de obtención de ácido levulínico

La deshidratación de la fructosa se llevó a cabo en un reactor discontinuo Parr en atmósfera de N₂ a presión y temperatura controlada durante 3 h. Se cargaron 30 ml de solución de fructosa al 10 % p/p con 300 mg de catalizador. La mezcla se presurizó con N₂ (145 psi) y se calentó hasta 130 o 150 °C manteniendo una agitación igual a 1000 rpm. Una vez finalizada la reacción se tomó una muestra, que se enfrió en un baño de hielo para finalizar la reacción y posteriormente se filtró para separar el catalizador de los productos líquidos y se almacenó en heladera.

Caracterización de reactivos y productos

Las muestras obtenidas se analizaron mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizando un equipo YL9100 con una columna Aminex HPX-87H (Biorad) (300x7, 8mm, 9µm) y detector UV con longitudes de onda de 195, 266 y 284 nm. Como fase móvil se utilizó una solución de H₂SO₄ 0,5 mM con un caudal de 0,65 mL/min, 65 °C y 50 bar.

La conversión (x_F) y selectividad (S) se calcularon como:

$$x_F(\%) = \frac{100 \times (mol_F^{inicial} - mol_F^{final})}{mol_F^{inicial}} \quad \text{Ec. 1}$$

$$S_i(\%) = \frac{100 \times mol_i^{final}}{mol_F^{inicial} - mol_F^{final}} \quad \text{Ec. 2}$$

donde *F* representa la fructosa e *i* indica los productos principales de reacción (*i* = HMF, AL).

RESULTADOS

Las isotermas de adsorción de N₂ obtenidas para la cáscara de arroz virgen y los dos carbones activados (Figura 1) son isotermas del tipo IV, con ciclo de histéresis tipo H4, según la clasificación de IUPAC. Las mismas presentan un ciclo de histéresis. Del análisis derivado de las isotermas de adsorción, se obtuvo la información resumida en la Tabla 1.

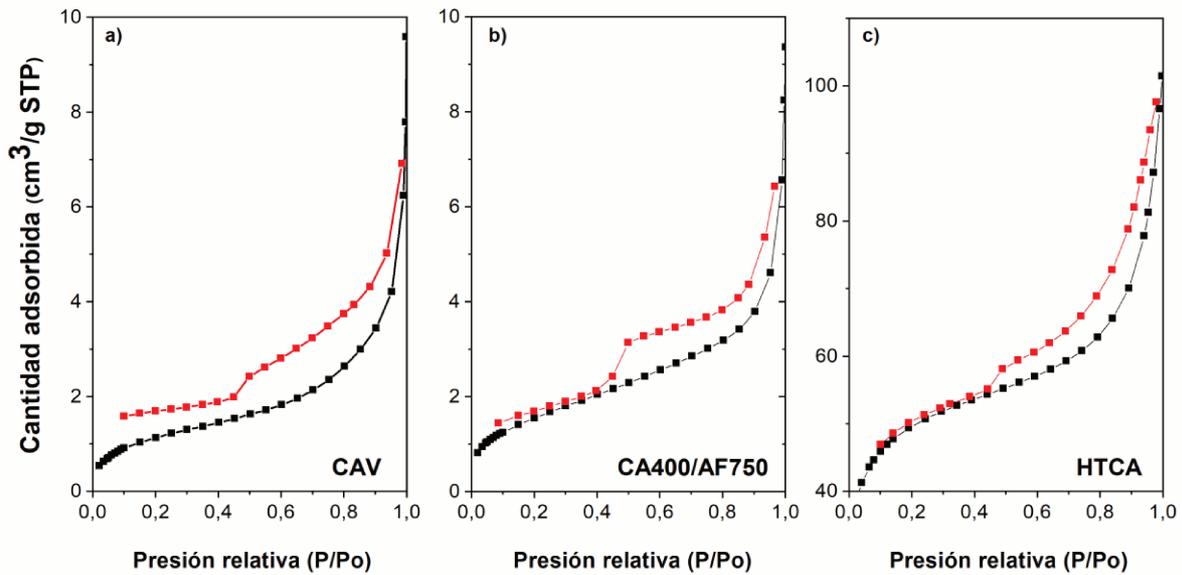


Figura 1: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de a) cáscara de arroz virgen, b) CA400/AF750 y c) HTCA.

El carbón CA400/AF750 presenta un área superficial menor que la cáscara de arroz virgen. El tratamiento con ácido fosfórico debería aumentar el área superficial del carbón. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron un valor más bajo que el que presenta la CAV. Esto se debería al hecho de no haber lavado adecuadamente el carbón y la materia orgánica descompuesta estaría bloqueado los poros, causando la disminución de área (Zhu y cols., 2014). Por otra parte, en el carbón HTCA se observa un incremento del área superficial de 26 veces.

Tabla 1: Información estructural de la cáscara de arroz virgen y los carbones sintetizados.

| | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | V_{Poros} ($cm^3 g^{-1}$) | Tamaño de Poro (nm) |
|-------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| CAV | 5,79 | 0,009731 | 7,86 |
| CA400/AF750 | 4,29 | 0,009374 | 10,41 |
| HTCA | 158,29 | 0,060847 | < 2 |

En la Figura 2 pueden observarse los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores.

En el caso de la cáscara de arroz virgen se observa un pico moderado de consumo en el rango 250 - 400 °C, indicando la presencia de grupos ácidos funcionales reducibles. En ambos carbones sintetizados se observan picos a mayores temperaturas (500 - 700 °C), siendo más pronunciado el presentado por el carbón CA400/AF750.

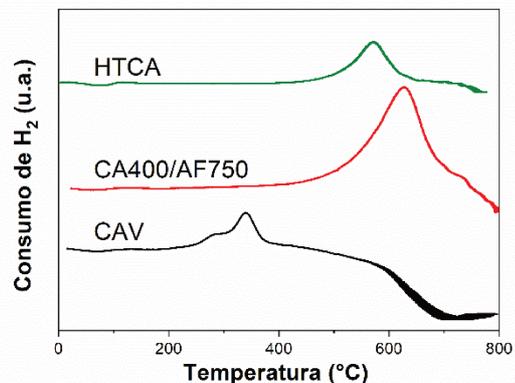


Figura 2: Perfiles de RTP de los catalizadores.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos mediante HPLC de los productos de reacción al cabo de 3 h. A partir de estos resultados fue posible calcular la conversión de fructosa y la selectividad hacia los productos principales.

Tabla 2: Resultados de HPLC.

| Catalizador | Temperatura (°C) | Conversión (%) | Selectividad AL (%) | Selectividad HMF (%) |
|-------------|------------------|----------------|---------------------|----------------------|
| CA400/AF750 | 130 | 18,6 | - | 12,0 |
| CA400/AF750 | 150 | 64,9 | 5,4 | 32,6 |
| HTCA | 130 | 38,9 | 4,7 | 21,0 |
| HTCA | 150 | 83,7 | 18,3 | 33,0 |

El catalizador CA400/AF750 presentan una velocidad de reacción más lenta que el HTCA, lo que se refleja en conversiones de ~19 y 65 % (130 y 150 °C respectivamente) al cabo de 3 h de reacción. Asimismo, muestran una baja selectividad al producto final deseado (ácido levulínico).

El catalizador HTCA es más activo, presentando una mayor conversión a 150 °C (~ 84 %) a tiempo final. Se espera que con un incremento del tiempo de reacción se logren conversiones totales de este azúcar, aumentando la selectividad hacia ácido levulínico.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron carbones activados a partir de cáscara de arroz para utilizarse como catalizadores sólidos ácidos en la obtención de ácido levulínico a partir de fructosa.

Los resultados de cromatografía a tiempo final de reacción indican que el carbón activado preparado mediante el método hidrotermal presenta una mayor conversión de fructosa y selectividad hacia ácido levulínico que el sintetizados a través del método ácido. Asimismo, se observa un marcado efecto de la temperatura de reacción, lográndose una elevada conversión cuando se trabaja con HTCA a 150 °C.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Bozell, J.J., Petersen, G.R., 2010, Technology Development for The Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates □ The US Department of Energy's "Top 10" Revisited, *Green Chem.*, 12, 539–554.

Chen, S.S., Wang, L., Yu, I.K.M, Tsang, D.C.W., Hunt, A.J., Jérôme, F., Zhang, S., Ok, Y.S., Poon, C.S., 2018, Valorization of lignocellulosic fibres of paper waste into levulinic acid using solid and aqueous Brønsted acid, *Bioresources Technology*, 247, 387-394.

Covinich, L.G., Clauser, N.M., Felissia, F.E., Vallejos, M.E., Area, M.C., 2020, The challenge of converting biomass polysaccharides into levulinic acid through heterogeneous catalytic processes, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14, 417-445.

Quesada-Plata, F., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., Cazorla-Amorós, 2016, Activated Carbons Prepared through H₃PO₄-Assisted Hydrothermal Carbonisation from Biomass Wastes: Porous Texture and Electrochemical Performance, *D. ChemPlusChem*, 81, 1349-1359.

Zhu, X., Liu, Y., Zhou, C., Luo, G., Zhang, S., Chen, J., 2014, A novel porous carbon derived from hydrothermal carbon for efficient adsorption of tetracycline, *Carbon*, 77, 627-636.