

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

OBTENCIÓN DE ÉSTERES LEVULÍNICOS CON CATALIZADORES MOFs UiO-66

Bravo Fuchineco Daiana A.¹, Heredia Angélica C.¹, Rodríguez Castellón Enrique²,
Crivello Mónica E.¹

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) / CONICET / UTN-FRC, Córdoba, Argentina. ² Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía / UMA, Málaga, España. *E-mail: dbravo@frc.utn.edu.ar

Introducción

El ácido levulínico ha demostrado un gran potencial para producir biocombustibles y aditivos de alta calidad, como los ésteres levulínicos [1]. En este trabajo se plantea la síntesis del MOF UiO-66 para ser utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de esterificación. Los materiales fueron sintetizados por el método solvotermal [2] a 120 °C durante 24 h. Se disolvió $ZrCl_4$ en DMF mediante agitación ultrasónica a 60 °C. Se incorporó luego ácido tereftálico (BDC) o ácido aminotereftálico (BDC-NH₂). Los MOFs se evaluaron en la reacción de esterificación del ácido levulínico con metanol y butanol en un reactor batch de vidrio con agitación magnética, acoplado a un condensador de reflujo. Se tomaron muestras durante 5h y se analizaron por cromatografía gaseosa.

Resultados y Conclusiones

Las propiedades fisicoquímicas fueron evaluadas por DRX donde se determinaron 2 picos característicos a 7,4° y 8,5°. En FTIR, se destacan las bandas características a los 3451 y 3342 cm^{-1} (N-H), 1257 cm^{-1} (C-N), 1580 y 1433 cm^{-1} (grupo COO⁻) y una más pequeña a los 1505 cm^{-1} (C=C del anillo bencénico) y 551 y 486 cm^{-1} (Zr-O). Por SEM se muestra que los materiales solidifican como nanocristales simétricos de forma octaédrica y por mapeo EDS que hay una distribución homogénea de Zr, O, C y N en todo el material. Por BET se clasificó en isothermas de Tipo Ib y por tamaño de poro en materiales microporosos. Con el cambio de ligante BDC por BDC-NH₂, se observa una disminución del área superficial, efecto que se debe al impedimento estérico del grupo amino. La acidez fue determinada por FTIR con CO como molécula sonda. El material con BDC-NH₂ presenta la mayor actividad catalítica. Esto puede ser atribuido a la acidez de Brønsted y contenido de Zr, como sitios activos para catalizar la reacción. Con respecto a los alcoholes, cuanto más grande la molécula menor la conversión al éster, lo que se asigna al impedimento para ingresar dentro del poro del catalizador.

Catalizador	BET (m^2g^{-1})	% Área (50°C)		% Área (100°C)		Levulinato de metilo 65°C	Levulinato de butilo 100°C
		Sitios débiles		Sitios medios			
		Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	% Conversión	% Conversión
M ₁₀₀ UT	650,45	58,39	41,61	54,23	45,77	36,51	29,71
M ₁₀₀ NH ₂ UT	260,71	47,47	52,53	46,89	53,11	63,57	38,73

Referencias

- [1] Yu Z., Lu X., Xiong J., Ji N. *Chem.Sus.Chem*, **2019**, 12, 3915–3930.
[2] Cirujano F.G., Corma A., Llabrés I Xamena F.X. *Catal. Today*, **2015**, 257, 213–220.