



Obtención selectiva de acetaldehído mediante arcillas pilareadas modificadas con vanadio

Cánepa, Analía L.^{1*}, Sabre, Ema V.¹, Pájaro, Karen², Casuscelli, Sandra G.¹, Cortés Corberán, Vicente²

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Calle de Marie Curie, 2, 28049, Madrid, España.

*acanepa@frc.utn.edu.ar

Palabras Claves: Acetaldehído, arcillas, vanadio, etanol

Resumen

Arcillas naturales provenientes de la provincia de San Juan, Argentina, fueron pilareadas con titanio (Ti-PILC) y posteriormente modificadas con distintos contenidos de vanadio, para ser empleadas como catalizadores en la reacción de oxidación de etanol. De los patrones de DRX de los materiales, se calculó el espaciamento basal, el cual da cuenta de la formación de los pilares. En tanto, no se observaron las señales características de la fase cristalina V_2O_5 lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa, o un alto grado de dispersión de las fases de vanadio sobre la superficie de Ti-PILC.

Se analizó el efecto de la temperatura, la relación molar de alimentación O_2 /etanol y el contenido de V del catalizador en la actividad catalítica. Los mejores resultados, bajo las condiciones operativas estudiadas, con un rendimiento al producto de interés, Acetaldehído, del 74% (90% de selectividad) se obtuvieron con el material V(1%)/Ti-PILC a 350°C y O_2 /EtOH=0,5.

Abstract

Natural clays from San Juan, Argentina, were pillared with Titanium (Ti-PILC) and modified with different Vanadium contents, to be used as catalysts in the oxidation reaction of ethanol. From the XRD patterns the basal spacing was calculated, which accounts for the formation of the pillars. Meanwhile, the characteristic signals of the crystalline phase V_2O_5 were not observed, which suggests that the present V is in amorphous form, or a high degree of dispersion of the vanadium phases on the Ti-PILC surface.

The effect of temperature, the molar O_2 /ethanol feed ratio and the V content of the catalyst were analyzed. The best results, under the operating conditions studied, reaching a yield to the product of interest, Acetaldehyde, of 74% (90% selectivity) were obtained with the material V(1%)/Ti-PILC at 350°C and O_2 /EtOH=0.5.



Introducción

En los últimos años, se ha incrementado considerablemente la producción de bioetanol debido a las inversiones en fuentes de energía renovables incentivadas por el agotamiento de los combustibles fósiles [1-3]. El bioetanol producido es principalmente empleado como combustible o en la industria de las bebidas. Sólo un pequeño porcentaje de bioetanol se utiliza para la manufactura de otros productos químicos e hidrocarburos [3, 4]. Sin embargo, desde la perspectiva económica, el uso de bioetanol para la obtención de productos químicos oxigenados de alto valor agregado, sería más viable que su empleo en la síntesis de biocombustible, ya que evita la etapa de eliminación del oxígeno presente en la biomasa, lo que reduce significativamente el costo del proceso [5]. El acetaldehído es una de las sustancias químicas más importante que puede producirse a partir de bioetanol mediante deshidrogenación oxidativa [6-9], se emplea como solvente e intermediario para la síntesis de un amplio rango de compuestos orgánicos, que incluyen ácido acético, anhídrido acético, alquil aminas, piridina, etc. [10]. Así, la reacción de oxidación catalítica de etanol en fase gaseosa empleando oxígeno (del aire), es un proceso económico y con tecnologías amigables con el medio ambiente. En particular, los catalizadores de vanadio soportado, han demostrado un excelente rendimiento catalítico en la oxidación selectiva del etanol [11].

En este contexto, las arcillas pilareadas surgen como catalizadores muy prometedores por su bajo costo, su abundancia y disponibilidad en la naturaleza. En Argentina, se encuentran importantes yacimientos de arcilla en las provincias de Córdoba, San Juan y Neuquén. Además, las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las arcillas naturales permiten modificaciones estructurales y químicas que pueden ajustarse controlando las etapas de preparación, obteniendo así catalizadores a medida, eficientes para una gran variedad de reacciones químicas [12-15]. Pérez y col. [16] estudiaron la oxidación del etanol con arcillas pilareadas con Al e impregnadas con Co y Cu, en tanto Boldog y col. emplearon arcillas del tipo montmorillonitas intercaladas con pilares de sílice, sílice-alúmina, sílice-titanio y sílice-zirconia, utilizando un surfactante, alcanzando conversiones del orden del 50% para contenidos de 5,4 % p/p V_2O_5 [6].

En este trabajo se planteó el estudio de la reacción de oxidación de EtOH en fase gaseosa empleando como catalizadores heterogéneos arcillas pilareadas modificados con vanadio, para la obtención selectiva de AcH.

Experimental

Síntesis de los materiales

Se empleó como material de partida la arcilla montmorillonita proveniente de la provincia de San Juan, Argentina. La arcilla se intercambió con iones Na^+ , y para el proceso de pilareado se preparó una solución adicionando la cantidad de $Ti(OC_4H_9)_4$ (Fluka) necesaria, bajo agitación vigorosa, a una solución de HCl 6M, para obtener 10 mmol de Ti/g de arcilla. Luego se adicionó por goteo a 0,5 L de una suspensión de la arcilla intercambiada de concentración 8 g/L. Se separó la fracción sólida por centrifugación, y se lavó con agua destilada hasta quedar libre de iones Cl^- . El sólido se dejó secar y se calcinó a $450^\circ C$ por 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, se incorporó vanadio al material Ti-PILC por impregnación húmeda. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de la fuente de metal (sulfato de vanadilo hidratado (99%) (Aldrich)), para obtener un x% en peso del precursor metálico y se eliminó el solvente en un evaporador rotatorio. Finalmente, el sólido seco se calcinó a $450^\circ C$ durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V(x%)/Ti-PILC, donde x indica el porcentaje en peso de V en el soporte.

Caracterización fisicoquímica

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), empleando un Difractómetro marca X'Pert Pro PANalytical con una configuración θ - 2θ en el rango de 2θ entre 2 y 70° . Los espectros de UV-vis con Reflectancia Difusa (UV-vis-RD) se realizaron para estudiar el entorno de coordinación de las especies metálicas en la matriz sólida, empleando un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de 200–900 nm.

Actividad Catalítica

La oxidación de EtOH se evaluó en un reactor continuo de lecho fijo de acero inoxidable en un equipo Microactivity Reference (PID Eng & Tech), usando 0,08 g de catalizador diluido en SiC en proporción catalizador/SiC = 1/3 v/v y una alimentación con composición molar EtOH/O₂/He 7,1/27,2/67,1 y W/F=1,55 g cat. h/mol EtOH. La cuantificación de reactivos y productos se realizó por cromatografía gaseosa en un equipo Varian Star 3400 CX, con dos columnas (tamiz molecular y Porapak Q), y detector de conductividad térmica. El rendimiento a los productos se calculó en función de los átomos de carbono, y se definió como la razón entre los átomos de C en el producto y los átomos de C del etanol alimentado. La conversión de EtOH se calculó como la suma de los rendimientos de productos carbonados obtenidos. Los balances de masa obtenidos de C y O fueron de $100 \pm 5\%$.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

En la Figura 1 se presentan los patrones de DRX para los materiales V(0,5%)/Ti-PILC y V(1%)/Ti-PILC en el rango de 2θ entre 2 y 24° , e inserto en la figura entre 24 y 70° . En las muestras se observa un pico de reflexión a $2\theta \approx 5,3^\circ$ lo que da cuenta de la formación de los pilares que generan un espaciamiento basal de las capas de la arcilla próximos a los 16 Å. Dicho espaciamiento es producto de los policondones de Ti con diferentes grados de polimerización y la incorporación de V en la estructura [17-19]. Los patrones de DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° se presentan insertos en la Figura 1. Las muestras presentan una reflexión a $2\theta \approx 25^\circ$ asignada a la fase anatasa del TiO₂ y un pico intenso a aproximadamente a $26,7^\circ$ característico del SiO₂ (cuarzo). En tanto, no se observan las reflexiones correspondientes a la fase cristalina de V₂O₅, lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa, o con un alto grado de dispersión sobre la superficie de Ti-PILC [20].

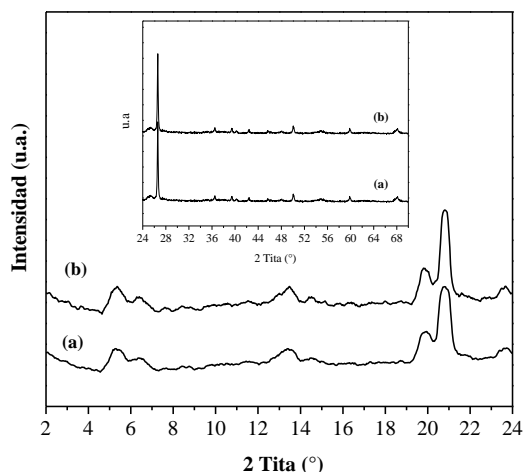
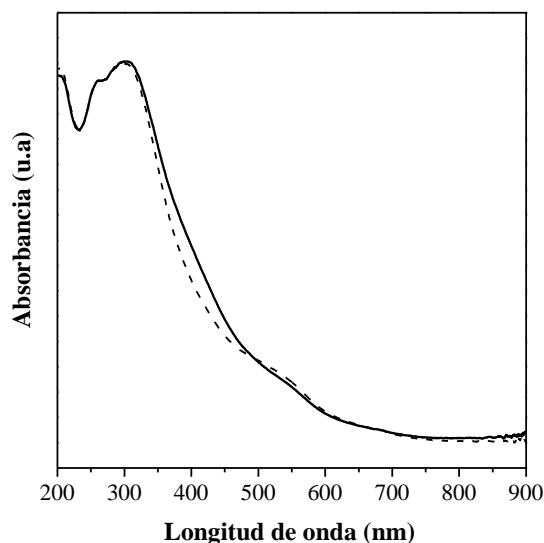


Figura 1. Patrones de DRX de los materiales (a) V(0,5%)/Ti-PILC y (b) V(1%)/Ti-PILC



La técnica de espectroscopia UV-Vis-RD fue empleada para analizar el entorno de coordinación de las especies metálicas presentes en los materiales sintetizados (Figura 2). La banda centrada a 260 nm corresponde a especies de Ti^{4+} en coordinación octaédrica, como así también podría estar asociada a la presencia de iones de V aislados en coordinación tetraédrica con oxígenos de la red. En tanto, la banda entre 290-320 nm corresponde a la fase anatasa del TiO_2 . Finalmente, la zona de absorción entre 350-500 nm puede ser asignada a iones vanadio penta o hexacoordinados formando nanoclusters en la estructura debido a la oligomerización incipiente de especies de vanadio [21].



Actividad Catalítica

Todos los catalizadores fueron activos para la oxidación de etanol (EtOH) en fase gaseosa empleando oxígeno. La Figura 3 muestra la influencia de la Temperatura de reacción, en el rango entre 200 y 350°C, en la conversión de EtOH para relaciones molares O_2 /EtOH de alimentación: 0,5 y 1. Para ambas relaciones oxidante/sustrato, la conversión de EtOH incrementó notablemente con el aumento de la temperatura, superando el 90% para O_2 /EtOH=1. Además puede observarse un ligero aumento en la conversión de EtOH conforme se incrementó la composición de Oxígeno. Así, para los mejores resultados de conversión obtenidos, se analizó la influencia de la cantidad de O_2 alimentado, en el rendimiento a los productos de reacción (Figura 4). Así, cuando se empleó la alimentación con mayor concentración de oxígeno, la conversión de EtOH aumentó del 82,3% al 92,4%, debido principalmente a la formación de CO y CO_2 , ocasionando la disminución del rendimiento a AcH. Este comportamiento podría atribuirse a una reacción consecutiva de oxidación del acetaldehído debido al exceso de oxígeno.

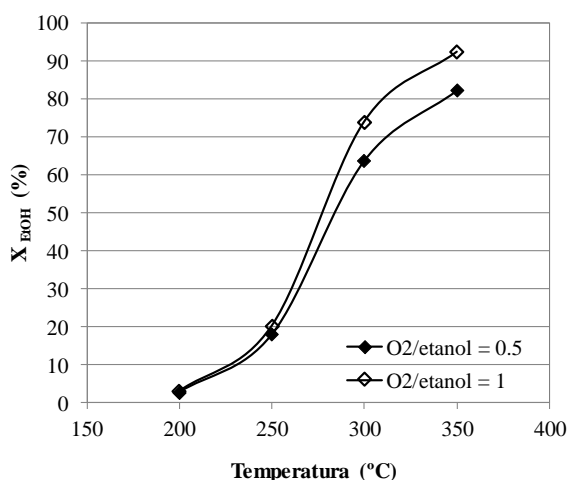


Figura 3. Influencia de la T° de reacción para diferentes relaciones molares de alimentación, en la conversión de EtOH (X_{EtOH}) empleando V(1%)/Ti-PILC.

Figura 2. Espectros UV-Vis-RD para V(0,5%)/Ti-PILC (línea de puntos) y V(1%)/Ti-PILC (línea sólida).

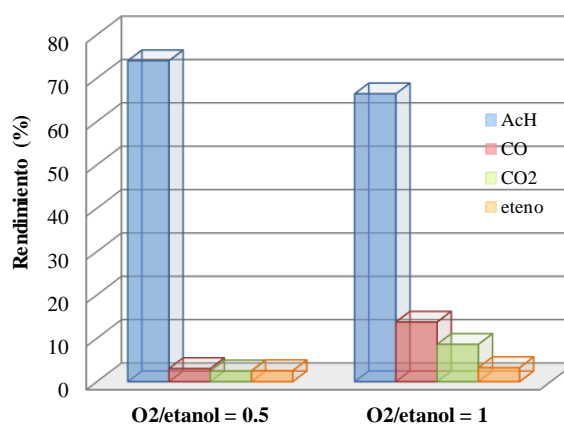
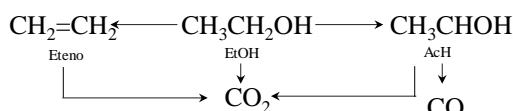


Figura 4. Rendimiento a los productos respecto a la composición de alimentación, $T^\circ = 350^\circ C$, empleando V(1%)/Ti-PILC.



Debido a la alta reactividad intrínseca del etanol, de los intermediarios de reacción y de los productos, tanto entre ellos como con el oxígeno de la alimentación, pueden ocurrir reacciones simultáneamente. Así, se obtuvieron los siguientes productos: Acetaldehído (AcH), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y eteno. La evolución de los productos con la conversión se puede explicar mediante el siguiente esquema:



Esquema 1. Productos obtenidos en la reacción de oxidación de EtOH

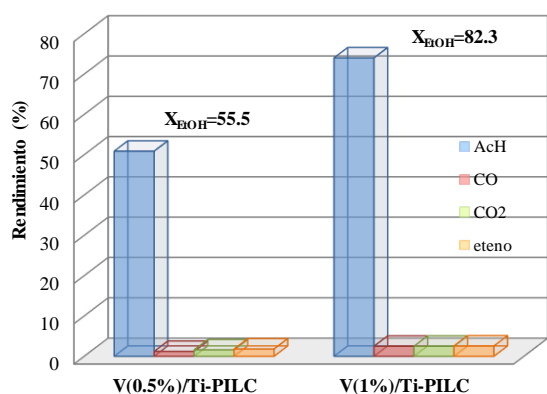


Figura 5. Influencia del contenido de V en el rendimiento a los productos, T°=350°C, O₂/EtOH=0,5

La formación de acetaldehído, producto mayoritario, procede de la reacción de deshidrogenación oxidativa del etanol, en tanto que la generación de eteno estaría indicando la presencia de sitios ácidos en el material.

Finalmente, se estudió la influencia del contenido de V de los catalizadores en su desempeño catalítico a 350°C y con una relación de alimentación O₂/EtOH = 0,5 (Figura 5). Los resultados revelan que aumentar la carga de V (de 0,5 a 1%) en la estructura de los materiales Ti-PILC, mejora la conversión de EtOH y favorece la formación del producto de interés, AcH, con una selectividad del 90%.

Conclusiones

Los catalizadores sintetizados, arcillas pilareadas con Titanio modificadas con vanadio mediante impregnación húmeda, mostraron un espaciado basal que da cuenta de la formación de los pilares, evidenciado por los patrones de DRX. En tanto, no se observaron las señales características de la fase cristalina V₂O₅ lo que sugiere que el V presente se encuentra en forma amorfa, o un alto grado de dispersión de las fases de vanadio sobre la superficie de Ti-PILC.

Los materiales fueron activos en la oxidación de EtOH en fase gaseosa bajo las condiciones estudiadas. Los mejores resultados, con un rendimiento al producto de interés, AcH, del 74% (90% de selectividad) se obtuvieron con V(1%)/Ti-PILC a 350°C y con relación molar de alimentación O₂/EtOH=0,5.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Políticas Universitarias, Ministerio de Educación de Argentina, a la UTN y a CONICET, por el soporte financiero recibido (Redes Interuniversitarias), y a la Unidad de Apoyo del ICP (CSIC) por su soporte técnico.

Referencias

- [1] M.B. Sticklen; *Nat. Rev. Genet.* 9 (2008) 433–443.
- [2] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M. Negro, *Bioresour; Technol.* 101 (2010) 4851–4861.
- [3] C. Angelici, B.M. Weckhuysen, P.C. Bruijninx; *ChemSusChem* 6 (2013) 1595–1614.
- [4] J.M. Gallo, J. Bueno, U. Schuchardt, *J. Braz; Chem. Soc.* 25 (2014) 2229–2243.
- [5] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jørgensen; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007) 329.
- [6] I. Boldog, P. Čičmanec, Y. Ganjkhanlou, R. Bulánek; *Catal. Today* 304 (2018) 64–71.
- [7] H. Nair, J.E. Gatt, J.T. Miller, C.D. Baertsch; *J. Catal.* 279 (2011) 144–154.
- [8] J. Hidalgo, Z. Tišler, D. Kubička, K. Raabova, R. Bulanek; *J. Mol. Catal. A-Chem.* 420 (2016) 178–189.
- [9] Y. Ganjkhanlou, Z. Tišler, J.M. Hidalgo, K. Frolich, J. Kotera, P. Čičmanec, R. Bulánek; *Chem. Pap.* (2017) 1–10.
- [10] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta; *Catal. Surv. Asia* 15 (2011) 80-88.
- [11] B. Jorgensen, S.B. Kristensen, A.J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, C.H. Christensen, A. Riisager; *Top. Catal.* 52 (2009) 253–257.
- [12] A. De Stefanis, A. A. G. Tomlinson; *Catal. Today* 114 (2006) 126-141.
- [13] M. Kurian, S. Sugunan; *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 25-34.
- [14] A. Gil, L.M. Gandia, M.A. Vicente; *Catal. Rev.* 42 (2000) 145-212.
- [15] R.S. Varma. *Tetrahedron* 58 (2002) 1235-1255.
- [16] A. Pérez, M. Montes, R. Molina, S. Moreno, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 18-24
- [17] E. Sabre, A. Cánepa, V. Vaschetti, M. Amaya, S. Casuscelli en *Anales del XXVI Congreso Ibero-americano de Catálisis* (2018) 2521-2526.
- [18] J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel; *Appl. Clay Sci.*, 48 (2010) 171-178.
- [19] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay; *Catal. Today*, 142 (2009) 234-238.
- [20] S. Zang, G. Zhang, W. Qiu, L. Song, R. Zhang, H. He; *Chinese J. Catal.*, 37 (2016) 888.
- [21] M. Peña, A. Dejoz, V. Fornés, F. Rey, M. Vásquez, J. Lopez Nieto; *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 155-164.