

OXIDACIÓN SELECTIVA DE ETANOL SOBRE CATALIZADORES V-MCM-41

Analía L. Cánepa^a, Virginia M. Vaschetti^a, Karen C. Pájaro^b, Sandra G. Casuscelli^a, Vicente Cortés Corberán^{b,*}.

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, España.

*E-mail: vcortes@icp.csic.es

Resumen

Catalizadores tipo MCM-41 con diferentes contenidos de V, sintetizados por el método de intercambio ión-plantilla (TIE), han sido investigados para la obtención de acetaldehído por oxidación selectiva de etanol con oxígeno, estudiando los efectos de la temperatura, la razón molar de alimentación O₂/etanol y el contenido de V del catalizador. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia de UV-Vis con reflectancia difusa (DR UV-Vis) y adsorción de N₂. Todos ellos presentaron buena regularidad estructural y elevadas áreas superficiales. Los espectros DR UV-Vis mostraron la presencia de distintas especies de V: cationes de V incorporados a la estructura silíceo, “clusters” de distintos tamaños y nano-óxidos segregados. En las condiciones investigadas los mejores resultados, un rendimiento a acetaldehído cercano al 50%, se obtuvieron a 673K con el catalizador con un contenido real de 0,27 %p/p V, usando una razón O₂/etanol = 1.

Palabras clave: Vanadio, Intercambio ion-plantilla, V-MCM-41, Acetaldehído, Oxidación selectiva de etanol.

Abstract

Catalysts V-MCM-41 with different V contents, synthesized using the template ion-exchange (TIE) method, have been investigated for acetaldehyde production by selective oxidation of ethanol, studying the effects of temperature, O₂/ethanol molar ratio and V content of the catalyst. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic absorption spectroscopy (AAS), diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy (DR UV-Vis), and N₂ adsorption. All the catalysts showed good structural regularity and high specific areas. Analysis by DR UV-Vis showed the presence of different V species: V cations incorporated to the siliceous structure, clusters with different sizes and segregated nano-oxides. Under the operation conditions used, the best results, reaching an acetaldehyde yield close to 50%, were obtained at 673K with the V-TIE(0.5%) catalyst with an analytical V content of 0.27% w/w, using a molar ratio O₂/ethanol = 1.

Keywords: Vanadium, Template-ion Exchange, V-MCM-41, Acetaldehyde, Ethanol selective oxidation.

1. Introducción

El desarrollo de procesos más sostenibles para la síntesis de productos químicos a granel a partir de recursos renovables es uno de los desafíos de nuestro tiempo, ya que reduce la dependencia de los recursos fósiles. Su implantación requiere una mejora tanto ambiental como económica, lo que apunta a procesos cada vez más selectivos y eficientes. En este marco, el etanol es considerado una de las materias primas de base biológica más prometedoras, debido a su amplio potencial para convertirse en una plataforma renovable y su alto volumen de producción. Desde el punto de vista económico, 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 el costo del proceso [1]. Un número importante de productos a granel pueden obtenerse a partir de etanol: acetaldehído, eteno, butanol y otros [2]. De entre ellos, el acetaldehído es un importante solvente e intermediario para la síntesis de una amplia gama de compuestos orgánicos: ácido acético, anhídrido acético, alquil aminas, piridina, etc. [3] La oxidación catalítica de etanol en fase gaseosa empleando oxígeno (del aire), es un proceso económico y con tecnologías amigables con el medio ambiente.

Los catalizadores heterogéneos basados en óxidos de vanadio tienen numerosas aplicaciones en procesos industriales de oxidación. Por ello se han dedicado grandes esfuerzos a obtener materiales con elevadas áreas específicas que sirvan como soporte para una buena dispersión de las especies de V. En particular, los materiales V-MCM-41 son muy estudiados por su potencial catalítico para oxidación selectiva de olefinas y alcoholes [4, 5]. Takehira et al. [6-9] aplicaron dos métodos para la síntesis de Mn, Cr y V-MCM-41: el hidrotérmico directo (DHT), donde la fuente de metal se agrega al gel de síntesis de la matriz MCM-41, y el intercambio ion-agente plantilla (TIE) en el que los iones de surfactantes se pueden sustituir parcialmente por los iones metálicos [10]. Este último se caracteriza por la elevada dispersión de los iones de metal en las paredes superficiales de los mesoporos [7].

En este trabajo se presentan la síntesis y la caracterización de nanomateriales del tipo MCM-41 modificados con vanadio sintetizados con el método de intercambio ion plantilla (TIE) y se investiga su aplicación en oxidación selectiva de etanol (EtOH) con oxígeno.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

La matriz de silicio pura (MCM-41) fue sintetizada por el método descrito en [11], usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Merck 99%) como agente director de la estructura, tetraetoxisilano (TEOS) (Aldrich 98%) como fuente de silicio y solución acuosa 2M de NaOH. La composición molar del gel fue: CTAB/Si=0,12; OH⁻/Si=0,5; H₂O/Si=132. Los materiales modificados con V se sintetizaron por el método TIE. El procedimiento consistió en agregar 3,16 g de matriz sin calcinar a soluciones de VO(SO₄).H₂O (Aldrich, 99,99%) de distintas concentraciones; la mezcla fue agitada 1 h a temperatura ambiente, filtrada y secada a 60°C durante la noche. A los sólidos sintetizados se les aplicó un tratamiento hidrotérmico, colocando la mezcla de matriz y solución de fuente de metal en un reactor de acero recubierto internamente con teflón a 80°C durante 20 h bajo presión autógena. Después las muestras fueron desorbidas en atmósfera de N₂ a 500°C por 6 h y calcinadas en aire a esa temperatura durante 6 h. Los materiales se denotan como: V-TIE(x), donde “x” es el % en peso teórico de V en el gel de síntesis.

2.2. Caracterización fisicoquímica

El contenido de metal en el sólido se determinó por absorción atómica (AAS), previa disgregación de la muestra, en un equipo VISTA-MPX CCP Simultaneous ICP-OES Varian. Los patrones de XRD se obtuvieron con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO. Los espectros de RD UV-Vis se obtuvieron con un espectrómetro Jasco V650 equipado con esfera integradora. Las medidas de adsorción de N₂ se realizaron con un equipo Micromeritics ASAP2000, calculando el área superficial específica (S_{BET}) por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET).

2.3. Evaluación 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 $100 \pm 5\%$.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica

Todos los difractogramas a bajo ángulo de los catalizadores V-TIE(x) y la matriz de silicio pura (Fig. 1(a)) exhibieron una intensa reflexión a 2θ entre $2,2^\circ$ y $2,8^\circ$ asignada al plano (100), y dos menos intensas entre $3,8^\circ$ y 5° , correspondientes a los planos (110) y (200), características de materiales mesoporosos con estructura tipo MCM-41 [12], que permanecen estables incluso tras ser el proceso de desorción/calcinación [13]. Sin embargo, el aumento del contenido de V redujo la intensidad y aumentó la anchura del pico principal, lo se atribuye a la disminución de la regularidad estructural a largo alcance, y lo desplazó hacia menores ángulos de difracción, aumentando el parámetro de la celda unidad (a_0) (Tabla 1), lo que indica la incorporación de iones de V en la estructura silícea [14, 15]. La ausencia de las reflexiones a alto ángulo (Fig. 1(b)) de las fases óxido V_2O_5 ($2\theta = 20,31^\circ$ y $26,15^\circ$) y V_2O_3 ($2\theta = 33,13^\circ$ y $54,17^\circ$) sugieren un alto grado de dispersión de las fases de vanadio en el soporte silíceo; de existir dichas especies, serían *clusters* y/o partículas de óxido de un tamaño inferior al límite de detección de XRD (5 nm). Asimismo, todos los materiales exhibieron un pico ancho a $2\theta = 23^\circ$, característico del carácter amorfo a largo alcance de este tipo de sólidos [16].

Todos los catalizadores mostraron $S_{BET} > 1000$ m^2/g típicas de materiales MCM-41 (Tabla 1), que disminuyen con el aumento de la carga de V, lo que se puede correlacionar con la disminución observada de la mesoestructura.

Las especies de V presentes y su entorno de coordinación se estudió por UV-Vis-RD (Fig. 2).

Tabla 1. Composición química, área específica y parámetro de celda unidad de V-TIE(x).

Muestra	V (%p/p) ^a	S_{BET} (m^2/g)	a_0 (nm) ^b
MCM-41	-	1190	4,13
V-TIE(0,1%)	0,04	1140	4,43
V-TIE(0,5%)	0,27	1115	4,40
V-TIE(1%)	0,60	1080	4,53

^a Determinado por AA

^b $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$

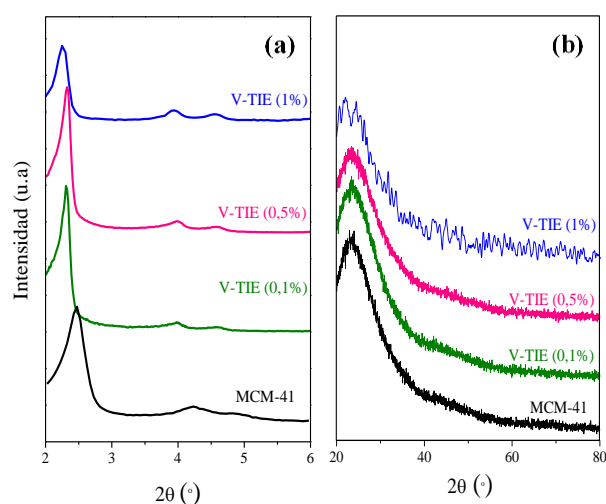


Figura 1. Patrones de XRD a bajo ángulo (a), y a alto ángulo (b) de los catalizadores V-TIE(x).

Los espectros fueron deconvolucionados en bandas de absorción centradas en ~ 250 , 290 , 320 , 380 y 450 nm, asignadas a diferentes especies de V para estudiar su distribución (Tabla 2). Las dos primeras se asignan a iones de $V^{\delta+}$ aislados en coordinación tetraédrica con ligandos de O en las paredes y sobre la superficie de las mismas, respectivamente, [17, 18] y la centrada a 320 nm a especies con mayor grado de coordinación, nanoclusters ($V^{\delta+}\dots O^{\delta-}\dots V^{\delta+}$)_n, producto de la oligomerización incipiente de las especies de V. Estas especies podrían incrementar su tamaño cuando el contenido de V aumenta, a juzgar por la banda de absorción a mayor longitud de onda (380 nm) para la muestra V-TIE(1%), que además presenta una banda a 450 nm asignada a iones V en nanocristales de V_xO_y con simetría octaédrica.

3.2. Evaluación catalítica

Todos los catalizadores fueron activos para la oxidación de EtOH, cuya conversión aumentó con el aumento de la temperatura de reacción (T) y el contenido en V del catalizador. La Fig. 3 muestra la influencia de T en la conversión de EtOH y los rendimientos a producto sobre V-TIE(1%), similar

Tabla 2. Proporción de áreas de bandas en los espectros UV-Vis-RD de catalizadores V-TIE(x)

Banda λ (nm)	% area del total		
	V-TIE (0,1%)	V-TIE (0,5%)	V-TIE (1%)
~ 250	77	71	42
~ 290	16	15	13
~ 320	7	12	26
~ 380	-	-	15
~ 450	-	-	4

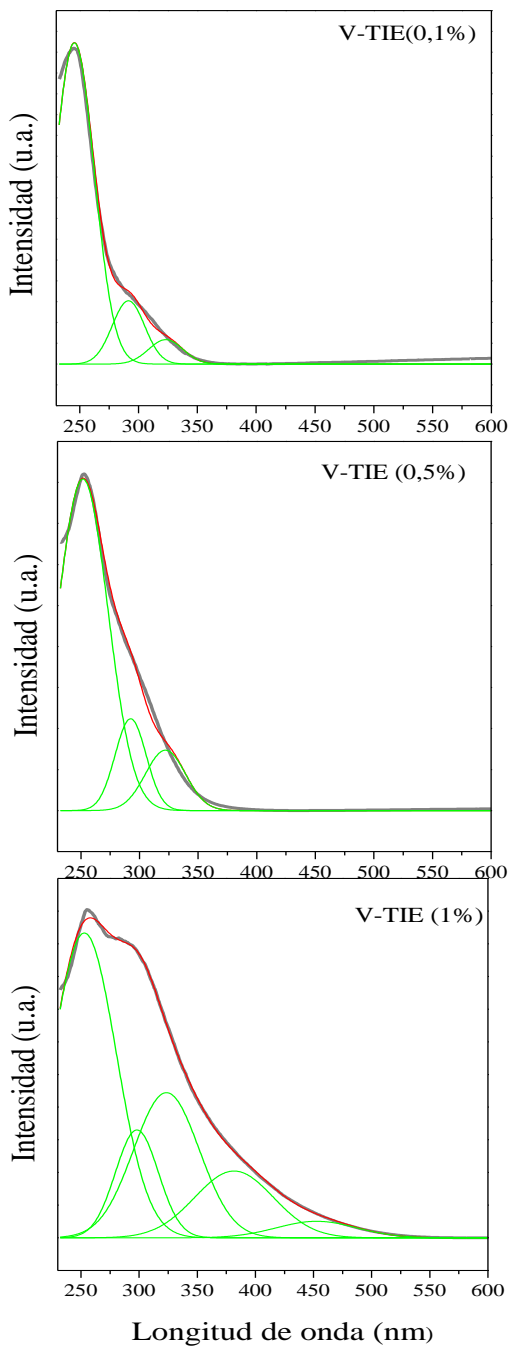


Figura 2. Espectros UV-Vis-RD de V-TiE(x).

a la observada con los otros dos catalizadores. El producto mayoritario fue acetaldehído (AcH), con un rendimiento máximo a 673 K, pero su selectividad disminuyó al aumentar T por su transformación a óxidos de carbono (CO_2 y CO), de modo similar a lo reportado para la oxidación de EtOH sobre otros catalizadores relacionados, V/SiO_2 y $\text{V}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [19]. La evolución de los productos con la conversión (Fig.3) se puede explicar mediante el esquema reactivo:

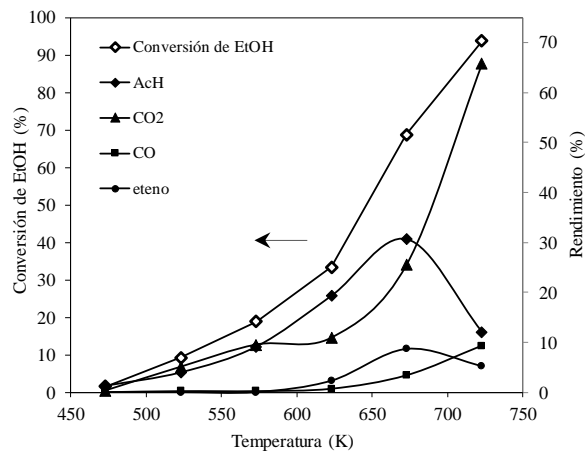
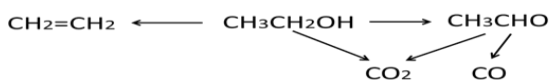


Figura 3. Oxidación de EtOH sobre V-TiE(1%): efecto de T en su conversión y los rendimientos a productos.

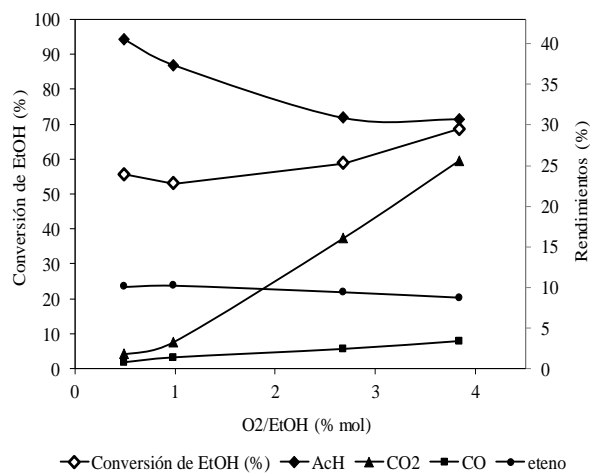


Figura 4. Conversión de EtOH y rendimiento a productos sobre V-TiE(1%) a 673 K en función de la composición del alimentación

donde la formación del eteno a alta temperatura indicaría la presencia de centros ácidos y la del resto tiene lugar por vía oxidativa. El efecto de la composición de alimentación se estudió a la T del máximo rendimiento de AcH (Fig. 4). El aumento de la razón O_2/EtOH por encima de 1 aumentó la conversión pero redujo la obtención de AcH por su sobreoxidación a CO_2 . La influencia de la carga de V de los catalizadores en su desempeño catalítico se estudió a 673 K (Fig. 5), con una alimentación con razón $\text{O}_2/\text{EtOH} = 1$. Aunque la máxima conversión de EtOH (65 %) se alcanzó con el catalizador con el menor contenido de V, el mejor rendimiento a AcH se obtuvo con V-TiE(0,5%), con un 0,27 % p/p de V. Este resultado indicaría que al aumentar el contenido de V del 0,04 al 0,27 % p/p parte del V no es accesible a los reactivos, posiblemente debido a un mayor grado de polimerización de las especies de V, que forman clusters $(\text{V}^{\delta+} \dots \text{O}^{\delta-} \dots \text{V}^{\delta+})_n$ de mayor tamaño detectados por UV-Vis-RD en este material, pero

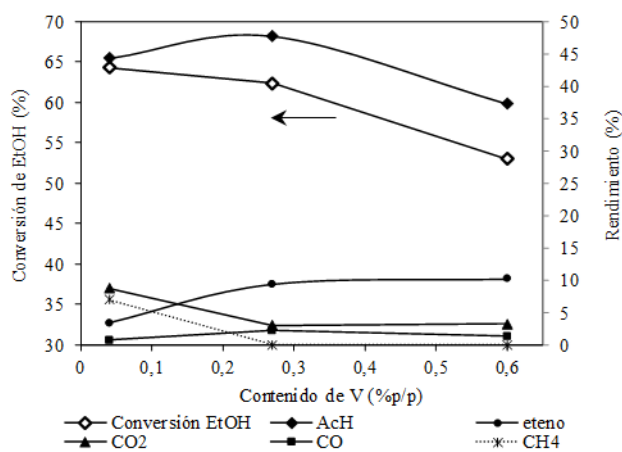


Figura 5. Conversión de EtOH y rendimientos a productos en función del contenido de V (% p/p), T = 673 K, O₂/EtOH = 1.

que favorecerían la obtención del producto de interés. De ello se podría inferir que los sitios de V aislados y pequeños clusters presentan alta actividad catalítica, y que los clusters de mayor tamaño son más aptos para la obtención de AcH.

4. Conclusiones

Los catalizadores V-MCM-41 sintetizados por el método TIE, tienen gran regularidad estructural y elevadas S_{BET}, y son activos en la oxidación de etanol a T > 473 K. Este método de síntesis permite la incorporación de cationes de V a la estructura silíceo, altamente dispersos, ubicados en las paredes de los mesoporos y sobre su superficie interna; al aumentar la carga de V se forman otras especies: *nanoclusters* producto de la oligomerización incipiente de las especies de V, y en el V-TIE(1%) dominios de V_xO_y con simetría octaédrica.

Los mejores resultados, con un rendimiento al producto de interés, AcH, próximo al 50% y 78% de selectividad) se obtuvieron con V-TIE(0,5%) a 673 K con alimentación O₂/EtOH=1.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Políticas Universitarias, M^o. 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.

6. Referencias

[1] J. Rass-Hansen, H. Falsig, B. Jørgensen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 82 (2007) 329.
 [2] C. Angelici, B. Weckhuysen, P. Bruijninx, *ChemSusChem*, 6 (2013) 1595.
 [3] T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. Asia*, 15 (2011) 80.

[4] A. Cánepa, V. Elías, V. Vaschetti, E. Sabre, G. Eimer, S. Casuscelli, *Appl. Catal. A*, 545 (2017) 72.
 [5] S. Shylesh, A. Singh, *J. Catal.*, 233 (2005) 359.
 [6] Y. Wang, Q. Zhang, Y. Ohishi, T. Shishido, K. Takehira, *Catal. Lett.*, 72 (2001) 215.
 [7] Q. Zhang, W. Yang, X. Wang, Y. Wang, T. Shishido, K. Takehira, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77 (2005) 223.
 [8] Y. Wang, Y. Ohishi, T. Shishido, Q. Zhang, W. Yang, Q. Guo, K. Takehira, *J. Catal.* 220 (2003) 347.
 [9] Q. Zhang, Y. Wang, S. Itsuki, T. Shishido, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A.*, 188 (2002) 189.
 [10] A. Kowalczyk, Z. Piwowarska, D. Macina, P. Kustrowski, A. Rokicinska, M. Michalik, L. Chmielarz, *Chem. Eng. J.*, 295 (2016) 167.
 [11] V. Elías, M. Crivello, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer, *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 1269.
 [12] M. Jia, R. X. Valenzuela, P. Amorós, D. Beltrán-Porter, J. El-Haskouri, M. D. Marcos, V. Cortés Corberán, *Catal. Today* 91–92 (2004) 43
 [13] N. Cuello, V. Elías, C. Rodríguez Torres, M. Crivello, M. Oliva, G. Eimer, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 203 (2015) 106.
 [14] J. George, S. Shylesh, A. Singh, *Appl. Catal. A*, 290 (2005) 148.
 [15] G. Eimer, C. Chanquía, K. Sapag, E. Herrero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 116 (2008) 670.
 [16] Q. Zhang, Q. Guo, X. Wang, T. Shishido, Y. Wang, *J. Catal.*, 239 (2006) 105.
 [17] A. Cánepa, C. Chanquía, V. Vaschetti, G. Eimer, S. Casuscelli, *J. Mol. Catal. A*, 404 (2015) 65.
 [18] C. Chanquía, A. Cánepa, E. Winkler, E. Rodríguez-Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer, *Mater. Chem. Phys.*, 175 (2016) 172.
 [19] N. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J.L.G. Fierro, *J. Catal.*, 171 (1997) 1.