



Córdoba, 24 - 26 Junio 2017

ORAL

Sílices mesoporosas KIT-6 funcionalizadas como catalizadores ácidos para la deshidratación de sorbitol a isosorbida

M. J. Ginés-Molina*, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres

¹ Universidad de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía (Unidad Asociada al ICP-CSIC), Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, España.

*mariaj.gimo@uma.es

1. Introducción

La modificación de sílices mesoporosas mediante la incorporación de heteroátomos (Zr, Al, Ti, entre otros) y/o tratamiento con ácidos minerales es una estrategia atractiva en catálisis heterogénea para la preparación de catalizadores ácidos para una gran variedad de procesos de alto interés industrial^[1]. De este modo, los catalizadores SBA-15 funcionalizados con ácido arenosulfónico se han evaluado en la acetalización del heptanal, y para la producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de la deshidratación de fructosa se han empleado también catalizadores de SBA-15 funcionalizados con ácido sulfónico^[3]. Sus altas conversiones se explican por el carácter hidrofóbico asociado a su estructura organosilíceica y a la fortaleza de sus sitios ácidos^[2]. En este contexto, la arquitectura de los poros, la concentración y fortaleza de los sitios ácidos son factores importantes, directamente relacionados con el rendimiento catalítico en muchas de las reacciones de interés, como es el caso de la deshidratación de sorbitol a isosorbida^[4]. Es por ello que la síntesis de estructuras porosas tridimensional (3-D), como la que presenta la sílice mesoporosa KIT-6, resulta ser clave para facilitar la funcionalización de su superficie con grupos sulfónicos. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades catalíticas de una sílice KIT6 conteniendo diferentes cantidades de circonio, así como la influencia de su posterior sulfatación, en la deshidratación de sorbitol.

2. Experimental

Se han llevado a cabo modificaciones en la síntesis de KIT-6 como catalizador sólido mesoporoso, donde se ha variado la relación molar Si/Zr empleando como precursores TEOS e isopropóxido de circonio, en presencia de un tensoactivo, Pluronic P123, como agente director estructurante, en medio ácido. Esta disolución se ha sometido a diferentes tratamientos para facilitar la formación del esqueleto inorgánico. El tensoactivo se ha eliminado mediante calcinación. Con objeto de modular la acidez superficial, se han realizado diferentes tratamientos de sulfatación: i) sumergiendo el catalizador dopado con circonio en una disolución de ácido sulfúrico concentrado, con agitación durante 3 horas, ii) impregnación a volumen incipiente del catalizador dopado con circonio con ácido sulfúrico y iii) impregnación de la sílice KIT-6 con una disolución de sulfato de circonio estudiando la influencia de la temperatura de calcinación. Los catalizadores obtenidos se han caracterizado mediante DRX, SEM-EDS, adsorción de N₂, XPS y desorción termoprogramada de amoníaco, para establecer relaciones estructura-actividad catalítica. Estos catalizadores sólidos ácidos se han evaluado en la deshidratación de sorbitol a isosorbida en un reactor *batch*, en medio fundido, a diferentes tiempos y temperaturas de reacción. El sorbitol remanente y los productos de reacción se han analizado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

3. Resultados y discusión.

La presencia de grupos sulfatos superficiales en los catalizadores es indispensable para llevar a cabo la reacción de deshidratación de sorbitol a isosorbida, a 175°C, lográndose conversiones completas y rendimientos a isosorbida entre 55-58% (Figura 1).

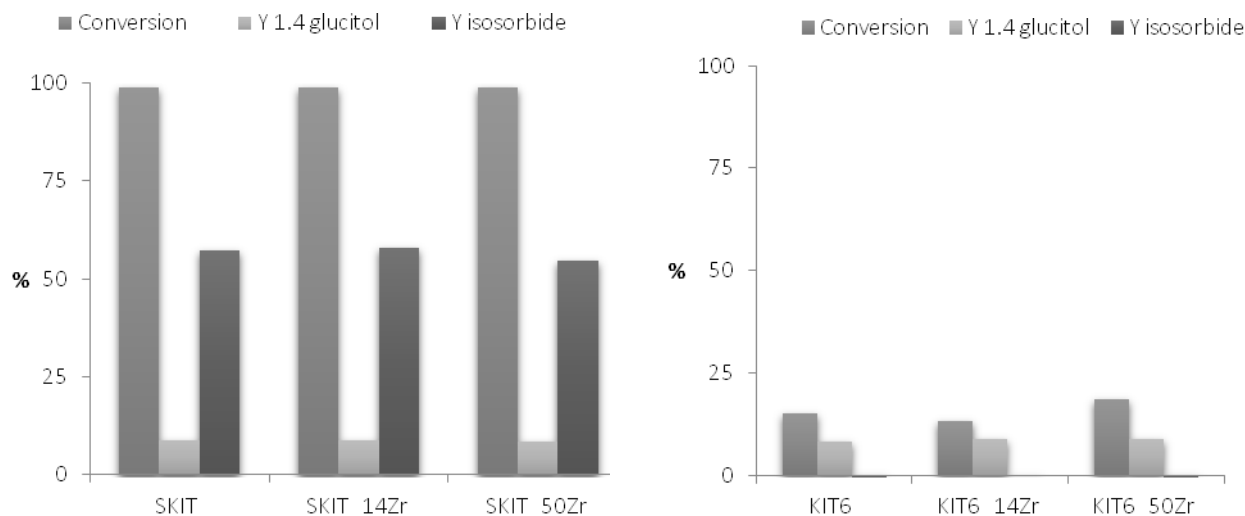


Figura 1. Deshidratación de sorbitol con KIT_Zr con distintas cargas de circonio y KIT-Zr sulfatado, obtenido mediante impregnación con ácido sulfúrico a 175°C, durante 3 horas y 100 mg de catalizador.

Este hecho corrobora la necesidad de los sitios ácidos de tipo Brönsted para catalizar este proceso de deshidratación.

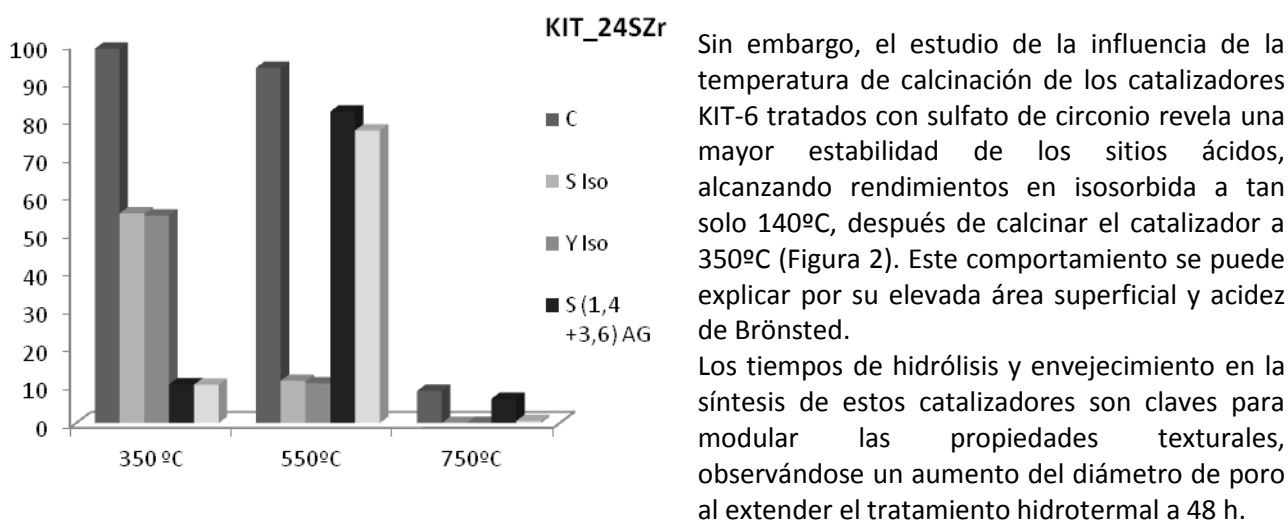


Figura 2. Deshidratación de sorbitol con KIT_SZr, obtenido mediante impregnación a volumen incipiente con sulfato de circonio a 140°C, durante 3 horas y 100 mg catalizador.

4. Conclusiones

Los datos de caracterización físico-química y los resultados catalíticos indican que la incorporación de circonio reduce la microporosidad, pero la presencia de sitios ácidos de Brönsted permite alcanzar altas selectividades a isosorbida. Además, se observan variaciones en las propiedades texturales al modificar los tiempos de hidrólisis y envejecimiento. Es posible alcanzar un rendimiento del 52% en isosorbida con catalizadores impregnados a volumen incipiente, a 140 h y después de sólo 3 h de tiempo de reacción.

Referencias

1. J. H. Clark, D. J. Macquarrie, Chem. Commun., (1998), 853-860.
2. M. Rat, M. H.Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, Micropor Mesopor Mat., (2008), 26-31.
3. L. Wang, L. Zhang, H. Li, Y. Ma, R. Zhang, Compos Part B-Eng, 156 (2019) 88-94
4. D. Yuan, N. Zhao, Y. Wang, K. Xuan, F. Li, Y. Pu, F. Wang, L. Li, F. Xiao, Appl Catal B-Environ., 240 (2019) 182-192.