



ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ADSORCIÓN DE ÁCIDO LEVULÍNICO Y METANOL EN ZEOLITAS ÁCIDAS DE DIFERENTE TOPOLOGÍA: EFECTO DE LA ESTRUCTURA SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Gonzalo David Romero Ojeda*, Eduardo Nicolás Esquenazi, Nélica María Peruchena, María Fernanda Zalazar.^a

^a *Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET-UNNE), Av. Libertad 5460 (3400). Corrientes, Argentina.*

*E-mail: gonzaloromerojeda@gmail.com

Resumen

Entre varias rutas de síntesis química de base biológica, la esterificación del ácido levulínico a ésteres de levulinato utilizando catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas ácidas, resulta interesante ya que proporciona un camino alternativo con procesos más amigables para el medio ambiente. Estudios experimentales encontraron que la actividad de las zeolitas parece estar relacionada más con su estructura que con su acidez total. El objetivo de este trabajo fue estudiar la adsorción de ácido levulínico y metanol como primer paso del mecanismo de esterificación de ácido levulínico por metanol en zeolitas ácidas de diferente topología y determinar cómo influye la estructura de estos catalizadores en la energía de adsorción y en la actividad catalítica. Se realizó el estudio utilizando el método ONIOM en dos capas a un nivel de cálculo M06-2X-/6-31g(d):PM6 utilizando los modelos de agregado 14T/46T para H-ZSM-5, 17T/52T para H-Beta, 18/84T para H-Y y de 16T/112T para HMOR. El orden de estabilidad de los complejos coadsorbidos encontrados fue H-Beta>H-Y>H-ZSM-5>H-MOR. Los resultados demuestran que la estructura del catalizador influye en el modo de adsorción de ambos reactivos y por lo tanto en la estabilidad de los complejos formados. En zeolitas tridimensionales como H-Beta el tamaño de la cavidad permite la formación de complejos coadsorbidos más estables y estaría asociado a su actividad catalítica más favorable.

Palabras clave: zeolitas ácidas, esterificación, conversión de biomasa, DFT,

Abstract

Among several bio-based chemical synthesis routes, the esterification of levulinic acid to levulinate esters using solid acid catalyst such as acid zeolites provide an alternative route with more environmentally friendly chemical processes. Previous experimental work finds that the activity of the zeolites seems to be related more to their structure than to their total acid activity. The aim of this work was to study the adsorption of levulinic acid and methanol as the first step in the reaction mechanism of levulinic acid esterification by methanol in acid zeolites of different topologies and to determine how the structure of these catalysts influences the adsorption energy and the catalytic activity. The optimizations were carried out using the ONIOM scheme at the M06-2X/6-31G (d):PM6 level. The zeolite catalyst structure has been modeled by a 14T/46T cluster model for H-ZSM-5, 17T/52T for H-Beta, 18/84T for H-Y and 16T/112T for H-MOR. Our results show that the structure of the catalyst influences the adsorption mode of both reagents and therefore the stability of the complexes formed. In three-dimensional zeolites such as H-Beta, the size of the cavity allows the formation of more stable coadsorbed complexes and would be associated with its more favorable catalytic activity.

Keywords: acid zeolites, esterification, biomass conversion, DFT

1. Introducción

La conversión de biomasa cruda en productos de alto valor agregado en la industria química es cada vez más investigada especialmente en procesos catalíticos debido a la necesidad de un desarrollo más sostenible[1].

Entre varias rutas de síntesis química de base biológica, la esterificación del ácido levulínico (AL) a ésteres de levulinato presenta un interés particular debido a que el AL es una de las moléculas derivadas de biomasa lignocelulósica más importantes y sus ésteres son compuestos claves en la industria de fragancias y aromatizantes, como así también en la modificación de biocombustibles[2].

En reacciones de esterificación, la aplicación de catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas ácidas, resulta interesante ya que proporcionan un camino alternativo con procesos más amigables para el medio ambiente. Las zeolitas ácidas pertenecen a una clase de aluminosilicatos cristalinos porosos en los que los sitios ácidos de Brønsted se forman reemplazando un átomo de Si por uno de Al generando así una carga negativa en su estructura, que es estabilizada por la presencia de protones dentro de los poros. En virtud a la presencia de microporos, canales y cavidades, las reacciones en el interior de estos sólidos inorgánicos presentan elevada complejidad.

En zeolitas, el efecto de confinamiento (conjunto de efectos provocados por las interacciones entre las paredes de las zeolitas y las moléculas huésped, y que dependen del volumen y forma de las cavidades del sólido) es una característica que juega un rol clave en las reacciones que ocurren dentro de la red del catalizador debido a que la combinación entre los espacios vacíos confinados y la fuerza ácida de estos sólidos determinan su actividad catalítica. Asimismo, estos dos factores median diferentes magnitudes en las que la fuerza ácida de los sitios activos está relacionada con efectos electrostáticos y covalentes, por lo que las interacciones de Van der Waals están asociadas al efecto de confinamiento ligado a la morfología del catalizador[3].

Para las reacciones de esterificación de ácido levulínico por etanol en zeolitas ácidas, Fernandes y colaboradores estudiaron y compararon la actividad de zeolitas relativa al tamaño de poro y acidez y encontraron que la actividad de las mismas parece estar relacionada más con su estructura que con su acidez total, lo que indicaría que la formación de los estados de transición solo

tiene lugar en las zeolitas que presentan cavidades grandes como MCM-22 y USY[4]. Mahería *et al.*, por su parte, experimentalmente encontró el siguiente orden de actividad: H-Beta>H-Y>H-ZSM-5>H-MOR, y lo atribuyó también a las diferencias en cuanto al tamaño de poro y cavidad, pero enfocándose principalmente en las limitaciones difusionales que los mismos pudieran o no presentar, y al bloqueo de los poros por parte de los diferentes reactivos y productos como consecuencia de una fuerte adsorción de éstos sobre la superficie de los poros[5]. Por esa razón, resulta importante estudiar, a nivel molecular, cómo influyen estos factores (tamaño de poro y cavidad y acidez) en la actividad catalítica, como así también el papel que cumplen en la formación y estabilidad de cada uno de los complejos intermediarios que constituyen el mecanismo de reacción en su totalidad.

En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas se presenta la adsorción del ácido carboxílico como un paso relevante en el mecanismo, donde el ácido carboxílico se adsorbe fuertemente sobre el sitio ácido de Bronsted a través del grupo carbonílico seguido de la co-adsorción del alcohol[6][7].

El objetivo de este trabajo fue estudiar la adsorción de ácido levulínico y metanol en las zeolitas ácidas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y como modelos de reacción del primer paso de esterificación de ácidos carboxílicos en zeolitas, y determinar cómo influyen las características topológicas de estos catalizadores en la energía de adsorción y en la actividad catalítica.

2. Experimental

El trabajo se realizó en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Las estructuras cristalinas de los catalizadores se tomaron de la base de datos de zeolitas[8]. Para formar los agregados zeolíticos se seleccionó el sitio donde es más propicio que se lleve a cabo la reacción que en zeolitas tridimensionales está ubicado en la intersección de los canales, y en zeolitas monodimensionales dentro del canal con mayor tamaño de poro. Los diferentes agregados formados se saturaron con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes, y para generar el sitio ácido se reemplazó un átomo de silicio por uno de aluminio.

Las estructuras de los catalizadores se representaron con un modelo de agregado 46T (donde T representa átomos tetraédricos de Si y Al) para H-ZSM-5 (de composición total $H_{49}O_{68}Si_{45}Al$), 52T para H-Beta (de composición total $H_{63}O_{73}Si_{51}Al$), 84T para H-Y (de composición

total $H_{73}O_{132}Si_{83}Al$) y de 112T para HMOR (de composición total $H_{69}O_{190}Si_{111}Al$).

Debido al tamaño del sistema, las optimizaciones geométricas se llevaron a cabo utilizando el método ONIOM en dos capas con un modelo de zeolita 14T/46T para H-ZSM-5, 17T/52T para H-Beta, 18T/84T para H-Y y 16T/112T para H-MOR a un nivel de cálculo M06-2X-/6-31g(d):PM6. La región del sitio activo y el anillo (en capa alta) del poro se dejaron relajar junto a la molécula orgánica mientras que los demás átomos que conforman el agregado se fijaron a las posiciones cristalográficas para evitar la deformación de la red. Los cálculos se realizaron con el programa Gaussian16[9].

3. Resultados y discusión

Gomes y colaboradores, en su estudio de la adsorción de ácido acético (AA) y metanol (MOH) sobre la zeolita H-Beta[6], encontraron que existen dos modos de adsorción predominantes en las que tanto el ácido y el alcohol pueden orientarse sobre el sitio ácido de la zeolita. La más favorable energéticamente implica la adsorción simultánea y en un solo paso de ambos reactivos sobre el sitio ácido del catalizador. Sin embargo, el complejo coadsorbido que implica la adsorción del ácido carboxílico en un primer paso seguido de la coadsorción del alcohol resultó ser energéticamente más estable. Por esta razón, para el presente estudio se decidió seguir esa propuesta sumado al hecho de que el ácido levulínico (AL) presenta un mayor tamaño y volumen, por lo que la adsorción simultánea ácido/alcohol se vería desfavorecida en comparación con AA y MOH.

Se obtuvieron las estructuras más estables para la adsorción de ácido levulínico (Ads_AL) sobre cada una de las zeolitas ácidas estudiadas. Las energías de adsorción (E_{ads}) obtenidas fueron $-71,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-123,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-85,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; y $-114,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; para H-ZSM-5; H-Beta, H-MOR y H-Y respectivamente. Los cálculos revelaron que el ácido levulínico se adsorbe molecularmente sobre el sitio ácido de Brønsted de la zeolita a través del carbonilo del grupo carboxílico, orientándose el oxígeno carbonílico (O_B) hacia protón de la zeolita (H_Z), y el hidrógeno del grupo oxhidrilo (H_A) hacia el sitio básico de Lewis del catalizador (O_{Z2}). Los principales parámetros se informan en la Tabla 1.

Siguiendo el mecanismo propuesto para dar continuidad a la reacción, la siguiente etapa involucra la coadsorción de metanol (MOH) sobre el AL adsorbido. Debido a las múltiples conformaciones que adopta el AL dentro de la cavidad de las distintas zeolitas seleccionadas, para estudiar la coadsorción se consideraron dos posibilidades: a) que el MOH ingrese sobre el

plano del grupo carboxílico -COOH (formado por los átomos O_B , C_A , O_A y H_A) del AL adsorbido o, b) que ingrese por debajo del mismo plano.

3.1 Ingreso del metanol sobre el plano $O_B=C_A-O_AH_A$

Se obtuvieron los complejos coadsorbidos más estables sobre las zeolitas H-Beta (canales perpendiculares y diámetros de poro comprendidos entre 0,55-0,57 nm) y H-ZSM-5 (con canales rectos y en zigzag comprendidos entre 0,51-0,56 nm) cuyas energías de coadsorción (E_{coads}) fueron $-63, \text{ kJ mol}^{-1}$ y $60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. En ambos complejos coadsorbidos, el MOH se coadsorbe molecularmente sobre el ácido adsorbido orientando el oxígeno del oxhidrilo (O_M) hacia el H_A del AL.

Sin embargo, para las zeolitas H-Y (poros grandes con cavidades de 0,74nm x 0,74 nm) y H-MOR (canales paralelos con poros comprendidos entre 0,65-0,70 nm) las estructuras más estables encontradas advierten una ubicación del MOH en donde el hidrógeno del oxhidrilo del metanol (H_M) se orienta principalmente hacia oxígeno del grupo funcional cetona ($C_4=O$), complejo que no corresponde con la disposición espacial que se espera tenga el alcohol para el paso siguiente. En la Figura 1 se muestran las estructuras optimizadas correspondientes a la adsorción del AL y coadsorción del MOH (AL-coads_MOH) en H-Beta y en H-Y. Se informan también sus respectivas energías totales ($E_T = E_{ads} + E_{coads}$) en kJ mol^{-1} . Para una mejor visualización se omitieron los hidrógenos del agregado zeolítico.

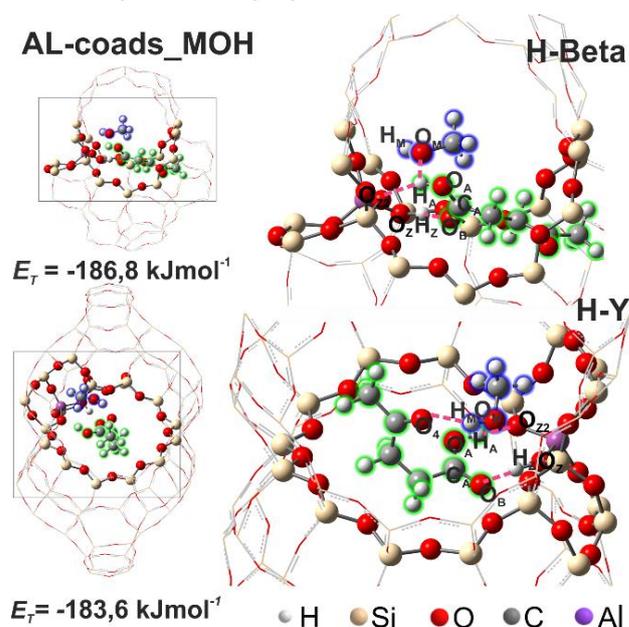


Figura 1. Estructuras más estables encontradas para el complejo AL-coads_MOH en H-Beta y en H-Y.

3.2 Ingreso del metanol debajo del plano $O_B=C_A-O_AH_A$

Debido a las restricciones del espacio de la cavidad, el alcohol no logra ubicarse de manera tal que se obtenga el complejo coadsorbido, como en el caso anterior. Como consecuencia de ello se obtuvieron directamente los complejos estables asociados a los intermediarios protonados, y el MOH coadsorbido (ALH^+ -coads_MOH). Las energías de coadsorción del MOH en estos complejos obtenidos en H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y fueron $-68,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $-69,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-39,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; y $-56,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente. En la Fig. 2 se muestran las estructuras optimizadas más estables correspondientes a estos complejos en H-MOR y H-Y. Se informan también sus respectivas energías totales.

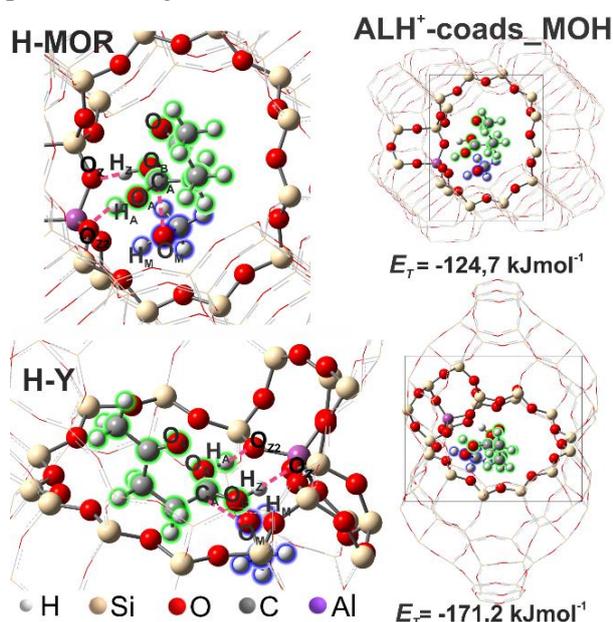


Figura 2. Estructuras más estables para ALH^+ -coads_MOH en H-MOR y H-Y.

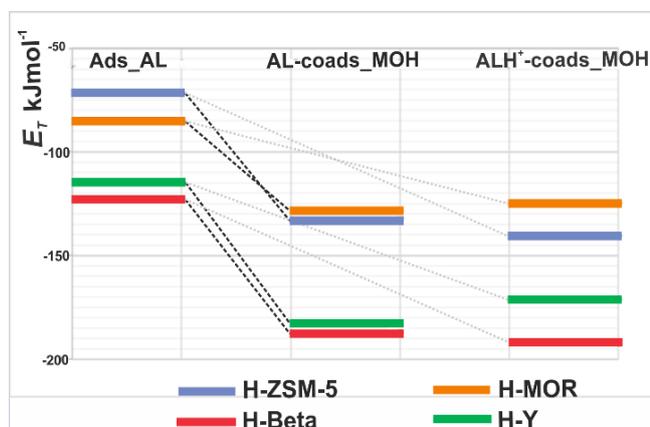


Figura 3. Perfil energético (kJ mol^{-1}) para la adsorción y coadsorción de ácido levulínico y metanol en zeolitas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y

Tabla 1. Energías de adsorción y coadsorción calculadas a nivel M06-2X-/6-31g(d):PM6 en kJ mol^{-1}

zeolita	H-ZSM-5	H-Beta	H-MOR	H-Y
Ads_AL				
E_{Ads}	-71,7	-123,0	-85,3	-114,4
$d(O_Z \cdots H_Z)$	1,08	1,09	1,03	1,07
$d(O_B \cdots H_Z)$	1,37	1,36	1,54	1,39
$d(H_A \cdots O_{Z2})$	1,76	1,66	1,81	1,68
Ads_AL-coads_MOH				
E_{coads}	-60,2	-63,8	-43,6	-69,2
$d(O_Z \cdots H_Z)$	1,03	1,11	1,04	1,04
$d(O_B \cdots H_Z)$	1,53	1,34	1,43	1,47
$d(H_A \cdots O_{Z2})$	2,64	1,78	1,79	1,70
$d(O_M \cdots H_A)$	1,64	2,26	2,34	2,76
$d(H_M \cdots O_4)$	-	-	2,00	1,92
ALH^+-coads_MOH				
E_{coads}	-68,9	-69,1	-39,4	-56,8
$d(O_Z \cdots H_Z)$	1,50	1,48	1,38	1,47
$d(O_B \cdots H_Z)$	1,03	1,04	1,07	1,05
$d(H_A \cdots O_{Z2})$	1,47	1,52	1,51	1,48
$d(C_A \cdots O_M)$	2,62	2,51	2,61	2,91

El perfil energético de la Figura 3 muestra que la adsorción de ambos reactivos es más favorable energéticamente en H-Beta. El orden de estabilidad de los complejos coadsorbidos encontrados en a) es el siguiente: H-Beta > H-Y > H-ZSM-5 > H-MOR siguiendo la misma tendencia encontrada experimentalmente para la actividad catalítica[5]. Se observa la misma tendencia para el caso b) donde se da la protonación del ácido levulínico y la adsorción del alcohol de manera simultánea. Esto podría explicar la razón por la que el rendimiento en H-Beta sea mayor, ya que independientemente de la forma en la que se aproxime el alcohol (sobre o debajo del plano del grupo carboxílico del ácido), las E_T son menores en cualquiera de las dos posibilidades. Por lo tanto, los complejos coadsorbidos obtenidos en H-Beta presentan mayor estabilidad en comparación con los obtenidos en H-Y y H-MOR a pesar de que éstas últimas son de mayor tamaño por lo que se esperaría menor restricción estérica en virtud al tamaño voluminoso del ácido.

Maheria y colaboradores atribuyen la baja reactividad de la zeolita H-ZSM-5 a las limitaciones difusionales de los poros hacia los reactivos[5]. Los cálculos teóricos demuestran que el tamaño del poro y cavidad para H-ZSM-5 permiten el ingreso (si lo hacen de un modo adecuado) de los reactivos, sin embargo, una vez dentro de la cavidad, la movilidad del ácido se ve más limitada y por lo tanto también el acceso al sitio catalítico, lo que podría traducirse en la menor estabilidad de los complejos formados respecto a

las otras zeolitas. Asimismo, debido al tamaño de la cavidad, la molécula de AL se encuentra más próxima a los átomos que constituyen la pared del catalizador, esto podría indicar que la contribución del efecto de confinamiento sea importante restringiendo la movilidad del ácido desfavoreciendo así la continuidad de la reacción.

4. Conclusiones

En este trabajo se estudió la adsorción de ácido levulínico y metanol en las zeolitas ácidas H-ZSM-5, H-Beta, H-MOR y H-Y. Los resultados demuestran que la estructura del catalizador influye en el modo de adsorción de ambos reactivos y por lo tanto en la estabilidad de los complejos formados. En zeolitas tridimensionales como H-Beta y H-ZSM-5 el tamaño de la cavidad permite la formación del complejo que involucra la adsorción del ácido y coadsorción del alcohol como así también del complejo que implica la protonación del ácido y adsorción simultánea del alcohol, dos pasos imprescindibles del mecanismo propuesto. Sin embargo, en zeolitas de menor tamaño de poro y cavidad como H-ZSM-5, la restricción estérica que experimenta el ácido podría reducir la posibilidad de acceso al sitio activo por lo que la estabilidad del complejo adsorbido se ve afectada.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-CONICET (Argentina) y a la Secretaría General de Ciencia y Técnica-SGCyT de la Universidad Nacional del Nordeste-UNNE (Corrientes, Argentina) que financian la beca que permitió la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] G.J. Gomes, M. Costa, P.R.S. Bittencourt, M.F. Zalazar, P.Arroyo. Catalytic improvement of biomass conversion: Effect of adding mesoporosity on MOR zeolite for esterification with oleic acid. *Renewable Energy* **178** (2021) 1.
- [2] T. Imyen, K.Saenluang, P. Dugkhuntod, C. Wattanakit. Investigation of ZSM-12 nanocrystals evolution derived from aluminosilicate nanobeads for sustainable production of ethyl levulinate from levulinic acid esterification with ethanol, *Microporous and Mesoporous Materials*, **312** (2021) 110768.
- [3] P. Deshlahra, E. Iglesia. Reactivity descriptors in acid catalysis: acid strength, proton affinity and host-guest interactions. *Chemical Communications* **56** (54) (2020) 7371.
- [4] D. R Fernandes, A. S. Rocha, E. F. Mai, C. J. A. Mota, V. Teixeira da Silva. Levulinic acid

esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **425–426** (2012) 199.

[5] K.C. Maheria, J. Kozinski, A. Dalai. Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over various acidic zeolites. *Catalysis letters* **143** (2013) 1220.

[6] G. J. Gomes, M. F. Zalazar, C. A. Lindino, F. R. Scremin, P. R. Bittencourt, M. B. Costa, N. M. Peruchena. Adsorption of acetic acid and methanol on H-Beta zeolite: an experimental and theoretical study. *Microporous and Mesoporous Materials* **252** (2017) 17.

[7] G. J. Gomes, D. M Dal Pozzo, M. F. Zalazar, M. B. Costa, P. A. Arroyo, P. R. Bittencourt, Oleic acid esterification catalyzed by zeolite Y-model of the biomass conversion. *Topics in Catalysis*, **62** (2019) 874.

[8] C. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures from <http://www.iza-structure.org/databases/>.

[9] M. J Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, D. J Fox, Gaussian 16 (2016).