

Hidrogenación catalítica de ácido levulínico y transferencia de hidrogenación de cetonas con un catalizador hidróxido doble laminar de rutenio

González Sebastián Lucero¹, Vergara Arenas Blanca Ivonne¹, Lomas Lara Paola Rocío¹, Lara Corona Víctor Hugo¹, Lomas Romero Leticia^{1*}, Ángeles Beltrán Deyanira²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Sección, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

29/febrero/2020

Aceptado:

23/octubre/2020

Palabras clave:

Hidrotalcitas,
rutenio,
hidrogenación

Keywords:

Hydrotalcites,
ruthenium,
hydrogenation

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de un hidróxido doble laminar de Mg/Al/Ru o hidrotalcita de rutenio (LDH/Ru), la cual se llevó a cabo por la técnica de co-precipitación. La caracterización se realizó a través de difracción de rayos-X de polvos, espectroscopia de infrarojo y por microscopia electrónica de barrido con detector EDS (SEM-EDS). Cabe destacar que la técnica de síntesis empleada resultó altamente eficiente generando una hidrotalcita con un alto contenido de Ru (13% peso). Además, se estudió su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación (HCOOH/Et₃N) y de transferencia de hidrógeno (IPA/H₂O) del ácido levulínico para formar la γ -valerolactona y de cetonas para generar los alcoholes correspondientes, con rendimientos de moderados a buenos. Cabe destacar que el LDH/Ru puede ser reutilizado hasta 5 veces en las reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas (IPA/H₂O) y dos veces en la reacción de hidrogenación del ácido levulínico con HCOOH/Et₃N.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of a layered double hydroxide Mg/Al/Ru or ruthenium hydrotalcite (LDH/Ru) is described herein. The LDH/Ru was prepared using the co-precipitation method, which was highly efficient producing a layered double hydroxide with a high amount of ruthenium (13% wt). The full characterization of this hydrotalcite (LDH/Ru) was carried out by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and by scanning electron microscopy with EDS detector (SEM-EDS). Also, the catalytic activity of LDH/Ru was studied in hydrogenation (HCOOH/Et₃N) and transfer hydrogenation (IPA/H₂O) reactions of levulinic acid to produce the γ -valerolactone and ketones to generate the corresponding alcohols with moderate to good yields. The LDH/Ru was recycled up to five times in the transfer hydrogenation of ketones (IPA/H₂O) and two times in the levulinic acid hydrogenation with the HCOOH/Et₃N system without significant losses in its catalytic activity.

Introducción

En la actualidad, el desarrollo de metodologías eficientes para la construcción de bloques orgánicos a través de sistemas catalíticos es la piedra angular de la química sustentable. Y considerando la disminución de los combustibles fósiles, asociada al creciente deterioro del medio ambiente, uno de los requerimientos más importantes de este milenio es la búsqueda de nuevas fuentes alternativas de energía, las cuales puedan ser fácilmente funcionalizadas a través de sistemas catalíticos heterogéneos reutilizables (Bozell y Petersen, 2010). Así, la conversión de la biomasa en productos químicos útiles representa, en general, un gran reto, resultando particularmente ambicioso si el proceso se hace de manera sustentable y económico, para reemplazar el uso de combustibles fósiles. Dentro de la diversa variedad de materias primas provenientes de la biomasa, el ácido levulínico (**AL**) ha sido considerado como una importante plataforma química por su amplia gama de aplicaciones (Han et al., 2014) siendo este una materia prima útil para la producción de compuestos químicos de alto valor agregado, como el 2-metil-tetrahidrofurano (**2-MeTHF**), el 1,4-pentanediol (**1,4-PDO**) y la γ -valerolactona (**GVL**) (Serrano-Ruiz et al., 2010), que se obtienen por la hidrogenación del **AL**. La **GVL** puede emplearse como combustible líquido, aditivo alimentario o como disolvente (Horváth, 2008; Bond, 2010). Por otro lado, los procesos de transferencia de hidrógeno (TH) catalizados por sistemas heterogéneos constituyen una poderosa estrategia sintética.

En este contexto, existen varias metodologías para la hidrogenación de **AL** y procesos de transferencia de hidrógeno de cetonas utilizando catalizadores tanto homogéneos (Geilen et al., 2010) como heterogéneos basados en rutenio: uno de los metales más activos en procesos de hidrogenación (Kluson y Cervený, 1995; Galletti et al., 2012; Al-Shaal et al., 2012). Sin embargo, a pesar del extraordinario progreso que se ha logrado en esta área de la catálisis, la investigación sobre nuevos sistemas heterogéneos capaces de llevar a cabo procesos de hidrogenación selectivos, utilizando fuentes alternativas de hidrógeno es muy limitada, por lo que el principal reto continúa siendo la implementación de procesos limpios, que generen altos rendimientos y que se realicen en condiciones suaves de reacción.

En este sentido, los hidróxidos dobles laminares (LDHs) o hidrotalcitas han mostrado ser una importante clase de sistemas heterogéneos, catalizando una gran variedad de reacciones químicas, figura 1, (Cavani et al., 1991; De Vos et al., 2002; Sels et al., 2001; Morales-Serna et al., 2013; González-Olvera et al., 2016).

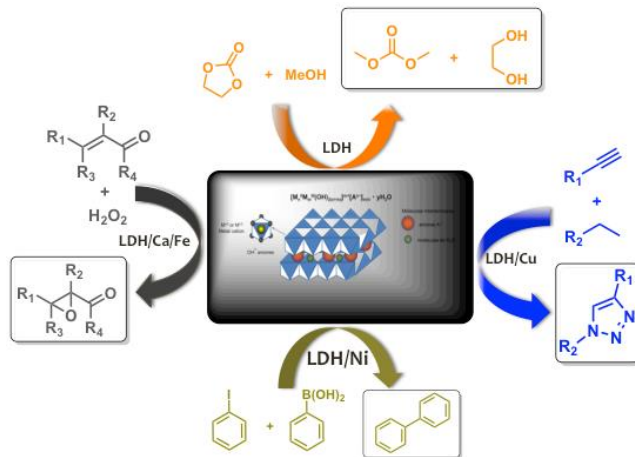


Figura 1. Ejemplos de diversas transformaciones orgánicas catalizadas por LDHs.

Así, como parte del estudio que se realiza en nuestro grupo de investigación sobre la aplicación catalítica de LDHs en reacciones orgánicas, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización del hidróxido doble laminar de Mg/Al/Ru y su eficiente aplicación como catalizador en reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno de ácido levulínico (**AL**) y cetonas para generar la γ -valerolactona (**GVL**) y alcoholes secundarios respectivamente, empleando como fuentes de hidrógeno los sistemas: HCOOH/Et₃N y IPA/H₂O, figura 2.

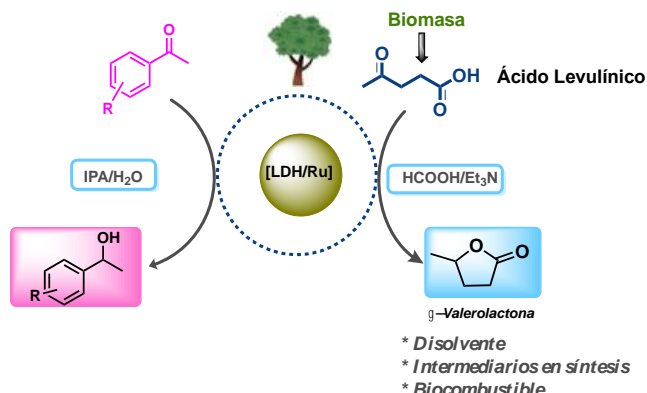


Figura 2. Esquema general de las reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno de **AL** y cetonas catalizadas por el LDH/Ru.

Metodología

Síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Al/Ru (LDH/Ru)

El LDH Mg/Al/Ru en una proporción de 3:1 M²⁺/M³⁺ fue sintetizado por la técnica de coprecipitación. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml se colocó una disolución acuosa de las sales de RuCl₃, Al(NO₃)₃ y Mg(NO₃)₂.

Posteriormente, se adicionó lentamente una disolución básica de Na_2CO_3 y NaOH , hasta mantener un $\text{pH}=9$. El sólido obtenido se filtró y se lavó con H_2O desionizada hasta lograr un pH neutro. El LDH/Ru se obtuvo como un sólido negro, el cual fue secado en una estufa a 60°C por 24 h y caracterizado por difracción de rayos-X de polvos, IR y SEM.

Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

En un matraz equipado con válvula Young y agitador magnético se adicionaron 200 mg de AL (1.72 mmol), el catalizador LDH/Ru (0.05 mol%, base Ru) y 5 mL de agua. Posteriormente se añadieron 140 μL de ácido fórmico y 44 μL de Et_3N . La reacción se calentó a 80°C y 110°C en un baño de aceite por 24h. Después del tiempo de reacción, el producto se extrajo con acetato de etilo y se analizó por RMN.

Reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas

En un tubo de 10 mL acondicionado con agitador magnético se adicionaron 0.5 mmol del derivado de la cetona, el catalizador LDH/Ru (0.01 mol %, base Ru), 0.5 mmol de $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3 mL) y 3 mL de isopropanol (IPA), la reacción se calentó a 80°C por 24 h.

Reciclabilidad

El proceso de reactivación del catalizador LDH/Ru se llevó a cabo lavando con agua (10 veces) y secando en una estufa a 100°C por 24 h.

Resultados y discusión

Síntesis del hidróxido doble laminar Mg/Al/Ru (LDH/Ru)

La síntesis del LDH Mg/Al/Ru se realizó de forma exitosa a través de un método simple y se caracterizó por difracción de rayos X de polvos (XRD), por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía infrarroja (FTIR). Los patrones observados en el diagrama de difracción de rayos-X se muestran en la figura 3. La hidrotalcita de Mg/Al/Ru presenta los planos de difracción en $(0\ 0\ 3)$, $(0\ 0\ 6)$, $(0\ 1\ 2)$, $(0\ 1\ 5)$, $(0\ 1\ 8)$, $(1\ 1\ 0)$ y $(1\ 1\ 3)$ siendo estos planos similares a los reportados por Yáñez, 2006 para una hidrotalcita de Mg/Al.

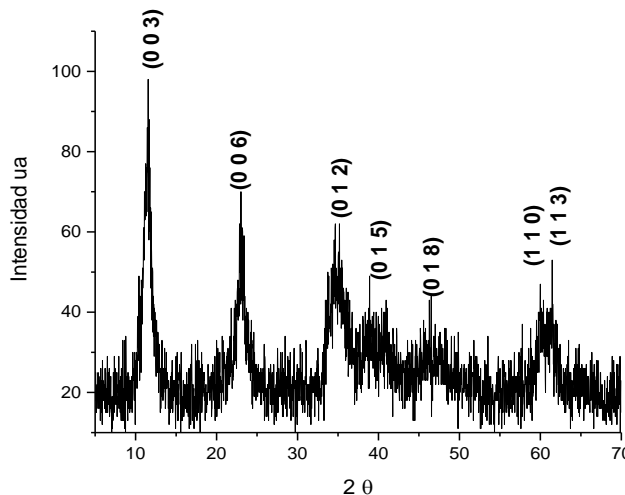


Figura 3. Difractograma de rayos-X de polvos obtenido para el LDH/Ru.

El espectro de IR obtenido para el material LDH/Ru se muestra en la figura 4, en el cual se observa una banda característica en 1402.6 cm^{-1} debida a la vibración del ion CO_3^{2-} . Las bandas anchas en la región de onda de 1625 y 3200 cm^{-1} (O-H) sugieren la presencia de moléculas de agua en el espacio entre las capas de la hidrotalcita y la vibración del hidroxilo del hidróxido metálico que se forma.

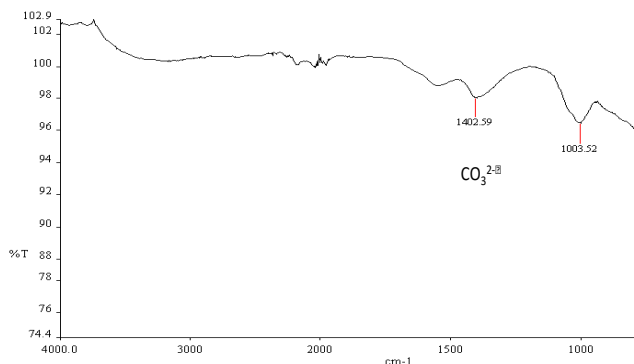


Figura 4. Espectro de IR para el LDH/Ru.

Por otro lado, el análisis semicuantitativo de la hidrotalcita de rutenio mostró un alto contenido de Ru (12.9%) indicando que prácticamente todo el Ru añadido se queda en el material, figura 5. Mientras que en las imágenes generadas por SEM se observan micropartículas con una morfología laminar, figura 6.

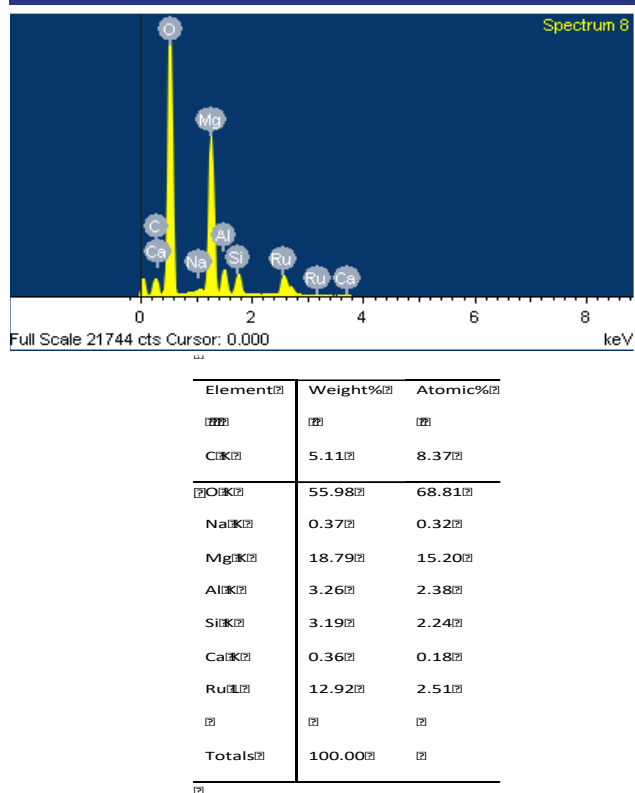


Figura 5. Análisis semicuantitativo del LDH/Ru.

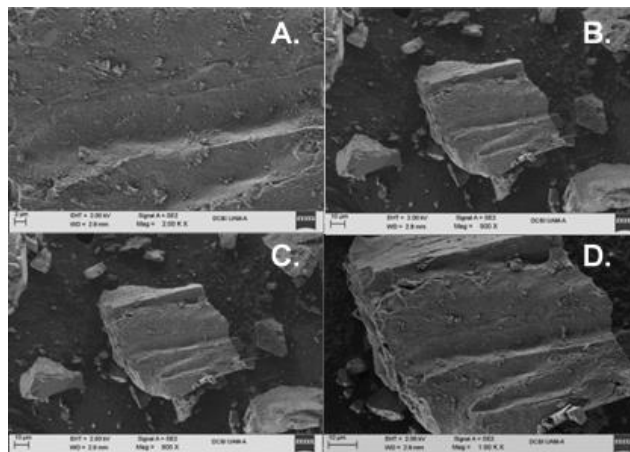


Figura 6. Micrograffas SEM del LDH/Ru. A. 2.00KX, B. y C. 500X, D. 1.00KX.

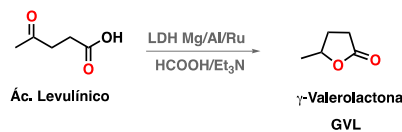
Actividad catalítica

Hidrogenación del ácido levulínico (AL)

El estudio de la hidrogenación catalítica de ácido levulínico con la hidrotalcita Mg/Al/Ru se realizó en diferentes condiciones de reacción como se muestra en la tabla 1. De forma general, se obtuvieron altas conversiones del AL, produciendo selectivamente la GVL

a 110°C por 24h (entrada 6). El espectro de RMN de ^1H del crudo de la reacción obtenido, bajo las condiciones de la entrada 6, es mostrado en la figura 7.

Tabla 1. Hidrogenación del AL. Las conversiones y rendimientos fueron obtenidos por RMN de ^1H .



| Entrada | T(°C) | t(h) | Conversión (%) | GVL (%) | 2-MeTHF (%) |
|---------|-------|------|----------------|---------|-------------|
| 1 | 80 | 5 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 110 | 5 | 40 | 40 | 0 |
| 3 | 80 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 110 | 10 | 55 | 55 | 0 |
| 5 | 80 | 24 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 110 | 24 | 100 | 97 | 3 |
| *7 | 110 | 24 | 100 | 95 | 5 |

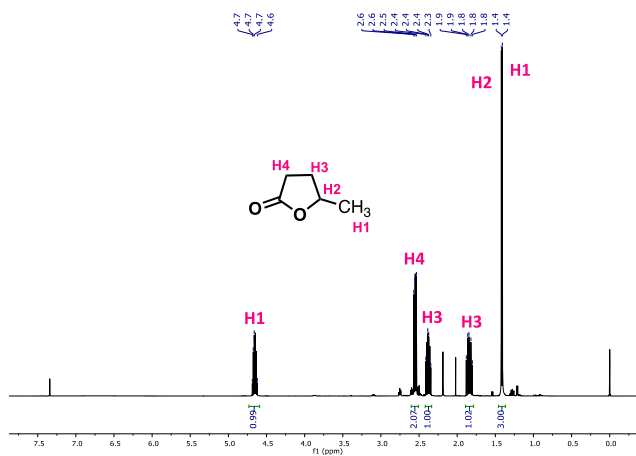


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de la GVL (crudo) usado para cuantificar el rendimiento de la reacción de hidrogenación de AL.

El reciclaje del catalizador en la hidrogenación del AL usando el sistema HCOO/Et₃N fue evaluado bajo las condiciones de entrada 7, tabla 1. Los rendimientos de la reutilización del catalizador se muestran en la figura 8.

Cabe destacar que, en los tres primeros ciclos, el reciclaje del catalizador presentó excelente actividad; sin embargo, luego del cuarto ciclo la conversión del AL disminuyó del 95-97% al 40% quedando completamente inactivo en el siguiente ciclo.

La inactividad del catalizador después del cuarto ciclo está relacionada con la descomposición del material, como fue evidenciado por el análisis de difracción de rayos-X de polvos.

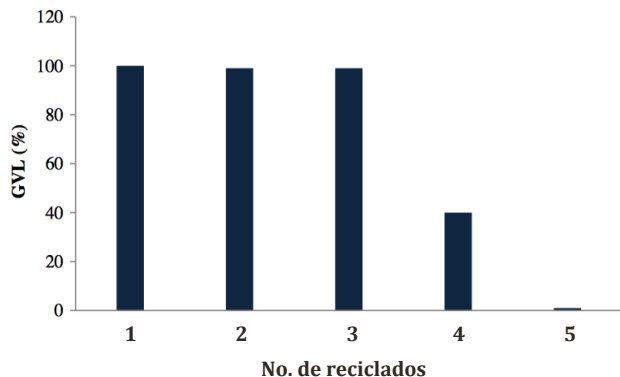
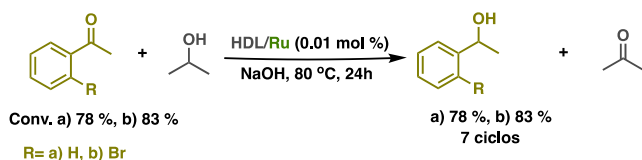


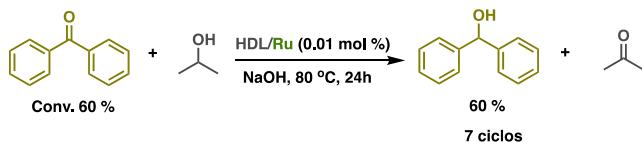
Figura 8. Gráfica de reciclados del LDH Mg/Al/Ru en la reacción de hidrogenación del AL.

Reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas

La actividad catalítica de la hidrotalcita de rutenio también fue explorada en reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) de cetonas para generar alcoholes con rendimientos de moderados a buenos a 80°C y un tiempo de reacción de 24 h, Esquemas 1 y 2. En este tipo de reacciones, el catalizador fue reutilizado hasta 7 veces sin presentar una disminución significativa en su actividad catalítica.



Esquema 1. Reacción de TH catalizada por el LDH/Ru y el sistema IPA/H₂O.



Esquema 2. Reacción de TH catalizada por el LDH/Ru y el sistema IPA/H₂O.

De igual forma, como es bien conocido, los LDHs al calentarse a 500-600°C forman sus respectivos óxido mixtos (OM/Ru), los cuales se caracterizan por poseer una gran superficie y una buena estabilidad térmica, en donde la exposición del óxido mezclado con soluciones acuosas o atmósferas húmedas puede conducir a la reconstrucción del LDH original por efecto memoria, Figura 9. En este sentido, se pueden generar otros materiales de rutenio con diversas propiedades catalíticas, los cuales serán estudiados en reacciones de hidrogenación y en otro tipo de transformaciones químicas (González-Olvera et al., 2016).



Figura 9. Representación del LDH, el óxido mixto y la reconstrucción del LDH, (González-Olvera et al., 2016).

Conclusiones

Se reporta la síntesis de un hidróxido doble laminar de rutenio a través de un método sencillo, el cual ha generado un catalizador heterogéneo con un alto porcentaje de Rutenio y su aplicación catalítica en reacciones de hidrogenación de AL en donde se observa una alta selectividad hacia la formación de la GVL. Adicionalmente, este material de rutenio también fue probado en reacciones de transferencia de hidrógeno de cetonas para producir alcoholes. En ambos procesos catalíticos el LDH/Ru pudo ser reutilizado. Cabe mencionar que aún falta por diversificar el estudio de las reacciones de TH de cetonas utilizando diferentes sustratos.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, (proyecto 255819) por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo. Paola Rocío Lomas Lara agradece al CONACyT por la beca otorgada. También agradecemos a Víctor Hugo Lara Corona por su asistencia técnica en los estudios de Difracción de Rayos-X de polvos. Gracias al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica UAM-A por las imágenes SEM y análisis cualitativo.

Referencias

- Al-Shaal M.G., Wright W.R.H., Palkovits R. (2012). Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions. *Green Chemistry* 14(5): 1260-1263.
- Bond J.Q., Alonso D.M, Wang D., West R.M., Dumesic J.A. (2010). Integrated Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels. *Science* 327(5969): 1110-1114.
- Bozell J.J., Petersen G.R. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry* 12(4): 539-554.
- Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis today*, 11(2), 173-301.

De Vos D.E., Wahlen J., Sels B.F., Jacobs P.A. (2002). Peroxide reactions with anion-exchanged layered double hydroxide catalysts. *Synlett*, 2002(03), 367-380.

Galletti A.M.R., Antonetti C., De Luise V., Martinelli M. (2012). A sustainable process for the production of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid. *Green Chemistry* 14(3): 688-694.

Geilen F.M.A., Engendahl B., Harwardt A., Marquardt W., Klankermayer J., Leitner W. (2010). Selective and Flexible Transformation of Biomass-Derived Platform Chemicals by a Multifunctional Catalytic System. *Angewandte Chemie International Edition* 49(32): 5510-5514.

González-Olvera R., Urquiza-Castro C.I., Negrón-Silva G.E., Ángeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Gutiérrez-Carrillo A., Lara V.H., Santillan R., Morales-Serna J.A. (2016). Cu-Al mixed oxide catalysts for azide-alkyne 1,3-cycloaddition in ethanol-water. *RSC Advances* 6(68): 63660-636

Han J., Sen S.M., Alonso D.M., Dumesic J.A., Maravelias C.T. (2014). A strategy for the simultaneous catalytic conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass to liquid transportation fuels. *Green Chemistry* 16(2): 653-661.

Horváth I. T. (2008). Solvents from nature. *Green Chemistry* 10(10): 1024-1028.

Kluson P., Cervený L. (1995). Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 128(1): 13-31.

Morales-Serna J. A., Jaime-Vasconcelos M.Á., García-Ríos, E., Cruz A., Angeles-Beltrán D., Lomas-Romero L., Negrón-Silva G.E., Cárdenas J. (2013). Efficient activity of magnesium-aluminium hydrotalcite in the synthesis of amides. *RSC Advances* 3(45): 23046-23050.

Sels B. F., De Vos D.E., Jacobs P.A. (2001). Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. *Catalysis Reviews* 43(4): 443-488.

Serrano-Ruiz J.C., West R.M., Dumesic J.A. (2010). Catalytic conversion of renewable biomass resources to fuels and chemicals. *Annu Rev Chem Biomol Eng.* 1:79-100.