

Conversión de CO₂ a carbonatos cíclicos en presencia de hidróxidos dobles laminares Mg/Cr

Farrera Borjas Ismael del Angel¹, Gutiérrez Carrillo Atilano¹, Lara Corona Víctor Hugo¹, Morales Serna José Antonio¹, Lomas Romero Leticia^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180, Reynosa Tamaulipas Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

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

Recibido:

26/junio/2017

Aceptado:

1/septiembre/2017

Palabras clave

Conversión de CO₂,
Carbonatos cíclicos,
Hidróxidos laminares

Keywords

CO₂ conversion, Cyclic carbonates, lamellar hydroxides

RESUMEN

En este trabajo, se describe el uso de hidróxidos dobles laminares (HDLs) Mg/Cr y sus óxidos mixtos correspondientes, como catalizadores en la reacción de cicloadición de CO₂ a óxido de estireno. El proceso catalítico desarrollado es altamente eficiente con rendimientos del 90% a una presión de 1.5 bar. En dichas condiciones de presión es posible promover la formación del carbonato cíclico sin modificar la estructura del catalizador, permitiendo su reutilización por tres ciclos más de reacción. La metodología planteada permite el uso de derivados con diversos grupos sustituyentes en el anillo del epóxido, obteniendo los productos correspondientes en rendimientos que van desde 80% hasta el 90%.

ABSTRACT

This work describes the use of Mg/Cr layered double hydroxides (LDH) and their corresponding mixed oxides, as catalysts in the cycloaddition reaction of CO₂ from styrene oxide. The catalytic process developed is highly efficient with 90% at 1.5 bar; In these pressure conditions, it is possible to promote the formation of the cyclic carbonate without modifying the catalyst structure, allowing its reuse for three more cycles of reaction. The methodology proposed allows the use of derivatives with various substituent groups in the epoxide ring, obtaining the corresponding products in yields that go from 80% to 90%.

Introducción

La emisión de gases de efecto invernadero, sigue representando uno de los problemas más serios en los países con alta actividad industrial, por lo que se buscan medidas que contrarresten dicha problemática (McGee, 2017). En este contexto, la captura y transformación de CO₂ en productos con valor agregado es crucial para resolver problemas del medio ambiente. La tarea sumamente compleja de satisfacer la demanda energética de un país en pleno crecimiento económico, sin aumentar sus emisiones de CO₂, requiere de cambios e innovaciones tecnológicas. Por lo anterior se ha visualizado la posibilidad de transformar el CO₂ en productos terminales con valor agregado como los carbonatos orgánicos cíclicos, los cuales son de interés industrial como disolventes y materias primas para síntesis de polímeros.

En 2015, México se comprometió a reducir sus emisiones de CO₂ en 25-40% para el año 2030, tarea ambiciosa que necesita de la participación de diferentes grupos de investigación interdisciplinarios. Nuestro grupo está interesado, en desarrollar sistemas catalíticos basados en hidróxidos dobles laminares para la transformación de CO₂ en carbonatos orgánicos cíclicos. En la actualidad los HDL son utilizados como catalizadores heterogéneos, en un gran número de transformaciones químicas, debido a las propiedades fisicoquímicas únicas de dichos materiales (Castro et al., 2016; Chassaing et al., 2016). El proceso de calcinación de los HDL permite obtener mezclas homogéneas de óxidos mixtos con elevada superficie específica (Wang et al., 2016). Estos óxidos mixtos son de gran interés debido a su alta eficiencia catalítica y a su capacidad para sustituir bases orgánicas e inorgánicas en diversos procesos catalíticos (González et al., 2016). En el presente trabajo se evaluaron tanto a los HDLs como a sus óxidos mixtos en la transformación de CO₂ en carbonatos cíclicos. En el presente trabajo se evaluaron tanto HDL como sus óxidos mixtos en la transformación de CO₂ con epóxidos para la generación de productos de valor agregado como los carbonatos cíclicos que tienen una aplicación diversa como disolventes apróticos polares, monómeros de poliuretanos, policarbonatos e intermediarios de reacción.

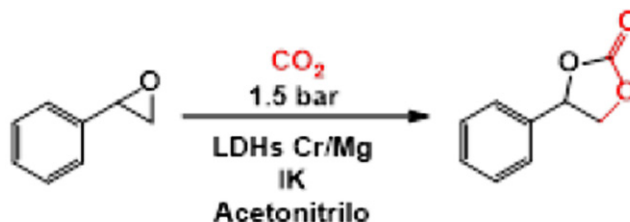
Metodología

En un reactor de acero inoxidable se introduce 0.05 mol de KI, 1 mmol de óxido de estireno, 5 ml de Acetonitrilo, 10% mol de Etanol y HDLs Mg/Cr, con agitación y temperatura constante de 100 °C, después del tiempo de reacción de 24 horas, se filtró para recuperar el catalizador y se purificó en cromatografía por columna

por gradiente éter de petróleo - acetato de etilo, el producto es concentrado con ayuda de un rotavapor a alto vacío, se obtiene un sólido blanco estable al medio ambiente.

Resultados y discusión

Los HDLs Mg/Cr se sintetizaron siguiendo los protocolos previamente descritos por nuestro grupo de trabajo (González et al., 2016). El proceso catalítico para la reacción mostrada en el esquema 1, se realizó en un reactor de acero inoxidable, el cual permitió variar temperatura y presión.



Esquema 1. Transformación de CO₂ en carbonato cíclico.

En la primera etapa del trabajo, el proceso catalítico se evaluó en función de la presión de CO₂, observándose un rendimiento del 90% cuando la reacción se llevó a cabo a 1.5 bar. Bajo estas condiciones, el catalizador es estable y puede ser recuperado para su posterior reúso con la misma eficiencia, tres ciclos más. En la segunda etapa del trabajo, se incrementó la presión de CO₂ para observar si los rendimientos eran constantes o si disminuían como consecuencia de la degradación del producto. También nos interesaba saber a qué presión el catalizador es degradado y por lo consiguiente dejar de ser activo. Los ensayos a diferentes presiones demuestran que después de los 50 bar el rendimiento disminuye por degradación de los carbonatos cíclicos. También se observó que a altas presiones el catalizador se destruye.

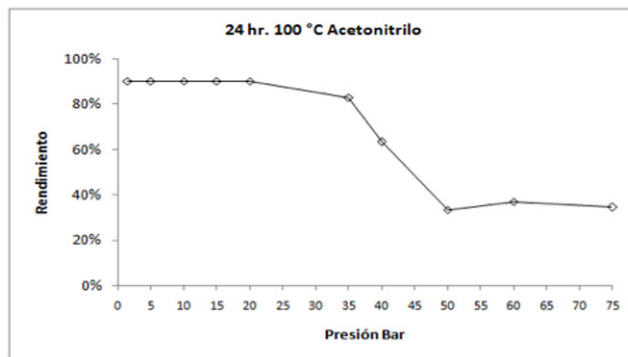
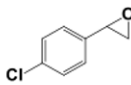
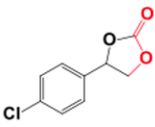
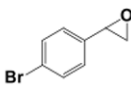
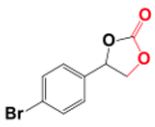
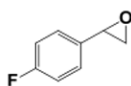
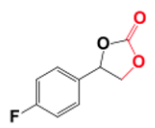
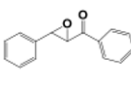
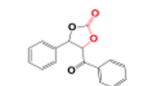

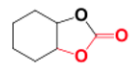


Figura 1. Rendimiento de reacción en función de la presión a un tiempo de 24 horas y 100 °C.

Tabla 1. Evaluación del proceso catalítico con diferentes epóxidos.

Ensayo	Epóxido	Carbonado	Rendimiento %	
			HDLs Cr/Mg	Óxidos mixtos Cr/Mg
1			90	90
2			91	92
3			90	90
4			80	82
5			80	81

Con las mejores condiciones de reacción, el proceso catalítico fue evaluado con diferentes epóxidos. En la tabla 1 se observan los resultados obtenidos tanto para la reacción en presencia de LDHs como para la reacción catalizada por la mezcla de óxidos mixtos Mg/Cr. En ambos casos los rendimientos son excelentes.

Conclusiones

En el presente trabajo, se ha demostrado que los HDLs Mg/Cr y sus óxidos mixtos son catalizadores eficientes para la transformación de CO₂ en carbonatos cíclicos. Los mejores rendimientos (90%) fueron obtenidos al llevar a cabo la reacción a 1.5 bar a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. El incremento de la presión da como resultado una notable disminución de la concentración del producto deseado y la destrucción del catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por su apoyo económico para el desarrollo del presente proyecto.

Referencias

Wang C., Ikhlef D., Kahlal S., Saillard J. Y., (2016). Metal-catalyzed azide-alkyne “click” reactions: Mechanistic overview and recent trends. *Coord. Chem. Rev.* 316, 1.

McGee M., Monthly (2017). CO₂Earth. Recuperado el 27 de Mayo de 2017, de [https://www.co2.earth/monthly-CO₂](https://www.co2.earth/monthly-CO2).

González O. R., Urquiza C. C. I., Negrón S. G. E., Ángeles B. D., Lomas R. L., Gutiérrez C., A., Lara V. H., Santillan R., Morales S. J. A., (2016). Cu–Al mixed oxide catalysts for azide-alkyne 1, 3-cycloaddition in ethanol–water. *RSC Adv.*, 6, 63660.

Chassaing S., Bénéteau V., Pale P., (2016). When CuAAC: ‘Click Chemistry’ goes heterogeneous. *Catal. Sci. Technol.* 6, 923.

Castro V., Rodríguez H., Albericio F., (2016). CuAAC: An Efficient Click Chemistry Reaction on Solid Phase. *ACS Comb. Sci.* 18, 1