



Influencia de la acidez de materiales micro y mesoporosos en la reacción de cetalización heterogénea del glicerol.

Vannucci, Julián A.^{1,2}, Legnoverde, María S.¹, Bruno O. Dalla Costa³, Basaldella, Elena I.¹, Nichio, Nora N.^{1,2}, Pompeo, Francisco^{1,2,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – CONICET, Calle 47, 257, CP 1900, La Plata, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina.

³ Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)– FIQ– UNL– CONICET, Santiago del Estero 2654, Santa Fe, S3000AOJ, Argentina.

Palabras Claves: Zr-beta zeolita, SBA-15, glicerol, acidez, solketal.

Resumen

Se sintetizaron zeolitas beta con Zr libres de Al mediante dos métodos. El primero consistió en una síntesis hidrotermal para inducir la nucleación de semillas de zeolita de sílice pura seguido de la incorporación de Zr estructural durante su crecimiento, y una estabilización final por tratamiento térmico (ZBZr₁). En el segundo, la zeolita Zr-beta libre de Al se obtuvo mediante tratamientos post-síntesis de cristales de zeolita aluminosilíceas (ZBZr₂). También se preparó SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos (SBA_{sulf}).

Los catalizadores se evaluaron en la cetalización de glicerol y fueron comparados con una resina comercial Purolyte CT-275. La resina comercial y la SBA_{sulf} alcanzaron el equilibrio de conversión (80%) en 1 hora de reacción a 40 °C, mientras que la ZBZr₁ alcanzó el equilibrio en 3 horas de reacción. La muestra de ZBZr₂ no fue activa en las condiciones de reacción estudiadas.

Luego de un ciclo de reacción, los materiales ZBZr₁ y SBA_{sulf} mostraron una caída en la conversión del 78 al 40% posiblemente causada por la adsorción de solketal y glicerol en los sitios activos, acompañado por una caída en la selectividad a solketal sobre el material SBA_{sulf} desde el 97% hasta el 81%, la cual no fue observada empleando ZBZr₁.

Abstract

Al-free Zr-beta zeolites were synthesized by two methods. The first, consisted of a hydrothermal step for inducing the nucleation of pure silica zeolite seeds followed by the structural Zr incorporation during their growth, and a final stabilization by thermal treatment (ZBZr₁). In the second, the Al-free Zr-beta zeolite was obtained by post-synthesis treatments of aluminosiliceous zeolite crystals (ZBZr₂). SBA-15 functionalized with sulfonic groups was also prepared (SBA_{sulf}).

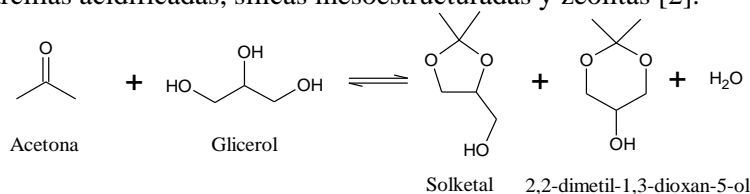
The catalysts were evaluated in the ketalization of glycerol and compared with a commercial Purolyte CT-275 resin. The commercial resin and the functionalized SBA-15 achieved the equilibrium conversion (80%) in 1 hour of reaction at 40°C, while the ZBZr₁ reached the equilibrium after 3 hours of reaction. The ZBZr₂ sample was not active in the reaction conditions studied.

After one cycle of reaction, both ZBZr₁ and SBA_{sulf} showed a decrease on the glycerol conversion from 78% to 40%, that could be related with the adsorption of glycerol and solketal on the active sites, and a decrease on the selectivity toward solketal over SBA_{sulf} from 97% to 81% was observed, while on the zeolitic material the selectivity remained constant on both cycles (~96%).

Introducción

El glicerol, subproducto del proceso productivo del biodiesel, es una molécula plataforma con una gran cantidad de aplicaciones en varias industrias [1]. En la actualidad, el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan agregar valor agregado al glicerol es de gran interés para la industria del biodiesel. Particularmente la cetalización del glicerol para producir compuestos oxigenados, como el solketal, resulta atractiva por las diversas aplicaciones de los mismos. El solketal es un cetal cíclico que se emplea como antidetonante en formulaciones de naftas, como solvente en la formulación de pesticidas y preparaciones farmacéuticas, y es utilizado también en la síntesis de resinas poliésteres, poligliceroles y plastificantes, entre otros.

En la literatura se reporta la cetalización de glicerol con acetona (Esquema 1) es llevada a cabo satisfactoriamente utilizando catalizadores heterogéneos como resinas de intercambio iónico, heteropoliácidos, arcillas acidificadas, sílicas mesoestructuradas y zeolitas [2].



Esquema 1. Reacción de cetalización de glicerol con acetona para producir solketal.

Entre los catalizadores estudiados para esta reacción, las zeolitas representan uno de los materiales más atractivos para aplicaciones tecnológicas, dado que estas ya han sido ampliamente utilizadas como catalizadores heterogéneos en la refinación de petróleo, industria petroquímica y en síntesis orgánica [3]. Recientemente las zeolitas Beta con incorporación de metales de transición en su estructura han captado la atención de diversos investigadores por su capacidad de activar grupos carbonilo [4,5].

El objetivo de este trabajo es comparar la actividad catalítica de Zr-zeolitas beta sintetizadas por dos métodos. El primero consiste en una síntesis hidrotérmica para inducir la nucleación de semillas de zeolita de sílice pura seguido de la incorporación de Zr estructural durante su crecimiento, y una estabilización final por tratamiento térmico. En el segundo, la zeolita Zr-beta libre de Al se obtiene mediante tratamientos post-síntesis de cristales de zeolita aluminosilíceas. A su vez en este trabajo se busca evaluar la estabilidad de estos materiales, y comparar su desempeño con una SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos y una resina comercial CT-275, los cuales poseen una fuerza ácida similar, pero distintas propiedades texturales.

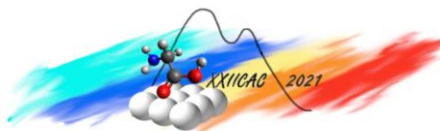
Experimental

Material

Se utilizó glicerol (99,5%, Cicarelli), solketal (98,2, TCI Chemicals), acetona (99,5%, Anedra), n-propanol (99,3%, Anedra), Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol) (Pluronic 123, Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, Baker), 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTS, Fluka), peróxido de hidrógeno (H₂O₂ 30% en vol., Panreac), aluminio metálico (Mallinckrodt chemical works), hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH, Aldrich), sílice fumante (Degussa), ácido nítrico (HNO₃, Anedra), cloruro de zirconilo (ZrOCl₂.8H₂O, Aldrich), ácido fluorhídrico (HF, Cicarelli), CT-275 (Purolite).

Síntesis de los catalizadores

La sílice mesoporosa SBA-15 se funcionalizó con grupos organosulfónicos empleando 3-mercaptopropil trimetoxisilano como precursor. El procedimiento se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, por co-condensación de MPTS y TEOS en presencia de Pluronic 123, en medio ácido de HCl. La etapa de oxidación de los grupos mercaptopropil se realizó sumergiendo el sólido obtenido en



una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30% en vol) [6]. Los sólidos obtenidos se lavaron con etanol para eliminar el estructurante. La muestra fue denominada SBA_{sulf} .

Las zeolitas beta con Zr incorporado en su estructura fueron sintetizadas mediante dos métodos:

Método 1: Este método involucra dos etapas: la elaboración de la semilla beta de sílice pura, y la síntesis en sí de la zeolita Beta con el Zr incorporado en la estructura, a partir de la semilla beta. Para la elaboración de la semilla se mezclaron aluminio metálico, TEAOH, agua desionizada y sílice fumante bajo agitación durante 2 h. La composición molar de la mezcla final fue 1.0 SiO_2 : 0.56 TEAOH: 0.02 Al_2O_3 : 15 H_2O . La mezcla permaneció en estufa a 140°C durante 72 h. El producto fue recuperado por centrifugación, se lavó y se secó a 100°C . Un gramo de este producto fue tratado con HNO_3 6M a 80°C por 24 h para remover el aluminio. El sólido fue recuperado por centrifugación, lavado con agua desionizada y secado a 100°C [7,8].

La zeolita con Zr libre de aluminio fue sintetizada en medio fluoruro. TEOS fue hidrolizado en una solución de TEAOH bajo agitación. Una solución acuosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fue agregada a la mezcla y se agitó magnéticamente hasta evaporar completamente el etanol producido en la hidrólisis del TEOS. Luego se añadió HF y se obtuvo una pasta muy densa que se homogenizó con espátula. Finalmente, se añadió una suspensión acuosa de semilla de zeolita beta de-aluminizada. La composición final del gel fue SiO_2 : 0,02 ZrO_2 : 0,56 TEAOH: 10 H_2O : 0,56 HF.

La cristalización se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de teflón en una estufa a 140°C dotada de un sistema de rotación de los mismos (60 rpm). Tras 20 días de calentamiento, el producto sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada, se secó a 100°C y se calcinó a 580°C durante 4 h. La muestra se nombró ZBZr_1 .

Método 2: La zeolita beta con aluminio fue sintetizada en medio fluoruro siguiendo el procedimiento reportado por Corma et al [9]. La muestra se sometió a un tratamiento ácido con HNO_3 6M a 80°C por 24 h para remover el aluminio. Una solución acuosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se mezcló con la zeolita beta libre de aluminio y se colocó en estufa a 80°C durante 15h. La zeolita beta con zirconio fue obtenida por calcinación a 600°C por 8 h. La muestra fue nombrada ZBZr_2 .

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales de los sólidos pueden ser caracterizadas mediante la ayuda de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Las medidas fueron realizadas a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C) en el instrumento Micrometrics ASAP 2020. Antes de la adsorción, los materiales fueron desgasificados mediante calentamiento a 100°C en una presión menor a 4 Pa por 12 h (para el caso de las zeolitas beta, la temperatura fue de 300°C). La superficie específica de los materiales fue calculada a partir de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a presiones relativas en el rango de 0,05-0,30.

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores fueron identificadas empleando la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas fueron obtenidos empleando un difractómetro de polvo Philips 3710 X'Pert provisto de radiación $\text{CuK}\alpha$. Los difractogramas fueron obtenidos para un rango de 2θ entre 10 y 70° con un paso de $0,04^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. La identificación de las fases cristalinas se realizó con ayuda de la base de datos JCPDS.

La cantidad y fuerza de sitios ácidos fueron estimados por titulación potenciométrica. Las mediciones fueron realizadas suspendiendo 0,05 g de los sólidos en acetonitrilo, manteniendo agitación constante por 3 horas. Luego, la solución es titulada con una solución 0,05M de n-butilamina en acetonitrilo, a una razón de $0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, y la variación de potencial es medida empleando un pH-metro digital (Metrohm 794 Basic Titrino).

La morfología y el tamaño de cristallita de los materiales fue analizado empleando un microscopio Philips SEM 505.

La cantidad y fuerza de sitios ácidos en las zeolitas fue evaluada adicionalmente por desorción a temperatura programada de piridina. Aproximadamente, 10 mg de catalizador se cargaron en un tubo de cuarzo. El catalizador fue pretratado con un flujo de N_2 in-situ ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a 350°C y 1h. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la muestra fue saturada con piridina. Luego, se hizo circular N_2 puro, y la temperatura se incrementó hasta 150°C , manteniendo la temperatura hasta que no se detectó piridina

desorbida. Los experimentos de TPD fueron llevados a cabo con un calentamiento de $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en flujo de nitrógeno entre 150°C y 750°C . La piridina desorbida de la muestra pasa por un reactor de metanación donde la piridina es convertida en CH_4 con un catalizador de Ni, y el CH_4 fue medido continuamente con un detector FID.

Ensayos catalíticos

La cetalización de glicerol con acetona fue realizada en un reactor de vidrio de 200 ml Büchi equipado con manómetro, agitación magnética, baño termostático, entrada de gases y válvulas de alivio. Antes de la evaluación catalítica, se realizaron experimentos para verificar que la reacción no se lleva a cabo en ausencia de catalizador, y la ausencia de limitaciones a la transferencia de materia.

En un experimento típico, se carga una relación 1:6 molar de glicerol:acetona y una cantidad adecuada de catalizador en el reactor. Luego el reactor es presurizado a 0.2 MPa con N_2 y calentado hasta la temperatura deseada.

Una vez terminado el experimento, el reactor se enfría a 20°C y el catalizador se separa por centrifugación y filtración. Los reactantes y los productos son analizados por cromatografía gaseosa con un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP505A, equipado con una columna capilar PE-Elite-Wax y un detector FID, usando n-propanol como estándar externo.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenidos para las muestras ZBZr_1 y ZBZr_2 . En ambas muestras se observan los picos característicos de la estructura de zeolita beta para 2θ $5-9^{\circ}$ y $20-24^{\circ}$. En ninguna de las muestras se observan picos pertenecientes al óxido de zirconio, lo cual indica que el Zr se encuentra incorporado en la matriz zeolítica.

En la Tabla 1, se resumen las propiedades texturales de los materiales estudiados. A partir de estos datos, puede observarse que el método de síntesis de la zeolita tiene un alto impacto en las propiedades texturales de las mismas.

Los resultados del análisis SEM de las zeolitas revelaron que el tamaño de cristalita para la zeolita ZBZr_1 varía entre 50 y 400 nm con un tamaño promedio de 260 nm. Para la zeolita ZBZr_2 , el tamaño de cristalita se encuentra en el rango de 750-2200 nm con un tamaño promedio de 1500 nm. Ambos sólidos presentan una morfología esférica.

Según los potenciales iniciales (E_0) obtenidos, todos los materiales presentan sitios ácidos muy fuertes ($E_0 > 100$ mV), siguiendo el orden: $\text{CT-275} > \text{SBA}_{\text{sulf}} > \text{ZBZr}_1 > \text{ZBZr}_2$,

La Figura 2 muestra el perfil del TPD de piridina para la muestra ZBZr_1 . Por medio de esta técnica se pudo cuantificar una cantidad total de sitios ácidos de $0,375$ mmol $\cdot\text{g}^{-1}$ sobre el material. Para poder inferir sobre la distribución de fuerzas ácidas de los sitios activos del catalizador, se realizó una deconvolución, permitiendo separar entre sitios ácidos débiles, moderados y fuertes según las temperaturas de desorción.

En este material se observó que un 61% de los sitios ácidos tienen una fuerza ácida muy fuerte, con un máximo de desorción a una temperatura de 660°C , 33% de los sitios ácidos tienen fuerza moderada con un máximo localizado en 480°C , y la cantidad de sitios ácidos débiles es de solo un 6%. Por otro lado, en el material ZBZr_2 , se observó que el 30% de los sitios ácidos tienen fuerza ácida débil, y el 70% restante corresponde a sitios ácidos fuertes.

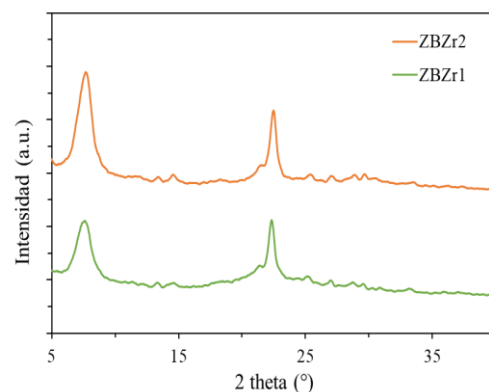


Figura 1: Patrón de difracción de rayos X de las muestras ZBZr_1 y ZBZr_2 .

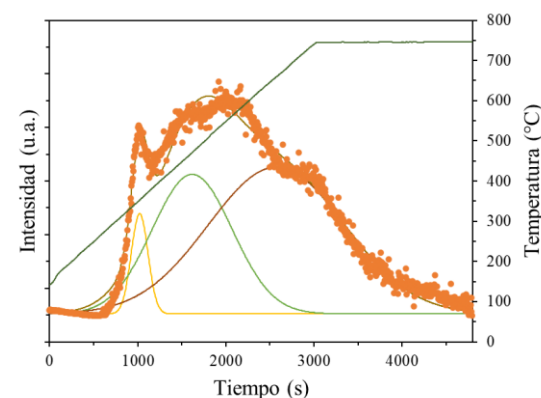
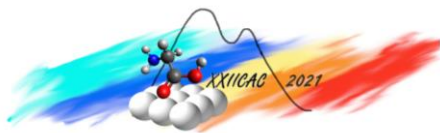


Figura 2: TPD de piridina de la muestra ZBZr_1 .


Table 1: Propiedades ácidas y texturales de los materiales.

Muestra	BET			Titulación potenciométrica	
	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Área de microporo (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹)	E ₀ (mV)	meq n-butilamina.g ⁻¹
ZBZr ₁	289	186	0.45	440	0.31
ZBZr ₂	507	306	0.24	175	0.30
SBA _{sulf}	470	140	0.36	550	0.54
CT-275	20-40 ^a	-	0.4-0.6 ^a	720	5.2 ^a

^a Valores extraídos de datos de catálogo.

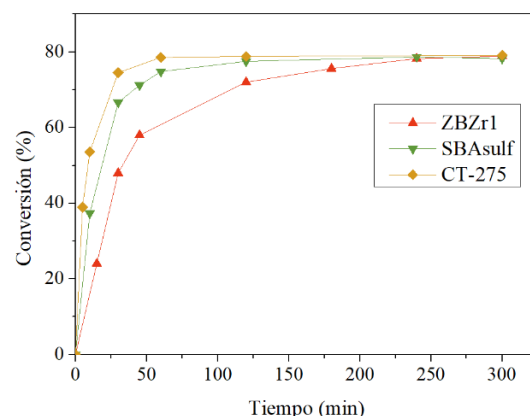
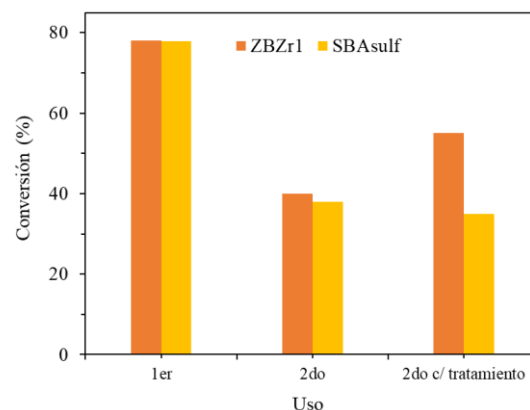
Ensayos catalíticos

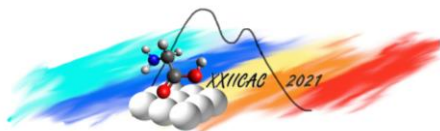
La Figura 3 muestra la conversión de glicerol en la reacción de catalización de glicerol para los tres materiales estudiados. En el caso del material ZBZr₂, se observó muy baja actividad catalítica (<5%) a pesar de la presencia de sitios ácidos fuertes. Posiblemente este fenómeno ocurre debido a que la mayor proporción de sitios ácidos débiles promueven la adsorción del glicerol por puente de hidrógeno sobre estos, impidiendo que este pueda reaccionar en los sitios ácidos fuertes con la acetona. Además, Manjunathan y colb. [10] reportaron que en zeolitas con tamaño de cristallita elevado existe una mayor resistencia a la difusión de los reactivos, efecto que no se observa en ZBZr₁. En todos los materiales estudiados solo se identificaron solketal y el isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxan-5-ol como productos, observando para todos los casos selectividades mayores al 85% hacia solketal. Este comportamiento era esperable, dado que la formación del isómero se encuentra desfavorecida por su estructura [2].

En el caso de los catalizadores CT-275 y SBA_{sulf} se observa una alta velocidad de reacción al inicio de la reacción (0,2705 y 0,0326 mol.min⁻¹.g⁻¹ respectivamente), lo cual permite alcanzar conversiones cercanas al equilibrio en 1 hora de reacción utilizando una relación de catalizador a glicerol de 0,3% p/p y 1,2% p/p respectivamente. Por el contrario, para la zeolita ZBZr₁, se observa una velocidad inicial de reacción menor (0,0139 mol.min⁻¹.g⁻¹), y al utilizar una relación de catalizador a glicerol de 1,2% p/p se requieren tiempos de reacción cercanos a las 3 horas para alcanzar conversiones similares. Este comportamiento muestra que existe una relación directa entre la densidad de sitios ácidos fuertes y la conversión de glicerol.

Estabilidad catalítica

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores SBA_{sulf} y ZBZr₁, los materiales luego de un ciclo de reacción fueron recuperados de la mezcla de reacción y secados a 200°C (SBA_{sulf}) y a 300°C (ZBZr₁) antes de ser sometidos a un segundo uso. Luego de un ciclo reactivo (Figura 4), se observa una caída de conversión desde el 78% hasta el 38% en el material SBA_{sulf} y del 78 al 40% en ZBZr₁. En el caso de la selectividad, se observa una caída del 97% al 81% sobre SBA_{sulf}, mientras que en el caso de ZBZr₁, la selectividad cae solo del 98% al 96%. Esta pequeña caída en la selectividad puede estar relacionado con efectos estéricos que ocurren en los microporos del material, los cuales impiden la formación del isómero.


Figura 3: Conversión de glicerol en función del tiempo de reacción. Condiciones experimentales: 40°C; 0,2 MPa; relación molar glicerol:acetona = 1:6, catalizador: ZBZr₁ = 1,2 % p/p, SBA_{sulf} = 1,2 % p/p, CT-275 = 0,3 % p/p (catalizador/glicerol).

Figura 4: Estabilidad catalítica. Condiciones experimentales: 40°C, 0,2 MPa, relación molar glicerol:acetona = 1:6, % catalizador = 2,5 % p/p, tiempo de reacción: SBA_{sulf} = 30 min, ZBZr₁ = 60 min.



La caída en la actividad observada sobre estos materiales podría estar relacionada a una elevada adsorción de productos o reactivos en la superficie del catalizador, desactivando así los sitios o bloqueando los poros. Para estudiar este efecto, el catalizador $ZBZr_1$ fue tratado térmicamente a 580°C por 5 horas, y el material SBA_{sulf} a un lavado con etanol y fueron sujetos a otro ciclo reactivo. Luego de este tratamiento, se observó una mejor performance para el material zeolítico, mientras que, en la sílice mesoporosa no pudo apreciarse una mejora en la actividad. Estos resultados, en conjunto con análisis IR de las muestras post-reacción permitieron determinar que uno de los mecanismos más importante de desactivación de estos sólidos es la fuerte adsorción de glicerol y solketal.

Conclusiones

La influencia de la acidez de los catalizadores heterogéneos sobre la cetalización de glicerol fue estudiada sobre dos zeolitas beta con Zr incorporado en su estructura, una SBA-15 funcionalizada con grupos sulfónicos y una resina comercial Purolite CT-275. Los resultados de caracterización mostraron que las zeolitas Beta con Zr con distintas propiedades ácidas pueden ser sintetizadas por inmersión de semillas de zeolitas beta dealuminadas en una solución conteniendo Si y Zr, y posterior tratamiento térmico (Método 1, muestra $ZBZr_1$), y por la dealuminación de una zeolita beta cristalizada, y su posterior incorporación de Zr en su estructura (Método 2, muestra $ZBZr_2$).

El material $ZBZr_1$ mostró una fuerza ácida similar a la SBA-15 funcionalizada (SBA_{sulf}) y la resina comercial CT-275 con una menor densidad de sitios ácidos medida por titulación potenciométrica. Por TPD de piridina se pudo determinar que el 61% de los sitios activos del material $ZBZr_1$ son muy fuertes, los cuales son los responsables de la buena performance en la actividad catalítica, junto con la baja proporción de sitios ácidos débiles (6%). Los materiales estudiados mostraron una velocidad de reacción inicial creciente en el orden $ZBZr_1 < SBA_{\text{sulf}} < CT-275$ (0,0139, 0,0326 y 0,2705 mol.min⁻¹.g⁻¹ respectivamente), lo cual puede correlacionarse directamente con la densidad de sitios ácidos observados en los mismos (0,31, 0,54 y 5,2 meq-n-butilamina.g⁻¹ respectivamente).

Los estudios de estabilidad mostraron que luego de un ciclo de reacción el material $ZBZr_1$ permite mantener la selectividad a solketal en un 96%, posiblemente por que la formación de isómero se encuentra impedida por efectos estéricos en los microporos del material.

Agradecimientos

Agradecemos la beca doctoral otorgada por CONICET a Julián Vannucci, y a la financiación recibida por CONICET (PIP 065), UNLP (I-248) y FONCYT (PICT-2017-2931).

Referencias

- [1] M.R. Anuar, A.Z. Abdullah, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 208–223.
- [2] M.R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1022–1031.
- [3] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373–2420.
- [4] J. Wang, K. Okumura, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 112–120.
- [5] L. Gao, G. Li, Z. Sheng, Y. Tang, Y. Zhang, *J. Catal.* 389 (2020) 623–630.
- [6] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156–164.
- [7] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal.* 227 (2004) 1–10.
- [8] M.A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites.* 13 (1993) 82–87.
- [9] A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* 215 (2003) 294–304.
- [10] P. Manjunathan, S.P. Maradur, A.B. Halgeri, G. V Shanbhag, *J. Mol. Catal. A Chem.* 396 (2015) 47–54.