

OXIDACIÓN SELECTIVA DE GLICEROL EMPLEANDO CATALIZADORES DE Pt Y Pd SOPORTADOS EN ZEOLITAS ZSM-11

Eliana Diguilio*, Emilce D. Galarza, Luciana Bonetto, Candelaria Leal Marchena,
Liliana B. Pierella, Maria Soledad Renzini

Centro de Investigación y Tecnología Química (CiteQ-UTN-CONICET)

(Universidad Tecnológica Nacional - Regional Córdoba)

Maestro M. Lopez esq Cruz Roja (5016) Córdoba - Argentina

ediguilio@frc.utn.edu.ar

Resumen. Se sintetizaron zeolitas microporosas del tipo ZSM-11, con estructura MEL, por cristalización hidrotérmica. Estos materiales fueron modificados con la incorporación de metales nobles como Au, Pt y Pd, por impregnación en humedad incipiente a 80°C. Luego, se agregó un promotor de Bismuto (1% p/p) por el método de co-impregnación. Por otro lado también, se incorporó Au (2% p/p) por impregnación simultánea, a los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd soportados, para evaluar el efecto combinado de estos metales. Después de esto, se realizaron tratamientos térmicos de desorción y calcinación para remover los restos de sales precursoras. Finalmente, todos los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), área superficial BET, y mediante FTIR con adsorción de piridina para estudiar la fuerza ácida de los mismos. Todos los materiales sintetizados y modificados fueron evaluados en la oxidación catalítica de glicerol (GLY). De las distintas alternativas existentes en la revalorización de GLY, nos hemos centrado en la oxidación selectiva en fase líquida, con el fin de obtener productos de mayor valor agregado. En este trabajo se evalúan las zeolitas ZSM-11 mono y bimetalicas en la oxidación selectiva de GLY empleando O₂ puro como oxidante, obteniéndose valores de conversión del orden de 64% mol, con un catalizador mono metálico de Pt-ZSM-11, y una selectividad a Ácido Láctico (LA) del 21% mol. Este resultado mejoró empleando unos catalizadores bimetalicos de Au-Pt-ZSM-11 obteniéndose selectividades a LA del 45 % mol.

Palabras clave: Glicerol, Au, Pt, Pd-ZSM-11, oxidación selectiva.

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

1. Introducción

En las últimas décadas, debido al aumento en el precio del barril de petróleo, ha surgido un gran interés en la producción de energía y combustibles a partir de fuentes renovables. Una de ellas resultó de gran interés en el área de la ciencia y tecnología: la producción de Biodiesel a partir de cultivos agropecuarios. Es bien conocido que la producción de Biodiesel genera un 10% en peso de un subproducto llamado Glicerol (GLY), un alcohol con tres grupos hidroxilos (OH^-). Esta molécula ha sido agrupada dentro de las “building blocks”, a partir de la cual se pueden obtener productos de mayor valor agregado, de interés en la industria química, cosmética y farmacéutica, entre otras.

Se han planteado diferentes rutas de valorización de GLY, entre las que pueden mencionarse hidrogenólisis a 1,2 o 1,3 propanodiol (Barbelli M. L, et al., 2012), transesterificación a monoglicéridos y diglicéridos (Corma, A, et al., 2005); deshidratación a acroleína (Akiyama, et al., 2009); halogenación a dicloropropanol (Zheng, et al., 2010) y oxidación a aldehídos, cetonas y ácidos (Gil S, et al., 2011).

Para este fin se han desarrollado materiales catalíticos soportados basados en metales nobles como Pt, Pd, Au y de transición como Ni, Cr, Cu los cuáles brindan una enorme posibilidad en la obtención de compuestos oxigenados de interés. Existe una gran variedad de soportes estudiados, que van desde óxidos de metales de transición (Dai et al., 2018), carbón activado (Motta. D, et al., 2018) y zeolitas microporsas (Silva et al., 2017) hasta materiales mesoporosos (Tang. Z, et al., 2018) . Por lo cual resulta interesante estudiar esta vía de valorización, en la cual el diseño de nuevos materiales se vuelve todo un desafío para lograr el control de la selectividad de la oxidación, obteniéndose así elevados rendimientos a productos de interés.

De las distintas alternativas existentes nos hemos centrado en la oxidación catalítica de GLY con el fin de obtener productos de mayor valor agregado, como Dihidroxiacetona (DHA), Gliceraldehído (GLA), Acido Glicólico (GLIC), Acido Glicérico (GA), Ácido Láctico (LA), habiéndose detectado otros productos de sobre oxidación como Ácido Acético (AA) y Fórmico (FA).

El ácido láctico (LA) es un compuesto de gran interés, usado ampliamente en la industria de alimentos, cosmética y farmacéutica. En particular, el ácido poliláctico tiene el potencial de reemplazar los plásticos de tereftalato de polietileno (PET) gracias a su biodegradabilidad y biocompatibilidad

Se estima que la demanda mundial de LA alcanzará los 600 kt en 2020. Actualmente, LA se produce por fermentación de carbohidratos, proceso que requiere mucho tiempo e implica pasos de separación complejos. Debido a esto, la transformación química del GLY a LA está llamando la atención de la comunidad científica, y tecnológica (Wang et al., 2013),(Dusselier, et al., 2013) ,(John, R. P. et al., 2007).

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de GLY, empleando O_2 puro como oxidante, en condiciones leves, estudiando el efecto de los diferentes metales Au, Pt y Pd, soportados sobre zeolitas microporosas de tipo ZSM-11.

1.1. Experimental

Síntesis y modificación de materiales. Las Zeolitas microporosas del tipo ZSM-11 han sido sintetizadas en nuestro laboratorio, mediante tratamiento hidrotérmico a 140°C en un reactor autoclave recubierto con camisa de teflón, empleando como agente director de estructura el hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) (Chu P. & Corporation., 2009).

El gel de síntesis fue extraído del reactor, lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado, luego, a 100°C durante 24 h. Para eliminar el agente director de estructura, se somete al material a un tratamiento térmico de desorción en corriente de N_2 desde temperatura ambiente hasta 500°C . Posteriormente se procede a calcinar en aire (500°C) durante 8 h, para obtener el material en la forma Na-ZSM-11.

La forma NH_4 -ZSM-11 se obtiene mediante un intercambio iónico de la Na-zeolita con solución cloruro de amonio (1M) a 80°C , durante 40 h. Finalmente, para obtener la forma H-ZSM-11 se procedió a realizar nuevamente el tratamiento térmico (desorción – calcinación) antes mencionado a la zeolita en su forma NH_4 -ZSM-11.

El material sintetizado, en su forma NH_4 -ZSM-11, fue modificado con la incorporación de metales, como Pt y Pd (2% p/p). El procedimiento fue llevado a cabo mediante impregnación en humedad incipiente a 80°C , en un evaporador rotatorio, empleando Cloruro de Platino (IV) y Acetato de Paladio (II) como sales precursoras, respectivamente. Finalmente se llevaron a cabo los tratamientos térmicos de desorción en corriente de N_2 y calcinación a 500°C , por 8h.

También se procedió a incorporar un promotor de Bismuto (1% p/p) a los catalizadores de Pt y Pd por co-impregnación, en las mismas condiciones ya mencionadas.

Se ha reportado que el Bismuto sería un buen promotor para estos materiales, ya que orienta la reacción hacia la oxidación del grupo alcohólico secundario, facilitando así, la formación de DHA. Esto podría deberse a modificación de ciertas propiedades geométricas de las partículas, o también al bloqueo de ciertos sitios activos en el catalizador, obteniéndose así el producto deseado (Motta, et al., 2018).

A su vez, se prepararon catalizadores bimetalicos de Au-Pt/ZSM-11 y Au-Pd/ ZSM-11, por impregnación simultánea, con un 2% p/p de cada metal. Se empleó Acido cloro áurico como sal precursora y se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente.

Caracterización de materiales. Las zeolitas ZSM-11 sintetizadas y modificadas, fueron caracterizadas por diferentes técnicas descriptas a continuación.

Difracción de rayos X (DRX) para corroborar estructura cristalina de los materiales, en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación $K\alpha$ de Cu, de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 2-60^\circ$, a intervalos de $0,1^\circ$ y velocidad de 2° por min.

Análisis de infrarrojo (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300, para determinar estructura, se prepararon pastillas al 0.05 % de zeolita en KBr, efectuando el análisis en la región de vibración de la red zeolítica (FTIR de fondo), entre $400-1800\text{ cm}^{-1}$. Con el fin de evaluar la fuerza acida de los materiales, (sitios ácidos de Lewis y Brönsted), se adsorbió piridina (3 Torr) a temperatura ambiente durante 12 h, luego se desorbió durante una hora a diferentes temperaturas (250, 300 y 400° C) a 10^{-4} Torr. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda termostatzada con ventanas de CaF_2 conectadas a una línea de vacío. La cantidad de sitios ácidos de Brönsted y Lewis se cuantificaron utilizando los datos de la literatura de los coeficientes de extinción molar integrados (Emeis C. A et al., 1993).

Determinación de Área Superficial por método BET llevada a cabo usando un equipo Micromeritics ASAP 2000 con absorción de N_2 a 77 K. Se evalúa el área expuesta de los catalizadores, antes y después de los tratamientos y modificaciones realizadas sobre estos.

Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo Varian 715ES. Se determina la relación molar Si/Al que conforman la estructura cristalina de las muestras, además del porcentaje de metal efectivamente incorporado en la zeolita.

Experimentos catalíticos. Los materiales previamente sintetizados y modificados, fueron evaluados en la oxidación catalítica de glicerol (GLY) en fase líquida. El sistema de reacción consistió de un reactor de vidrio de tres bocas (50 ml de capacidad) conectado a un condensador de reflujo, para evitar la posible evaporación de productos de reacción. El reactor se sumerge en un baño calefactor, para mantener la temperatura de reacción constante (70° C) durante todo el experimento (4 h). Se deja circular oxígeno puro, con un flujo de 100 ml/min en el seno del líquido. Finalmente, se agrega una base como NaOH, para generar el medio básico necesario, $\text{NaOH/ GLY} = 2$.

La identificación de productos de reacción se llevó a cabo por Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), en un equipo Jasco UV-975/ PU-980, empleando una columna Aminex HPX - 87H a 50° C , detector UV (210) e Índice de Refracción acoplados en serie. La fase móvil empleada fue solución de ácido sulfúrico (5 mM) con flujo de 0.6 ml/min. La cuantificación de productos detectados se realizó mediante curvas de calibración empleando estándares puros.

1.2. Resultados

Caracterización de los catalizadores.

Los materiales sintetizados y modificados fueron caracterizados por diferentes técnicas. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales empleados en este trabajo. El área superficial de los catalizadores es acorde a los valores que presentan las zeolitas del tipo ZSM-11.

Por XRD e IR (en zona de huella dactilar) se observó que la cristalinidad de los materiales no resultó afectada por la incorporación de metales, ni por los tratamientos térmicos posteriores efectuados sobre los mismos. Por ICP se determinó el contenido de metal incorporado efectivamente en la matriz, estos valores fueron acorde a los teóricos calculados.

Por análisis de infrarrojo con adsorción de piridina, se determinó la fuerza acida de estos materiales, como acidez de Lewis y de Bronsted, además de sitios ácidos totales (B+L). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1 como relación de sitios ácidos de Bronsted/ Lewis (B/L). Cabe mencionar que el número de sitios ácidos totales de los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd soportados sobre ZSM-11, aumentó después de la incorporación de Bi. Este efecto también se observa luego de la incorporación de Au a los catalizadores mono metálicos, debiéndose esto a un aumento mayoritario de los sitios de Lewis.

En la figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a la zeolita ZSM-11 modificadas con metales, donde se pueden observar las señales características de la matriz con estructura MEL ($2\theta=7-8^\circ$ y $2\theta=21$ y 22°). Se presentan las señales características de los catalizadores mono metálicos (Pt, Pd / ZSM-11) y los mismos después de la incorporación de un promotor de Bi. Se presentan también, los catalizadores bimetales de Au-Pt y Au-Pd /ZSM-11. Empleando el software Panalytical... pudo observarse la presencia de especies de los metales incorporados a la estructura (señales características de Au^0 , Pt^0 y PdO) en las respectivas muestras.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Metal (% p/p)	Área superficial (m^2/g)	Cristalinidad Relativa (%)	Sitios ácidos (B/L)
	ICP	BET	XRD	FTIR
Pt-ZSM-11	1.8	383	>98	4.84
Pd-ZSM-11	1.7	370	>97	3.95
Pt-Bi-ZSM-11	1.7 - 0.88	379	>97	3.19
Pd-Bi-ZSM-11	1.7 - 0.91	367	>98	3.12
Au-Pt-ZSM-11	1.8 - 1.6	378	>96	4.12
Au-Pd-ZSM-11	1.7 - 1.7	382	>96	3.93

^a FTIR en zona de huella dactilar ($400-1400\text{ cm}^{-1}$)

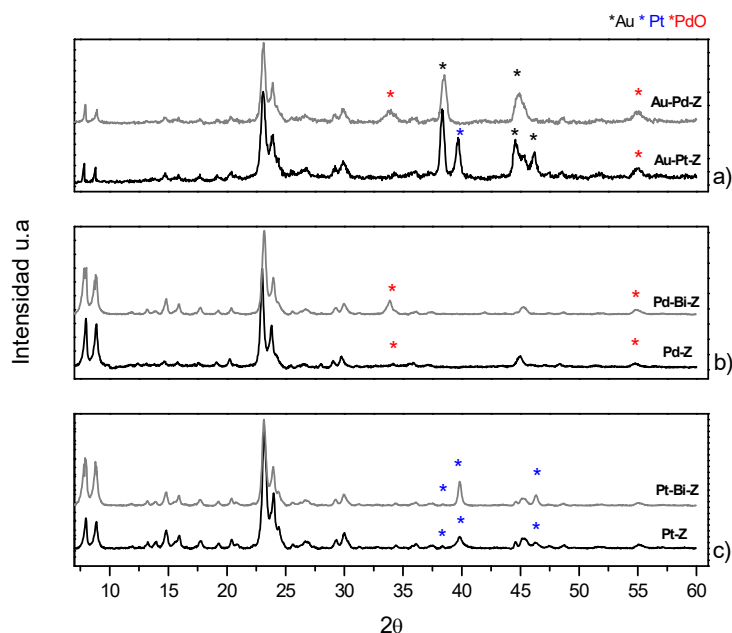


Figura 1. Difractograma de las zeolitas modificadas por incorporación de metales a) zeolitas bimetales Au-Pt y Au-Pd/ ZSM-11, b) Pd y Pd-Bi/ ZSM-11, c) Pt y Pt-Bi/ ZSM-11.

Actividad catalítica. Se evaluó la actividad catalítica de los materiales sintetizados y modificados con metales nobles como Au, y ~~metales de transición~~ como Pt y Pd, en la oxidación selectiva de GLY, en condiciones leves. En la tabla 2 se muestran los valores de conversión de GLY (% mol) y selectividad (% mol) a los distintos productos detectados en las siguientes condiciones: solución acuosa de GLY 0.25 M, a temperatura de 70°C , 100 ml/ min de O_2 , relación molar $\text{NaOH}/\text{GLY}=2$, durante 4 horas).

En primer lugar, cabe destacar, que los resultados obtenidos con catalizadores monometálicos de Pt-ZSM-11 y Pd-ZSM-11 sin la presencia de una base en el medio de reacción, arrojaron valores muy bajos de conversión de GLY entre 10 y 17 % mol (no presentados en tabla 3). Este comportamiento puede atribuirse a que el oxidante (O₂ puro) necesita de los OH⁻ aportados por la base, para producir la deshidrogenación. Este es el primer paso en la reacción de oxidación pudiendo generarse DHA y/o GLA, productos de oxidación primaria. Debido a esto, numerosos estudios han destacado el rol indirecto del O₂ en reacciones de oxidación de alcoholes. Durante la activación del O₂ comienza a producirse H₂O₂ en el medio de reacción, favoreciendo el rompimiento de enlaces C-C, obteniéndose así, ácidos orgánicos (Brushan N. Zope et al. 2010)

La conversión de GLY, empleando Pt-ZSM-11, fue del 64% mol, en las condiciones ya mencionadas detectándose los siguientes productos de reacción: GLA, GA, LA y AA, entre otros. El LA es uno de los productos de mayor interés, obtenido aquí, directamente desde el GLY y en condiciones suaves de reacción, siendo muy interesante y prometedor este resultado. Cabe mencionar aquí, que este material es el que mayor relación de sitios ácidos presenta (B/L = 4.84).

Por otro lado, es bien sabido que el Bi puede actuar como un promotor en estos catalizadores, bloqueando ciertos sitios activos del metal, facilitando así, la formación de productos de oxidación primaria como GLA. Mencionamos aquí, que no se ha detectado DHA entre los productos de reacción, posiblemente debido a su dificultad para desorberse desde los sitios activos hacia la superficie del catalizador, y continuaría reaccionando a los productos detectados.

Con la incorporación de Bi al catalizador de Pt-ZSM-11 se mantuvieron valores de conversión de GLY en ~60 % mol y la selectividad a productos también fue similar. Sin embargo, resulta interesante destacar que, al incorporar Bi, no se obtuvo AA, un compuesto de sobreoxidación del LA. Esto podría deberse a un efecto atenuante del Bi sobre el poder oxidante del Pt (Motta et al., 2018).

Los catalizadores de Pd-ZSM-11 y Pd-Bi-ZSM-11 resultaron en conversiones menores de GLY (38 % y 20 % mol respectivamente), con la obtención de GA como producto mayoritario (74 y 95% mol, respectivamente). Este producto resulta de interés para la industria cosmética (Johnston, et al., 2002).

Evaluando los catalizadores bimetálicos, Au-Pt-ZSM-11 y Au-Pd-ZSM-11, se obtuvieron mejores resultados con respecto a los catalizadores mono metálicos de Pt y Pd. Si bien los valores de conversión de GLY fueron menores, que sus respectivos monometálicos, se produjo un incremento considerable en la selectividad a LA, que resultó en 44.57 % mol para el Au-Pt-ZSM-11, y 26.90 % mol para el Au-Pd-ZSM-11, con muy baja selectividad a AA (~1%), en ambos casos. Estos resultados podrían deberse a un efecto sinérgico entre estos metales Au-Pt y Au-Pd y a la relación de sitios ácidos B/L (ver Tabla 1). Han sido reportados diversos estudios empleando catalizadores de Au soportados, que resultaron muy específicos, estables frente a una posible lixiviación y resistentes a la sobre oxidación por O₂ (Mallat & Baiker, 2004) (Prati & Rossi., 1998), confirmando los resultados obtenidos.

Tabla 2. Actividad catalítica de los materiales en la oxidación de glicerol

Catalizador	GLY	GLA	GLIC	GA	LA	AA
Pt-ZSM-11	63.48	23.67	-	33.98	21.11	7.74
Pt-Bi-ZSM-11	59.98	17.94	-	29.96	14.13	-
Pd-ZSM-11	38.02	1.18	0.83	74.00	-	-
Pd-Bi-ZSM-11	20.91	2.63	-	95.07	-	-
Au-Pt-ZSM-11	32.15	21.45	-	30.13	44.57	1.17
Au-Pd-ZSM-11	25.13	21.55	-	31.24	26.90	0.42

Conclusiones. Se han sintetizado catalizadores del tipo zeolíticos, con estructura MEL, con posterior incorporación de metales nobles como Au, ~~y de transición como~~ Pt y Pd, en un 2% p/p, con elevados porcentajes de cristalinidad y pureza. Estos materiales fueron evaluados en la oxidación selectiva de GLY en medio básico (NaOH), empleando O₂ puro como oxidante, a 70°C y durante 4h de reacción.

~~Evaluando~~ **Analizando** los resultados obtenidos, podemos decir que el catalizador monometálico de Pt-ZSM-11 generó la mayor conversión de GLY (~64% mol) después de 4 h de reacción. Los productos de mayor interés detectados, fueron LA y GA (21.11 y 33.98 % mol, respectivamente). Estos resultados mejoraron al emplear un catalizador bimetálico de Au-Pt-ZSM-11, con selectividades cercanas al 45% mol de LA.

A su vez, empleando un catalizador de Pd-ZSM-11, este resultó muy selectivo a GA, obteniéndose un 74% mol. Luego de la incorporación de un promotor, se logró mejorar la selectividad, alcanzando un 95% mol de GA con Pd-Bi-ZSM-11, demostrando así, el efecto del Bi.

Reconocimientos

Los autores desean agradecer a CONICET por PUE ID R50047-D4119 y a UTN por UTN4333. A CONICET y a UTN: M. Renzini, L. Pierella, E. Diguilio, E. Galarza, L. Bonetto y C. Leal Marchena

Referencias

- Akiyama, M., Sato, S., Takahashi, R., Inui, K., & Yokota, M. (2009). Applied Catalysis A: General Dehydration – hydrogenation of glycerol into 1, 2-propanediol at ambient hydrogen pressure, *371*, 60–66.
- Barbelli, M. L., Santori, G. F., & Nichio, N. N. (2012). Bioresource Technology Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt – Sn catalysts. *Bioresource Technology*, *111*, 500–503.
- Chu, P., & Corporation, M. O. (2009). United States Patent Office. *Journal of the American Society for Naval Engineers*, *39*(4), 620–622.
- Corma, A., Bee, S., Hamid, A., Iborra, S., & Velty, A. (2005). Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides, *Journal of Catalysis* *234* (2005) 340–347
- Dai, J., Xiao, X., Duan, S., Liu, J., He, J., Lei, J., & Wang, L. (2018). Synthesis of novel microporous nanocomposites of ZIF-8 on multiwalled carbon nanotubes for adsorptive removing benzoic acid from water. *Chemical Engineering Journal*, *331*(August 2017), 64–74.
- Dusselier, M., Van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., & Sels, B. F. (2013). Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: The role of chemocatalysis. *Energy and Environmental Science*, *6*(6), 1415–1442.
- Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* *141*, 347–354.
- Gil, S., Marchena, M., Sánchez-silva, L., Romero, A., & Sánchez, P. (2011). Effect of the operation conditions on the selective oxidation of glycerol with catalysts based on Au supported on carbonaceous materials. *Chemical Engineering Journal*, *178*, 423–435.
- John, R. P., Nampoothiri, K. M., & Pandey, A. (2007). Fermentative production of lactic acid from biomass: An overview on process developments and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *74*(3), 524–534.
- Johnston, P., Griffin, K., McMorn, P., Hutchings, G. J., & Carrettin, S. (2002). Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. *Chemical Communications*, (7), 696–697.
- Mallat, T., & Baiker, A. (2004). Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. *Chemical Reviews*, *104*(6), 3037–3058.
- Motta, D., Sanchez, F. J., Dimitratos, N., Villa, A., & Prati, L. (2018). An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions. *Catalysis Today*, *308*, 50–57.
- Prati, L., & Rossi, M. (1998). Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. *Journal of Catalysis*, *176*(2), 552–560.
- Silva, T. Q., Mauricio, B., Santiago, A. A. C., Santana, D. O., Cruz, F. T., Andrade, H. M. C., & Mascarenhas, A. J. S. (2017). Gas phase glycerol oxidative dehydration over bifunctional V / H-zeolite catalysts with different zeolite topologies. *Catalysis Today*, *289*, 38–46.
- Tang, Z., Fiorilli, S., Heeres, H. J., Pescarmona, P. P., & Accepted, J. (2018). Multifunctional heterogeneous catalysts for the selective conversion of glycerol into methyl lactate. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02277>
- Wang, Y., Deng, W., Wang, B., Zhang, Q., Wan, X., Tang, Z., ... Wan, H. (2013). Chemical synthesis of lactic acid from cellulose catalysed by lead(II) ions in water. *Nature Communications*, *4*(1), 1–7.
- Zheng, Y., Chen, X., & Shen, Y. (2010). Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock. *Chemical Reviews*, *110*(3), 1807–1807.