

DIFERENTES MÉTODOS DE INCORPORACIÓN DE SN EN ZEOLITAS ZSM-11 PARA SU APLICACIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN DE DHA

E. D. Galarza^{1*}, E. Digulio¹, M. S. Renzini¹, L. B. Pierella¹

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), UE CONICET-Universidad
Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba
Maestro Lopez esq Cruz Roja Argentina, (5016) Córdoba, Argentina
E-mail egalarza@frc.utn.edu.ar

Resumen. Las zeolitas con metales integrados en su estructura conforman catalizadores notablemente activos y selectivos para reacciones catalíticas que requieran acidez de Lewis y redox, como por ejemplo la valorización de sustratos renovables en sustancias químicas. En el presente trabajo se exponen distintas alternativas de incorporación de Sn en la estructura zeolítica ZSM-11 (estructura MEL); las mismas son síntesis hidrotérmica, tratamiento alcalino e impregnación húmeda. Se analizará la influencia del procedimiento y reactivos empleados en la estructura de los materiales obtenidos. Las muestras obtenidas por síntesis hidrotérmica y tratamiento alcalino produjeron estructuras cuya cristalinidad y área superficial aumentan luego de los post-tratamientos realizados. El tratamiento alcalino generó desilicación de las matrices, creando a su vez mesoporosidad en la estructura, por lo que el área superficial obtenida es mucho menor al valor de la matriz original. Al incorporar un mayor porcentaje de Sn mediante impregnación húmeda se observó la presencia de especies SnO₂ que se asumen extra red, que no se registran cuando la cantidad agregada es menor, y todo el metal se incorpora a la estructura como catión Sn⁺⁴. Los materiales previamente sintetizados y caracterizados se utilizarán particularmente en la isomerización de dihidroxiacetona (DHA) a alquil lactatos. La DHA se obtiene de la oxidación de glicerol, principal subproducto de la producción de biodiesel. Los lactatos de alquilo de cadena corta representan solventes verdes prometedores, debido a su fuerte capacidad para disolver compuestos de diversas características químicas.

Palabras clave: Sn-Zeolitas; Síntesis y Modificación; Ácido Láctico; Dihidroxiacetona

1. Introducción

La catálisis heterogénea comprende una herramienta de gran importancia para la producción de productos químicos de valor agregado a través de la valorización de materias primas provenientes de biomasa. Las zeolitas han demostrado una gran versatilidad en virtud de sus propiedades redox y ácidas regulables. Tradicionalmente, la acidez de Lewis en zeolitas se origina a partir de la presencia de especies de aluminio extrared, su interacción con la acidez de Brønsted ha demostrado ser de crucial importancia. La introducción de metales de transición como el Sn, Ga, Ti y Zr, reconocidos como generadores de acidez de Lewis, en matrices con alto contenido de sílice ha sido lograda a través de distintos métodos (Dapsens, et al., 2015). Los sitios ácidos pueden ser generados por la sustitución isomórfica del silicio por un metal (por ejemplo, Ti, Zr y Sn) en un marco de sílice pura. La síntesis hidrotérmica ha desempeñado un papel primordial pero genera preocupaciones sobre su escalabilidad. Por lo tanto, se han desarrollado recientemente métodos más viables desde el punto de vista industrial basados en la metalización post-sintética de zeolitas comerciales, utilizando procedimientos sencillos, secos o húmedos, que implican reactivos no tóxicos y que producen materiales activos (Lari, et al., 2016).

Entre los metales de transición mencionados, las zeolitas que contienen estaño han demostrado propiedades catalíticas muy interesantes; lo cual se ha atribuido principalmente a su hidrofobicidad y cristalinidad. Nos enfocamos, por tanto, en la incorporación de Sn en la estructura tipo ZSM-11 (MEL) mediante impregnación húmeda, que deposita el catión metálico sobre la superficie; síntesis hidrotérmica, incorporando al estaño como heteroátomo dentro de la matriz; y tratamiento alcalino, que desilica la matriz generando espacios para el ingreso del metal de interés. Se determinó la influencia que el procedimiento realizado tiene en la estructura final. Estos catalizadores se han utilizado en la isomerización y oxidación de azúcares y cetonas (Moliner et al. 2010; Corma et al. 2002, 2003). En este caso se emplearán particularmente en la isomerización de dihidroxiacetona (DHA) a alquil lactatos. La DHA se obtiene de la oxidación de glicerol, principal subproducto de la producción de biodiesel. Los lactatos de alquilo de cadena corta representan solventes verdes prometedores, debido a su fuerte capacidad para disolver compuestos de diversas características químicas.

2. Experimental

2.1. Síntesis de los catalizadores

Las zeolitas microporosas con estructura ZSM-11 se prepararon por síntesis hidrotérmica empleando aluminato de sodio y sílice como fuentes de aluminio y silicio respectivamente, hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH) como agente director de estructura y agua destilada (Chu, P., 1972). Se dejó cristalizar en autoclave a 140°C y presión autogenerada durante 10 días. El material obtenido fue lavado con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y secado en estufa. Posteriormente se desorbió en corriente de N₂ y temperatura programada hasta 500°C durante 8 h y finalmente se calcinó a la misma temperatura. Para obtener la forma NH₄-zeolita se realizó un intercambio con una solución de cloruro de amonio (NH₄Cl) 1M a 80°C. Luego se desorbió en corriente de N₂ y calcinó con las condiciones antes descriptas para obtener la forma protónica H-ZSM-11.

En la impregnación húmeda (IH) se utilizó la forma NH₄-ZSM-11. Se incorporó cantidad suficiente de tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄·5H₂O) para obtener un porcentaje de 5, 10 y 14% de Sn. La muestra recuperada se desorbió con nitrógeno y se calcinó a 500°C por 8 h. Los catalizadores obtenidos por impregnación húmeda se denominaron IH-Sn(05), IH-Sn(10) y IH-Sn(14).

La síntesis hidrotérmica (SH) se realizó utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), SnCl₄·5H₂O y TBAOH como fuentes de silicio, estaño y agente director de estructura respectivamente (Mal, et al., 1995). La mezcla resultante se dejó cristalizar por 48 hs a 140°C y presión autogenerada, seguido de una calcinación a 550°C durante 5 hs. El precursor de estaño se incorporó en cantidad necesaria para obtener una relación en masa del 2%, al material obtenido se lo llamó SH-Sn(02) s/int. A modo de post-tratamiento, se realizaron dos tipos de intercambio iónico con NH₄Cl 0,1M a temperatura ambiente: tres ciclos de 6 hs con una relación 100ml de NH₄Cl/gramo de catalizador en base seca (luego de cada ciclo se filtró y secó el catalizador) (c/int 3-6 BS) y tres ciclos de 6 hs con la misma relación NH₄Cl/gr de catalizador retirando el sobrenadante luego de cada ciclo y agregando solución nueva (c/int 3-6 BH). Mediante este intercambio se recuperan sitios de Brønsted. Luego de cualquiera de las opciones se calcinó el material obtenido nuevamente en las condiciones previamente descriptas.

El tratamiento alcalino (TA) se efectuó sobre zeolitas Na-ZSM-11 siguiendo el procedimiento descrito por Lari y col. (Lari, et al., 2016) y NH₄-ZSM-11 adicionándole una solución de hidróxido de sodio 0,3M y un volumen adecuado de SnCl₄·5H₂O para obtener un porcentaje de 14% de Sn, se agitó durante 30 min a 60°C y se inactivó en baño de hielo. Se lavó hasta pH 7 y secó. Al material obtenido se lo separó en dos fracciones, a una primera parte (que se denominó TA-Sn(14)s/int) se la calcinó a 550°C durante 5 hs. A la fracción restante, a modo de post-tratamiento, se realizaron los intercambios iónicos antes descriptos y a modo de tercera opción se realizó un intercambio a temperatura ambiente por 18 h consecutivas con una relación 300ml de NH₄Cl 0,1M por gramo de catalizador (c/int 1-18 BH), seguido de una calcinación en las condiciones antes descriptas.

2.2. Caracterización de los catalizadores

La estructura cristalina de los distintos catalizadores fue determinada por difracción de Rayos X (DRX); de polvos en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación CuK α de longitud de onda

0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron en un rango de 2θ entre 5-60°, con un paso de 0.04°, a una velocidad de 2°/min. El área superficial de los materiales se determinó por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) en un equipo Pulse Chemisorb de Micromeritics 2700 con absorción de N₂ a 77 K. El contenido efectivo de incorporación de estaño se analizó por espectroscopía de emisión atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP) en un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer.

2.3. Actividad catalítica

La reacción de isomerización de DHA a alquil lactatos se llevó a cabo en un recipiente de teflón de 30 ml incorporado en un autoclave de acero inoxidable a 100°C con presión autogenerada por 6 hs con agitación constante. Se utilizó etanol como medio de reacción, 80 mg de catalizador y 120 mg de DHA (Dapsens, et al., 2014). El análisis y cuantificación de los productos resultantes se realizó en un Cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 con detector FID y una columna capilar modelo ZB-1 de 30 m de longitud y 0.53 mm de diámetro.

3. Resultados

3.1. Caracterización de los catalizadores

La Tabla 1 presenta los valores de cristalinidad y área superficial de los materiales preparados.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los materiales estudiados

Tipo de incorporación	Catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Cristalinidad DRX (%)
	H-ZSM-11	413	100,00
Impregnación húmeda	IH Sn(05)	396	100,00
	IH Sn(10)	346	60,64
	IH Sn(14)	333	62,97
Síntesis hidrotérmica	SH Sn(02) s/int	262	92,40
	SH Sn(02) c/int 3-6 BS	301	99,80
	SH Sn(02) c/int 3-6 BH	295	99,51
Tratamiento alcalino	TA Sn(14)/Na s/int	209	44,31
	TA Sn(14)/Na c/int 3-6 BS	267	51,38
	TA Sn(14)/Na c/int 3-6 BH	348	61,88
	TA Sn(14)/NH ₄ s/int	287	56,88
	TA Sn(14)/NH ₄ c/int 3-6 BH	300	72,72
	TA Sn(14)/NH ₄ c/int 1-18 BH	398	86,14

El análisis por DRX confirma la estructura del tipo ZSM-11 para todos los materiales. Discriminando por el tipo de incorporación del metal en la matriz, se señala primeramente que la intensidad de las señales de las formas impregnadas decae a medida que aumenta el contenido de estaño, Figura 1, lo que indicaría una menor cristalinidad, Tabla 1. A su vez, en la Figura 1 se agregó el patrón de difracción del óxido de estaño (IV) (SnO₂) y se destaca la presencia de sus señales características en las muestras impregnadas, las mismas aumentan su intensidad a medida que aumenta la cantidad del metal incorporado. Las especies SnO₂ observadas se asumen extra red.

La variación del área superficial (Tabla 1) confirma la tendencia indicada por los patrones de difracción de rayos X; el área disminuye al aumentar el contenido de Sn incorporado, en general, cuando se carga con metales a materiales porosos, el área superficial disminuye debido al bloqueo de los poros.

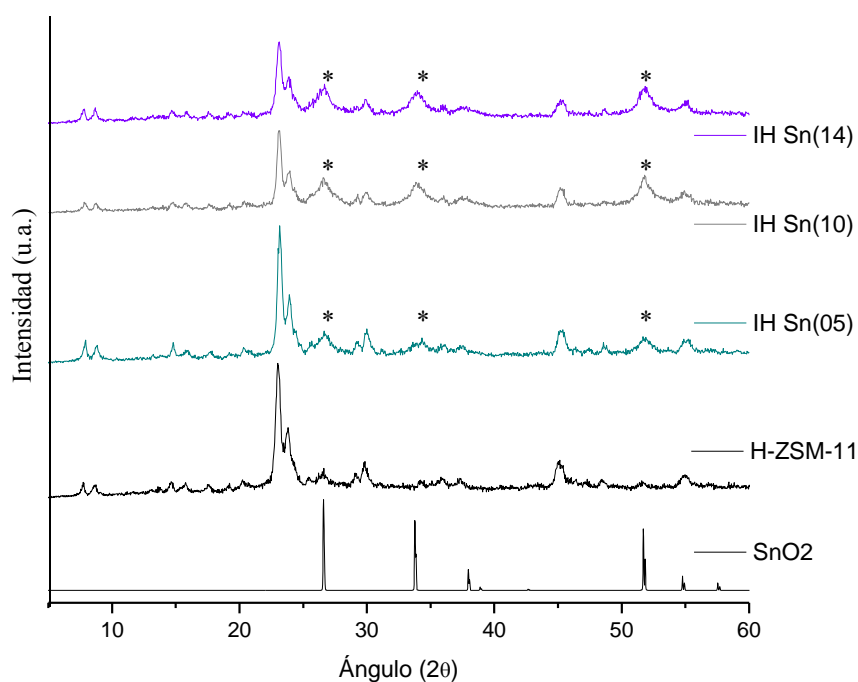


Fig. 1. Patrones de DRX de las muestras impregnadas con un 5, 10 y 14% de Sn.

Los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica presentaron gran cristalinidad. Los intercambios iónicos realizados No produjeron modificaciones sustanciales en la cristalinidad y área superficial de las matrices zeolíticas, sin encontrarse diferencias en los resultados obtenidos por intercambio en base seca, o retirando el sobrenadante manteniendo la muestra húmeda durante todo el proceso de intercambio.

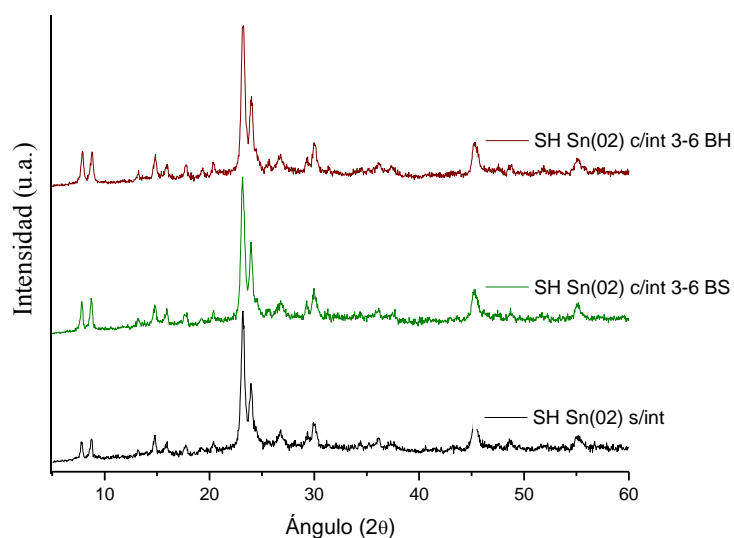


Fig. 2. Patrones de DRX de las muestras obtenidas por síntesis hidrotérmica.

Respecto de las muestras tratadas con NaOH, se destacan importantes diferencias en cuanto al material de partida y al tipo de post tratamiento elegido. Las muestras Na-ZSM-11 presentaron una menor cristalinidad que las NH_4 -ZSM-11, al punto de no poder distinguir los picos a $2\theta=29,03$, $29,84$ y $45,14^\circ$. A su vez, el tratamiento más efectivo fue el intercambio iónico durante 18 hs consecutivas, dando mayores valores de cristalinidad y área superficial, por su parte, el intercambio en base seca, si bien mejora la estructura respecto de la muestra de partida, es el de menor eficiencia.

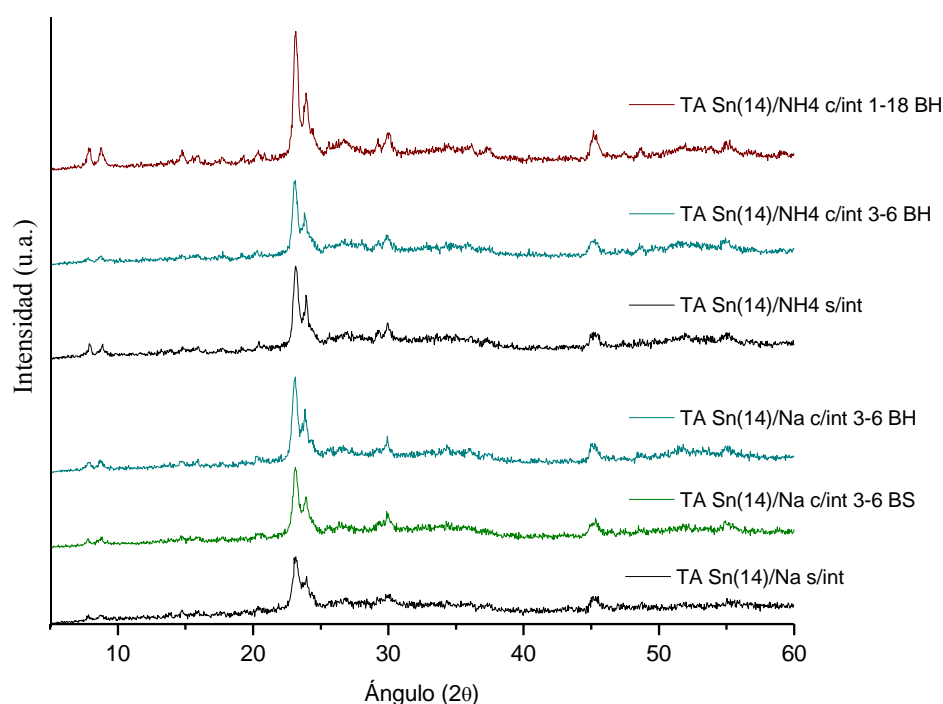


Fig. 3. Patrones de DRX de las muestras sometidas a tratamiento alcalino.

El tratamiento alcalino generó a su vez desilicación de las matrices, creando mesoporosidad en la estructura, por lo que el área superficial obtenida es mucho menor al valor de la matriz original. Estos resultados se confirman con espectroscopia de emisión atómica con Plasma Inductivamente Acoplado, luego del tratamiento los valores de aluminio se mantuvieron, mientras que el contenido de Si disminuyó, en comparación a la muestra obtenida por impregnación húmeda incipiente.

Tabla 2. Contenido de estaño en las muestras

Catalizador	Sn (%)	Si (%)	Al (%)
IH Sn(05)	5,2	39,5	2,1
SH Sn(02) c/int 3-6 BH	2,3	43,0	--
TA Sn(14)/Na c/int 3-6 BS	13,5	34,5	2,1

El análisis de espectroscopia de emisión atómica en los materiales obtenidos comprueba que las cantidades calculadas inicialmente en la preparación de los catalizadores generaron el resultado esperado de incorporación de estaño, cualquiera sea el método utilizado.

3.2. Actividad catalítica

Para el estudio de la obtención de etil lactato a partir de la isomerización catalítica de DHA, con alcohol etílico como solvente, analizó el efecto del tipo de incorporación de estaño en la matriz zeolítica en la conversión del reactivo. Se estudió la zeolita H-ZSM-11 para constatar el efecto de la matriz obteniéndose un rendimiento del 11,66%. Salvo para los materiales sometidos a tratamiento alcalino sin intercambios iónicos posteriores, los catalizadores con estaño tuvieron mejor rendimiento que la zeolita ZSM-11 protonada.

Se observa un comportamiento distinto de acuerdo al tipo de incorporación de estaño. Para el caso de zeolitas impregnadas se presenta una disminución del rendimiento a medida que aumenta el contenido de metal incorporado, de un rendimiento del 15,53% para la zeolita impregnada con 5% de Sn, hasta un 11,74% para la que contiene 14% de Sn. En los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica se observa un desempeño destacable del material intercambiado en base seca, con un 33% de rendimiento hacia el

etil lactato, mientras que el sometido a intercambio iónico retirando el sobrenadante presenta una escasa diferencia de rendimiento respecto al material sin intercambiar. Los materiales expuestos a tratamiento alcalino sin ningún tipo de intercambio iónico posterior presentan el rendimiento más bajo, entre el 3,93% para la forma Na-ZSM-11 y el 7,60% para la forma NH₄-ZSM-11, aumentando en gran medida luego de la recuperación de sitios ácidos por intercambio con NH₄Cl. Entre los distintos post-tratamientos, se presenta una leve mejora retirando el sobrenadante de la solución, respecto del intercambio en base seca, y a su vez, un ligero aumento en la actividad cuando el intercambio se realiza durante 18 hs consecutivas alcanzando un rendimiento del 19,01%.

Los materiales preparados por tratamiento alcalino y síntesis hidrotérmica incorporan al estaño tetravalente como heteroátomo dentro de la estructura O-Si-O, por lo que la fuerza de los sitios ácidos de Lewis es menor a la generada por el aluminio trivalente cuando ocupa una posición tetraédrica, como es el caso de la zeolita protonada (H-ZSM-11) y las impregnadas. Siendo más efectiva la incorporación del metal en las preparadas por síntesis hidrotérmica. Cabe señalar que las muestras intercambiadas con NH₄ presentan un rendimiento considerable, ya que, como se indicó anteriormente, mediante el intercambio se recuperan sitios ácidos de Brønsted.

Se infiere entonces que la isomerización de DHA hacia el producto de interés estaría favorecida por a la presencia de estaño y a su vez por la cristalinidad de las matrices.

4. Conclusiones

En este estudio se compararon las Sn-ZSM-11 obtenidas mediante impregnación por humedad incipiente, síntesis hidrotérmica y tratamiento alcalino. Los resultados indicaron que tanto las modificaciones con tratamiento alcalino como la incorporación de mayores cantidades de estaño por intercambio iónico alteran la estructura cristalina de la zeolita y el rendimiento de hacia el lactato de etilo, al tiempo que los intercambios iónicos con NH₄Cl mejoran notablemente la cristalinidad y actividad. El mayor rendimiento a lactato de etilo, se obtuvo cuando la reacción fue catalizada por el material obtenido por síntesis hidrotérmica con un intercambio iónico en base seca.

Reconocimientos

A CONICET PIP Cod.: 112 201301 00146 CO (2015-2018), a UTN PID-UTN3493 A CONICET: L. Pierella, M. Renzini, E. Diguilio, E. Galarza y a UTN: L. Pierella, M. Renzini.

Referencias

- Chu, P. (1973). *U.S. Patent No. 3,709,979*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Corma, A., Domine, M. E., Nemeth, L. & Valencia, S. (2002). Al-free Sn- Beta zeolite as a catalyst for the selective reduction of carbonyl compounds (Meerwein-Ponndorf-Verley reduction). *J. Am. Chem. Soc.* 124, 3194–3195.
- Corma, A., Domine, M. E. & Valencia, S. (2003). Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein-Ponndorf-Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite. *J. Catal.* 215, 294–304.
- Dapsens, P. Y., Kusema, B. T., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2014). Gallium-modified zeolites for the selective conversion of bio-based dihydroxyacetone into C 1–C 4 alkyl lactates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 388, 141-147.
- Dapsens, P. Y., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2015). Design of Lewis-acid centres in zeolitic matrices for the conversion of renewables. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7025-7043.
- Lari, G. M., Dapsens, P. Y., Scholz, D., Mitchell, S., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. (2016). Deactivation mechanisms of tin-zeolites in biomass conversions. *Green Chemistry*, 18(5), 1249-1260.
- Mal, N. K., Ramaswamy, V., Ganapathy, S., & Ramaswamy, A. V. (1995). Synthesis of tin-silicalite molecular sieves with MEL structure and their catalytic activity in oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*, 125(2), 233-245.
- Moliner, M., Román-Leshkov, Y. & Davis, M. E. (2010). Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 107, 6164–6168.