



XX CAC 2017

**CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS**

**DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA**

Obtención de dihidroxiacetona por oxidación catalítica de glicerol

Diguilio, Eliana¹; Galarza, Emilce D¹; Vinuesa, Ariel J.¹; Domine, Marcelo E.²; Renzini, María S.¹ y Pierella, Liliana B.¹

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

²Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universidad Politécnica de Valencia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda. de los Naranjos s/n, 46022, Valencia, España.

Palabras Claves: Glicerol, Cu-Zeolita, Cr-Zeolita, Peróxido de Hidrógeno

Resumen

Se sintetizaron zeolitas microporosas de estructura tipo MEL (ZSM-11) por cristalización hidrotérmica. A dichas muestras se les realizó un tratamiento alcalino de desilicación, utilizando NaOH, con el fin de generar mesoporosidad en su estructura. Después de un intercambio iónico con Cloruro de Amonio (NH₄Cl) para la regeneración de los sitios ácidos, a estos materiales y a una Silicatita comercial se les incorporó Cr(III) y Cu(II), por el método de impregnación en humedad incipiente a 80° C y posteriormente fueron sometidos a tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 500°C. Dichos materiales fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), área superficial por método BET, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP).

La actividad catalítica de los materiales Metal-zeolitas preparados fue evaluada en la reacción de oxidación de glicerol utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante, en condiciones suaves y en un medio libre de base. La performance de los catalizadores fue estudiada variando las condiciones de reacción (tiempo, cantidad de catalizador y temperatura). La máxima conversión de glicerol fue alcanzada con Cr-ZSM-11 obteniendo un valor del 70 mol% y la selectividad al producto deseado, Dihidroxiacetona, fue del 25 mol % a los 120 min de reacción.

Abstract

Microporous zeolites of MEL type structure (ZSM-11) were synthesized by hydrothermal crystallization. Subsequently an alkaline treatment of desilication was carried out, using NaOH, in order to generate mesoporosity in its structure. After an ionic exchange with Ammonium Chloride (NH₄Cl) for regeneration of acids sites, Cr(III) and Cu(II) were incorporated onto these materials by means of incipient wetness impregnation method at 80° C. Finally, thermal treatments of desorption and calcination were carried out at 500 °C. These materials were characterized by XRD, surface area by BET method, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic emission with plasma inductively coupled (ICP).

The catalytic activity of the previously prepared materials was evaluated in the oxidation reaction of glycerol using hydrogen peroxide as an oxidizing agent, under mild reaction conditions and in a free base medium. The performance of the catalysts was studied by varying the reaction conditions (time, amount of catalyst and temperature). The maximum conversion of glycerol was achieved with Cr-ZSM-11 obtaining a value of 70 mol% and the selectivity to the desired product, Dihydroxyacetone, was 25 mol% at 120 min of reaction.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

Durante los últimos años la industria de biodiesel ha ido incrementando su producción a nivel mundial, debido principalmente a la creciente disminución en las reservas de combustibles fósiles. El principal subproducto de este sector es el glicerol (10% de la producción de biodiesel). Este subproducto es una molécula plataforma, a partir de la cual se pueden obtener una gran variedad de compuestos de mayor valor agregado. Las principales rutas de valorización del glicerol son la hidrogenólisis a propilenglicol [1]; el reformado para obtener hidrógeno [2]; el craqueo para obtener olefinas y parafinas livianas, hidrógeno, etc [3]; la oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos [4], la polimerización a poligliceroles y ésteres de poligliceroles [5]; la esterificación o transesterificación a monoglicéridos [6]; la deshidratación a acroleína o acetol [7] y la halogenación a dicloropropanol [8].

Una de las alternativas de mayor importancia en los últimos años ha sido la oxidación selectiva de glicerol (GLY) en fase líquida, a partir de la cual se generan una gran cantidad de productos, como gliceraldehído (GLYALD), dihidroxiacetona (DHA), ácido glicérico (GLYAC), ácido glicólico (GLYCAC) y ácido hidroxipirúvico (HYPAC); siendo estas sustancias de importante aplicación en la industria cosmética y farmacéutica.

En el presente trabajo nos centraremos en la producción de DHA, un carbohidrato simple, de 3 átomos de carbono, ampliamente utilizado en industria cosmética para producir bronceadores. DHA es actualmente producido a partir de la fermentación microbiana de glicerol obteniéndose bajos rendimientos. La oxidación catalítica directa de glicerol a DHA se ha comenzado a estudiar hace pocos años y se presenta como una alternativa ambientalmente amigable, sobre catalizadores con Au, Pt y Pd, que además de resultar costosos presentan algunos inconvenientes, como por ejemplo la desactivación [9]. Debido a esto, resulta de gran interés el diseño de catalizadores heterogéneos con metales de transición, de bajo costo y que además resulten selectivos hacia el producto de interés [10].

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos en la oxidación selectiva de glicerol para generar DHA sobre zeolita ZSM-11, ZSM-11 con porosidad jerarquizada, mencionada en este trabajo ZSM-11(T) y Silicalita impregnadas con metales de transición tales como Cobre (II) y Cromo (III). Las condiciones óptimas de reacción fueron debidamente estudiadas y se discutirán en las secciones siguientes.

Experimental

Preparación de catalizadores

La zeolita ZSM-11 fue sintetizada por método hidrotérmico, a 140° C, usando hidróxido de tetrapropilamonio como agente director de estructura [11]. El producto de la síntesis fue extraído, lavado y secado a 100 °C durante 24 h. Para extraer el agente director de estructura, se realizó un tratamiento térmico de desorción en atmósfera de N₂ hasta 500° C y luego una calcinación en aire a la misma temperatura durante 8 h, para obtener el material Na-ZSM-11. El material NH₄-ZSM-11 se obtuvo por intercambio iónico con una solución cloruro de amonio (1M) a 80° C partiendo de la Na-ZSM-11. Para obtener la zeolita H-ZSM-11 se procedió a realizar nuevamente el tratamiento térmico (desorción – calcinación) antes mencionado.

La generación de mesoporosidad en la matriz zeolítica microporosa fue realizada por medio de un tratamiento de desilicación post-síntesis [12], que consistió en la hidrólisis del enlace Si-O-Si por contacto de la matriz con una solución alcalina (NaOH). Este procedimiento permitió la formación de mesoporosidad mientras se preservan las propiedades ácidas de la zeolita. Para tal fin se trató 1 g de Na- ZSM-11 con 30 ml de solución de NaOH (0.3 M), mediante agitación constante y a temperatura de 65° C durante 30 minutos. El producto resultante se recuperó por filtración en vacío, luego se dejó secar en estufa a 100° C durante toda la noche. Posteriormente, se realizaron 3 intercambios sucesivos,



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

con solución de NH_4Cl (0.5 M) durante 1h a una temperatura de 80°C . El catalizador fue recuperado nuevamente por filtración y secado en estufa toda la noche. Seguidamente se realizaron los tratamientos térmicos antes descriptos, obteniendo el material H-ZSM-11(T- 0.3).

Los materiales catalíticos sintetizados y la Silicalita comercial en sus formas amónicas fueron modificados mediante la incorporación de metales de transición como Cr (III) y Cu (II). El procedimiento fue llevado a cabo por impregnación en humedad incipiente a 80°C en un evaporador rotatorio, utilizando Cloruro de Cromo (III) y Acetato de Cobre (II) como precursores, respectivamente. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 500°C , durante 8h, ya descriptos anteriormente.

Caracterización de catalizadores

Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas:

- Difracción de rayos X (DRX) 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) se realizaron 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 $400-1800\text{ cm}^{-1}$.
- 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 estudió el área expuesta de las matrices de partida, después de los tratamientos químicos y térmicos, y finalmente luego de las diversas aplicaciones.
- 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.

Experimentos catalíticos

La actividad catalítica de los catalizadores sintetizados, modificados y caracterizados fue evaluada en la oxidación selectiva de GLY. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 25 ml, sumergido en un baño de agua que se mantuvo constante a la temperatura deseada. Se utilizó una solución acuosa de GLY 0.5 M, H_2O_2 como agente oxidante (30% v/v) y 200 mg de catalizador. La concentración del reactivo y productos de reacción fue determinada por Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC) en un equipo Jasco UV-975/ PU-980, empleando una columna Aminex HPX - 87H, detector UV (210) e Índice de Refracción acoplados en serie. La fase móvil fue ácido sulfúrico (0.005M) con un flujo de 0.6 ml/min y una temperatura de columna de 50°C . La identificación y cuantificación de los productos de reacción fue realizada por comparación con los estándares puros, mediante curvas de calibración.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica de los materiales catalíticos empleados en el trabajo. Los valores de área superficial son acordes a las medidas que presentan este tipo de catalizadores. Por XRD e IR se observó que la cristalinidad de los materiales no se vió afectada por los tratamientos químicos y térmicos efectuados sobre las matrices zeolíticas. En los difractogramas correspondientes a las muestras ZSM-11 (Si/Al= 18.04), ZSM-11(T) (Si/Al= en estudio al momento del envío del trabajo) y Silicalita (Si/Al=115) modificadas con Cu y Cr (no se presentan los gráficos) se observaron las señales características de la matriz con estructura MEL ($2\theta = 7-8^\circ$ y $2\theta = 21$ y 22°), MEL con generación de mesoporosidad ($2\theta = 2^\circ$, $2\theta = 7$ y 9° y $2\theta = 23$ y 24°) y MFI ($2\theta = 7$ y 9° y $2\theta = 23$ y 24°), respectivamente.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de los materiales estudiados

Catalizador	Cu, Cr (% p/p)	Área superficial (m ² /g)	Cristalinidad (%)	
	ICP	BET	XRD	FTIR ^a
Cu-ZSM-11	3.11	392	100	>99
Cu-Silicalita	2.99	320	>98.5	>97
Cu-ZSM-11(T)	2.90	432	>97	>99
Cr-ZSM-11	2.98	390	100	>99
Cr-Silicalita	2.85	320	>98.5	>97
Cr-ZSM-11(T)	2.99	430	>97	>99

^a FTIR en la zona de huella dactilar (400-1400 cm⁻¹)

Actividad Catalítica

Para el estudio de la obtención de DHA a partir de la oxidación catalítica de GLY, con peróxido de hidrógeno como oxidante, se comenzó por el análisis del efecto de la matriz zeolítica empleada y del metal utilizado (Cu y Cr) en la conversión del reactivo, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Conversión de GLY sobre las distintas zeolitas modificadas.

Catalizador	Conversión a GLY (mol%)
Cu-ZSM-11	45.04
Cu-Silicalita	31.22
Cu-ZSM-11 (T)	21.47
Cr-ZSM-11	68.81
Cr-Silicalita	40.89
Cr-ZSM-11 (T)	53.44

* Condiciones de Reacción: GLY (0,5 M) 20 ml, H₂O₂ = 2,5 ml (30% v/v), T = 60° C, t = 4h, Catalizador = 0,2 g

De la misma se puede observar que Cr-Zeolitas resultaron más activas que Cu-Zeolitas para este proceso. Al analizar el efecto de la matriz zeolítica, se puede ver que la zeolita ZSM-11 tradicional es la que generó mayor conversión de GLY. Por otra parte se detectaron mayores selectividades a DHA, al emplear las zeolitas modificadas con Cr, por lo que se procedió a realizar un estudio más pormenorizado de dichos materiales.

En las Figura 3 se presentan los resultados de conversión de GLY y selectividad a DHA en mol % en función del tiempo de reacción, empleando H₂O₂ como agente oxidante, 0,2 g de catalizador y operando a 60 °C. En la misma se observa un comportamiento distinto al emplear los 3 materiales modificados con cromo. Para el caso de la Silicalita se puede ver un incremento notable de la conversión entre los 60 y 120 min, alcanzando un valor cercano al 40 mol%, el cual se mantiene constante para los 180 y 240 min de reacción. La zeolita desilicada Cr-ZSM-11(T) exhibe un incremento gradual de la conversión alcanzando un valor máximo del 53 mol% a las 3h. Mientras que la zeolita ZSM-11 tradicional mostró el mejor desempeño con un valor de conversión próximo al 70 mol% a las 4 hs. En el caso particular de este último material se procedió a realizar dos experimentos más (300 y 360 min) observándose que ya se ha alcanzado la meseta estacionaria de conversión.

Con respecto a la selectividad al producto deseado DHA, se pudo detectar un valor máximo para las tres muestras estudiadas a los 120 min cercano al 25 mol%. Además de DHA, otros productos de reacción detectados fueron gliceraldehído (~ 6-15 % mol), ácido glicólico (~ 8-11 % mol), ácido láctico (~ 10 % mol) y ácido acético (~ 14 % mol), entre otros.

Cabe destacar que el blanco de reacción (idénticas condiciones de reacción, pero en ausencia de catalizador) presentó conversiones del orden del 1 mol% transcurridas 4 h de reacción.

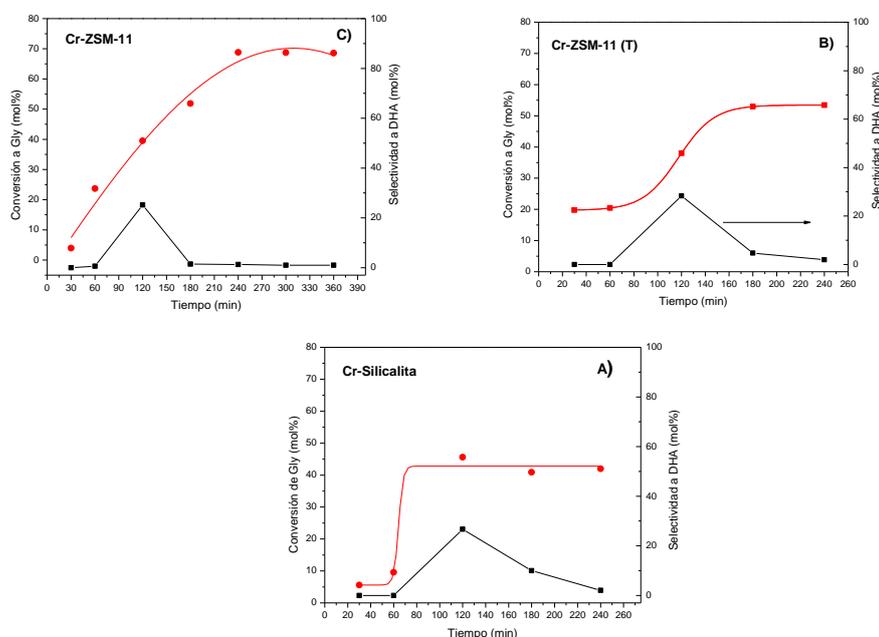


Figura 3. Actividad catalítica para la oxidación de GLY de las zeolitas modificadas con cromo.

Se estudió la zeolita H-ZSM-11 para constatar el efecto de la matriz obteniéndose un máximo de conversión cercano al 30 mol% a las 3h de reacción y no detectándose en ningún momento DHA (no se presenta figura del mismo). Por lo que se infiere que la generación de DHA estaría asociada a la presencia del metal.

Posteriormente, se analizó el efecto de la temperatura de reacción tanto en la conversión, como en la selectividad hacia DHA. Los resultados obtenidos al emplear la zeolita Cr-ZSM-11 exhibieron una conversión del 36 mol% a 40°C, 68 mol% a 60°C y 82 mol% a 80°C. Con respecto a la selectividad al producto deseado, la máxima se obtuvo a 60°C. Por lo que se seleccionó esta temperatura para continuar con el análisis de las otras variables de reacción.

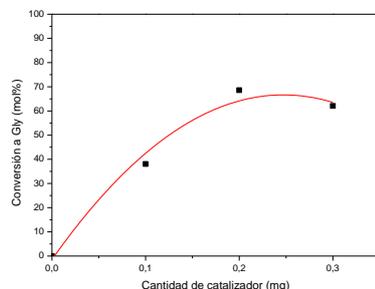


Figura 4. Efecto de la masa de catalizador en la conversión a GLY.

Continuando el estudio de actividad con la muestra Cr-ZSM-11, la más activa del grupo de catalizadores evaluados, se estudió el efecto de la masa del catalizador variando entre 0,1, 0,2 y 0,3 g



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

el contenido del mismo en el sistema de reacción. En la Figura 4 se puede observar que al aumentar la masa de catalizador de 0,2 a 0,3 g la conversión de GLY presenta una leve disminución del 6 mol %. Esta reducción podría atribuirse a que la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$) es mayor que la que se presenta para menores cargas de catalizador y, por lo tanto, no hay suficiente peróxido disponible para la oxidación lo cual provoca una disminución de la conversión de GLY. Por lo tanto la carga de catalizador óptima es de 0,2 g con la que se obtuvo la mayor conversión de GLY [13].

Conclusiones

Se emplearon Silicalita comercial y zeolitas del tipo ZSM-11 sintetizadas por el método hidrotérmico y posteriormente desilicadas. Las tres muestras fueron modificadas por medio de la incorporación de Cu y Cr, con valores cercanos al 3% p/p en cada caso. Los catalizadores así preparados fueron caracterizados por distintas técnicas obteniéndose en todos los casos elevados valores de cristalinidad y pureza.

De acuerdo a los resultados de actividad catalítica se observó que la muestra Cr-ZSM-11 resultó ser la más activa de todos los catalizadores evaluados, con valores de conversión de GLY cercanos al 70 mol% y una selectividad a DHA del 25% mol. Para los materiales modificados con Cu, las conversiones fueron bajas (menores al 45 mol%) con baja producción de DHA (~ 9 % mol). El estudio del efecto de la masa de catalizador realizado empelando la zeolita Cr-ZSM-11 arrojó un valor óptimo de 0,2 g. Por este motivo, los estudios posteriores se realizaron empleando esta cantidad. Como temperatura óptima de reacción se optó 60° C, ya que tanto la conversión de GLY, como la selectividad al producto deseado DHA presentaron mayores valores a esa temperatura. Un incremento mayor en la temperatura de reacción estaría provocando la auto-descomposición del peróxido de hidrógeno, además de la sobre-oxidación de los productos de reacción pudiendo obtenerse Acido Fórmico, CO y CO₂.

Agradecimientos

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

Referencias

- [1] M. L. Barbelli, G. F. Santori, N. N. Nichio; *Biores. Techn.* 111 (2012) 500-503.
- [2] B. Dou, C. Wang, Y. Song, H. Chen, Y. Xu; *Ener. Conv. Manag.* 78 (2014) 253-259.
- [3] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvinaud, P.O'Connor; *J. Catal.* 247 (2007) 307-327.
- [4] S. Gil Miriam Marchena, L. Sánchez-Silva, A. Romero P. Sánchez, J. L. Valverde; *Chem. Eng.* 178 (2011) 423-435.
- [5] J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart; *Catal. Today* 75 (2002) 177-181.
- [6] A. Corma, S. B. A. Hamid, S. Iborra, A. Velty; *J. Catal.* 234 (2005) 340-347.
- [7] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Appl. Catal. A-Gen.* 347 (2008) 186-191.
- [8]. M. Spadlo, E. Dziwinski, J. Wasilewski; *Przem. Chem.* 73 (1994) 306-310.
- [9] M. L. Faroppa, J. J. Musci, M. E. Chiosso, C. G. Caggiano, H. P. Bideberripe, J. L. García Fierro, G. J. Siri, M. L. Casella; *Chin. J. Catal.* 37 (2016) 1982-1990.
- [10] X. Wang, C. Shang, G. Wu, X. Liu, H. Liu; *J. Catal.* 6 (2016) 101-111.
- [11] P. Chu; "Crystalline zeolite ZSM-11", *US Patent No. 3709979* (1972)
- [12] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A-Gen.* 219 (2001) 33-43.
- [13] B. Qi, X. Lu, D. Zhou, Q. Xia, Z. Tang, S. Fang, T. Pang, Y. Dong; *Appl. Catal. A-Gen.* 322 (2010) 73-79.