

Beatriz Luna Murillo

**Preparació i caracterització de catalitzadors heterogenis àcids per a la
conversió de carbonat de glicerol a glicidol**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per la Dra. Yolanda Cesteros Fernández

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2014

Índex

1. Objectius	4
2. Introducció	5
3. Fonaments.....	8
3.1. Aspectes bàsics de la reacció	8
3.2. Zeolites	8
3.2.1. ZSM-5	10
3.2.2. Zeolita Beta	10
3.3. Materials mesoporosos ordenats. SBA-15	11
3.4. Tècniques de caracterització	12
3.4.1. Difracció de Raig-X	12
3.4.2. Fisorció de nitrogen	13
3.4.3. Anàlisi termogravimètric	15
3.4.4. Microscòpia electrònica	15
3.4.4.1. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	16
3.4.4.2. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	16
4. Part experimental.....	17
4.1. Reactius i materials comercials	17
4.2. Preparació de catalitzadors.....	19
4.2.1. Síntesi de materials mesoporosos ordenats SBA-15.....	19
4.2.2. Modificació de zeolites.....	20
4.2.2.1. Preparació de H-zeolites.....	20
4.2.2.2. Preparació de zeolites sulfonades	21
4.3. Sistema catalític	21
4.3.1. Reacció amb escalfament convencional	21
4.3.2. Reacció amb escalfament per microones	22
4.4. Anàlisi dels productes de reacció	23
5. Resultats i discussió	26
5.1. Caracterització de catalitzadors	26
5.1.1. Difracció de Raig-X (XRD)	26
5.1.2. Fisorció de nitrogen	31
5.1.3. Anàlisi termogravimètric.....	34

5.1.4.	Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)	35
5.1.5.	Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)	36
5.2.	Activitat Catalítica	37
5.2.1.	Reacció amb escalfament convencional	38
	Inicialment, la reacció es va portar a terme durant 23 hores, amb diversos catalitzadors, però com que es produïa un producte oliós no desitjat en el matràs, es va baixar el temps de reacció fins a 6 hores en les mateixes condicions. Els resultats d'activitat catalítica dels diferents catalitzadors es mostren a la següent Taula.	38
5.2.2.	Reacció amb escalfament per microones	39
6.	Conclusions.....	40
7.	Bibliografia	43

1. Objectius

Els objectius a assolir en aquest treball han estat:

- Estudiar la conversió catalítica de carbonat de glicerol a glicidol mitjançant catàlisi heterogènia utilitzant diversos catalitzadors comercials (Zeolita Na-ZSM-5, Zeolita Na-Beta), modificats (H^+ -ZSM-5, H^+ -Beta, Beta sulfonada, ZSM-5 sulfonada) i sintetitzats (SBA-15 i SBA-15 sulfonat).
 - Reacció amb escalfament convencional sota atmosfera de nitrogen.
 - Reacció amb escalfament microones sota atmosfera de nitrogen.
- Fer servir microones en la síntesi de catalitzadors i en la reacció catalítica.
- Caracteritzar les propietats dels diversos catalitzadors emprats mitjançant les següents tècniques:
 - Fisisorció de nitrogen
 - Anàlisi termogravimètric (TGA)
 - Difracció de Raigs X (XRD)
 - Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)
 - Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)
- Quantificar el glicidol obtingut en termes de selectivitat i avaluar la conversió del carbonat de glicerol.
- Relacionar les característiques dels catalitzadors amb la seva activitat catalítica.

2. Introducció

Degut a la demanda de combustibles fòssils i els problemes que ocasionen al medi ambient, s'han estat buscant alternatives. El biodièsel, provinent de la biomassa, ha estat una d'aquestes esdevenint una font d'energia renovable que ha anat creixent en els darrers 10 anys. La producció de biodièsel, a partir de la transesterificació amb metanol, dona com a subproducte, en importants quantitats, el glicerol. L'augment de la producció de glicerol i el baix cost com a matèria primera degut a l'excés com a subproducte del biodièsel, han estat motius suficients per buscar vies de aprofitament que permetin convertir el glicerol en un producte de major valor afegit [1-2].

El carbonat de glicerol es pot sintetitzar a partir de glicerol mitjançant transesterificació amb dimetil- o dietilcarbonat [3]. Aquest compost té moltes aplicacions industrials, com a component de membranes de separació, dissolvent o biolubricant. A més a més, cal destacar el seu ús com a font per a la síntesi de glicidol, un precursor polimèric emprat en la producció de resines epoxi, polièters o poliuretans, entre d'altres [4]. La seva alta funcionalitat, a més de la versatilitat i reactivitat del seu grup hidroxil, és la base d'una gran varietat de derivats. Així, el glicidol també es fa servir com a estabilitzant en olis naturals i polímers vinil, com a demulsificant, com a producte intermediari en la síntesi de productes farmacèutics i cosmètics, i com a agent gel·licador en propel·lents sòlids [5-6].

El glicidol té les següents propietats (Taula 1):

Taula 1. Propietats del glicidol

Pes molecular	74.1 g/mol
Densitat	1.1143 g/cc
Punt d'ebullició	167 °C
Solubilitat	Aigua i alcohols

Tradicionalment, s'han utilitzat dos mètodes per a la producció industrial de glicidol. Un mètode és l'epoxidació d'alcohols al·lílics amb peròxid d'hidrogen

fent servir catalitzadors homogenis basats en tungstè o vanadi [7]. En aquest cas, a més de ser una reacció catalítica amb múltiples etapes, hi ha la dificultat de separar el glicidol i el catalitzador del medi de reacció. L'altre mètode consisteix en la reacció de epiclorhidrina, altament tòxica, amb NaOH.

Una interessant alternativa per a l'obtenció del glicidol és l'ús de la catàlisi heterogènia. Hi ha molt poques referències bibliogràfiques en aquest tema. *Z. Mouloungui i col·laboradors* van ser els primers en patentar la producció de glicidol (72 % de rendiment en 1 h) a baixa pressió (3.5 kPa) i 175°C utilitzant la zeolita A com a catalitzador i glicerol com a co-reactiu [8]. Més recentment, *C. I. Bolívar-Díaz i col·laboradors* han mostrat un procediment més efectiu per a la transformació catalítica de carbonat de glicerol a glicidol sense dissolvent a 150°C i treballant a pressió atmosfèrica[9]. Aquests autors han fet servir com a catalitzadors una zeolita ZSM-5 i ZnO/Co₃O₄. A més, han aplicat diferents mètodes per escalfar la reacció (microones, ultrasons i escalfament convencional). Els millors resultats s'han obtingut amb el catalitzador ZnO/Co₃O₄ fent servir microones durant la reacció a 150°C en 30 minuts (conversió del 71 % i selectivitat a glicidol del 100 %). Per al catalitzador ZSM-5, el millor resultat es va aconseguir amb escalfament convencional a 150°C durant 23 h arribant a un 35 % de conversió i un 100 % de selectivitat a glicidol. Encara que no es coneix del tot bé quins són els centres actius responsables de l'acció catalítica, la presència de centres àcids sembla que afavoreix la formació del glicidol.

D'altra banda, la funcionalització àcida de materials mitjançant la incorporació de grups sulfònics permet la incorporació de centres àcids de Brønsted forts (-SO₃H) en el catalitzador final, que poden millorar les seves propietats catalítiques [10-12]. Recentment, *M. D. González i col·laborador* s'han introduït grups sulfònics en materials mesoporosos ordenats fent servir microones en el procés de sulfonació durant la síntesi del material [10-11] i han aconseguit sulfonar en una etapa mitjançant post-síntesi diverses zeolites (beta, ZSM-5 i mordenita). Van utilitzar tant microones com escalfament convencional durant el procés de sulfonació [11-12].

En el cas de les zeolites, a més de la seva microporositat, l'escassetat de grups silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) a la seva estructura, necessaris per poder reaccionar amb l'agent sulfonant, fa que sigui més difícil la incorporació de grups organosulfònics voluminosos [11-12]. *M. D. González i col·laboradors* van proposar un mecanisme de funcionalització de zeolites amb l'agent sulfonant 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilà (CSPTMS) que tindria lloc en dues etapes: desaluminació de la zeolita en el medi àcid que es fa servir durant la sulfonació donant lloc a la formació de nous silanols que poden reaccionar amb els grups organosulfònics, aconseguint-ne la funcionalització de la zeolita (Figura 1).

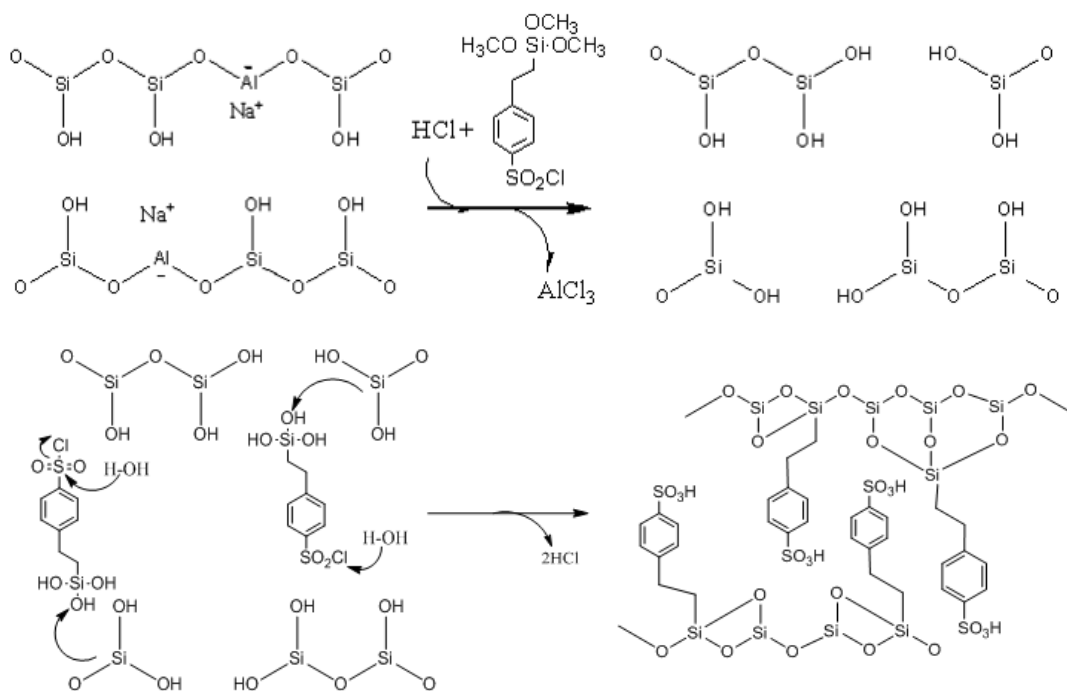


Figura 1. Mecanisme de reacció per a la funcionalització àcida d'una Beta zeolita

A més, en aquest estudi es va poder concloure que per cada tipus de zeolita (diferent relació Si/Al i diferent accessibilitat dels grups silanols), és necessitava diferent quantitat d'agent sulfonant per aconseguir incorporar la quantitat òptima de grups sulfònics [12].

L'ús de microones per a la síntesi i modificació de materials ha augmentat considerablement en els darrers anys, ja que a més de disminuir el temps de preparació, amb el conseqüent estalvi energètic, modifica les propietats dels materials sintetitzats [13]. Les microones també es fan servir en catàlisi per disminuir temps o temperatura de reacció [13].

3. Fonaments

3.1. Aspectes bàsics de la reacció

A la següent figura s'especifica el mecanisme de la reacció proposat per *Mouloungui i col·laboradors* per a l'obtenció de glicidol a partir de carbonat de glicerol [8].

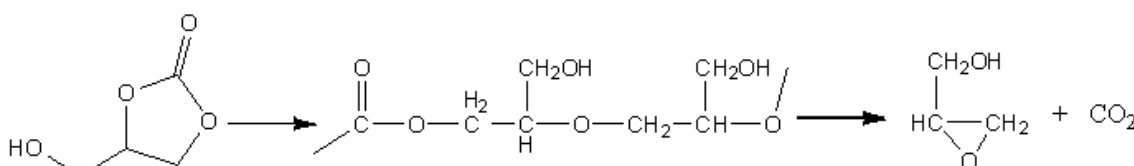


Figura 2. Mecanisme de reacció proposat per Mouloungui i col·laboradors [8]

Quan el carbonat de glicerol s'escalfa, polimeritza a poli(carbonat de glicerol). Posteriorment, pateix un trencament per formar el glicidol desprenent CO₂. La presència d'un catalitzador amb característiques apropiades pot afavorir aquest mecanisme de formació de glicidol.

3.2. Zeolites

Les zeolites són un tipus de materials tridimensionals amb fórmula química general $[M_{x/n}(AlO_2)]_x \cdot [SiO_2]_y \cdot mH_2O$, on M és un catió amb càrrega n^+ . La seva base estructural és un tetraedre silicat com el que es mostra a la figura 3 on la parcial substitució de Si^(IV) per Al^(III) dóna lloc a un esquelet carregat negativament que ha de ser compensat per la presència de cations.

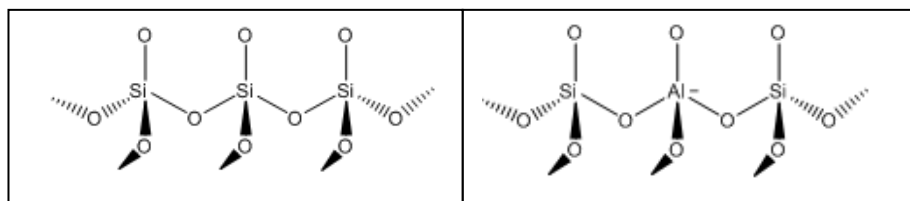


Figura 3. Tetraedres de silicat (esquerra). Esquelet d'una zeolita (dreta)

En les zeolites naturals, la càrrega es neutralitza habitualment per un catió monovalent com el Na^+ . Una de les principals propietats de les zeolites és la seva capacitat de bescanvi catiònic de tal manera que es poden sintetitzar zeolites sintètiques amb cations de diferents càrregues i mida.

Una relació Si/Al més alta indica que la zeolita és més hidrofòbica, ja que els aluminis presents a l'estructura són escassos i, per tant, hi ha pocs cations que es puguin solvatar [14]. Per contra, una zeolita amb relació Si/Al baixa és més hidrofílica per la major presència de cations en la seva estructura.

Les unitats tetraèdriques de les zeolites poden enllaçar-se per formar anells de 4, 5, 6 o fins a 8 membres. Aquests anells poden formar estructures més complexes en funció de com s'enllacen entre ells. Les estructures bàsiques que són la sodalita i el pentasil, a partir de les quals, es formen totes les zeolites. La figura 4 mostra les estructures bàsiques sodalita i pentasil. Les zeolites tipus sodalites generen estructures amb cavitats i canals mentre que les zeolites tipus pentasil donen lloc a estructures només amb canals.

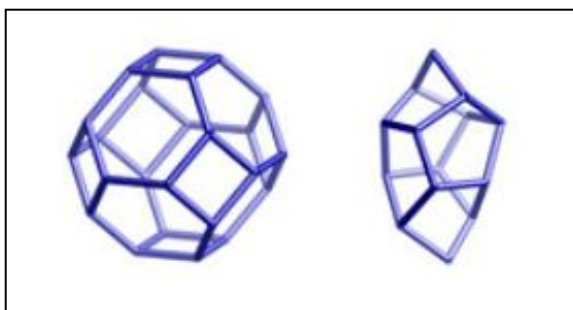


Figura 4. Unitats estructurals sodalita i pentasil

L'activitat catalítica de les zeolites es deu principalment a la presència de centres àcids, que poden ser tipus Brønsted o Lewis, i a la seva alta àrea superficial. A més, les zeolites poden donar selectivitat per forma. En funció de l'amplada de les seves cavitats/canals poden ser més o menys selectives a segons quins compostos en funció de la seva mida.

Finalment dir que les funcions catalítiques poden ser modificades per la incorporació d'algun compost (funcionalització) i així canviar la seva activitat en front de diversos reactius.

3.2.1. ZSM-5

La zeolita ZSM-5 és una zeolita tipus pentasil amb l'estructura que es mostra a continuació (Figura 5):

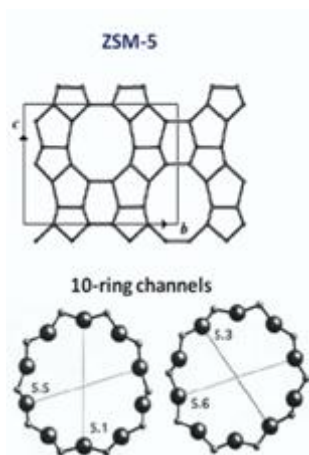


Figura 5. Estructura de una zeolita ZSM-5

Les zeolites ZSM-5 tenen un sistema porós tridimensional format per canals amb anells de 10. El diàmetre del porus és de 5.1 x 5.5 Å i 5.3 x 5.6 Å. El seu sistema porós no connecta grans cavitats però, si hi ha interseccions amb gran quantitat d'espai lliure que permeten portar a terme interaccions moleculars [15].

3.2.2. Zeolita Beta

La zeolita Beta presenta un sistema porós tridimensional de canals amb anells de 12 i diàmetre de porus 6.6 x 6.7 Å i 5.6 x 5.7 Å, sent la seva estructura molt flexible. A la figura 6 s'observa una estructura típica de les Beta zeolites.

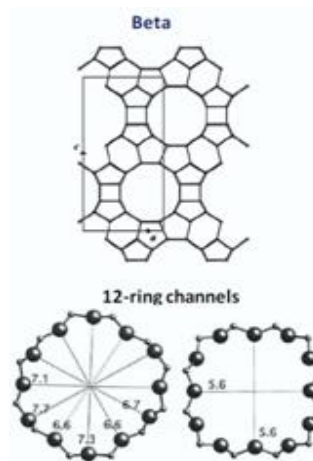


Figura 6. Estructura de Beta zeolita

Una altra diferència respecte la ZSM-5, és que la Beta zeolita es sintetitza habitualment amb una relació Si/Al menor, per tant, la presència de cations a l'estructura és més gran. Així, tenen una major capacitat de bescanvi de cations de manera que també poden accentuar les seves propietats àcides. Un altre detall molt important, és que la zeolita Beta és menys cristal·lina que la ZSM-5.

3.3. Materials mesoporosos ordenats. SBA-15

Una de les principals limitacions de les zeolites són les dimensions i accessibilitat dels seus microporus (< 2nm) que limiten les seves aplicacions a molècules petites i a molècules orgàniques o biològiques de cadena curta. Per tant, resulta molt interessant la síntesi de materials mesoporosos ordenats amb un sistema de mida de porus entre 1.5-30 nm.

Els materials mesoporosos ordenats tenen propietats que altres materials porosos no tenen. Les principals propietats s'esmenten a continuació [16]:

- Mida i forma de porus ben definida.
- Sistema de porus molt ordenat.
- Alta porositat i àrea superficial.
- Existència de microporus en la paret amorfa

- Aplicació en la catàlisi de molècules grans, processos biològics, adsorció selectiva i com a material funcional.

En la síntesi de materials mesoporosos ordenats hi ha tres components principals: les espècies inorgàniques (normalment silícies) per formar la paret inorgànica, el “template” o motlle (en la major part de casos un surfactant), l’assemblatge del qual guiarà la formació de la mesofase, i el medi de reacció (solvent). L’ús del surfactant, permet que un cop eliminat, s’obtingui un material amb una distribució uniforme dels porus. A la figura següent és veu el típic mecanisme de síntesi d’un material mesoporós ordenat:

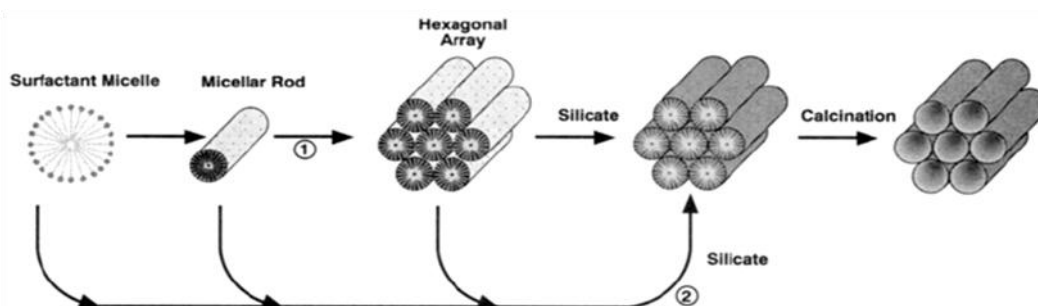


Figura 7. Mecanisme de formació de materials mesoporosos ordenats amb estructura hexagonal [17]

Els materials SBA-15 són un dels tipus de materials mesoporosos ordenats amb estructura hexagonal i es caracteritzen per presentar una paret silícia de 2-6 nm, amb una mida de porus major a 4 nm, elevada estabilitat tèrmica (~900 °C) i estabilitat hidrotermal [16]. Aquests materials també es poden funcionalitzar, per tal de modificar les seves propietats en catàlisi.

3.4. Tècniques de caracterització

3.4.1. Difracció de Raig-X

Aquesta tècnica tracta de fer incidir raigs-X amb un angle i una longitud d’ona sobre un material en estat sòlid, ordenat i periòdic. En fer incidir aquesta radiació, es produeix un fenomen de difracció d’ones en fase. El que s’obté en fer un anàlisi de difracció de raig-X és un difractograma. En aquest, es poden

veure el diversos pics corresponents a una difracció que ve expressada pels índex de Miller (hkl), i caracteritzada per l'angle i la intensitat de la difracció.

El fonament d'aquesta tècnica es basa en la llei de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

On λ , és la longitud d'ona de la radiació X, d_{hkl} és la distància entre plans i θ l'angle de la radiació dispersa. Cada compost dóna difractogrames diferents, per tant, es poden distingir els diversos materials a partir d'aquesta tècnica.

Les mostres s'han analitzat un equip Siemens D5000 utilitzant una radiació de $\text{CuK}\alpha$ amb filtre de níquel. Els difractogrames s'han obtingut amb un rang d'angles 2θ de 0° fins a 70° . Per a les mostres de SBA-15 (materials mesoporosos ordenats) s'ha fet l'anàlisi a angles baixos, entre 0° fins a 10° amb rampa de $0.02^\circ/\text{min}$. Les fases cristal·lines han estat identificades utilitzant el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), on 48-0074 i 37-359 corresponen als patrons de les zeolites Beta i ZSM-5, respectivament. La cristal·linitat s'ha calculat a partir del pic (051) per a les mostres ZSM-5, i la senyal $2\theta = 22.4^\circ$ s'ha utilitzat per mesurar la cristal·linitat de les mostres Beta.

3.4.2. Fisisorció de nitrogen

Aquesta és una tècnica que permet determinar l'àrea superficial i el tipus de porositat específica d'un sòlid.

Quan la superfície d'un sòlid es posa en contacte amb un gas (en aquest cas nitrogen), es dóna un equilibri entre les partícules adsorbides i les del gas. Aquest equilibri depèn de la pressió i temperatura del gas.

Com s'ha dit abans, aquest gas és nitrogen, i sol tenir una interacció feble. La informació de la porositat i de l'àrea superficial, ve en funció de la isoterma d'adsorció i desorció. Aquesta isoterma es representada en funció del volum adsorbit i la pressió de nitrogen a -196°C . Es poden trobar diferents tipus de materials en funció de la mida de porus:

- Microporus (< 20 Å)
- Mesoporus (20-500 Å)
- Macroporus (> 500 Å)

La isoterma és característica de cada sòlid. El tipus de isoterma que hi ha ve en funció de la porositat de cada sòlid. A la figura 8 es poden veure les isotermes característiques dels diferents tipus de sòlids. Les isotermes venen representades en funció de la pressió relativa del nitrogen front el volum de nitrogen adsorbit sobre la superfície de la mostra:

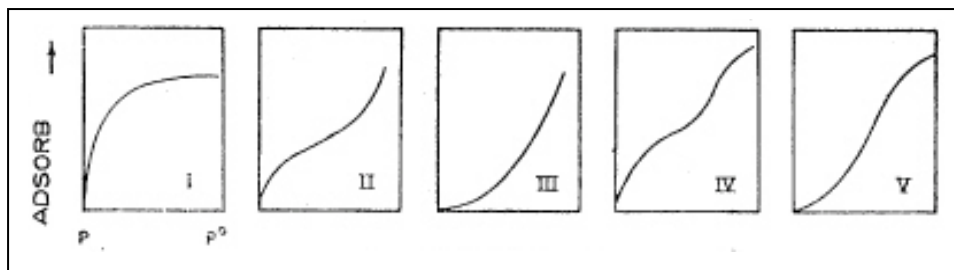


Figura 8. Tipus d'isotermes d'adsorció

TIPUS I. Sòlids microporosos

TIPUS II. Sòlids macroporosos

TIPUS III. Forta interacció adsorbat-adsorbat

TIPUS IV. Sòlids mesoporosos

TIPUS V. Semblant al tipus III i presència de mesoporus

Per calcular l'àrea superficial disponible de materials porosos s'utilitza el mètode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Per calcular l'àrea BET s'utilitza la següent equació lineal.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P^0}$$

On V és la quantitat adsorbida a una determinada pressió relativa P/P⁰ i V_m és el volum de monocapa. Per determinar el valor d'àrea superficial BET es calcula mitjançant la següent equació:

$$A (BET) = \frac{V_m \cdot L \cdot A_m}{M}$$

On L és el número d'Avogadro, A_m és l'àrea ocupada per cada molècula de nitrogen adsorbida (0.162 nm^2 a -196°C) i M és la massa del gas adsorbit.

Cal especificar que aquest càlcul s'obté directament de l'equip.

Abans de fer l'anàlisi, cal tenir en compte que s'ha de desgasificar la mostra (neteja de la superfície). Aquest procés és duu a terme amb temperatura i buit.

Per a l'anàlisi adsorció-desorció a -196°C s'ha utilitzat un equip Quadrasorb SI *surface analyser* de la marca Quantachrome. El tractament previ de desgasificació per a totes les mostres s'ha fet a 300°C durant 6 hores excepte per a les mostres sulfonades en les que s'ha realitzat a 150°C durant 12 hores.

3.4.3. Anàlisi termogravimètric

El fonament d'aquesta tècnica es basa en variacions de pes per l'eliminació alguna espècie química per l'acció d'augmentar la temperatura.

L'equip consisteix en una balança que detecta petites variacions de pes dins d'un forn que arriba fins als 1000°C . A més, té un corrent de gas constant (en aquest cas és aire) que passa per damunt de la mostra. El termograma és la representació final de la variació de pes en funció de la temperatura.

En aquest treball s'ha fet servir una termobalança TA Instruments. Els termogrames s'han fet per a les mostres sulfonades amb una rampa des de 50 a 800°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en flux d'aire amb l'objectiu de comprovar si s'havia produït la incorporació dels grups organosulfònics.

3.4.4. Microscòpia electrònica

La microscòpia electrònica permet visualitzar la mida i la morfologia de les partícules. També pot donar informació de la composició de les partícules, per exemple, mitjançant la detecció de raig-X que es produeixen per la interacció

d'electrons amb la matèria, o mitjançant un anàlisi de com els electrons són difractats. La utilització de diferents tipus de lents, permet veure compostos o mostres amb més detall. El que es veu, és l'energia d'aquests electrons excitats.

3.4.4.1. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Aquesta tècnica consisteix en la incisió d'un feix d'electrons sobre la superfície de la mostra a visualitzar. Aquest feix d'electrons, enfocat per lents electromagnètiques a través d'una columna de buit, es projecten sobre la superfície de la mostra on els electrons reboten sobre la superfície de la mostra o provoquen l'emissió d'electrons secundaris. La mostra ha d'estar recoberta per una capa d'or.

L'equip emprat ha estat JEOL JSM6400 operant a voltatge de 25kv. Els augments emprats s'especifiquen al peu de cada imatge i han estat entre 600-20000x.

3.4.4.2. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

La tècnica de treball de TEM és diferent a la de SEM, ja que, en aquest cas el feix d'electrons incideix sobre la mostra i la penetra. D'aquesta manera es pot visualitzar l'interior de la mostra.

L'equip emprat per fer l'anàlisi ha estat un JEOL JSM1011 operant a un voltatge de 80kV. Les mostres han estat dispersades en etanol i una gota de la suspensió és posada sobre una reixa de coure coberta per una capa de carboni i assecat a temperatura ambient abans de cada mesura. Els augments emprats s'especifiquen al peu de cada imatge i han estat entre 25000 i 500000.

4. Part experimental

4.1. Reactius i materials comercials

Tot els materials i reactius comercials que s'han fet servir en aquest treball es troben a les taules 2, 3 i 4 següents:

- Zeolites comercials

Taula 2. Característiques i toxicitat de les zeolites emprades a la reacció

Zeolita	Casa comercial	Toxicitat	Manipulació
Na-ZSM-5 (Si/Al=20)	ZEOCHEM	No s'observen	Bata i ulleres de seguretat
Na-Beta (Si/Al=10)	ZEOCHEM	No s'observen	Bata i ulleres de seguretat

- Reactius

Taula 3. Característiques i toxicitat del reactius i materials emprats a la reacció

Reactiu / Material	Casa comercial	Toxicitat	Manipulació
HCl (35%)	GPR RECTAPUR	Corrosiu i tòxic	Bata, guants, ulleres de seguretat i vitrina
Nitrat d'amoni (99%)	Fisher Scientific, UK	Explosiu si s'escalfa molt	Bata, guants i ulleres de seguretat
2-(4- Clorosulfonilfenil)- etiltrimetoxisilà(50%) en clorur de metilè	Fluoro-Chem	Tòxic per ingesta i inhalació. Reacciona violentament amb aigua	Bata, guants, ulleres de seguretat i vitrina

Taula 4. Característiques i toxicitat del reactius i materials emprats a la reacció

Reactiu / Material	Casa comercial	Toxicitat	Manipulació
Tetraetil ortosilicat (98%)	Sigma Aldrich	Inflamable , nociu en cas d'inhalaació i irritable pels ulls	Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Metanol (99,9%)	GPR RECTAPUR	Inflamable, tòxic per inhalaació, contacte amb la pell i ingesta	Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
1-Butanol (99%)	SDS	Inflamable, nociu per ingesta i inhalaació de vapors provoca vertígens	Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
1,2-Carbonat de glicerol (90%)	Tokyo Chemical Industry	Toxicitat baixa per ingesta o contacte amb la pell	Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina.
Glicidol (96%)	Aldrich Chemistry	Combustible, tòxic per inhalaació, contacte amb la pell o ingesta	Bata, ulleres de seguretat, guants i vitrina
Poli(etilenglicol)- <i>bloc</i> - poli(propilenglicol)- <i>bloc</i> - poli(etilenglicol)	Aldrich Chemistry	Combustible i tòxic per ingesta	Bata i ulleres de seguretat

4.2. Preparació de catalitzadors

A continuació es descriuen els mètodes que s'han fet servir per sintetitzar i modificar diferents materials que posteriorment s'han utilitzat com a catalitzadors.

4.2.1. Síntesi de materials mesoporosos ordenats SBA-15

- **Síntesi de SBA-15 amb funcionalització àcida (sulfonació)**

Inicialment, es dissolen 4 g de copolímer tribloc poli(etilenglicol)-*bloc*-poli(propilenglicol)-*bloc*-poli(etilenglicol) en 125 ml de solució 2 M HCl a temperatura ambient. Després d'estar tot dissolt, s'escalfa fins 40 °C, s'afegeixen 9 g de TEOS (tetraetil ortosilicat) i s'agita durant 45 min. Després, afegim 2.8 g d'agent sulfonant(CSPTMS) i es fica a reflux al microones (Milestone ETHOS-TOUCH CONTROL) durant 2h a 40 °C, per fer l'etapa de sulfonació. A continuació, la mostra es posa en un autoclau i es manté a 100 °C durant 24 h en una estufa per a l'envelliment. Posteriorment, es renta, es filtra i es procedeix a realitzar una extracció amb etanol a reflux durant 24 h. Finalment, es calcina la mostra a 200 °C durant 24 h [11, 18].

Aquests últims 2 processos (reflux amb etanol i calcinació a 200 °C) són necessaris per extreure el motlle amb el que es sintetitza el catalitzador (surfactant). No es podria fer una calcinació a 400 o 500°C per extreure el surfactant perquè el grup sulfònic que s'ha introduït marxa a partir 360 °C [11]. A partir d'ara aquesta mostra SBA-15 sulfonada s'anomenarà SBA-15-S-(C).

- **Síntesi de SBA-15**

La síntesi de SBA-15 es va realitzar amb el mateix procediment descrit a l'apartat anterior però sense fer el pas de sulfonació (reflux al microones durant 2h a 40 °C). Aquesta mostra sintetitzada s'ha anomenat SBA-15-(C). A més a

més, es va preparar una altra mostra SBA-15 però fent el procés d'envelliment en microones a 100°C durant 3 h (mostra SBA-15-(MW) enlloc de 100°C durant 24 h que s'havia fet per a la mostra envellida amb escalfament convencional (SBA-15-(C)).

4.2.2. Modificació de zeolites

4.2.2.1. Preparació de H-zeolites

La modificació de les zeolites comercials Na-ZSM-5 (en endavant mostra Z) i Na-Beta zeolita (en endavant mostra B) per obtenir la seva forma àcida s'ha dut a terme mitjançant bescanvi catiònic, seguint un procediment prèviament descrit [19].

- **H-ZSM-5**

1 g de zeolita Na-ZSM-5 comercial (Z) es va posar a reflux durant 1h a 100 °C en 8 ml de NH_4NO_3 1M. Posteriorment, es va rentar varies vegades amb aigua desionitzada, es va filtrar i es va deixar assecar al forn tota la nit a 80 °C. Finalment, es va calcinar a 540 °C durant 5 hores. La mostra obtinguda H-ZSM-5 a partir d'un mètode de bescanvi catiònic s'anomenarà HZ.

- **H-Beta zeolita**

1 g de la Na-Beta zeolita comercial (B) es va posar a reflux amb 8 ml de NH_4NO_3 1M durant 1 hora i a 100 °C. Posteriorment, es filtra i es renta amb abundant aigua desionitzada i es deixa assecar a l'estufa tota la nit (80 °C). Per finalitzar, calcinem a 540 °C durant 5 hores. La mostra obtinguda és la H-Beta que a partir d'ara s'anomenarà HB.

4.2.2.2. Preparació de zeolites sulfonades

- **ZSM-5 sulfonada**

2 g de zeolita comercial ZSM-5, 150 ml HCl 2M i 1.8 g d'agent sulfonant CSPTMS es barregen. La quantitat d'agent sulfonant afegida és la quantitat òptima per a sulfonar la zeolita ZSM-5 descrita anteriorment [12]. Aquesta mescla es posa a reflux en un forn microones durant 2h a 40 °C. Després, es renta abundantment amb aigua desionitzada, es filtra i es deixa assecar tota la nit a l'estufa a 80 °C. La mostra modificada ZSM-5 sulfonada a partir d'ara s'anomenarà ZS.

- **Beta zeolita sulfonada**

2 g de zeolita comercial Beta en 150 ml de solució HCl 2 M es tracten amb 1.4 g d'agent sulfonant CSPTMS a 40 °C durant 2h amb reflux per microones. La quantitat d'agent sulfonant afegida és la quantitat òptima per a sulfonar la zeolita beta descrita anteriorment [12]. Després, les mostres es renten amb gran quantitat d'aigua desionitzada, és filtren i es deixen assecar a 80 °C a l'estufa durant tota la nit. La mostra obtinguda, Beta sulfonada, s'anomenarà BS.

4.3. Sistema catalític

A la introducció, s'han descrit anteriors treballs que han dut a terme aquesta reacció. S'han trobat multitud de maneres de dur-la a terme però a continuació s'especifica el procediment que s'ha fet servir en aquest treball, basat en el descrit per *C. L. Bolívar-Díaz i col·laboradors*[9].

4.3.1. Reacció amb escalfament convencional

S'afegeixen 15 mmols de carbonat de glicerol, sense solvent, en un matràs de 3 boques de 50 ml i s'escalfa a 150 °C amb agitació magnètica i a pressió atmosfèrica i corrent de nitrogen fins arribar a la temperatura de reacció. Una vegada s'ha assolit, s'afegeix 5% en pes de catalitzador respecte a la quantitat de reactiu utilitzada, i s'inicia el temps de la reacció. Inicialment, la reacció es va deixar 23 hores, com especificava el treball de *C.L. Bolívar-Díaz i col·laboradors* [9], però com que es produïa un producte oliós no desitjat, es va baixar el temps de reacció fins a 6 hores en les mateixes condicions.

A la figura 9 s'especifica el muntatge de la reacció:



Figura 9. Muntatge reacció amb escalfament convencional

4.3.2. Reacció amb escalfament per microones

La reacció es va realitzar amb 15 mmols de carbonat de glicerol, sense solvent, a pressió atmosfèrica i un 5% en pes de catalitzador en un matràs de fons rodó de 50 ml amb 2 boques. La barreja s'introdueix en un equip de microones, amb reflux i corrent de nitrogen, on s'irradia la reacció a 400W fins arribar a 150 °C.

El temps de reacció és de 1 hora sota agitació magnètica constant [9]. A la figura 10 següent es mostra el muntatge de la reacció en microones.



Figura 10. Muntatge de la reacció al microones

4.4. Anàlisi dels productes de reacció

El producte final obtingut en cada cas es filtra i es dilueix amb metanol fins a 500 microlitres (300 microlitres de producte de reacció i 200 microlitres de metanol) per a ser analitzat en un equip de GC Shimadzu GC-2010 equipat amb una columna SupraWax-280 i detector FID. Posteriorment, s'afegeix 50 microlitres de patró intern, 1-butanol.

Les condicions del cromatògraf de gasos (GC), en mode Split, s'inicien a una temperatura de 120 °C i 3 min de temps d'estabilització. Després una rampa de 15 °C/min fins arribar a 200 °C i finalment, 20 °C/min fins a 250 °C. El temps d'espera a 250 °C és 25 min. El volum a injectar a la columna és de 1 µl.

Per calcular els valors de conversió i selectivitat a glicidol s'han fet servir les fórmules següents:

$$\text{Conversió (\%)} = \frac{\text{mols inicials} - \text{mols finals}}{\text{mols inicials}} \cdot 100$$

$$\text{Selectivitat (\%)} = \frac{\text{mols producte desitjat}}{\text{mols reactiu inicials} - \text{mols reactiu final}} \cdot 100$$

Per determinar conversió i selectivitat dels reactius i productes de la reacció s'utilitzen rectes de calibratge obtingudes a partir dels productes comercials fent servir butanol com a patró intern.

Els valors obtinguts s'especifiquen a les taules 5 i 6:

Taula 5. Recta de calibratge del glicidol obtinguda per cromatografia de gasos

[Glicidol] M	Àrea Glicidol	Àrea Patró Intern	À.Glic/ À. PatróIntern
0.05	380192,8	18765247	0,020260474
0.15	1546374,7	18860519.4	0,081990038
0.30	3630297,9	17806664.9	0,203872984
0.45	5924594	20019870.4	0,295935682
0.70	9734586,3	21242734.5	0,458254859
1.10	15720781	20711838.7	0,759023925

Pendent	Ordenada a l'origen	Coefficient R ²
0,6913	-0,0188	0.998

Taula 6. Recta de calibratge del carbonat de glicerol obtinguda per cromatografia de gasos

[C.Glic.] M	Àrea C.Glic.	Àrea Patró Intern	À. C.Glic. / À. Patró Intern
0.5	6193584.2	40932157.2	0.15131341
1	6815016.3	44442700.1	0.15334389
2	25783860.8	44888598.4	0,57439666
3	44745454.9	45251623.6	0,98881435
5	99265529.4	52870014.9	1,87753927
7	106849786	43957604.3	2,43074635

Pendent	Ordenada a l'origen	Coefficient R ²
0.3872	-0.1888	0.992

5. Resultats i discussió

5.1. Caracterització de catalitzadors

5.1.1. Difracció de Raig-X (XRD)

Totes les mostres comercials i sintetitzades es van caracteritzar mitjançant XRD. D'aquesta manera, es poden conèixer les fases cristal·lines presents en els materials i observar possibles variacions en la cristal·linitat degudes a les modificacions realitzades.

A les figures 11 i 12 es mostren els difractogrames corresponents a les mostres ZSM-5 i Beta, respectivament. En els 3 difractogrames de la Figura 11 es poden veure els pics característics de la zeolita ZSM-5 confirmant-se que les modificacions realitzades no han produït cap destrucció de l'estructura zeolítica, que es manté després de les modificacions.

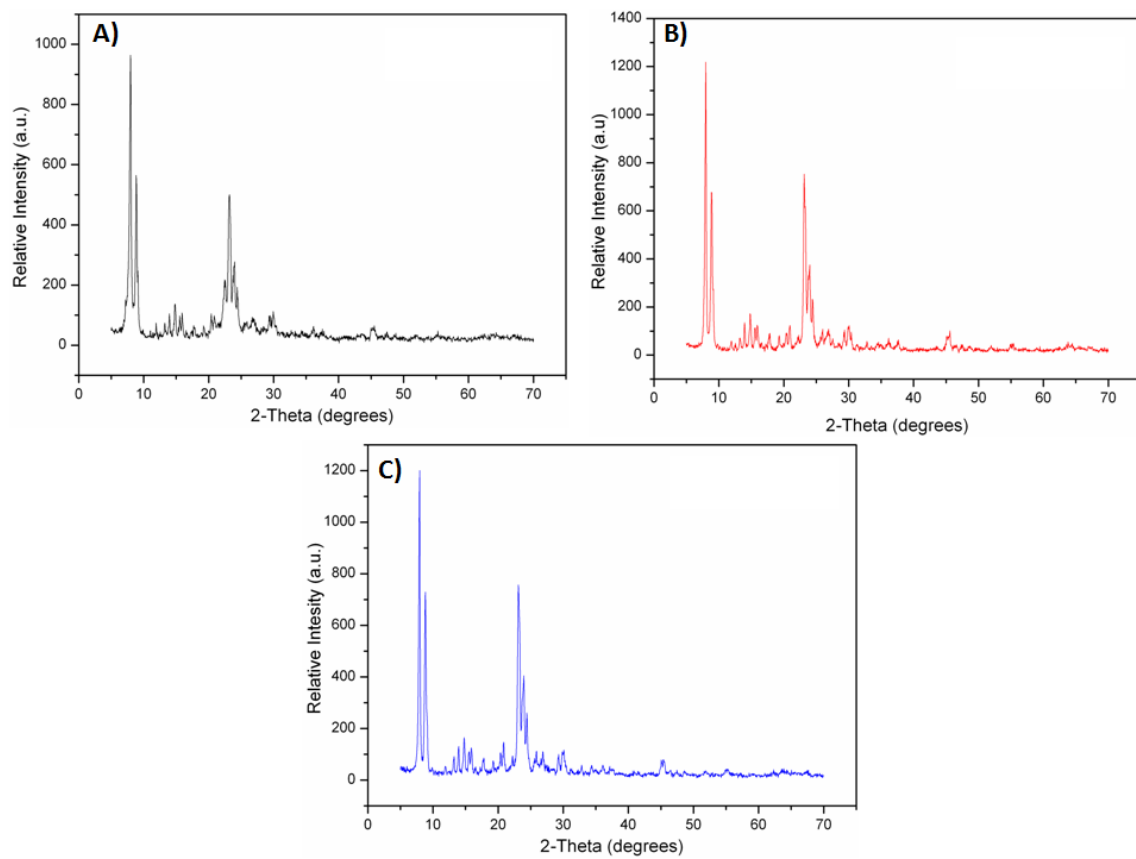


Figura 11. Difractogrames de raig-X corresponents a les mostres ZSM-5: A) Z, B) HZ, C) ZS

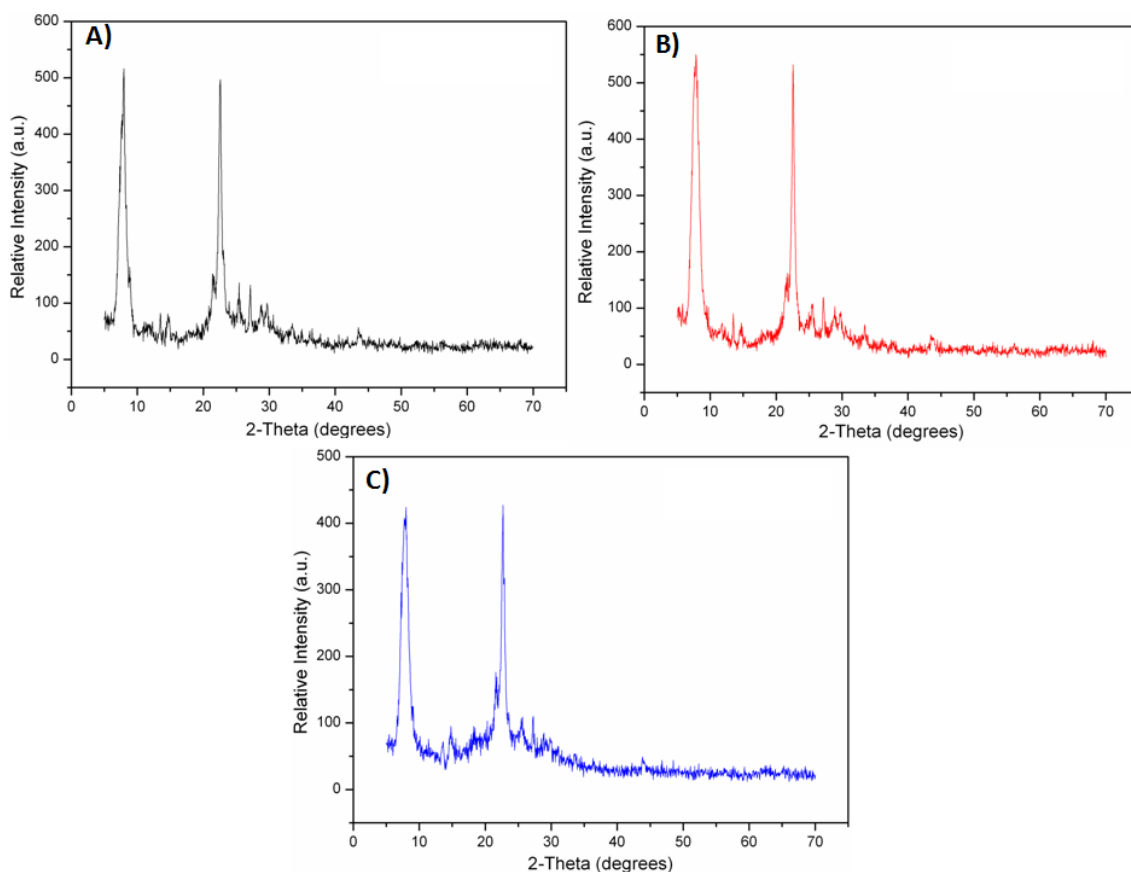


Figura 12. Difractogrames corresponents a les mostres Beta: A) B , B) HB, C) BS

El mateix comportament s'observa en els 3 difractogrames de les mostres Beta (Figura 12) que són molt semblants i on els pics detectats han estat identificats com a característics de la zeolita Beta. Aquest resultat mostren, per tant, que també les mostres Beta mantenen la seva estructura després dels tractaments realitzats, ja que no es veuen grans diferències entre els pics característics de cada difractograma.

Per tal de determinar les variacions en la cristal·linitat de les mostres es van realitzar els càlculs a partir de l'àrea del pic (051) que apareix a un angle 2θ de 23.1° per a les mostres ZSM-5 i per a les mostres beta a partir del àrea del pic que surt a $2\theta = 22.4^\circ$ [12]. A partir de les àrees calculades corresponents a cada pic s'obtenen les següents taules:

Taula 7. Cristal·linitat de les mostres ZSM-5 calculada a partir dels difractogrames

Mostra	Cristal·linitat (%)
Z	100%
HZ	85%
ZS	88%

Taula 8. Cristal·linitat de les mostres Beta calculada a partir dels difractogrames

Mostra	Cristal·linitat (%)
B	100%
HB	98%
BS	92%

Per tant, es pot concloure que amb la modificació de les mostres comercials, la cristal·linitat disminueix lleugerament. En ambdós tipus de mostres, el tractament fa disminuir una mica la cristal·linitat de la corresponent zeolita comercial inicial. També es pot afirmar que la cristal·linitat de les mostres Beta es veu menys afectada amb els tractaments post-síntesi que la de les mostres ZSM-5. El fet que la zeolita ZSM-5 comercial sigui més cristal·lina que la zeolita Beta comercial podria explicar que modificacions posteriors afectin més a la seva cristal·linitat. A la següent figura 13 es mostren els difractogrames corresponents a les mostres SBA-15:

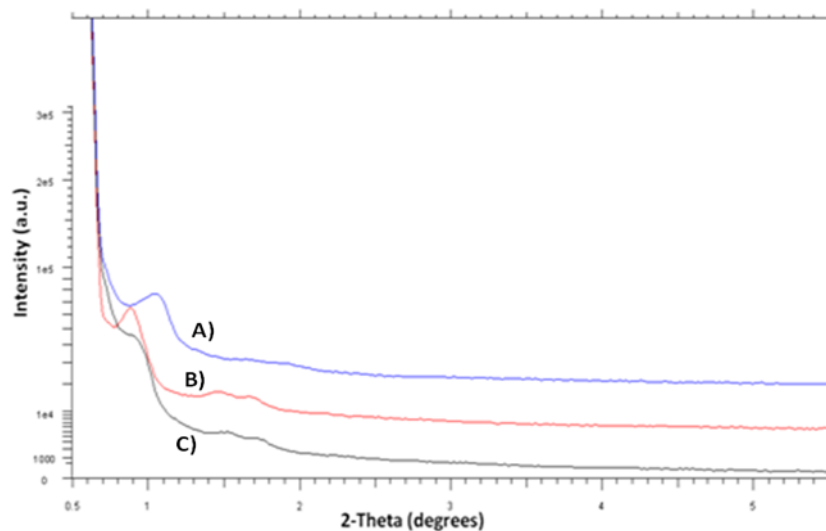


Figura 13. Difractograms corresponents a les mostres SBA-15: A) SBA-15-(MW), B) SBA-15-S-(C), C) SBA-15-(C)

En aquest cas, les mostres SBA-15 presenten els difractograms característics d'aquest tipus de sòlids mesoporosos ordenats amb estructura hexagonal, ja que s'observa un pic més intens al voltant de 1° i uns pics menys definits entre $1.5-2^{\circ}$ que indiquen que els materials sintetitzats són poc cristal·lins.

Aquests difractograms són molt diferents dels difractograms de zeolites de les anteriors figures 11 i 12, ja que aquests materials mesoporosos difracten a angles baixos.

La introducció de grups sulfònics a l'estructura del SBA-15, no ha fet disminuir la cristal·linitat del compost (Figura 13 B) que inclús és una mica major que per a la mateixa mostra preparada sense sulfonar (Figura 13 C) com es constata per la major definició del pic més intens. Per altra banda, la mostra envellida en microones (Figura 13 A), presenta una major cristal·linitat respecte a l'envellida amb escalfament convencional (Figura 13 C), confirmant que l'ús de microones permet obtenir un material més cristal·lí en molt menys temps (3 h en microones en front de 24 h en escalfament convencional).

5.1.2. Fisorció de nitrogen

Les anàlisis de fisorció de nitrogen es van portar a terme per determinar l'àrea superficial disponible i la distribució de la mida de porus de cada mostra.

A la figura 14 es poden veure les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen de les mostres ZSM-5 (Z, HZ i ZS), mentre que a la figura 15 es mostren les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen de les mostres Beta (B, HB i BS). En tots els casos, en un gràfic petit a l'esquerra, es pot veure la distribució de la mida de porus per a cada mostra.

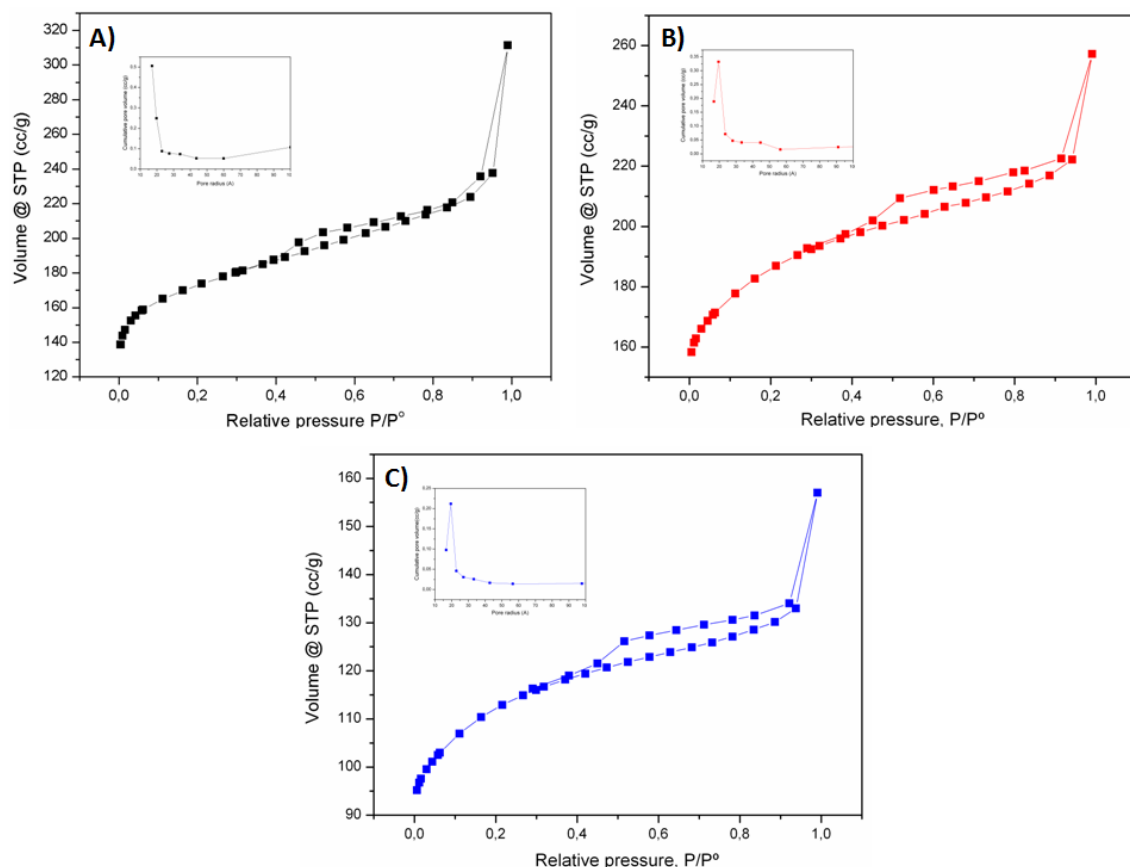


Figura 14. Isotherms d'adsorció-desorció de nitrogen de les mostres ZSM-5: A) Z, B) HZ, C) ZS

En les mostres ZSM-5 es veu, a pressions relatives baixes, com l'isoterma adopta la forma tipus I, segons la classificació d'isoterms esmentada en l'apartat 3.4.2. que correspon a sòlids microporosos. En els gràfics corresponents a la distribució de mida de porus, es pot observar una distribució

molt uniforme, tal i com era d'esperar en materials zeolítics, amb un màxim al voltant de 20 Å. Comparant entre les 3 mostres, s'observa l'aparició d'una certa mesoporositat (entre 40-50 Å) per a la mostra HZ que podria explicar-se per una lleugera desaluminació de la mostra durant el procés de calcinació, com s'ha observat per altres autors [19].

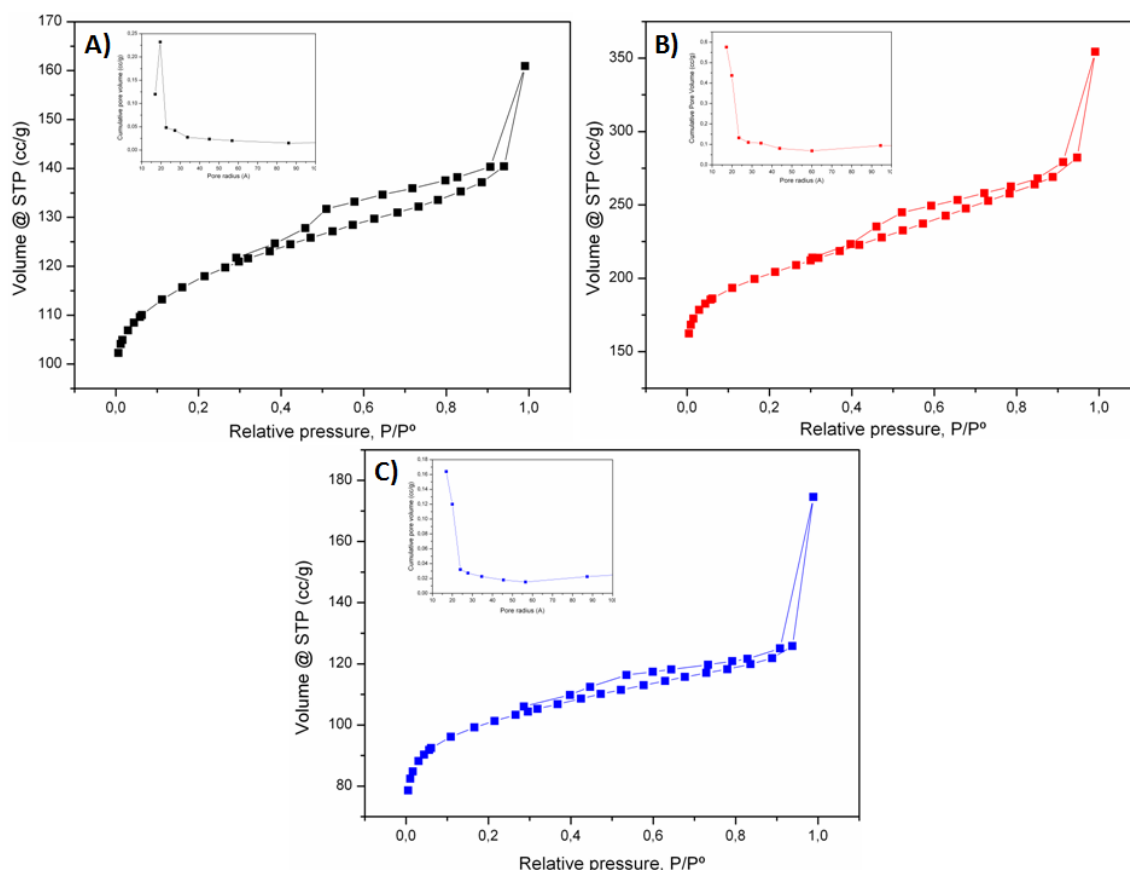


Figura 15. Isothermes d'adsorció i desorció de les mostres Beta: A) B, B) HB, C) BS

Per a les mostres corresponents a les zeolites beta (Figura 15), es veuen unes isothermes d'adsorció-desorció de nitrogen molt semblants a les de les mostres de la ZSM-5 observant-ne, clarament a pressions relativament baixes la forma característica de les isothermes tipus I corresponents a sòlids microporosos. El valor màxim de distribució de la mida de porus es troba per sota dels 20 Å, per tant, es conclou que tenim un material microporós. També s'observa l'aparició d'una certa mesoporositat (entre 40-50 Å) per a la mostra HB que podria explicar-se per una lleugera desaluminació de la mostra durant el procés de calcinació, tal i com s'ha comentat anteriorment per a la mostra HZ.

Per últim, a la figura 16, es mostren les isoterms d'adsorció-desorció de nitrogen corresponents als materials sintetitzats SBA-15.

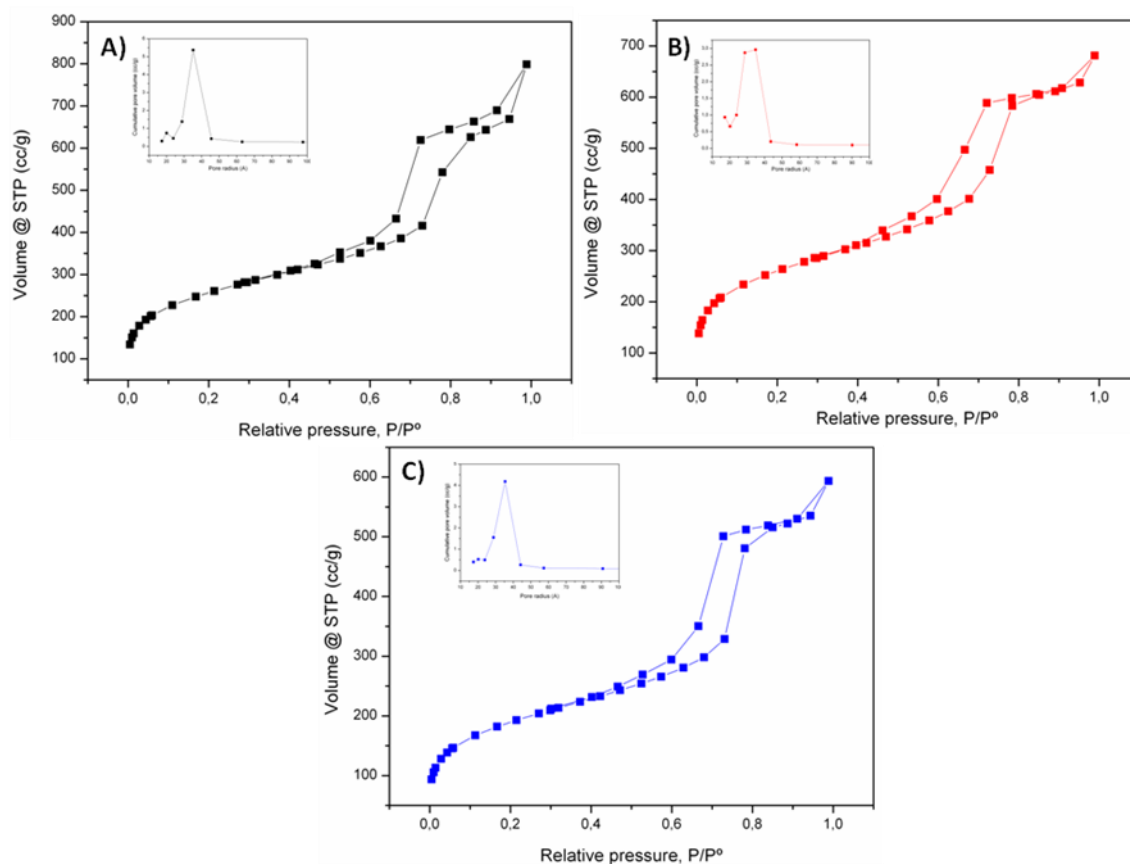


Figura 16. Isothermes d'adsorció-desorció de les mostres SBA-15: A) SBA-15-C, B) SBA-15-S-(C), C) SBA-15-(MW)

La forma de l'isoterma de les mostres SBA-15 és del tipus IV segons la classificació de l'apartat 3.4.1, que correspon a sòlids mesoporosos. La distribució de mida de porus per a les mostres SBA-15 es troba entre valors de ~ 30-40 Å, típica de materials mesoporosos. Cal destacar la presència d'una única distribució de mida de porus en tots els casos, que indica uniformitat en la mida de porus.

Els resultats d'àrea BET per a totes les mostres es poden veure a la taula 9. Tots els materials presenten àrees superficials elevades. Les zeolites protonades (HZ i HB) presenten un àrea superficial més gran que les corresponents zeolites comercials (Z i B) degut a la formació d'una certa mesoporositat, com s'ha vist anteriorment, que s'explica per una lleugera desaluminació de les mostres durant la calcinació que es fa com a darrera

etapa en el procediment de bescanvi iònic. Contràriament, les zeolites sulfonades (ZS i BS) tenen un àrea BET inferior a les corresponents zeolites comercials (Z i B) que s'explica per la incorporació dels grups sulfònics.

Per a les mostres SBA-15, les preparades sense agent sulfonant (SBA-15-(C) i SBA-15-(MW)) presenten àrees superficials semblants mentre que la mostra sulfonada, SBA-15-S-(C), té un àrea BET menor que la corresponent mostra sense sulfonar, SBA-15-(C), degut a la incorporació dels grups sulfònics.

Taula 9. Valors d'àrea superficial de les mostres ZSM-5, Beta i SBA-15 (àrea BET)

Mostra	Àrea superficial (BET) (m ² /g)
B	450
HB	767
BS	382
Z	654
HZ	701
ZS	421
SBA-15-(C)	870
SBA-15-S-(C)	633
SBA-15-(MW)	891

5.1.3. Anàlisi termogravimètric

L'anàlisi termogravimètric de les mostres sulfonades es va portar a terme per confirmar la introducció dels grups sulfònics. Per als materials SBA-15 sulfonats, a la bibliografia s'especifica que els grups organosulfònics es perden entre 360 °C i 660 °C [11], per la qual cosa, s'hauria d'esperar una pèrdua de pes al voltant d'aquest rang de temperatures per a les nostres mostres.

A la següent figura es mostren els termogrames obtinguts per a les tres mostres sulfonades:

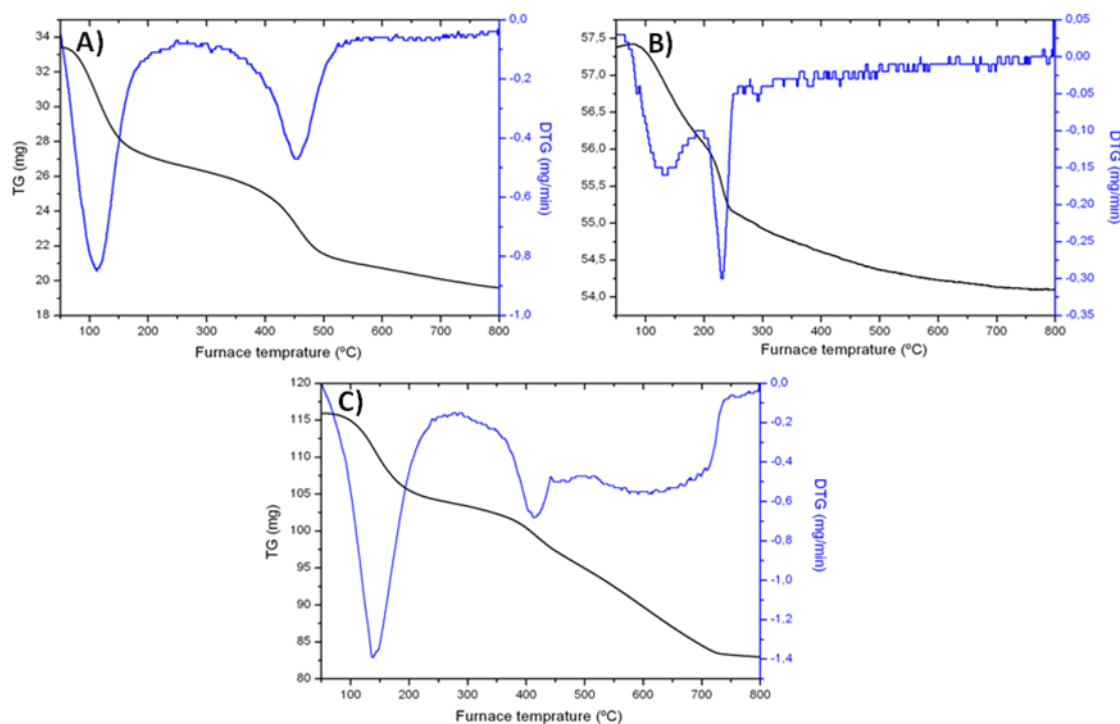


Figura 17. Gràfics de l'anàlisi termogravimètric: A) SBA-15-S-(C), B) ZS, C) BS.

En tots els termogrames s'observen principalment dues pèrdues de pes importants, una primera per sota de 200°C corresponent a la pèrdua d'aigua adsorbida sobre la superfície del material, i una segona entre 360 °C i 660 °C per a les mostres BS i SBA-15-S-(C) i entre 250 °C i 300 °C per a la mostra ZS, que confirma la incorporació dels grups sulfònics en els 3 materials. La diferència de temperatures observada pot ser deguda a un diferent grau d'interacció entre els grups organosulfònics i la superfície de les mostres.

5.1.4. Microscòpia electrònica de rastreig (SEM)

Aquesta tècnica ha estat utilitzada per visualitzar la morfologia i la mida de les partícules de les mostres comercials i sintetitzades sense sulfonar i de les modificades mitjançant sulfonació. A la Figura 18, es mostren algunes micrografies obtingudes mitjançant SEM.

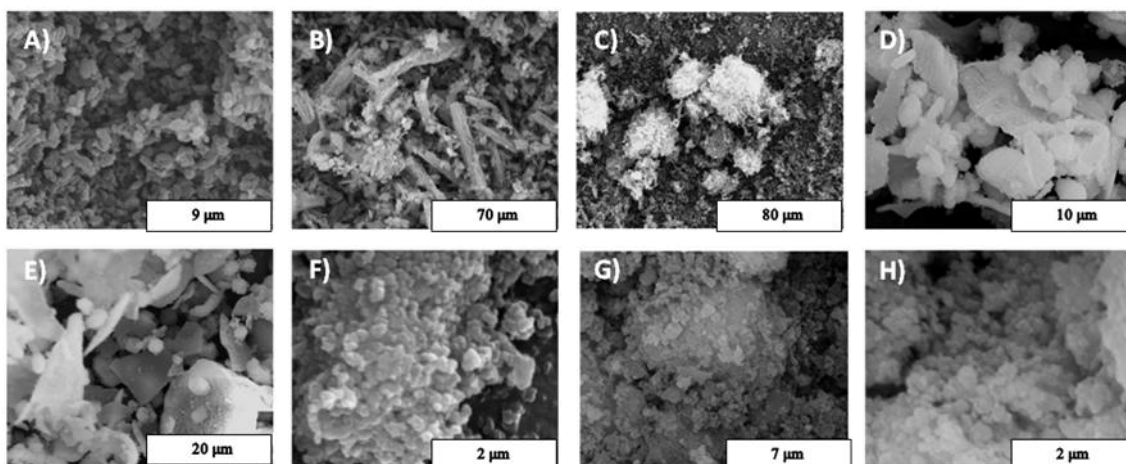


Figura 18. Imatges SEM dels catalitzadors emprats: A) SBA-15-S-(C)x2000; B) SBA-15-(C) x800; C) SBA-15-(MW) x700; D) Z x3000; E) ZS x2000; F) Bx2000; G) BS x7000;H) BS x2000

Respecte a les mostres SBA-15 (Figura 18 A-C), a les micrografies de les mostres sense sulfonar s'observa una major heterogeneïtat en la mida de les partícules mentre que la mostra sulfonada mostra unes mides de partícula bastant homogènies. En general, les partícules tenen morfologies cilíndriques “nanorods”.

Les mostres ZSM-5 (Figura 18 D-E) presenten mides de partícula variades mentre que les mostres Beta (Figura 18 F-H) tenen mides de partícula molt més homogènies. En ambdós casos, el tractament de sulfonació mitjançant post-síntesi no modifica pràcticament ni la morfologia ni la mida de les partícules, únicament en la Beta sulfonada (BS) s'observen les partícules una mica més aglomerades.

5.1.5. Microscòpia electrònica de transmissió (TEM)

Per observar amb major detall les mostres es va fer ús d'un equip TEM. Per a les mostres tipus zeolita, no es van veure gaires diferències comparant les comercials i les sulfonades (Exemple a la Figura 19) mentre que a les micrografies de les mostres SBA-15 s'observa clarament la presència dels canals mesoporosos característics d'aquests materials mesoporosos, amb mides de porus molt uniformes i superiors a les de les zeolites.

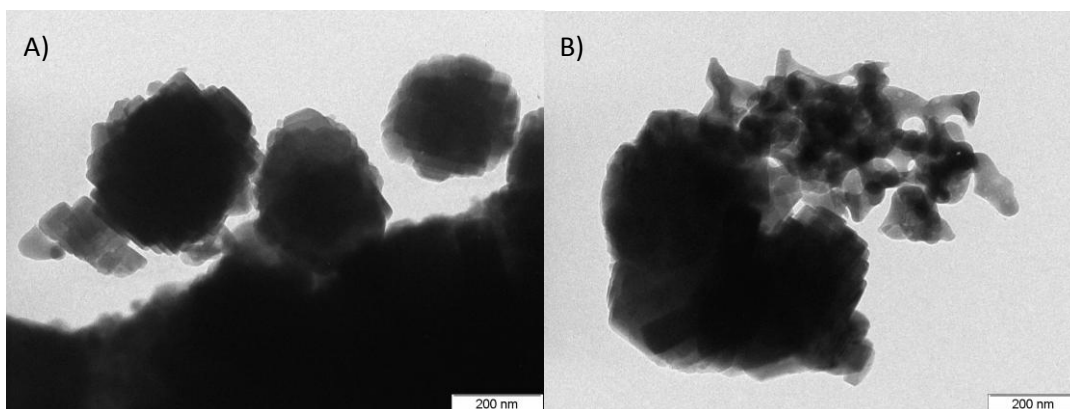


Figura 19. Micrografies TEM de les mostres: A) Z 100k; B) ZS 100k.

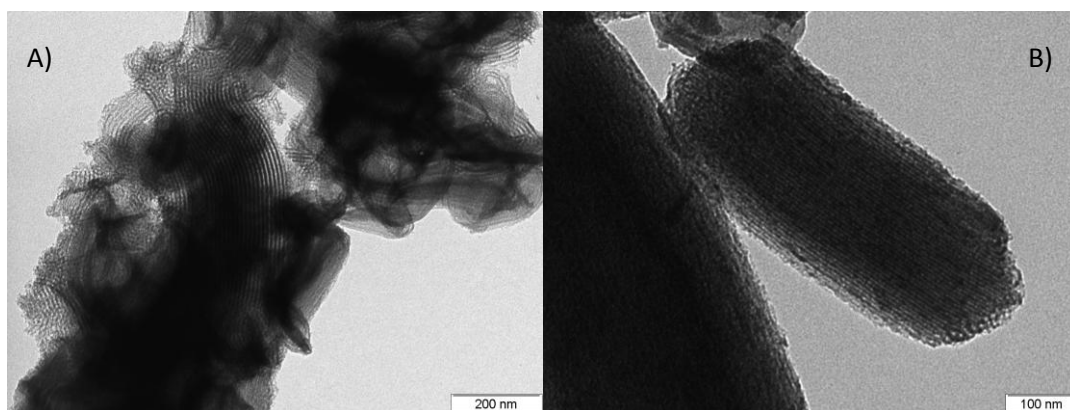


Figura 20. Micrografies TEM de les mostres: A) SBA-15-(C) 120k; B) SBA-15-S-(C) 150k.

A la figura 20 es poden veure els diversos canals de la mostra. Aquestes mostres són materials mesoporosos ordenats amb mida de porus major que la ZSM-5 i la Beta zeolita. Amb l'anàlisi TEM es poden apreciar clarament els canals dels catalitzadors. A la figura 20 B), amb un augment de 150000, es visualitza amb més detall que les cavitats del catalitzador estan més obstruïdes que no les mostres de SBA-15 sense sulfonar.

5.2. Activitat Catalítica

Algunes de les mostres comercials, sintetitzades i modificades mitjançant els diferents tractaments s'han fet servir com a catalitzadors per a la reacció de transformació de carbonat de glicerol a glicidol en les condicions indicades a la part Experimental (secció 4.3) utilitzant dos sistemes de reacció, un amb escalfament convencional i l'altre amb escalfament per microones. Els resultats es mostren a continuació.

5.2.1. Reacció amb escalfament convencional

Inicialment, la reacció es va portar a terme durant 23 hores, amb diversos catalitzadors, però com que es produïa un producte oliós no desitjat en el matràs, es va baixar el temps de reacció fins a 6 hores en les mateixes condicions. Els resultats d'activitat catalítica dels diferents catalitzadors es mostren a la següent Taula.

Taula 10. Resultats d'activitat catalítica amb escalfament convencional (150°C, 6 h)

Catalitzador	Conversió(%)	Selectivitat a glicidol (%)	Altres productes (%)
Z	4	65	35
HZ	11	95	5
ZS	24	40	60
B	8	15	85
HB	18	26	74
BS	49	8	92
SBA-15-(C)	5	4	96
SBA-15-S-(C)	21	76	24

Tots els catalitzadors presenten baixa-moderada conversió. Aquest fet pot estar relacionat amb el baix temps de reacció que s'ha fet servir en aquest sistema de reacció amb escalfament convencional. L'augment de la quantitat i força de centres àcids de Brønsted (H-zeolites i mostres sulfonades) dóna lloc a un augment en la conversió en tots els casos.

Els millors resultats de selectivitat a glicidol (95 %) s'han aconseguit amb la forma protonada de la zeolita ZSM-5 (HZ) per a un baix valor de conversió (11 %). Per als dos tipus de zeolites, s'observa la mateixa tendència. Les H-zeolites tenen una mica més selectivitat a glicidol però quan els centres de Brønsted són més forts (zeolites sulfonades) la selectivitat a glicidol disminueix significativament, i en el matràs s'observa la formació d'altres productes (productes de condensació) que no es van poder identificar mitjançant cromatografia de gasos. A banda d'aquests productes de condensació, a partir

dels cromatogrames es va detectar en tots els casos la presència de glicerol en petites quantitats. Sembla que es forma com a conseqüència de la descarbonatació d'una petita part de carbonat de glicerol amb la temperatura. També es van observar uns pics amb molt poc àrea que podrien estar relacionats amb l'aparició d'èters a partir del trencament de la cadena de 1,2-policarbonat de glicerol, tal i com suggereixen *C. I. Bolívar i col·laboradors* [9].

Per a les mostres SBA-15, l'efecte de la sulfonació és diferent. Així, la mostra sulfonada a més de tenir major conversió (com passa a les zeolites) presenta major selectivitat a glicidol. La sulfonació a les zeolites ha de donar-se, principalment a la superfície externa degut a la seva microporositat. És possible que, en aquest cas, els grups sulfònics estiguin bastant agrupats afavorint una major transformació del reactiu cap a diferents productes. Mentre que la sulfonació al material mesoporós ordenat, que es fa durant la síntesi, podria donar lloc a una millor distribució dels grups sulfònics tant en la part externa com interna del material. Aquest possible menor agrupament dels grups sulfònics podria afavorir la formació de glicidol enfront de l'aparició d'altres productes. La baixa conversió i baixa selectivitat a glicidol observada per a la SBA-15 sense sulfonar pot estar relacionada amb la baixa acidesa d'aquest material. A més a més, amb aquest catalitzador es van observar majors quantitats de glicerol, el que confirmaria que dóna lloc a una major descarbonatació del reactiu de partida.

5.2.2. Reacció amb escalfament per microones

Es van provar 4 catalitzadors (2 de zeolita i 2 del material mesoporós ordenat) en la reacció de transformació de carbonat de glicerol a glicidol en presència de microones. Els resultats d'activitat catalítica es mostren a la Taula 11. Comparant aquests valors de conversió amb els obtinguts per als mateixos catalitzadors amb escalfament convencional (Taula 10), s'observa que amb l'ús de microones augmenta la conversió en tots els casos. No obstant, la selectivitat a glicidol va ser molt baixa (< 3 %) per tots ells, i als cromatogrames es van detectar molts pics d'altres productes entre el temps de retenció 0 i la

sortida del carbonat de glicerol. Això indica que s'han format múltiples productes de trencament del reactiu/intermedi durant la reacció.

Taula 11. Resultats d'activitat catalítica amb escalfament per microones (150 °C, 1 h)

Catalitzador	Conversió (%)	Selectivitat a glicidol (%)	Altres productes (%)
Z	15	2	98
HZ	36	3	97
SBA-15-(C)	12	1	99
SBA-15-S-(C)	43	2	98

6. Conclusions

- Les modificacions realitzades a les zeolites comercials (bescanvi iònic per formar H-zeolita i sulfonació) no han afectat a l'estructura zeolítica encara que han disminuït lleugerament la seva cristal·linitat.
- L'ús de microones en l'etapa d'envelliment ha permès l'obtenció d'un material mesoporós ordenat SBA-15 amb més cristal·linitat en un temps molt menor (3 h enlloc de 24 h).
- Totes les mostres preparades presenten àrees superficials elevades (382-891 m²/g).
- Amb la tècnica TGA s'ha confirmat la incorporació de grups sulfònics a totes les mostres sulfonades.
- La tècnica TEM ha permès veure la distribució uniforme dels canals mesoporosos a les mostres SBA-15.
- Tots els catalitzadors van ser actius en la conversió del carbonat de glicerol quan es va fer la reacció amb escalfament convencional aconseguint-se la major selectivitat al producte d'interès (glicidol) amb el catalitzador H-ZSM-5 (95 %).
- L'ús de microones durant la reacció catalítica augmenta la conversió però disminueix considerablement la selectivitat a glicidol degut a la

formació de molts productes de trencament. Semblaria que les microones acceleren aquestes reaccions de trencament.

Com a conclusió final del treball, caldria destacar la dimensió social, econòmica i ambiental del mateix:

- 1) S'ha estudiat una reacció per a l'obtenció d'un producte d'alt valor afegit (glicidol);
- 2) L'ús de microones en la síntesi de materials i en reacció pot afavorir la disminució de la temperatura i del temps, amb el consegüent estalvi energètic;
- 3) La catàlisi heterogènia pot donar lloc a l'obtenció selectiva de productes d'interès, amb la corresponent disminució en la formació de residus;
- 4) La reacció proposada s'ha fet en condicions suaus (temperatura moderada, pressió atmosfèrica, absència de solvent).

7. Bibliografia

- [1]M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.46, **2007**, 4434-4440.
- [2]A. Dibenedetto, A. Angelini, M. Aresta, J. Ethiraj, C. Fragale, F. Nocito; *Tetrahedron*, Vol.67, 6, **2011**, 1308-1311.
- [3]O. Gómez-Jiménez-Aberasturi, J.R Ochoa-Gómez, A. Pesquera-Rodríguez, C. Ramírez-López, A. Alonso-Vicario, J. Torrecilla-Soria, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.85, 12, **2010**, 1663-1670.
- [4]G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parzuchowski, M. Sobiecki; *Green Chemistry*, Vol.7, **2005**, 529-539.
- [5]X. Feng, D. Taton, E. L. Chaikof, Y. Gnanou, *Macromolecules*, Vol.42, 19, **2009**, 7292-7298.
- [6]F. Charmantray, P. Dellis, S. Samreth, L. Hecquet, *Tetrahedron Letters*, Vol.47, 19, **2006**, 3261-3263
- [7]Y. Yoshida, H. Koyama, "Manufacture of glycidol with higher yield", JP04210684, **1992**.

- [8]Z. Mouloungui, J.W. Yoo, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.135, **2001**, 233-238.
- [9]C.L. Bolívar-Díaz, V. Calvino- Casilda, F.Rubio-Marcos, J.F. Fernández, M.A. Bañares; *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.129, **2013**, 575-579.
- [10]M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, R. Mokaya; *Catalysis Today*, Vol.227, **2014**, 171-178.
- [11]M. D. González, Y. Cesteros, J. Llorca, P. Salagre, *Journal of Catalysis*, Vol.290, **2012**, 202-209
- [12]M. D. González, P. Salagre, E. Taboada, J. Llorca, Y. Cesteros, *Green Chemistry*, Vol. 15, **2013**, 2230-2239.
- [13]H. M. Kingston, S. J. Haswell, "Microwave-enhanced chemistry: Fundamentals, sample preparation and applications", ACS, Washington DC, **1997**, 523-547, 551-568.
- [14]Peter T. Tanev, Jean-RémiButrille, Thomas J. Pinnavaia; "Zeolites and Molecular Sieves; Chap. 8: Nanoporous Materials", **1998**, 331-339.
- [15]D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, **1974**.
- [16]R. Xu, W. Pang, J.Yu, Q. Huo, J. Chen, "Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: synthesis and structure". John Wiley& Sons, **2007**.
- [17]J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenkert, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 114, **1992**, 10834-10843.
- [18]W. Zhao, P. Salame, F. Launay, A. Gédéon, Z.Hao; *Journal of Porous Materials*, Vol.15, **2008**, 139-143.
- [19]M. D. González, Y. Cesteros, P. Salagre, *Applied Catalysis A: General*, Vol 450, **2013**, 178-188.



Preparació i caracterització de catalitzadors heterogenis àcids per a la conversió de carbonat de glicerol a glicidol by [Luna Murillo, Beatriz Cesteros Fernandez, Yolanda](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>