

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Sn-MCM-41 EN LA PRODUCCIÓN DE NOPOL

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la actividad de diferentes materiales Sn-MCM-41, obtenidos por síntesis hidrotérmica y por deposición química al vapor (CVD) de Sn en MCM-41 con varios precursores de estaño. El contenido de estaño de los materiales se obtuvo por absorción atómica y el ordenamiento de los canales hexagonales por difracción de rayos X. La actividad para la obtención de nopol es considerable con contenidos de estaño del orden de 0.08%.

PALABRAS CLAVES: trementina, β -pineno, nopol, MCM-41, Sn-MCM-41

ABSTRACT

In this contribution the activity of Sn-MCM-41 materials obtained by hydrothermal synthesis and by chemical vapor deposition (CVD) of Sn on MCM-41 with several tin precursors is shown. Sn loading and hexagonal channel ordering were obtained by atomic absorption and X ray diffraction, respectively. High activity for nopol was considerable over those materials containing Sn loadings as low as 0.08%

KEYWORDS: turpentine, β -pinene, nopol, MCM-41, Sn-MCM-41.

1. INTRODUCCIÓN

El β -pineno es un componente que se encuentra en alta proporción en el aceite de trementina, a partir del cual se pueden obtener compuestos con mayor valor agregado [1]. En particular, el nopol se obtiene mediante la condensación de Prins entre β -pineno y paraformaldehído [2]. El nopol es un alcohol primario bicíclico, ópticamente activo, utilizado en diversos productos de limpieza y como materia prima para la obtención de otros productos químicos [3]. El nopol se puede obtener con catalizadores ácidos Lewis en fase homogénea como $ZnCl_2$ o en ausencia de catalizador a 180 °C [4, 5]; la máxima selectividad obtenida con el sistema homogéneo es del 60%. Recientemente se reportó el uso de catalizadores a base de $SnCl_4$ soportado en MCM-41 obteniéndose altos rendimientos de nopol a condiciones de reacción moderadas; posteriormente se reportó el uso de Zn-MCM-41 y el material mesoporoso Fe_3PO_4 [6, 7, 8]. En este trabajo se presenta la actividad de varios catalizadores Sn-MCM-41 en la síntesis de nopol. Dichos catalizadores se prepararon por métodos hidrotérmicos y por deposición química al vapor partiendo de $SnCl_4$ y $SnCl_2$ como fuentes de Sn.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales y métodos empleados en la preparación del catalizador $SnCl_4$ soportado en MCM-41 por deposición química de vapor (CVD) y en los ensayos catalíticos han sido descritos previamente [2]. $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (grado reactivo, AlfaAesar) se empleó como precursor en la síntesis de catalizadores por CVD y por síntesis hidrotérmica. Dadas las características del

EDWIN ALARCÓN DURANGO

Ingeniero Químico,
Universidad de Antioquia
ealarcon@udea.edu.co

AÍDA LUZ VILLA

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora
Universidad de Antioquia
alvilla@udea.edu.co

CONSUELO MONTES DE C.

Ingeniera Química, Ph.D.
Coordinadora Grupo Catálisis
Ambiental
Universidad de Antioquia
cmontes@udea.edu.co

precursor, la síntesis por CVD se realizó en un reactor de vidrio pyrex, donde una muestra de MCM-41 se puso en contacto con los vapores generados por el precursor a 450 °C mediante flujo de nitrógeno (50 mL/min); posteriormente se utilizó aire durante 30 min. Para la síntesis hidrotérmica se adaptó el procedimiento reportado por Grün para la preparación de MCM-41 [9], agregando la fuente de metal antes de la adición del tetraetil ortosilicato (TEOS). Los catalizadores se designaron de acuerdo al precursor de estaño y al método de síntesis utilizado, MC para la síntesis por CVD y MH para la síntesis hidrotérmica. La tabla 1 muestra las cantidades de metal utilizadas para la síntesis de cada uno de los materiales.

Tabla 1. Análisis elemental de Sn de los materiales sintetizados.

Ensayo	Material	$\mu\text{mol Sn/g MCM-41}^a$	% Sn	% deposición.
1	$SnCl_4$ -MC1	16 (160)	0,19	10,0
2	$SnCl_4$ -MC2	25 (80)	0,30	31,3
3	$SnCl_4$ -MC3	7 (40)	0,08	17,5
4	$SnCl_2$ -MC4	113 (320) ^b	1,34	35,3
5	$SnCl_2$ -MC5	68 (160) ^b	0,81	42,5
6	$SnCl_2$ -MC6	129 (320) ^c	1,53	40,3
7	$SnCl_4$ -MH1	195 (402)	2,31	48,5
8	$SnCl_2$ -MH2	135 (402)	1,60	33,6
9	$SnCl_2$ -MH3	94 (204)	1,12	46,1

^a Corresponde al análisis por absorción atómica, el valor entre paréntesis es la cantidad empleada en la síntesis. ^b Flujo de nitrógeno 50 mL/min. ^c Flujo de nitrógeno: 25 mL/min

Los análisis de absorción atómica se llevaron a cabo en un espectrómetro Termo Elemental SOLAAR S4. Los análisis de DRX de los materiales se realizaron en un difractor AXS Brucker provisto con una lámpara de cobre.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales

El análisis de difracción de rayos X (figura 1) de los materiales obtenidos por tratamiento de la MCM-41 con SnCl_4 ($\text{SnCl}_4\text{-MC1}$ a $\text{SnCl}_4\text{-MC3}$) mostraron las bandas características de la MCM-41: un pico pronunciado a 2.6° ($d_{100} = 33.2$) y dos picos de reflexión más pequeños a 4.6° ($d_{110} = 19.1$) y 5.4° ($d_{200} = 16.4$), indicando la formación de canales hexagonales con buen nivel de ordenamiento [9]. Sin embargo, la intensidad de las bandas disminuye respecto a las del soporte (figura 1g).

Los materiales sintetizados con SnCl_2 ($\text{SnCl}_2\text{-MC4}$ a $\text{SnCl}_2\text{-MC6}$) muestran una disminución apreciable de los picos respecto a los observados en el soporte MCM-41; esta disminución puede atribuirse a la despolimerización de la pared de silica [10] o a la reducción de la simetría hexagonal [11] dadas las condiciones, temperatura alta en presencia de gases ácidos, bajo las cuales se llevó a cabo la síntesis. En este sentido la incorporación de Sn por CVD con SnCl_4 , a temperatura menor que con SnCl_2 , conduce a materiales con canales hexagonales más ordenados; sin embargo, tiene el inconveniente de que se requiere atmósfera inerte.

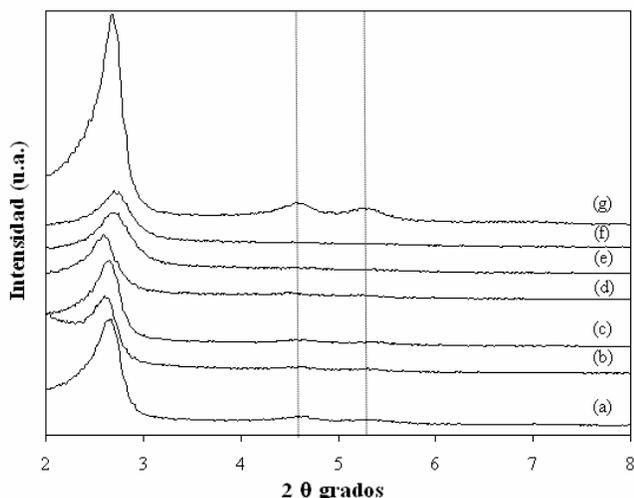


Figura 1. Difracción de rayos X de los materiales sintetizados por deposición química de vapor de SnCl_4 y SnCl_2 . (a) $\text{SnCl}_4\text{-MC1}$, (b) $\text{SnCl}_4\text{-MC2}$, (c) $\text{SnCl}_4\text{-MC3}$, (d) $\text{SnCl}_2\text{-MC4}$, (e) $\text{SnCl}_2\text{-MC5}$, (f) $\text{SnCl}_2\text{-MC6}$, (g) MCM-41.

Los análisis de difracción de rayos X de los catalizadores sintetizados por el procedimiento hidrotérmico en una sola etapa (figura 2) muestran que es posible obtener estructuras típicas de la MCM-41 pero con bajo nivel de

ordenamiento. Al utilizar la mayor cantidad de SnCl_2 durante la síntesis ($\text{SnCl}_2\text{-MH2}$) no se obtuvieron los picos característicos de la MCM-41, mientras que el material $\text{SnCl}_2\text{-MH3}$, con menor contenido de estaño, sí mostró dichas bandas. El catalizador $\text{SnCl}_4\text{-MH1}$ sintetizado con las mismas cantidades de precursor que $\text{SnCl}_2\text{-MH2}$ mostró una banda más definida a 2.6° .

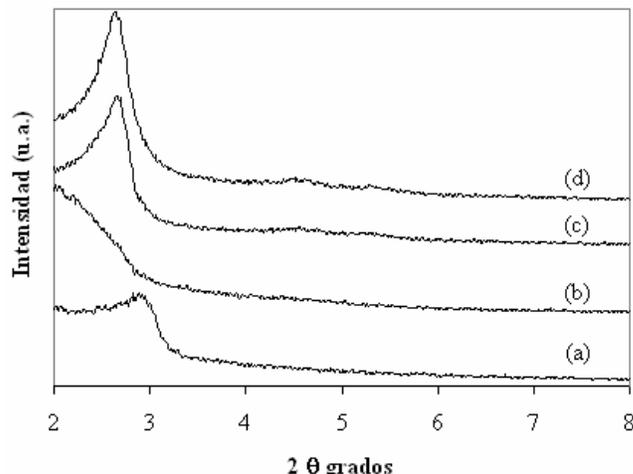


Figura 2. Difracción de rayos X de los materiales obtenidos por síntesis hidrotérmica. (a) $\text{SnCl}_4\text{-MH1}$, (b) $\text{SnCl}_2\text{-MH2}$, (c) $\text{SnCl}_2\text{-MH3}$, (d) MCM-41.

Los análisis por absorción atómica de Sn, tabla 1, indican que es más eficiente la deposición de Sn por CVD con SnCl_2 que con SnCl_4 (ensayos 1 y 5), probablemente debido a la temperatura alta utilizada en la síntesis; adicionalmente, al aumentar el tiempo de residencia de los gases se incrementó ligeramente el Sn depositado (ensayos 4 y 6). Por el contrario, cuando la fuente de Sn se adicionó directamente durante la síntesis de la MCM-41, el SnCl_4 fue más eficiente como precursor (ensayos 7 y 8). El porcentaje de deposición alto observado con SnCl_4 por el método hidrotérmico puede deberse a su alta reactividad con agua. Al disminuir la cantidad de SnCl_2 utilizado en la síntesis, el porcentaje de deposición aumentó (ensayos 8 y 9).

3.2 Actividad catalítica

Bajo las condiciones de reacción utilizadas, se obtuvieron conversiones de β -pineno entre 80 y 99 % (figura 3); en la selectividad a nopol se observaron variaciones más significativas, debido posiblemente a la formación de productos derivados de la isomerización de β -pineno y nopol en presencia de sitios ácidos. Las selectividades más altas fueron obtenidas con los catalizadores sintetizados con SnCl_4 por CVD, específicamente con el catalizador con menor contenido de Sn, $\text{SnCl}_4\text{-MC3}$. Posiblemente una dispersión más alta en estructuras de canales hexagonales más definidas, como consecuencia de un contenido bajo del metal, son responsables del mejor desempeño de los materiales obtenidos por CVD de SnCl_4 . De los materiales obtenidos por síntesis

hidrotérmica, las mayores selectividades fueron obtenidas con los materiales SnCl₂-MH2 y SnCl₄-MH1.

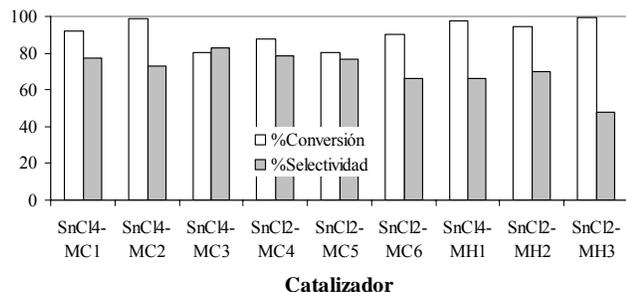


Figura 3. Actividad catalítica de los materiales sintetizados. Condiciones de reacción: 0.25 mmol β-pineno, 0.5 mmol HCHO, 25 mg catalizador, 0.5 mL tolueno, 90 °C, 1 h.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que por el método CVD se obtienen catalizadores más selectivos que por síntesis hidrotérmica, en contraste con lo obtenido por Corma y Renz [6]. No obstante, teniendo en cuenta que el método hidrotérmico es mucho más sencillo, se deberán desarrollar estudios adicionales en los que se modifiquen los parámetros de síntesis del catalizador de tal forma que se mejore la selectividad.

4. CONCLUSIONES

En general, las conversiones son similares con los catalizadores preparados por ambos métodos. Las mayores selectividades se obtuvieron con los materiales sintetizados por CVD (hasta el 82%).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia el apoyo a través del Centro de Excelencia CENIVAM, contrato RC No.432. E.A. también agradece a Colciencias la beca para estudios de doctorado.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] SWIFT, K.A.D. Catalytic transformations of the major terpene feedstocks. *Topics in Catalysis*. V. 27. p 143-155. 2004.
- [2] VILLA de P., A.L.; ALARCÓN, E.; MONTES de C., C. Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts. *Catalysis Today*. V. 107-108. p 942-948. 2005.
- [3] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of chemical technology*. 4th edition, Vol.26, John Wiley & sons, New york, 1997.
- [4] BAIN, J. P. Nopol. The reaction of β-pinene with formaldehyde. *Journal of American Chemical Society*. V. 68. p 638-641. 1946.
- [5] RICCA, J.M.; DERIAN, P.J.; HECAEN, J.P.; MERCIER, J.M. Derivatives of terpene origin,

surfactant and/or fragrant composition containing them and detergent formulation based on this composition. United States Patent No 5674823. 1997.

- [6] CORMA, A.; RENZ, M. Water-resistant Lewis-acid sites: carbonyl-ene reactions catalyzed by tin-containing, hydrophobic molecular sieves. *ARKIVOC*. V. 8. p 40-48. 2007.
- [7] SELVARAJ, M.; KAWI, S. Highly selective synthesis of nopol over mesoporous and microporous solid acid catalysts. *Journal Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 246. p 218-222. 2006.
- [8] PILLAI, U. R. ; SAHLE DEMESSIE, E. Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation. *Chemical Communication*. p 826-827. 2004.
- [9] GRÜN, M.; UNGER, K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*. V. 27. p 207-216. 1999.
- [10] ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; WHITTAKER, A.K.; MILLAR, G.J.; ZHU, H.Y. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *Journal of Physical Chemistry B*. V. 101. p 6525-6531. 1997.
- [11] SAVIDHA, R.; PANDURANGAN, A. Isopropylation of toluene: a comparative study of microporous zeolites and mesoporous MCM-41 materials. *Applied Catalysis A: General*. V. 276. p 39-50. 2004.