

# CATALIZADORES PARA BIORREFINERÍAS: PRODUCTOS DE C3 A PARTIR DE LA HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL

Martinez Valentina, Gatti Martin N., Sosa Alexis, Pizzio Luis. R., Pompeo Francisco (fpompeo@quimica.unlp.edu.ar)

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA).

## OBJETIVO

Evaluar catalizadores de Ni y Pt en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para la obtención de productos C3 en fase líquida, utilizando un soporte de sílice modificado por inclusión de ácido tungstofosfórico.

## METODOLOGIA

### Preparación de catalizadores

**MÉTODO** Impregnación a humedad incipiente

**SOPORTE** SiO<sub>2</sub> (Sintetizado mediante método sol-gel usando TEOS y P123)

**MODIFICADOR** Ácido tungstofosfórico (TPA)

**PRECURSORES** Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>

**SOLVENTE** H<sub>2</sub>O

**SECADO** Estufa a 105°C durante 12 h

**CALCINACIÓN** Aire estanco en mufla, 90 min Pt (300 °C), Ni (Sin calcinación)

**REDUCCIÓN** Flujo de H<sub>2</sub>, 50 ml/min 10 °C/min, 90 min Pt (300 °C), Ni (500 °C)

### Ensayos de reacción

**REACTOR** Discontinuo (Bergohf BR 100)

**REACTIVOS** Glicerol de grado analítico en solución acuosa al 5 y 30 %p/p y agua destilada

**RELACIÓN CATALIZADOR/GLICEROL** 0,16 g catalizador/g glicerol

**TEMPERATURA** Ni/SiO<sub>2</sub>-TPA (x) (220 °C)  
Pt/SiO<sub>2</sub>-TPA (x) (200 °C)

**PRESIÓN/TIEMPO** 2 MPa de H<sub>2</sub> (inicial), 2 h de reacción

**ANÁLISIS DE PRODUCTOS** CG - TCD (productos gaseosos)  
CG - FID (productos líquidos)

## CONCLUSIONES

El soporte de SiO<sub>2</sub>, sintetizado por sol-gel, presenta una estructura amorfa con características de los materiales mesoporosos.

El soporte de SiO<sub>2</sub>-TPA presenta sitios ácidos fuertes generados por la presencia de aniones de Keegin interactuando con los grupos ≡Si-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> de SiO<sub>2</sub>. A mayor contenido de TPA, mayor número de sitios ácidos.

Los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>-TPA(x) resultaron selectivos a 1,2-PG y su actividad aumenta con el contenido de TPA, sugiriendo una relación directa entre la conversión y el número de sitios ácidos superficiales.

El catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> permite obtener selectivamente 1,3-PG. A medida que se modifica el soporte con TPA, los catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub>-TPA(x) permiten obtener selectivamente 1-POH.

Los resultados indican que la reacción de hidrogenólisis es sensible a la estructura de los catalizadores de Ni y Pt y modificando el contenido de TPA sería posible obtener selectivamente cualquiera de los tres productos C3

## RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

### Propiedades Texturales y Físicoquímicas de los soportes

SOPORTE	BET			TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)	E <sub>i</sub> (mV)	NS (mmol n-butilamina g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	836	414	4.7	23	0.29
SiO <sub>2</sub> -TPA (20)	542	310	4.5	692	0.46
SiO <sub>2</sub> -TPA (30)	454	271	4.2	764	0.50
SiO <sub>2</sub> -TPA (40)	314	199	4.7	812	0.62

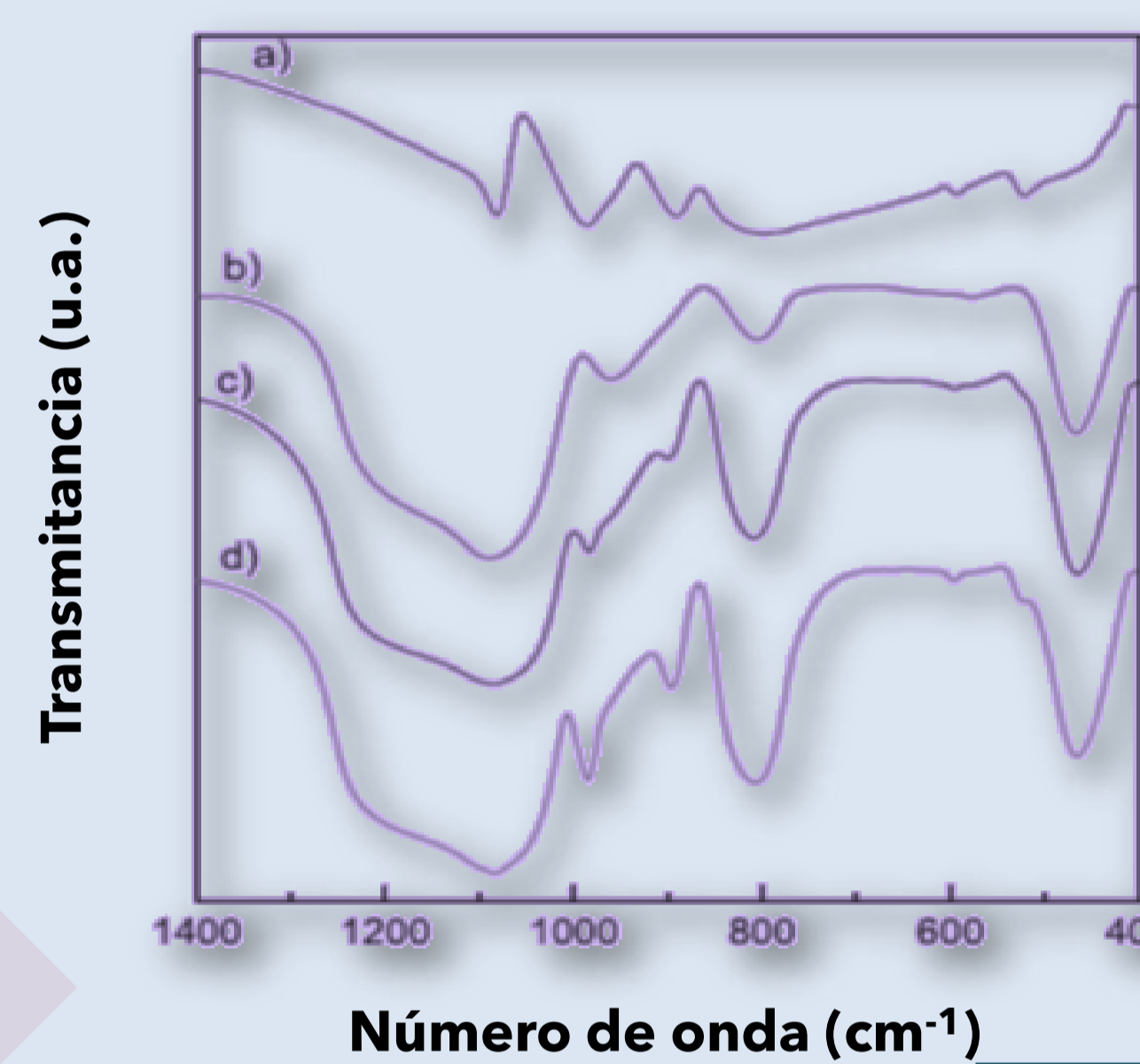
La superficie específica (S<sub>BET</sub>) de los soportes modificados disminuye con respecto al soporte SiO<sub>2</sub>, debido a la incorporación del TPA en la matriz de sílice.

A medida que aumenta la concentración de TPA, se produce una disminución en la relación de superficie específica a superficie de microporos (S<sub>BET</sub>/S<sub>micro</sub>), lo cual puede deberse a una disminución del nivel de reticulación.

El soporte de SiO<sub>2</sub> presenta sitios ácidos fuertes (0 < E<sub>i</sub> < 100 mV), mientras que los soportes modificados con TPA presentan sitios ácidos muy fuertes (E<sub>i</sub> > 100 mV).

A medida que aumenta el contenido de TPA también aumenta la fuerza ácida de los sitios y el número de sitios ácidos superficiales (NS) en los soportes modificados.

### Espectros FT-IR del TPA y de los soportes SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-TPA (x)



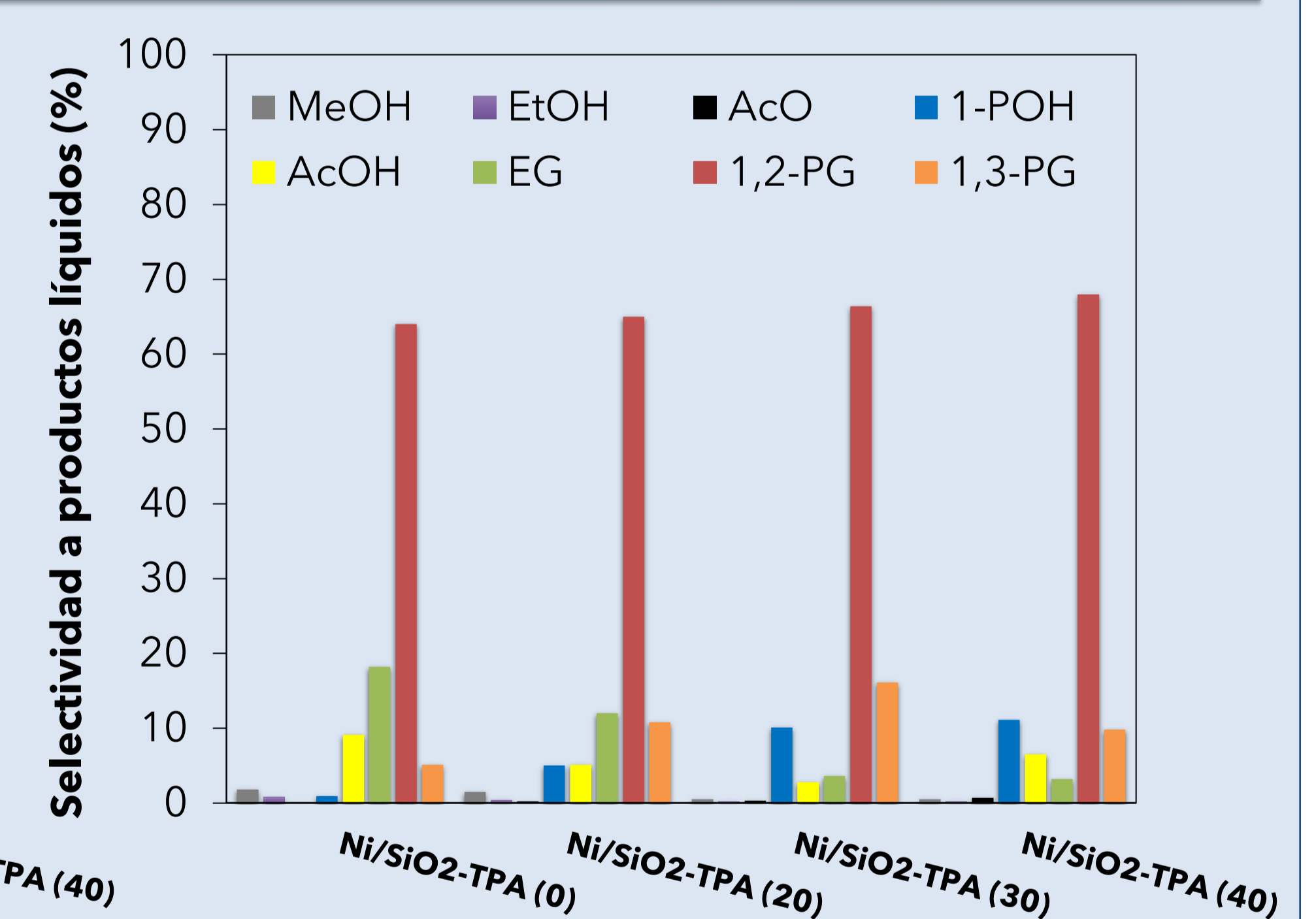
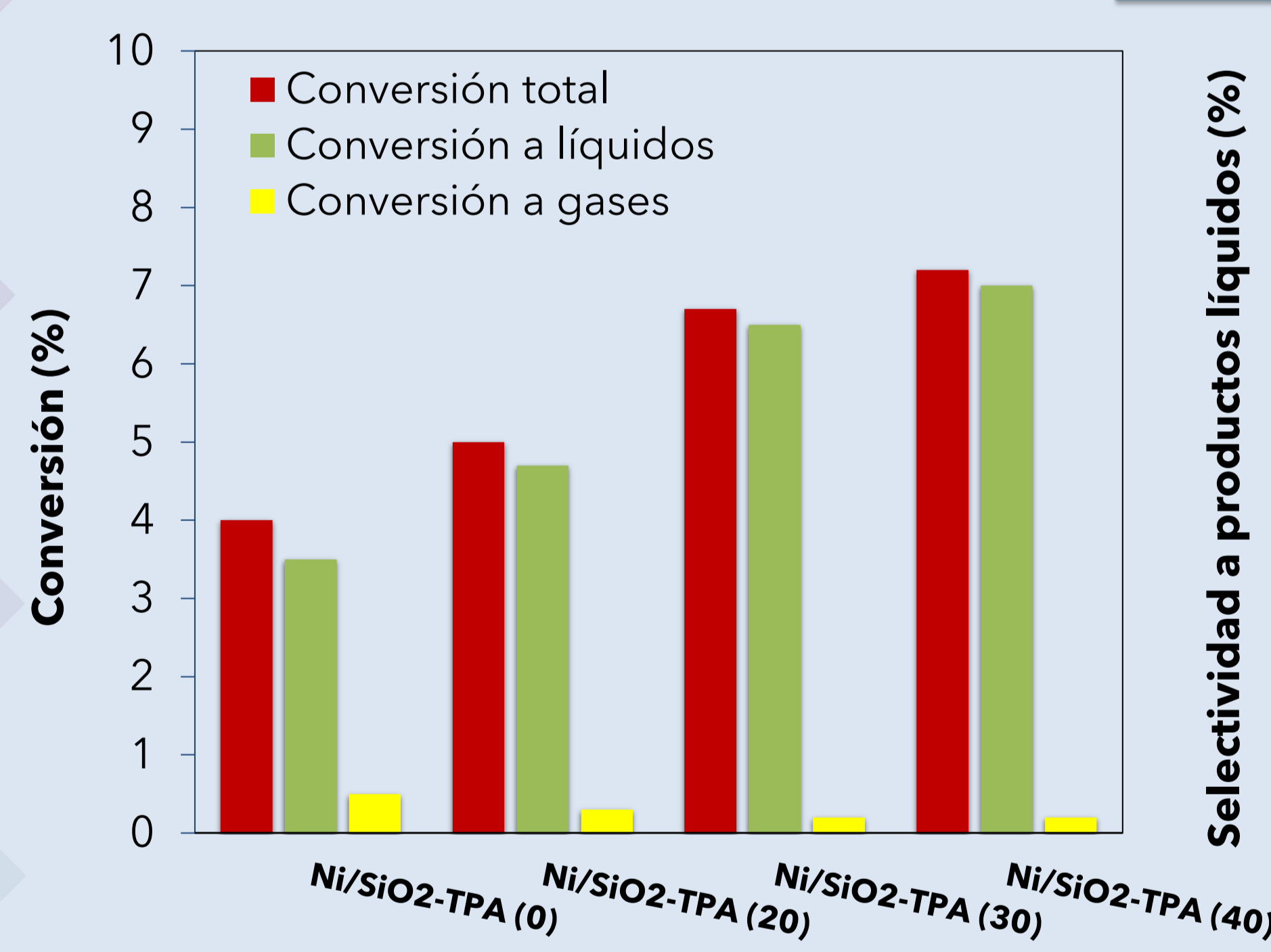
(a) TPA (b) SiO<sub>2</sub> (c) SiO<sub>2</sub>-TPA (30) (d) SiO<sub>2</sub>-TPA (40)

El espectro FT-IR de la muestra SiO<sub>2</sub> muestra las bandas típicas de la sílice y no muestra ninguna de la plantilla P123.

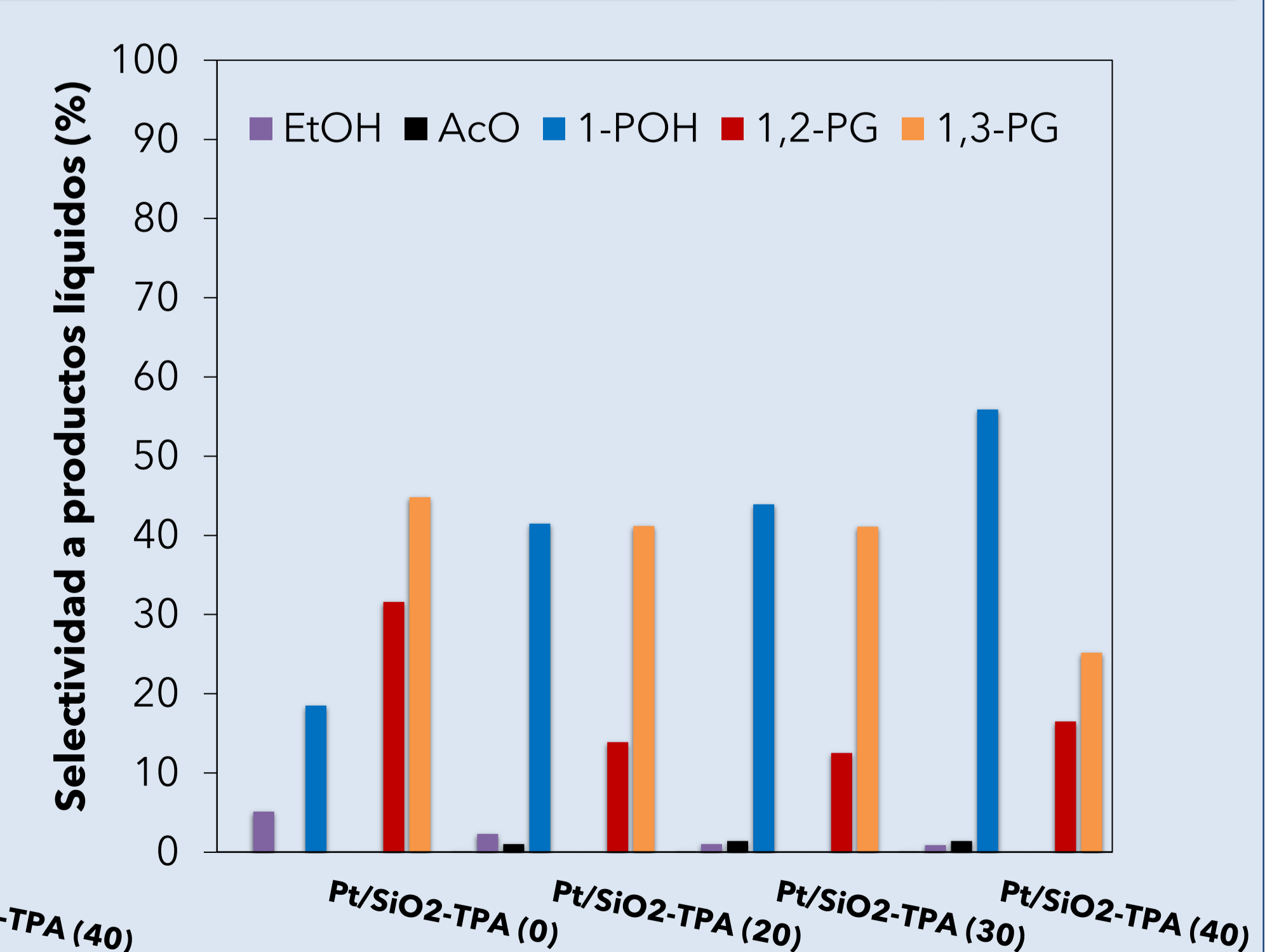
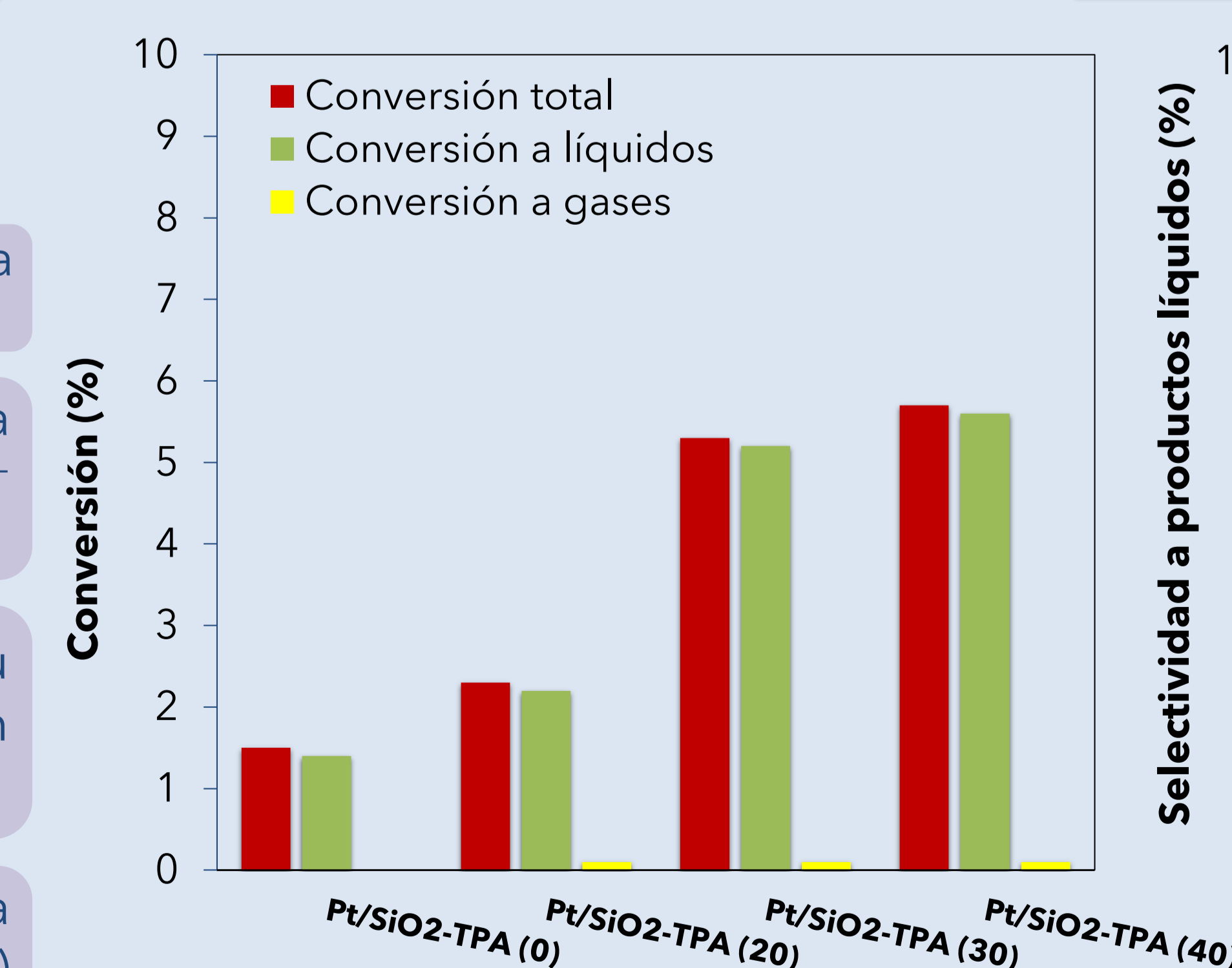
Para los soportes SiO<sub>2</sub>-TPA (30) y SiO<sub>2</sub>-TPA (40) los espectros FT-IR revelan la presencia de las bandas P-O<sub>a</sub>, W=O<sub>d</sub> y W-O<sub>b</sub>-W del TPA que se solapan con las del soporte lo cual confirma la presencia del anión [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>.

## RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

### Catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>-TPA (x)



### Catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-TPA (x)



## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación otorgada por CONICET (PIP 0065) y UNLP (I-248) y Subsidio de Jóvenes Investigadores 2019 (Martin N. Gatti).