



Catalizadores de Pt-Ni/CeZrAl₂O₃ para la producción de bio-glicoles

María Laura Barbelli², Martín Gatti¹, Francisco Pompeo^{1,2}, Gerardo F. Santori^{1,2}, Nora N. Nichio^{1,2,*}

1 Facultad de Ingeniería, PIDCAT, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq 47, 1900 La Plata, Argentina.

*2 CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. CCT La Plata- CONICET, 47 N° 257, 1900 La Plata, Argentina. Email: *nnichio@quimica.unlp.edu.ar*

Palabras Claves: Glicoles; Glicerol; fase líquida; PtNi₃.

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es evaluar las propiedades catalíticas de un catalizador bimetalico Pt-Ni soportado sobre alúmina modificada por Ce y Zr (CZA) en la obtención de glicoles (etilenglicol y propilenglicol) en fase líquida a partir de glicerol, y relacionarlas con los resultados de su caracterización. El catalizador bimetalico PtNi/CZA presenta la mayor actividad global y promueve la formación de hidrocarburos oxigenados líquidos, principalmente 1,2-propilenglicol, formado por la hidrogenólisis del glicerol. A partir de los resultados de caracterización, se determinó la presencia de tres fases: una nanoaleación PtNi₃, el Pt metálico no aleado con alta dispersión y el Ni metálico no aleado. La mayor actividad del catalizador PtNi/CZA podría asignarse a la presencia de la aleación PtNi₃ que resulta ser una fase más activa que los sitios de Pt y Ni por separado. Además, el catalizador PtNi/CZA es más estable, lo que se podría asociar a la presencia de las nanopartículas de aleación de PtNi₃ en la superficie de las partículas de Ni con baja movilidad.

Abstract

The aim of this work is to evaluate the catalytic properties of PtNi catalysts supported on α -Al₂O₃ modified by Ce y Zr (CZA) in the liquid phase conversion of glycerol for obtaining glycols (ethylene glycol and propylene glycol) and to relate them to the characterization results. The PtNi/CZA catalyst presents the highest global activity and promotes the formation of liquid oxygenated hydrocarbons, mainly 1,2-propylene glycol, which are formed from glycerol hydrogenolysis. By means of characterization results, it was determined that three phases are present: a PtNi₃ nano-alloy, unalloyed metallic Pt with high dispersion and unalloyed metallic Ni. The highest activity of the PtNi/CZA could be assigned to the presence of the PtNi₃ alloy which results in a more active phase than the Pt and Ni sites separately. Further, the PtNi/CZA is the more stable, which would be associated to the presence of the PtNi₃ alloy nanoparticles on the surface of the Ni particles with low mobility.

Introducción

En estos últimos años se han reportado estudios sobre reacciones en fase líquida de alcoholes provenientes de la biomasa, como metanol, etilenglicol, glicerol, sorbitol, etc [1-13]. Dumesic y colab., desarrollaron el proceso APR (“aqueous phase reforming”) para producir hidrógeno con importantes ventajas en comparación con el proceso de reformado en fase vapor. Entre ellas, se destaca que no es necesaria la vaporización de la mezcla, se obtiene H₂ con muy bajo contenido de CO

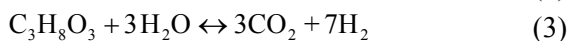
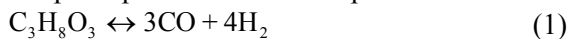
ya que se favorece a la reacción de water gas shift (WGS) y además son minimizadas las reacciones de descomposición que toman lugar a altas temperaturas [1-6]. Un catalizador efectivo para obtener hidrógeno a partir del APR de polioles debe ser activo para la ruptura de enlaces C-C y promover la reacción de WGS. Mientras que para obtener productos líquidos oxigenados por reacciones en fase líquida (RFL) el catalizador deber ser activo para la ruptura C-O. En bibliografía se citan sistemas catalíticos basados en metales del grupo VIII para APR de hidrocarburos oxigenados [1-10]. Se ha reportado el siguiente orden decreciente en rendimiento a H₂ en el APR de glicerol: Pt> Cu> Ni> Co [8]. También han sido estudiados sistemas bimetálicos de PtNi, PtCo, PtFe y PdFe en el APR de etilenglicol, los que resultaron más activos que los catalizadores monometálicos de Pt y Pd [5]. En el RFL de glicerol con catalizadores de Pt-Re/C se ha reportado que especies ácidas de ReOx promueven las reacciones de deshidratación que conducen a productos líquidos y alcanos, mientras que la presencia de aleación PtRe incrementa la velocidad de deshidrogenación y decarbonilación [11-12]. También se ha reportado el rol del soporte, como por ejemplo el trabajo de Iriondo y colab., donde se indica que la presencia de La₂O₃ mejora el comportamiento catalítico hacia productos gaseosos livianos en catalizadores bimetálicos de PtNi en el RFL de glicerol [13].

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del agregado de Pt sobre un catalizador de Ni en la hidrogenólisis del glicerol y caracterizar la fase activa con el fin de correlacionar la estructura del catalizador con la performance catalítica.

Experimental

Se utilizó como soporte α -Al₂O₃ comercial Rhone Poulenc (Spheralite 512; area 10 m²g⁻¹). El soporte modificado fue preparado por impregnación de α -Al₂O₃ con soluciones acuosas de ZrO(NO₃)₂xH₂O y Ce(NO₃)₃.6H₂O, de manera de obtener 4 % p/p de CeO₂ y 1 % p/p de ZrO₂, designado como CZA. El catalizador Pt/CZA (1 % p/p) se preparó por impregnación con H₂PtCl₆. Luego de la impregnación, la muestra fue secada a 120°C por 12 horas y luego calcinada en flujo de aire a 500°C por 2 horas. El catalizador Ni/CZA (5% p/p) fue preparado por impregnación con una solución acuosa de Ni(NO₃)₂.6H₂O. Luego fue secado a 120 °C por 12 h y calcinado en flujo de aire a 750°C por 4 horas. El catalizador bimetálico PtNi/CZA fue preparado por impregnación del catalizador Ni/CZA con una solución de H₂PtCl₆ de tal manera de obtener 1% p/p de Pt en el catalizador. Los catalizadores fueron caracterizados por AA, DRX, TEM, TPR y XPS. Las experiencias de reacción en fase líquida se realizaron en un reactor batch de alta presión BR-100 de Berghof Instruments, con un volumen de 100 mL. La reacción se estudió a 250°C y 44 bar de presión y una solución del 10% p/p de glicerol. Los catalizadores Pt/CZA y PtNi/CZA fueron reducidos a 500°C durante 1 hora en flujo de H₂ puro (30 cm³min⁻¹) mientras que el catalizador Ni/CZA fue reducido a 750°C en las mismas condiciones. El análisis y cuantificación de productos gaseosos se realizó por cromatografía gaseosa con un detector TCD. Las muestras líquidas se analizaron mediante cromatografía gaseosa con detectores FID y MS.

Las principales reacciones implicadas en el APR están representadas en las ecuaciones (1)-(3)



La actividad catalítica se expresa como: la conversión a productos gaseosos (X^G), la conversión total (X^T) y la conversión a productos líquidos (X^L), definidas como:

$$X^G = \frac{N_{\text{CO}} + N_{\text{CO}_2} + N_{\text{CH}_4}}{n \times N_i^0} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

N^o = moles iniciales de glicerol

N_{CO}, N_{CO₂}, N_{CH₄} = moles de CO, CO₂ y CH₄ en los productos gaseosos

n = 3 (numero de átomos de carbono en la molécula de glicerol)

$$X^T = \frac{N^o - N^f}{N^o} \times 100 \quad (5)$$

Donde: N^f = moles finales de glicerol

$$X^L = X^T - X^G \quad (6)$$

La selectividad a productos carbonados (SC_n %) fue definida según:

$$SC_n \% = \frac{(\text{Moles de producto}) \times (\text{numero de atomos de carbono en el producto})}{\text{moles de glicerol consumidos} \times 3} \times 100 \quad (7)$$

Resultados y discusión

El soporte de los catalizadores es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con la adición de óxidos de cerio y zirconio (CZA) en una relación Ce:Zr= 4:1, con una área BET de $8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y con características más básicas que la alúmina comercial.

La figura 1 muestra los difractogramas de DRX de los catalizadores Ni/CZA y PtNi/CZA reducidos. El pico principal a $2\theta = 28.68^\circ$ corresponde a la fase cúbica de la solución sólida de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ [16]. En el catalizador Ni/CZA se observan los picos principales del Ni metálico ($2\theta = 44.5^\circ$ y 51.7°) con un parámetro de red $a = 3.5253 \text{ \AA}$. El tamaño de cristalito metálico estimado a partir de la relación de Scherrer es 17.7 nm.

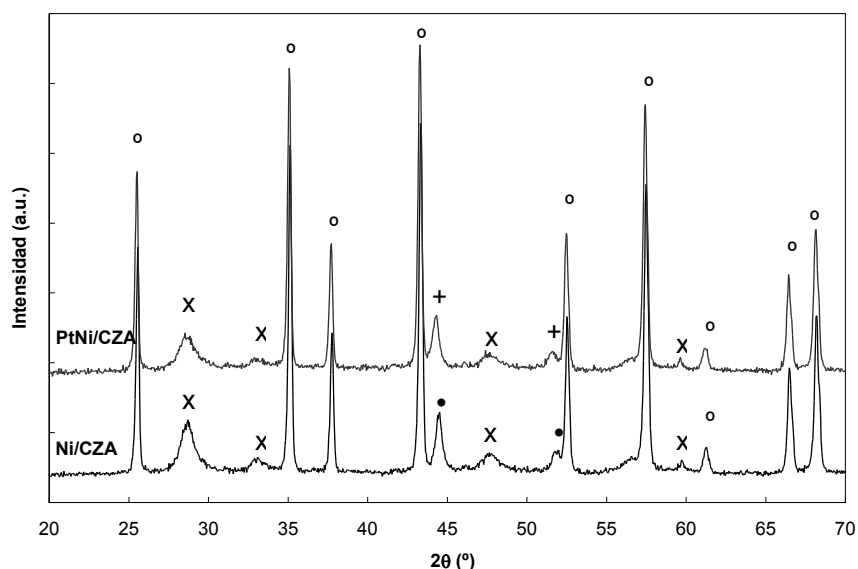


Figura 1. Espectros de DRX de los catalizadores Ni/CZA y PtNi/CZA reducidos: (o) Al_2O_3 , (x) $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, (•) Ni, (+) PtNi.

Para el catalizador monometálico Pt/CZA (no mostrado) la señal de difracción fue muy débil y ancha. Este resultado sugiere que las partículas de Pt metálico son muy pequeñas para ser detectadas por esta técnica [13].

Para el catalizador PtNi/CZA no se observaron las señales correspondientes a la fase Pt. El parámetro de red obtenido para el Ni fue $a = 3.5361 \text{ \AA}$, lo que muestra un pequeño desplazamiento con respecto a la del catalizador Ni/ZCA ($a = 3.5253 \text{ \AA}$). Este resultado sugiere la formación de una aleación en concordancia con la literatura [13,17]. Un estudio por EXAFS nos permitió determinar que la aleación formada es PtNi_3 [18].

Los catalizadores de Pt preparados por impregnación a humedad incipiente sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rhône Poulenc) logran una mayor dispersión metálica que los catalizadores de Ni, con un tamaño de partícula de 4 nm y 18 nm, respectivamente [19]. Los resultados de TEM del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con Ce y Zr (CZA) muestran la presencia de partículas del compuesto de $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ de 8 a 20 nm (Figura 2.a). Si bien en la muestra Ni/CZA no es posible distinguir claramente entre las partículas de Ni y las partículas del compuesto $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ (Figura 2.b), en Ni/CZA se observa un mayor número de partículas en el rango de 16 a 28 nm. Esto está de acuerdo con la estimación del tamaño de cristalitos de Ni de 17,7 nm realizada a partir de los resultados de DRX.

En los catalizadores Pt/CZA y PtNi/CZA (Figura 2.c - 2.d) se observa un gran número de partículas pequeñas con tamaños de entre 1 y 2 nm.

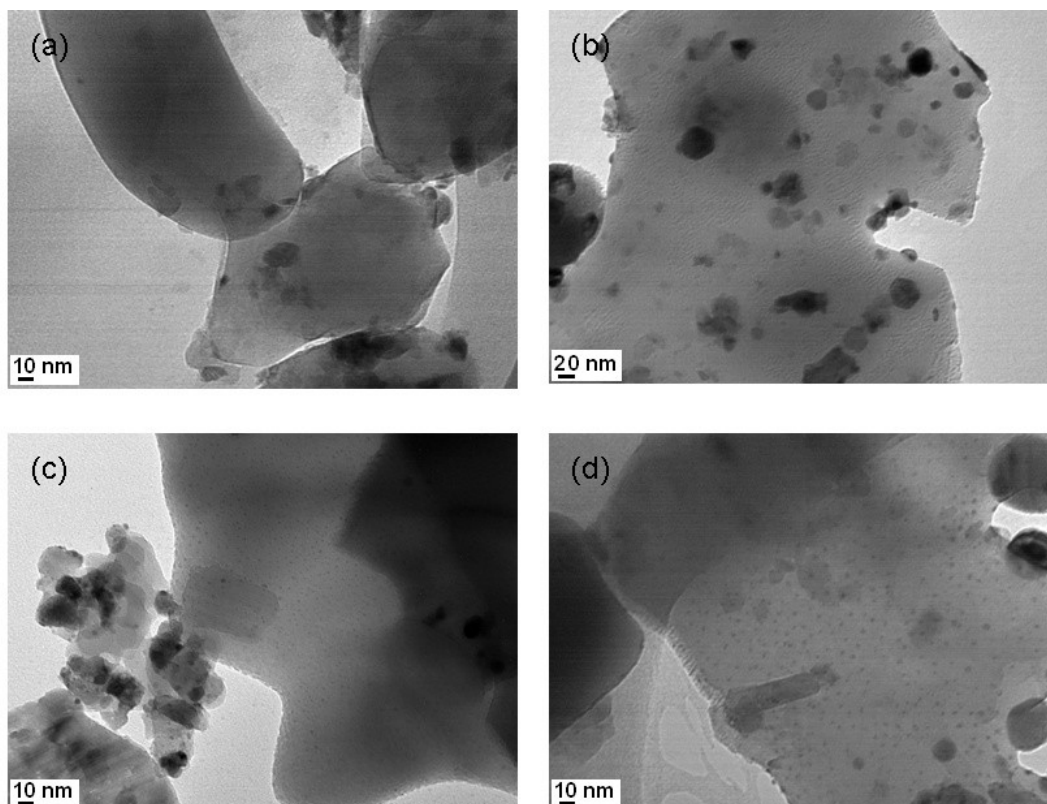


Figura 2. Micrografías TEM: (a) CZA, (b) Ni/CZA, (c) Pt/CZA, y (d) PtNi/CZA.

En la Tabla 1 se muestran los resultados de actividad en diferentes condiciones de RFL. A 250°C y 12 atm de N₂, se observa la mayor producción de gases. Los productos gaseosos principales fueron H₂ y CO₂. La selectividad a CO₂ (denotado como SCO₂) es representativa de la selectividad de la reacción de reformado (reacción (3)). Por el contrario, a 200 °C y 12 atm de N₂, se reducen las reacciones de ruptura C-C y los productos principales están en la fase líquida.

Tabla 1. Resultados de actividad catalítica. Condiciones de reacción: solución acuosa al 10 % p/p de glicerol, masa de catalizador = 0.5 g, tiempo de reacción = 2 h.

| | NiCZA | Pt/CZA | PtNi/CZA | NiCZA | Pt/CZA | PtNi/CZA | NiCZA | Pt/CZA | PtNi/CZA |
|-----------------------|-------|--------|----------|-------|--------|----------|-------|--------|----------|
| T (°C) | 250 | 250 | 250 | 200 | 200 | 200 | 220 | 220 | 220 |
| PN ₂ (atm) | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 0 | 0 | 0 |
| PH ₂ (atm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 20 | 20 |
| X ^T | 17 | 60 | 100 | <5 | 9 | 15 | 13 | 6 | 32 |
| X ^L | 13 | 31 | 61 | <5 | 5 | 12 | 12 | 5,5 | 28 |
| SCO ₂ | 28,4 | 45 | 35,2 | n.d. | 41,5 | 19 | 1,1 | 0,1 | 8,0 |
| SCH ₄ | 5 | 2,6 | 9,4 | n.d. | 3,4 | 1 | 7,0 | 8,0 | 5,7 |
| SMetanol | 2,2 | 1,6 | 2,2 | n.d. | 1,5 | 0 | 0,3 | 0,5 | 0,4 |
| SEtanol | 5,7 | 8,6 | 30,2 | n.d. | 4,9 | 4,4 | 2,9 | 2,9 | 1,9 |
| SEtilenglicol | 7 | 6,3 | 1,6 | n.d. | 7,2 | 6,8 | 10,5 | 9,5 | 17,0 |
| SAcetona | 1,2 | 1 | 0,1 | n.d. | 0,3 | 0 | 1,2 | 0 | 1,5 |
| SPropanol | 0,6 | 4,5 | 8,2 | n.d. | 0,6 | 0 | 0 | 0,4 | 0,7 |
| SAcetol | 21,8 | 2,6 | 0,2 | n.d. | 6 | 7,2 | 1,9 | 2,9 | 0,2 |
| SPropilenglicol | 26,6 | 25,1 | 9,7 | n.d. | 33,4 | 61,4 | 73,1 | 73,0 | 63,6 |

El catalizador Ni/CZA tiene muy baja conversión de glicerol (X^T = 17 % y < 5 %, a 250 y 200°C respectivamente) en comparación con Pt/CZA y PtNi/CZA. El catalizador Pt/CZA presenta la mayor selectividad a la reacción de reformado a 200 y 250°C. El pequeño tamaño de partícula y la alta

dispersión metálica del Pt favorece las reacciones de ruptura de enlaces C-C para producir gases, de acuerdo con Lercher y colaboradores [20].

El catalizador bimetálico PtNi/CZA presenta la mayor conversión de glicerol a productos líquidos, pero además a 200°C se observa alta SPropilenglicol (61,4 %). Para minimizar las reacciones de ruptura C-C, se realizó el test de actividad a 20 atm de H₂. Los resultados de PtNi/CZA a 220°C confirman que este catalizador promueve la formación de glicoles por hidrogenólisis de glicerol, con 32% de conversión y 80,6% de selectividad a glicoles (propilenglicol+etilenglicol). Esto indicaría que las reacciones de ruptura de enlaces C-O son favorecidas, lo que podría estar relacionado con la formación de una nueva fase activa PtNi₃.

Debido a las severas condiciones hidrotérmicas presentes en esta reacción, es necesario evaluar la estabilidad del catalizador. Una muestra de PtNi/CZA fue utilizada en 3 ciclos consecutivos de reacción, observando muy pocos cambios en la conversión y selectividad (< 10%) luego del tercer ciclo. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por XPS para las muestras PtNi/CZA fresca y usada. Se observa que la relación atómica superficial Pt/(Al+Ce+Zr) disminuye en la muestra usada. Por TEM se observó que la distribución de tamaño de partículas del PtNi/CZA usado presenta menor cantidad de partículas menores a 2 nm, lo que concuerda con XPS.

Tabla 2. Caracterización por XPS. Energías de enlace (eV) y relaciones atómicas superficiales para el catalizador PtNi/CZA.

| Catalizador | PtNi/CZA fresco | PtNi/CZA usado* |
|---------------------------|---|---|
| Pt 4f _{7/2} (eV) | 70,9 | 70,9 |
| Ni 2p _{3/2} (eV) | 851,8 (Ni ⁰ , 73%) 855,3 (Ni ⁺² , 27%) | 851,8 (Ni ⁰ , 75%) 855,2 (Ni ⁺² , 25%) |
| Ce 3d _{5/2} (eV) | 881,2 (v ⁰) 885,0 (v ¹) 916,2 (u ^{'''} , 2%) | 881,1 (v ⁰) 885,3 (v ¹) 916,6 (u ^{'''} , 3%) |
| Zr 3d _{5/2} (eV) | 181,7 | 181,6 |
| Al 2p (eV) | 73,9 | 73,9 |
| Ni/Pt (bulk) | 0,436 (16,6) | 0,889 |
| Ni/(Al+Ce+Zr) (bulk) | 0,0089 (0,045) | 0,0095 |
| Pt/(Al+Ce+Zr) (bulk) | 0,0204 (0,0027) | 0,0107 |

* luego del test de reacción fue secado, calcinado y reducido en flujo de H₂/Ar in situ.

La buena estabilidad catalítica del PtNi/CZA podría ser explicada por la presencia de la fase activa y estable de PtNi₃. La pérdida de partículas de Pt sin alea y muy dispersas, no afectan la actividad de hidrogenólisis del glicerol, y podría ocurrir por la difusión de Pt hacia el núcleo de las partículas de Ni o por la movilidad de los átomos de Ni que en las condiciones de reacción pueden cubrir átomos de Pt que se encontraban inicialmente en su superficie.

Conclusiones

En este trabajo, se estudiaron catalizadores de Pt y Ni soportados en α -Al₂O₃ modificada con CeO₂ y ZrO₂ en la conversión de glicerol en fase líquida. El catalizador de Ni/CZA presenta una actividad muy baja, mientras que el catalizador de Pt/CZA presenta muy buena actividad en el reformado de glicerol (SCO₂ = 45%).

El catalizador bimetálico PtNi/CZA presenta la mayor actividad y promueve la formación de hidrocarburos oxigenados líquidos, principalmente 1,2-propilenglicol, que se forman a partir de la hidrogenólisis de glicerol.

En el catalizador bimetálico PtNi/CZA se determinó que están presentes tres fases: el Ni no aleado, átomos de Pt formando nanopartículas de aleación PtNi₃ en la superficie de las partículas más grandes de Ni y el resto de los átomos de Pt no aleados con alta dispersión.

Teniendo en cuenta los resultados catalíticos, en el catalizador PtNi/CZA la mayor actividad podría asignarse a la presencia de la aleación PtNi₃ que resultaría en una fase más activa que los sitios de Pt y Ni por separado. La estabilidad del catalizador PtNi/CZA también estaría asociada a la presencia de las nanopartículas de aleación de PtNi₃ en la superficie de las partículas de Ni con baja movilidad.

Agradecimientos

Agradecemos el financiamiento recibido por Proyecto I-175 UNLP, CONICET PIP N°542.

Referencias

- [1] R. Cortright, R. Davda, J. Dumesic, *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [2] R. Davda, J. Shabaker, G. Huber, R. Cortright, J. Dumesic, *Applied Catalysis B*: 243 (2003) 13-26.
- [3] J. Shabaker, G. Huber, J. Dumesic, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 180-187.
- [4] R. Soares, D. Simonetti, J. Dumesic, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3982-3985.
- [5] G. Huber, J. Shabaker, S. Evans, J. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 226-235.
- [6] E. Gürbüz, E. Kunkes, J. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 134-141.
- [7] M. Valenzuela, C. Jones, P. Agrawal, *Energy Fuels* 20 (2006) 1744-1752.
- [8] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666.
- [9] R. Manfro, A. da Costa, N. Ribeiro, M. Souza, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 330-335.
- [10] A. Menezes, M. Rodrigues, A. Zimmaro, L. Borges, M. Fraga, *Renewable Energy* 36 (2011) 595-599.
- [11] D. King, L. Zhang, G. Xia, A. Karim, D. Heldebrant, X. Wang, *Applied Catalysis B*: 99 (2010) 206-213.
- [12] L. Zhang, A. Karim, M. Engelhard, Z. Wei, D. King, Y. Wang, *Journal of Catalysis* 287 (2012) 37-43.
- [13] A. Iriondo, J. Cambra, V. Barrio, M. Guemez, P. Arias, M. Sanchez-Sanchez, *Applied Catalysis B: Environmental* 106 (2011) 83-93.
- [14] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* 12 (2005) 537-541.
- [15] S. Zabinsky, J. Rehr, A. Ankudinov, R. Albers, M. Eller, *J. Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995-3009.
- [16] F. Pompeo, D. Gazzoli, N. Nichio, *Material Letters*. 63 (2009) 477-479
- [17] N.H.H. Abu Bakar, M.M. Bettahar, M. Abu Bakar, S. Monteverdi, J. Ismail, M. Alnot, *Journal of Catalysis* 265 (2009) 63-71
- [18] M. L. Barbelli, M. D. Mizrahi, F. Pompeo, G. F. Santori, N. N. Nichio, J. M. Ramallo-Lopez. *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 23645-23653.
- [19] F. Pompeo, N. Nichio, M.M. Souza, D.V. Cesar, O.A. Ferretti, M. Schmal, *Applied Catalysis. A-Gen.* 316 (2007) 175-183
- [20] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A. Lemonidou, J. A. Lercher, *Journal of Catalysis*. 269 (2010) 411-420