

ESTUDIO SOBRE LA ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE GLICOLES

Gatti Martín, Santori Gerardo, Pompeo Francisco, Nichio Nora *
CINDECA- Facultad de Ingeniería, UNLP. Laboratorio Calle 50 N° 184, 1900, La Plata, Argentina.

*e mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: soportes nanoporosos, carbón, estabilidad hidrotérmica

Introducción

Durante los últimos tiempos, nuevos materiales carbonosos han sido sintetizados con diversos objetivos tecnológicos, entre los que se mencionan: procesos de separación por adsorción, capacitores para almacenamiento de energía y preparación de soportes de catalizadores en procesos reactivos [1]. Particularmente, las características porosas de estos materiales los hacen muy útiles en reacciones catalíticas, en donde la microporosidad y mesoporosidad definen texturas diferentes que proveen altas superficies específicas y elevados coeficientes de transferencia de materia en procesos reactivos [2]. Su uso como soportes es la principal aplicación puesto que además de alojar la fase activa, este tipo de soporte permite alcanzar muy alta dispersión metálica [3,4]. Este punto es particularmente notable en catalizadores de Pt en donde el soporte carbonoso permite la dispersión de nano partículas de Pt [5-12] de 1 a 2 nm, aunque también se ha encontrado este efecto dispersivo en catalizadores de Ru [13] y de Pd [14].

Existen numerosas técnicas para preparar materiales carbonosos, dependiendo del tipo de porosidad que se quiera alcanzar y de las materias primas utilizadas en la síntesis [15,16]. Dentro de estas técnicas, la gelificación en presencia de resinas fenólicas y silicatos ha cobrado una mayor relevancia en la actualidad, ya que permiten lograr materiales carbonosos de una porosidad y textura controlada, mejorando las propiedades intrínsecas de los carbones [17] [18]. En los últimos años han tenido gran interés procesos catalíticos para convertir productos de la biomasa en nuevos químicos. En este contexto, una variedad de procesos catalíticos entre los que se destacan la oxidación [19], hidrogenación [20], deshidratación [21], transesterificación [22] y reformación [23] son llevados a cabo en diferentes condiciones operativas: en fase líquida a temperaturas relativamente bajas y altas presiones, y en fase vapor a bajas presiones pero a temperaturas más elevadas.

El objetivo de este trabajo es evaluar la estabilidad de un material de sílice- carbón sintetizado por el método de gelificación de una resina fenólica y un precursor organometálico de silicio [24], frente diferentes tratamientos térmicos en presencia de agua y de vapor de agua. Finalmente se evalúa el comportamiento como soporte de un catalizador de Ru en la reacción en fase líquida de hidrogenólisis de glicerol. Se utilizaron como técnicas de caracterización del soporte y del catalizador, la adsorción - desorción de nitrógeno utilizando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), difracción por rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG), desorción a temperatura programada (TPD), espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y el test de reacción de hidrogenólisis de glicerol. Además, se evaluó la actividad y estabilidad catalítica del material siendo utilizado como soporte de catalizador de Ru preparado por intercambio iónico y utilizado en la hidrogenólisis catalítica de glicerol en fase líquida.

Experimental

Preparación del soporte SC: El composito de sílice-carbón (SC) fue sintetizado acorde a las materias primas y procedimiento detallado en un trabajo previo [24]. Se empleó tetra-

etoxi-silano (TEOS) (SILBOND 40-AKZO) y una resina fenólica usada fue la RL 43003 (ATANOR). La gelificación se llevó a cabo bajo agitación hasta la formación de una emulsión. Luego, se añadió alcohol etílico hasta obtener un líquido color ámbar traslúcido similar a la resina fenólica. El gel fue aireado a temperatura ambiente durante 24 h y secado luego a 50 °C por otras 24 h más. Finalmente, se calcinó durante 3 h en un horno eléctrico a 1500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/h.

Tratamiento del soporte en agua y/o vapor: A partir de las muestras frescas de SC, se obtuvieron muestras sometidas a vapor de agua o sumergidas en agua caliente a presión. En agua caliente, se procedió a cargar la muestra de soporte en 12 ml de agua destilada dentro de reactor tipo batch (Bergohf BR 100). El reactor fue presurizado a 12 bar de N₂. Luego se procedió a calentar hasta la temperatura de tratamiento y se mantuvo a esa temperatura durante 24 h. Se ensayaron tres temperaturas: 150 °C (SC-150), 200 °C (SC-200) y 250 °C (SC-250). Para el tratamiento con vapor de agua, las muestras de soporte SC fueron colocados en un reactor de lecho fijo. Luego, un caudal de 0,1 cm³/min de agua líquida fue bombeado (bomba HPLC Water 590) y vaporizado. El reactor fue operado a la temperatura de tratamiento y presión atmosférica durante 24 h. Se ensayaron dos temperaturas: 350 °C (SC-350) y 400 °C (SC-400).

Preparación del catalizador de Ru/SC: El catalizador fue preparado por la técnica de intercambio iónico utilizando RuCl₃.xH₂O como precursor metálico y etanol como solvente. Posteriormente el sólido obtenido fue secado a 120°C durante 12 h y calcinado en un flujo continuo de 40 ml/min de argón a 300°C durante 3 h. Su activación se realizó en flujo continuo de 50 ml/min de hidrógeno a 500 °C durante 1 h y media.

Para evaluar la actividad catalítica se realizó el test de reacción de hidrogenólisis en fase líquida de glicerol en un reactor discontinuo (Bergohf BR 100). Se utilizó glicerol de grado analítico (99,99 % p/p de pureza, Anedra) en solución acuosa al 10 % en peso. El volumen de solución utilizado en cada ensayo fue de 12 ml y la masa de catalizador empleada de 300 mg. Todos los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 200 °C y una presión inicial de hidrógeno de 20 bar. Para el análisis y cuantificación de productos gaseosos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-8A equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), con una columna Hayesep D 100-120. Para el análisis y cuantificación de productos líquidos se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050A equipado con una columna capilar 19091S-001 HP PONA 50 m y con detectores FID y MS.

Resultados y discusión

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para las muestras SC, SC-150, SC-200, SC-250, SC-350 y SC-400, son de tipo IV [26], indicando que la adsorción de nitrógeno ocurre en multicapas. La desorción no ocurre por el mismo mecanismo que la adsorción, por ello se observa la formación de un lazo de histéresis. Este lazo de histéresis es del tipo H3 en el rango de presiones relativas (p/p_0) de 0.45 a 0.98, indicando que el material presenta dos tipos diferentes de porosidad y poros del tipo "slit" [27-28]. La rodilla poco pronunciada de las isothermas a valores de presión relativa menores a 0.1 indica que el volumen de microporos es muy pequeño en comparación al volumen de mesoporos.

La tabla 1 muestra información obtenida a partir de las isotermas con los modelos de BET, BJH y las curvas de t-plot.

Tabla 1. Valores de superficie específica, volumen total de poros e información sobre micro y mesoporos para las muestras analizadas

Muestra	S_{BET}^a [m ² /gr]	V_t^b [cm ³ /gr]	Microporos		Mesoporos	
			S_{micro}^c [m ² /gr]	V_{micro}^c [cm ³ /gr]	S_{meso}^d [m ² /gr]	V_{meso}^d [cm ³ /gr]
SC	199	0,51	46	0,021	156	0,49
SC-150	224	0,60	48	0,021	176	0,58
SC-200	278	0,61	62	0,027	216	0,58
SC-250	274	0,63	65	0,029	209	0,60
SC-350	235	0,51	71	0,032	164	0,48
SC-400	245	0,58	68	0,030	177	0,57

^a Superficie específica en base al modelo de BET

^b Volumen total de poros en base al modelo de BJH aplicado a la rama de adsorción

^c Superficie específica de microporos y volumen total de microporos en base a la curva de t-plot

^d Superficie específica de mesoporos y volumen total de mesoporos en base a la curva de t-plot

A partir de los resultados de la Tabla 1 se observa un aumento en el volumen total de poros (V_t) que indicaría la generación de nuevos microporos y mesoporos por efecto de los tratamientos con agua líquida y con vapor. Con respecto a las superficies específicas (S_{BET}), se observaron aumentos para las muestras tratadas tanto en agua (SC-150, SC-200, SC-250) como en vapor de agua (SC-350, SC-400), lo que se encuentra en concordancia con el aumento del volumen total. Los mayores cambios de V_t y S_{BET} se producen con el tratamiento en agua caliente a partir de 150°C. Considerando como modelo de tipo de poro la forma de rendija o "slit", es posible obtener a partir de la rama de desorción, la distribución de tamaño de poros por implementación del modelo de BJH. Según la distribución de tamaño de poros, hay dos diámetros de poro modales: uno de aproximadamente 20 Å ubicado en la zona de microporosidad y otro aproximadamente de 40 Å ubicado en la zona de mesoporosidad. El tratamiento en agua líquida a 250°C (SC-250) resulta el más severo, porque se observa una desviación del máximo asociado a los diámetros de poro modales.

Difracción de rayos X (DRX)

Para la muestra fresca SC es posible observar la presencia de dos picos característicos. El primero de ellos (1) ubicado a 21,8° pertenece a la fase amorfa de la sílice y al plano (0 0 2) de la fase cristalina hexagonal del carbono grafito, mientras que el segundo (2) ubicado a 43,7° pertenece al plano (1 0 0) de la fase cristalina hexagonal del carbono grafito. Estos picos indicarían que tanto la sílice como el carbón se presentan como fases independientes una de la otra, puesto que no existe la presencia de otras fases cristalinas. En un trabajo previo hemos reportado que en materiales de SiO₂-C las fases de sílice y carbono son autoportantes e independientes, ya que cada una mantiene su identidad en el material y pueden ser obtenidas de forma separada por degradación del compuesto. En

la muestra de SC los planos (1 0 2), (0 0 4) y (1 0 3) que corresponden a la fase hexagonal del carbono grafito no se observan. Esto podría deberse a la presencia de carbono turbostrático, una forma especial de la fase hexagonal del carbono grafito que posee sus planos estructurales rotados o trasladados respecto a la normal conformación del mismo. El carbono turbostrático provoca un desplazamiento de los planos (1 0 2), (0 0 4) y (1 0 3) del carbono hacia menores valores de ángulos (2θ) y no se observarían porque se solapan con los picos de la sílice amorfa [29]. Los difractogramas de las muestras tratadas SC-250 y SC-400, no presentan diferencias significativas con respecto a la muestra fresca SC, indicando que estos tratamientos no generan cambios en las fases cristalinas del soporte.

Análisis térmicos: análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG)

En la figura 1 se muestran los perfiles de ATD para las muestras de SC, SC-250 y SC-400. Entre 300 y 450 °C, las tres curvas muestran una pequeña meseta que no llega a conformar un pico exotérmico bien definido. Esta forma podría deberse a la combustión de una pequeña cantidad de carbono grafito de fase amorfa.

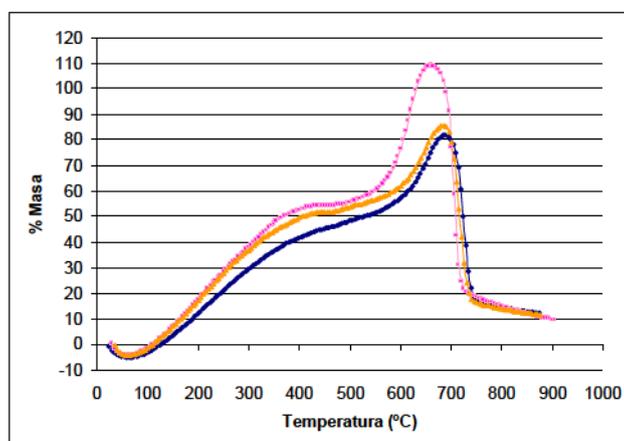


Figura 4. Perfiles de ATD para las muestras de SC (\diamond), SC-250 (\square) y SC-400 (Δ)

La gráfica indica que las muestras SC-250 (\square) y SC-400 (Δ) presentan una mayor contribución de carbono grafito de fase amorfa. Esto podría deberse a una leve deformación parcial de la estructura cristalina hexagonal. Por TGA (no se muestra aquí), esta pérdida de peso representa sólo el 2% aproximadamente. En el rango comprendido entre 550 °C y 750 °C se observa un pico exotérmico bien definido correspondiente a la combustión de carbono grafito de fase cristalina hexagonal. Por TGA, la pérdida de peso, en este rango de temperatura, es del orden del 25%. El máximo del pico exotérmico cambia en las muestras tratadas respecto de la fresca. El corrimiento hacia menores valores de temperatura indicaría la presencia de carbón más reactivo a la combustión. Esta mayor reactividad podría asociarse a la presencia de grupos oxigenados superficiales originados por los tratamientos con vapor y/o agua caliente. La muestra SC-250 es la que más cambios presenta, ya que la temperatura disminuye en aproximadamente 60°C respecto de la muestra fresca.

Espectroscopia de fotoelectrones (XPS)

La muestra fresca tiene una relación C/Si bulk de 2.5, mientras que los resultados de XPS de todas las muestras presentan una relación superficial de C/Si que varía entre 12 y 14, lo que indica un enriquecimiento superficial de carbono. Respecto de la caracterización de los grupos oxigenados superficiales, se observa en la Tabla 3 que la muestra fresca SC tiene 44% de grupos C-C, 48% de grupos C-O, y un 7% de grupos carboxilo (O=C-O). En las muestras tratadas SC-150, SC-400 y SC-350 se observa una ligera disminución de los

grupos oxigenados superficiales. Por el contrario, en la muestra SC-250 se observó una mayor contribución de grupos oxigenados superficiales (C-O y O=C-O), lo que estaría en concordancia con los resultados de ATD.

Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de Hidrogenólisis de Glicerol

De manera de evaluar las propiedades del material como soporte catalítico, fue preparado un catalizador de Ru/SC y Ru sobre sílice comercial Ru/S, con ~0.2% en peso de Ru, para utilizarlos en la reacción de hidrogenólisis de glicerol que produce glicoles (etilenglicol y propilenglicol), en un reactor batch operado a 20 bar de hidrógeno y 200°C. En la Tabla 2 se muestran algunos resultados de velocidad de reacción y la selectividad a los 2 productos principales, S_{EG} (etilenglicol) y S_{PG} (propilenglicol). Otros productos líquidos como metanol, etanol, 1-propanol y acetol fueron identificados cualitativamente en el análisis en porcentajes menores al 1 %. La conversión a gases fue muy baja (~1%) en todos los ensayos, siendo metano y dióxido de carbono los principales productos gaseosos.

Los resultados muestran que en todos los ensayos existe una alta selectividad al producto principal S_{PG} . Sin embargo, también se observa una alta selectividad S_{EG} , debido a la acción de ruptura de enlaces C-C promovidas por el Ru. Los resultados de actividad de la Tabla 2 indican que el catalizador de Ru/SC fue más activo y estable que Ru/S. La estabilidad fue evaluada en términos de coeficiente $C_{\text{actividad}}$, el cual representa la relación entre velocidad de consumo de glicerol a tiempo "t" y la velocidad inicial.

Tabla 2. Resultados de la evaluación de la actividad y estabilidad catalítica

*10 % en peso de glicerol, 300 mg de catalizador, T = 200°C, p_{H_2} = 20 bar

	Ru/SiC				Ru/Si	
	1° uso 4 hs	2° uso 4 hs	1° uso 24 hs	2° uso 24 hs	1° uso 4 hs	2° uso 4 hs
Velocidad de reacción (s^{-1})*	6.6×10^{-3}	5.2×10^{-3}	6.7×10^{-3}	4.9×10^{-3}	4.2×10^{-3}	2.5×10^{-3}
S_{PG} (%)	44	54	38	67	41	57
S_{EG} (%)	32	24	32	18	31	22
$C_{\text{actividad}}$	1	0.78	1	0.74	1	0.59

*(moles GLY reaccionados /s moles Ru)

La reducción de la actividad entre un ciclo de uso y otro podría deberse a un aumento de tamaño de las partículas de Ru debido al sinterizado que generan los pre-tratamientos de calcinación y reducción. El sinterizado explicaría también la disminución en la selectividad S_{EG} (etilenglicol) y un aumento en la selectividad S_{PG} (propilenglicol), probablemente debido a que las partículas metálicas de mayor tamaño favorecen las reacciones de ruptura C-O.

Conclusiones

Las propiedades más importantes de un soporte catalítico para la preparación de un catalizador metálico para la reacción de hidrogenólisis de glicerol son acidez superficial, reactividad y estabilidad de su área superficial. El soporte SC posee principalmente mesoporos con diámetros de poro modales ubicados en 40 Å. Por DRX se determinó que SC presenta una fase amorfa de sílice y una fase cristalina de carbono grafito de fase hexagonal, lo que indicaría que dichas fases se encuentran como independientes y autoportantes en el seno del material. Se demostró que los tratamientos en agua líquida provocan mayores aumentos en el volumen de poros que los tratamientos con vapor de agua. Sin embargo la estructura se mantiene estable frente ambos tipos de tratamientos. Los resultados de XPS y ATD confirmaron la presencia de grupos superficiales carboxílicos y carbonílicos en la estructura de SC, que indican propiedades ácidas moderadas. El

catalizador de Ru/SC se evaluó en la hidrogenólisis del glicerol en la condición más severa (en fase líquida), resultó más activo y estable que Ru/S.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación recibida a CONICET (PIP 542) y Proyecto UNLP (I-175)

Referencias

- [1] Antonio B. Fuertes and col., *Microporous and Mesoporous Materials* 62 (2003) 177-190.
- [2] T. Niu and col., *Applied Catalysis B Environmental* 154 - 155 (2014) 82-92.
- [3] Rodríguez – Reinoso and col., *Carbon* 36 (1998) 159.
- [4] Ermete Antolini, *Applied Catalysis B Environmental* 88 (2009) 1 - 24
- [5] Richard D, Gallezot P. *Sci Catal* 31 (1987) 71 - 81.
- [6] K.J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, 2001, p. 1.
- [7] T.J. Schmidt, M. Noeske, A.H. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, W. Brijoux, H. Bonnemann, *J. Electrochem. Soc.* 145 (3) (1998) 1998.
- [8] U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bonnemann,
- [9] R.J. Behm, *J. Catal.* 195 (2000) 383.
- [10] X. Wang, I.-M. Hsing, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2981.
- [11] X. Zhang, Y.-K. Chan, *Chem. Mater.* 15 (2003) 451.
- [12] J. Prabhuram, X. Wang, C.L. Hui, I.-M. Hsing, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 11057.
- [13] Gallezot P, Chaumet S, Perrard A, Isnard P. *J Catal* 168(1) (1997) 104-9.
- [14] Mastalir A, Kiraly Z, Patzko A, Dekany I, L'Argentiere P. *Carbon* 46 (13) (2008) 1631-7.
- [15] Wigmans T. In: Figueiredo JL, Moulijn JA, editors, *Carbon and Coal Gasification*, Dordrecht, The Netherlands: Martines Nijhoff Publishers, 1986, pp. 559-599.
- [16] T. Kyotani, *Carbon* 38 (2000) 269.
- [17] A. N. Scian and col., *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 40 4 (2001) 279-285.
- [18] Barbara Lombardi and col., *Materials Letters* 106 (2013) 393-395.
- [19] Claudia L. Bianchi and col., *Catalysis Today* 102–103 (2005) 203-212.
- [20] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* 391 (2011) 153-157.
- [21] Fabricio Cavan and col., *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2011) 197-204.
- [22] Mayra G. Alvarez and col., *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 340-345.
- [23] A. Iriondo and col., *Internacional Journal of hydrogen energy* 35 (2010) 1162-1633.
- [24] A.N.Scian, Patent Under Tramitation – INPI (Instituto Nacional de la Propiedad Intelectual) –“Material compuesto poroso y su procedimiento de obtención” - Argentina - No P 98-0-06222 – (1998).
- [25] Selected Powder Diffraction Data, *Miner. DBM*, vol. 1, JCPDS, Swarthmore, PA, 1974-1992, pp. 40.
- [26] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739-1758.
- [27] Antonio B. Fuertes and col., *Microporous and Mesoporous Materials* 62 (2003) 177-190.
- [28] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- [29] Z. Q. Li and col., *Carbon* 45 (2007) 1686-1695.