



**XX CAC 2017**

**CONGRESO  
ARGENTINODECATÁLISIS**

**DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA**

---

## **Oxidación de Glicerol sobre catalizadores de Platino soportados en carbón y modificados por bismuto.**

**Faroppa María L.<sup>1\*</sup>, Alcorta Joaquín O.<sup>1</sup>, Bideberripe Hernán P.<sup>2</sup>, Siri Guillermo J.<sup>2</sup>, Casella Mónica L.<sup>1,2</sup>**

*1 UNNOBA, Sarmiento y Newbery (6000) Junín, Bs. As.*

*2 CINDECA (CCT CONICET –La Plata y UNLP) 47 N°257 (1900) La Plata, Bs. As.*

*\*mlfaroppa@speedy.com.ar*

**Palabras Clave: Glicerol, Oxidación, Platino-Bismuto, Carbón, Peróxido de hidrogeno**

---

### **Resumen**

En el presente trabajo se estudian catalizadores de Pt y PtBi soportados sobre carbón para la reacción de oxidación de glicerol (GLY) en fase líquida. El objetivo de este proceso es obtener selectivamente productos de alto valor agregado a partir del glicerol. Se optimizaron las condiciones de reacción las cuales resultaron ser: temperatura 60°C, un pH de 5, una cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener una concentración de 10v de O<sub>2</sub>, 100 mg de catalizador y relación molar GLY/Pt de 400. Luego de 4 h de reacción el catalizador Pt/C alcanzó una conversión de GLY de 37% con una selectividad de 57% a ácido glicérico. Se estudió el efecto de la concentración de Bi variando la relación Pt:Bi. Se observó que la relación óptima entre ambos metales fue Bi/Pt 0.5 (PtBi<sub>0,50</sub>/C). Dicho catalizador presentó una selectividad a dihidroxiacetona de un 84.5% para una conversión de 43%.

---

### **Abstract**

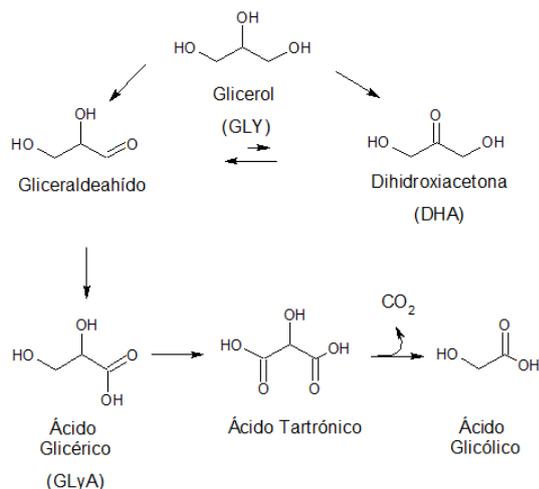
In the present work carbon-supported Pt and PtBi catalysts were studied in the liquid-phase glycerol (GLY) oxidation reaction. The aim of this process is selectively obtain products of high added value from glycerol. The optimum reaction conditions were: temperature 60°C, pH = 5, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration so as to obtain 10vol % O<sub>2</sub>, 100 mg of catalyst and a GLY/Pt molar ratio of 400. After 4 h of reaction the Pt/C catalyst achieved a GLY conversion of 37% with a selectivity to glyceric acid of 57%. The effect of the Bi concentration was studied by varying the Pt:Bi atomic ratio. It was observed that the optimum ratio between both metals was Bi/Pt = 0.5 (PtBi<sub>0,50</sub>/C). This catalyst showed a selectivity to dihydroxyacetone of 84.5% for a GLY conversion of 43%.

---

### Introducción

Durante la última década, la demanda de biodiesel ha crecido continuamente y se prevé que prospere en los próximos años. El glicerol (GLY) se obtiene como subproducto en la producción de biodiesel. La demanda actual de glicerol no puede compensar su producción y deben encontrarse nuevos procedimientos eficientes para su transformación en derivados valiosos [1]. Con base en el GLY, se pueden obtener diversos productos químicos prometedores, por ejemplo dihidroxiacetona (DHA) y ácido glicérico (GlyA). **Esquema 1.** Se conocen varios sistemas catalíticos monometálicos que oxidan el grupo hidroxilo primario de glicerol que obtiene GlyA [2,3]. En particular, se han investigado partículas de paladio, platino y oro en diversos materiales utilizados como soporte [4]. Además, los catalizadores bimetalicos tales como Pt-Bi [2, 5, 6] y Au-Pt [4] se han mencionado como catalizadores selectivos para la formación de dihidroxiacetona.

Este trabajo se refiere al sistema bimetalico Pt-Bi soportados sobre Carbón. Kimura y sus colaboradores originalmente han descubierto su capacidad para oxidar la función hidroxilo secundaria [5]. Descubrieron que mediante el uso de 5% en peso de Pt sobre carbón, es posible obtener DHA a partir de glicerol, aunque produciendo sólo 4% de DHA al 37% de conversión. Al introducir el bismuto, su rendimiento podría aumentarse hasta un 20% a una conversión de glicerol al 25%. García y colaboradores (5% Pt) consiguen una selectividad del 50% a DHA a una conversión del 60%. Un catalizador preparado por co-impregnación alcanzó un rendimiento de 37% de dihidroxiacetona a una conversión de glicerol al 75% y sirve como punto de referencia hasta la fecha [2].



En el presente trabajo, se plantea obtener las condiciones optimas de reacción en la oxidación catalítica heterogénea del glicerol utilizando un catalizador monometálico de 1% Pt soportado sobre carbón. Una vez planteadas las condiciones óptimas se estudió el efecto del agregado de bismuto sobre la conversión del GLY y la selectividad hacia DHA.

**Esquema1:** típico esquema de oxidación del glicerol por sistemas Pt-Bi/C.

### Experimental

#### Preparación de los catalizadores y caracterización:

**Preparación del catalizador Pt/C:** el catalizador monometálico fue preparado impregnando el soporte carbón con una solución acuosa 5% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt Cl<sub>4</sub>] de manera tal de obtener una concentración de 1% en peso de Pt. Se realizó agitación periódica durante 48 h. La evaporación se llevó en dos etapas, primero sobre un mechero y luego hasta sequedad en una estufa a 105°C.

**Reducción del platino:** éste paso se realizó con una corriente H<sub>2</sub> a 400°C durante 2 h.

Antes de continuar con la impregnación de Bi se eliminó todo el cloruro presente en el catalizador. **Preparación de catalizadores bimetalicos a partir del catalizador Pt/C:** los catalizadores modificados con Bi fueron preparados por impregnación, empleando tres relaciones atómicas Bi/Pt: 0.25; 0.5 y 1.0. En cada caso, se pesó la cantidad calculada de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•5H<sub>2</sub>O, se adicionó sobre catalizador Pt/C y se dejó en reposo durante 24 h. Luego, se llevó a estufa a 105°C durante 24 h. Estos catalizadores se rotularon como: PtBi<sub>0,25</sub>/C (relación= Bi/Pt: 0.25); PtBi<sub>0,50</sub>/C (relación= Bi/Pt: 0.50) y PtBi<sub>1,00</sub>/C (relación= Bi/Pt: 1.00).



XX CAC 2017

CONGRESO  
ARGENTINODECATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA

El contenido de Pt y Bi de los catalizadores fueron determinados por absorción atómica en un espectrofotómetro Varian AA 240. Los catalizadores fueron analizados por reducción a temperatura programada con una alimentación de 5% de H<sub>2</sub> en Ar a un caudal de 7.3cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> y una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>, desde temperatura ambiente hasta 700°C. El consumo de H<sub>2</sub> durante la reducción se analizó en línea con un cromatógrafo gaseoso Shimadzu GC-8 A con un detector de conductividad térmica (TCD). La distribución del tamaño de partículas metálicas se determinó por microscopía electrónica de transmisión usando un instrumento JEOL 100 CX. El cálculo de la dispersión se realizó según referencia [7].

#### Ensayos catalíticos

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 250mL con agitación constante, y sumergido en un baño térmico. Se realizaron experiencias evaluando la influencia de la temperatura (40°C, 50°C y 60°C), la variación de la concentración de Gly (relaciones molares de GLY/Pt de 400, 600 y 1000), el pH (pH inicial de 5 a 13) y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2.5; 5.0 y 10.0 volúmenes de O<sub>2</sub>), con el objetivo de evaluar la influencia de las variables de reacción sobre la conversión de glicerol.

#### Análisis de productos

Periódicamente, se tomaron muestras desde el reactor que fueron analizadas por un equipo de cromatografía líquida (HPLC) utilizando un UHPLC DIONEX UltiMate 3000 con detectores de UV a 210 nm e índice de refracción (RI) después de la separación en una columna de exclusión iónica PhenoSphere 5µSax 80 A (250x4.6mm) a 50°C. La composición de la fase móvil fue 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el caudal 0.6 mL/min. Los productos fueron identificados por comparación con patrones puros. (Sigma Aldrich). Los cálculos de conversión y selectividad se realizaron de acuerdo a la referencia [3].

## Resultados y discusión

#### Caracterización de los catalizadores:

Se determinó el contenido metálico de los catalizadores por Absorción Atómica obteniéndose los siguientes resultados que se encuentran en la **Tabla 1**, como así también se muestra la relación atómica Pt/Bi.

**Tabla 1.** Composición de los catalizadores.

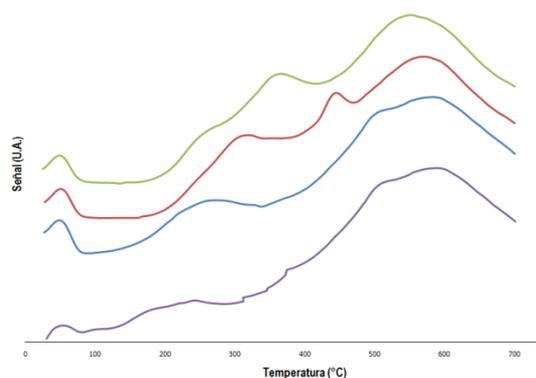
Catalizador	% Pt	% Bi	Relación Bi/Pt *	dTEM (nm)	% D
Pt/C	1.05	-	-	4.0	36.5
PtBi <sub>0.25</sub> /C	1.05	0.26	0.25	3.7	39.3
PtBi <sub>0.50</sub> /C	1.05	0.54	0.50	1.8	80.8
PtBi <sub>1.00</sub> /C	1.05	1.07	1.00	1.8	80.8

\*at Bi/at Pt

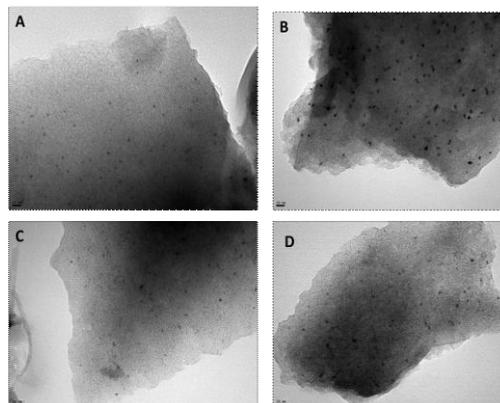
Del análisis de reducción a temperatura programada se obtuvo el valor de la temperatura de reducción para el platino de 50°C, según se observa en la **Figura 1**, estando presente en todos los catalizadores. El consumo de H<sub>2</sub> desde los 150°C hasta los 300°C para el catalizador monometálico se adjudica a la gasificación de los átomos de carbón. Con respecto a los picos observados en los bimetálicos entre 250°C y 350°C pueden atribuirse a la oxidación de partículas aglomeradas de bismuto metálico. Por otro lado, puede observarse en el catalizador PtBi<sub>0.50</sub>/C un pico a 430°C proveniente de la reducción del Bi<sup>3+</sup> a Bi<sup>0</sup>.

Los catalizadores también fueron analizados por TEM. En la **Figura 2** se muestra las micrografías correspondientes. A partir de este estudio se obtuvo información sobre la distribución de tamaño de

partículas metálicas y posteriormente, mediante cálculos se halló el tamaño promedio de las partículas y su grado de dispersión que se informan en la **Tabla 1**. El agregado de Bi sobre el Pt puede ocasionar la ruptura de algunos aglomerados de Pt haciendo que la determinación microscópica por TEM conduzca a un menor tamaño de partícula metálica.



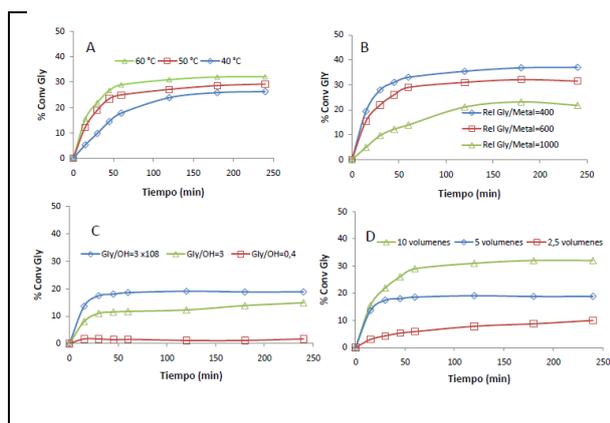
**Figura 1:** curvas de TPR para el catalizador Pt/C, PtBi<sub>0.25</sub>/C, PtBi<sub>0.50</sub>/C y PtBi<sub>1.00</sub>/C.



**Figura 2:** Micrografías de TEM de los catalizadores A Pt/C, B PtBi<sub>0.25</sub>/C, C PtBi<sub>0.50</sub>/C y D PtBi<sub>1.00</sub>/C.

### Actividad catalítica

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la conversión del glicerol. Éste estudio se llevó a cabo en el rango de temperaturas 40-60°C. Los resultados de conversión del glicerol en función del tiempo se muestran en la **Figura 3A**. Las velocidades iniciales de reacción fueron estimadas a partir de las pendientes de las rectas obtenidas de las curvas de % conversión de GLY vs tiempo considerando los datos de conversión menores que 15%. Como era de esperarse, la actividad se incrementa al aumentar la temperatura. Con los datos obtenidos se pudo calcular un valor para la energía de activación aparente de aproximadamente 12.8Kcal/mol.



**Figura 3:** A Influencia de la temperatura [GLY/Pt= 600, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suficiente para obtener 10vol de O<sub>2</sub>]; B Variación de la cc inicial de GLY [temperatura 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suficiente para obtener 10vol de O<sub>2</sub>]; C pH [GLY/Pt= 600, temperatura 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suficiente para obtener 5vol de O<sub>2</sub>]; D Concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [GLY/Pt= 600, temperatura 60°C] todo sobre catalizador 100 mg de Pt/C y con agitación constante.

### Efecto de la concentración inicial de GLY

Se realizaron diferentes ensayos con la misma cantidad del catalizador pero variando la cantidad inicial de glicerol colocado en el reactor. La concentración inicial de GLY varió entre 0.2M y 0.5M dando las siguientes relaciones molares de GLY/Pt de 400, 600 y 1000. Los resultados experimentales se muestran en la **Figura 3B**, donde puede observarse una mayor conversión en la relación molar GLY/Pt de 400.



**XX CAC 2017**

**CONGRESO  
ARGENTINODECATÁLISIS**

**DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017  
CORDOBA-ARGENTINA**

### *Influencia del pH*

La reacción se llevó a cabo en el rango de pH inicial de 5 a 13 que se obtuvo por el agregado de una solución concentrada de NaOH antes de comenzar la reacción. El gráfico de conversión del glicerol se muestra en la **Figura 3C** donde puede verse que un aumento del pH disminuye la conversión del mismo. En la literatura consultada se encontraron resultados muy disímiles, Varma [8] y colaboradores estudiaron la misma reacción con un catalizador de Pt Bi/Carbón en un rango de pH de 2 a 11.5 obtuvieron mejores conversiones a pH básico. En 1997, Gallezot [6] ha estudiado la actividad catalítica de los catalizadores de platino soportado sobre carbono a pH 6 y 11.48. Encontraron que el catalizador fue menos activo cuando se utiliza en condiciones ácidas. La oxidación de glicerol utilizando platino soportado sobre carbón en medios ácidos también fue estudiada por Kimura, [5] Liang, [9] y Villa [10] Mientras Kimura informó sobre la escasa actividad, Liang observó una conversión del 50% y Villa un 78%. De hecho, es difícil de evaluar los resultados catalíticos, porque las condiciones de reacción son demasiado diferentes, pero lo que queda claro que la conversión de los catalizadores a base de platino dependen del pH del medio.

### *Influencia de la concentración del agente oxidante*

Otra variable que se estudió fue la cantidad de agente oxidante,  $H_2O_2$ , agregado al reactor para que se obtenga dentro del mismo una concentración de 2.5; 5.0 y 10.0 volúmenes de  $O_2$ . Observándose un incremento de la conversión de 10.0% pasando por 18.8% y llegando a 32.0% a medida que se aumenta la cantidad de  $O_2$  en el reactor tal como se observa en la **Figura 3D**.

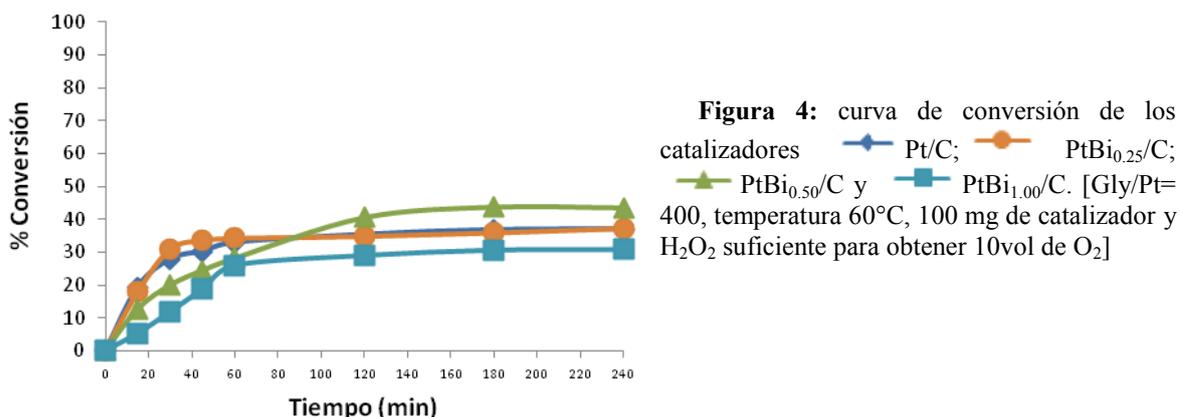
En el caso de la concentración más baja de  $H_2O_2$  utilizada, el resultado puede ser una consecuencia de una cantidad insuficiente de  $O_2$  disponible para la reacción de oxidación. Por otra parte, es bien sabido que los catalizadores metálicos del grupo del platino tienen una marcada tendencia a ser envenenados por el oxígeno. El peróxido de hidrógeno libera oxígeno durante la descomposición, lo que bajo las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la reacción de oxidación catalítica adsorbe disociativamente en Pt ya sea reversible o irreversiblemente. La adsorción de oxígeno disminuye la actividad de Pt/C en la oxidación del glicerol. Teniendo en cuenta estos resultados, el resto de los ensayos se realizaron con  $H_2O_2$  con una concentración de 10.0 v de  $O_2$  activo.

De esta manera, con las mejores condiciones de reacción para el catalizador monometálico Pt/C, para la oxidación del GLY, se realizaron las reacciones de conversión del GLY para los catalizadores bimetalicos PtBi<sub>0.25</sub>/C; PtBi<sub>0.50</sub>/C y PtBi<sub>1.00</sub>/C. Las máximas conversiones observadas a 4 hs de reacción fueron de un 37% para el monometálico y para el PtBi<sub>0.25</sub>/C, no obstante el catalizador PtBi<sub>0.50</sub>/C obtuvo una mejor conversión llegando al 43% y mientras que el PtBi<sub>1.00</sub>/C apenas alcanzó un 30% de conversión. En la **Figura 4** puede observarse el gráfico de conversión de GLY de todos los catalizadores. Estos resultados son muy promisorios porque si bien no alcanzan a obtener la conversiones de Gallezot de un 75% [2], éstos catalizadores poseen 1/5 del metal noble Pt.

Con respecto a las selectividades encontradas pudo observarse también una gran diferencia en cuanto a los productos obtenidos, ya que a 4 hs de reacción el catalizador PtBi<sub>0.50</sub>/C obtuvo una selectividad de 84.5% a DHA mientras que los demás catalizadores apenas alcanzaron un 30% de DHA, sin embargo dichos catalizadores fueron selectivos a GlyA con un 57% para el monometálico, un 61.2 y un 60.6% para el PtBi<sub>0.25</sub>/C y el PtBi<sub>1.00</sub>/C respectivamente.

Observando las curvas de conversión de la **Figura 4** puede verse que tanto el catalizador monometálico como el bimetalico PtBi<sub>0.25</sub>/C presentan un importante aumento inicial de la conversión para luego desacelerarse. Con el bimetalico PtBi<sub>1.00</sub>/C si bien presenta un comportamiento casi similar aunque el aumento inicial de la conversión no es tan importante. Con respecto al catalizador PtBi<sub>0.50</sub>/C la curva es distinta, ya que si bien la conversión del GLY no aumenta tan rápidamente al comienzo se llega mayores valores de conversión en función de tiempo. Estos resultados son coincidentes con los

trabajos presentados por Claus [11] y sus colaboradores, los cuales explican que el GlyA se adsorbe y bloquea los sitios activos que son responsables de la producción de DHA. Es por eso que los catalizadores que presentan una gran selectividad a GlyA presentan menores conversiones de GLY ya que al bloquear los sitios activos, reduce su disponibilidad para el GLY y, en consecuencia, reduce también la velocidad de reacción.



### Conclusiones

El catalizador monometálico de Pt soportado sobre carbón mostró una cierta actividad y selectividad a ácido glicérico. Se encontró que el desempeño de los catalizadores bimetalicos está fuertemente influenciado por la relación Pt:Bi superficial, y que existe una relación que optimiza la producción de dihidroxiacetona. Luego de 4 hs de reacción el catalizador Pt/C alcanzó una conversión de glicerol de 37% con una selectividad de 57% a ácido glicérico. Se estudió el efecto de la concentración de Bi variando la relación Pt:Bi. Se observó que la relación óptima entre ambos metales fue Bi/Pt 0.5 ( $\text{PtBi}_{0.50}/\text{C}$ ). Dicho catalizador presentó una selectividad a DHA de un 84.5% con una conversión de 43%. Esto puede deberse a una buena interacción entre el Pt y el Bi. En cuanto a las condiciones de reacción se pudo observar que la temperatura óptima de trabajo es  $60^\circ\text{C}$ , a un pH de 5, con una cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para obtener una concentración de 10v de  $\text{O}_2$ , 100 mg de catalizador y que la relación molar GLY/Pt de 400 maximiza la selectividad dihidroxiacetona.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero recibido de a: Universidad Nac. del Noroeste de la Prov. de Buenos Aires (Proyecto SIB 2015 N°2924), Universidad Nacional de La Plata (Proyecto X700), CONICET (PIP N° 0276) y Proyecto J. Sábato N°115/2015 del Ministerio de Educación de la Nación.

### Referencias

- [1] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Top. Catal.* 52 (2009) 278.
- [2] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal.*, A 127 (1995)165.
- [3] M. L. Faroppa, J. J. Musci, M. E. Chiosso, Claudia G. Caggiano, H. P. Bideberripe, J. L. García Fierro, G. J. Siri, M. L. Casella, *Chinese Journal of Catalysis* 37 (2016) 1982–1990.
- [4] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal.*, B 70 (2007) 637.
- [5] H. Kimura, *Appl. Catal.*, A 105 (1993) 147.
- [6] P. Gallezot, *Catal. Today* 37 (1997) 405.
- [7] H.P. Bideberripe, J. M. Ramallo-López, S. J.A. Figueroa, M. A. Jaworski, M. L. Casella, G. J. Siri *Catalysis Communications* 12 (2011) 1280–1285.
- [8] W. Hu, D. Knight, B. Lowry, A. Varma *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10876–10882.
- [9] D. Liang, J. Gao, J. Wang, P. Chen, Z. Hou and X. Zheng, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1586.
- [10] A. Villa, C. Campione and L. Prati, *Catal. Lett.* 115 (2007) 133–136.
- [11] N. Worz, A. Brandner, P. Claus; *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1164–1172.