



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Estudio de la desoxigenación de polioles empleando un catalizador Ni/C

Perez Federico^{1,2}, Santori Gerardo F.^{1,2}, Pompeo Francisco^{1,2}, Nichio Nora N.^{1,2,*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) - CONICET, Calle 47, 257, CP 1900, La Plata, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Calle 1 esq. 47, CP 1900, La Plata, Argentina.

* E-mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: níquel, carbón, glicerol, desoxigenación

Resumen

En el presente trabajo se preparó un catalizador de Ni sobre un soporte de base carbonosa que fue empleado para estudiar la reacción de desoxigenación con diferentes polioles tales como glicerol (G), 1,2 propilenglicol (1,2-PG), 1,3 propilenglicol (1,3-PG), isopropanol (2-POH) y etilenglicol (EG). Estos primeros resultados indican que la acidez superficial del soporte de base carbonosa, proporcionada por sitios del tipo ácidos de Lewis fuertes o sitios ácidos de Brønsted, permite obtener mayoritariamente productos de reacciones de desoxigenación. Sin embargo, la obtención de 1 propanol a partir de glicerol estaría limitada por la menor selectividad a 1,3-PG. El 1,2-PG es el producto intermedio con menor reactividad a 1-propanol por la dificultad de desoxigenar el carbono secundario.

Abstract

In the present contribution, a Ni catalyst was prepared using a carbon support to study the deoxygenation reaction of different polyols such as glicerol (G), 1,2-propylene glycol (1,2-PG), 1,3-propylene glycol (1,3-PG), isopropanol (2-POH) and ethylene glycol (EG). These first results indicate that the surface acidity of the carbonaceous support is provided by two types of sites: strong Lewis acids or Brønsted acid sites which makes it possible to obtain mainly deoxygenation reaction products. However, obtaining 1-propanol from glicerol would be limited by the lower selectivity to 1,3-propylene glycol. The 1,2-propylene glycol is the intermediate product with less reactivity to 1-propanol because of the difficulty of deoxygenating the secondary carbon.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

En la actualidad son muy interesantes las investigaciones dirigidas a la conversión catalítica de materias primas provenientes de fuentes renovables como la biomasa para producir químicos y/o componentes de combustible.

Los compuestos provenientes de la biomasa se encuentran "sobrefuncionalizados" con un grupo OH en casi todos los átomos de carbono, por lo que se necesitan reacciones que eliminen selectivamente algunas de estas funcionalidades [1-4]. Específicamente, la conversión de polioles a productos de alto valor agregado requiere el desarrollo de sistemas catalíticos con características tales como acidez superficial y estabilidad en el medio de reacción.

En particular, la reacción de hidrogenólisis de glicerol ocurre a través de una primera etapa de desoxigenación que produce acetol y posteriormente por hidrogenación se obtiene propilenglicol, pero una segunda reacción de desoxigenación conduciría 1-propanol. El 1-Propanol es un alcohol muy utilizado en la industria química como solvente para gomas, lacas, cosméticos, etc; sin embargo la mayoría de los trabajos científicos están enfocados en la obtención de propilenglicol. Chau y colaboradores sintetizaron catalizadores bifuncionales de Ni y ácido silicotungstico (HSiW) soportados sobre Al_2O_3 (1 y 10% en peso de Ni) para la hidrogenólisis del glicerol a 240°C y 6 MPa H_2 [5]. Debido al fuerte carácter ácido del catalizador, se obtiene como producto principal 1-propanol. Los autores concluyeron que la mayor selectividad a propilenglicol se logra con el control de las condiciones de reacción y la mayor cantidad de sitios ácidos en el catalizador. Yu y colaboradores emplearon catalizadores de Ni/C (carbón activado) con 10 % de Ni y demostraron que altas dispersiones metálicas y la acidez generada por los grupos oxigenados superficiales de carbono tienen un efecto sinérgico sobre la actividad en la reacción de hidrogenólisis del glicerol [6]. Utilizaron una solución al 25% de glicerol, 200°C y 5MPa H_2 , y obtuvieron 43% de conversión con selectividad a propilenglicol de 76% a 6 h de reacción. Dasari y colaboradores [7] evaluaron un catalizador comercial Ni/C (carbón activado) y obtuvieron a 200°C una conversión de 40% y una selectividad de 69% a 1,2 propilenglicol a 200°C y 1,4 MPa H_2 , empleando glicerol al 80% en peso.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la capacidad de desoxigenación con diferentes polioles tales como glicerol, 1,2 propilenglicol, 1,3 propilenglicol, etilenglicol, e isopropanol con un catalizador de Ni preparado sobre un soporte de base carbonosa. En este trabajo se caracterizan las propiedades estructurales y ácidas del catalizador para correlacionarlas con el comportamiento catalítico y la distribución de productos.

Experimental

El soporte utilizado es C preparado a partir de un compuesto de sílice-carbón tratado con HF para dejar la matriz carbonosa libre de silicio [8]. El catalizador se preparó por impregnación a humedad incipiente (5%p/p) utilizando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursor. La muestra fue secada a 120°C durante 12 h y activada en flujo de H_2 (50 ml/min) a 400°C durante 90 minutos, el material obtenido se lo denomina Ni/C.

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de nitrógeno (BET), microscopía de transmisión electrónica (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), titulación potenciométrica con n-butilamina y la reacción test de deshidratación de isopropanol (IPA).

Los test de reacción en fase líquida se realizaron en un reactor discontinuo tipo batch (Bergohf BR 100). 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-



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

QP5050A equipado con una columna capilar 19091S-001 HP-PONA 50 m y con detectores FID y MS.

Resultados y discusión

Resultados de caracterización

En la Tabla 1 se resumen los valores de superficie específica BET, volumen total de poros y características de los poros. Se puede observar que el soporte C presenta principalmente mesoporos y mantiene la S_{BET} luego de un tratamiento en agua caliente a 250°C y 20 bar durante 24 h (C tratado).

Para caracterizar la distribución y fuerza de los sitios ácidos y básicos presentes en el soporte C, se utilizó la reacción test de descomposición de isopropanol (IPA). Cuando se producen propileno y diisopropiléter, los sitios superficiales son sitios ácidos y básicos de Lewis fuertes. Cuando se producen propileno y acetona, se debe a sitios ácidos débiles de Lewis o sitios básicos fuertes de Lewis. Si el único producto de reacción es propileno, los sitios pueden ser ácidos fuertes de Lewis o de Brønsted. Los resultados del soporte C en esta reacción a 220°C muestran que el producto principal es propileno (86%), con muy bajo contenido de acetona (9%) y diisopropiléter (5%), lo que indicaría una mayor contribución de sitios ácidos de fuertes de Lewis o de sitios ácidos de Brønsted.

Tabla 1: Propiedades texturales de los sólidos C y Ni/C. Caracterización por TEM y TPR del catalizador Ni/C.

Soporte	S_{BET}	V_p	Microporos		Mesoporos		TEM		TPR	
			S_{micro}	V_{micro}	S_{meso}	V_{meso}	d_{av}^{**} (nm)	D^{***} (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)
C	678	1.42	257	0.11	421	1.31				
C tratado*	608	1.14	255	0.09	353	1.05				
Ni/C	337	0.71	131	0.06	206	0.65	8.5	11.5	360-400	560

* tratado en agua caliente 24 h, ** $d_{va} = \sum n_i \cdot d_i^3 / \sum n_i \cdot d_i^2$, *** $D(\%) = 97/d_{TEM(nm)}$

La distribución de tamaño de partículas del catalizador Ni/C se realizó a partir del análisis de las micrografías TEM que permitió determinar un valor promedio $d_{va} = 8.5$ nm, y estimar la dispersión metálica en $D = 12\%$.

El perfil de reducción (no mostrado aquí) del Ni/C presenta un evento de reducción a 360°C con un hombro a 400°C, lo que correspondería a especies de níquel con mediana interacción con el soporte. También se observa una señal a 560°C pero corresponde a la gasificación del soporte.

La Figura 1 muestra los difractogramas de rayos X para el catalizador Ni/C y el soporte C. Para el catalizador Ni/C (activado en flujo de H_2 a 400°C) es posible observar la presencia de los picos a $2\theta = 44.4^\circ$, 51.7° y 76.3° , correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) de la fase cúbica de níquel metálico (■) (JCPDS 04-0850). No se observan picos de difracción que correspondan a NiO. El tamaño de cristal calculado a partir de la ecuación de Scherrer es de 8,6 nm.

Mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina es posible estimar la fuerza y el número de sitios ácidos presentes en un sólido. El potencial inicial (E_i) indica la fuerza máxima de los sitios ácidos presentes en el sólido [10]. La fuerza ácida de los sitios superficiales se puede asignar de acuerdo con los siguientes rangos de potencial inicial (E_i): sitio muy fuerte, $E_i > 100$ mV; sitio fuerte, $0 < E_i < 100$ mV; sitio débil, $-100 < E_i < 0$ mV y sitio muy débil, $E_i < -100$ mV. Si se observa la Figura 2, el soporte C presenta sitios débiles, mientras que el catalizador Ni/C presenta sitios fuertes.

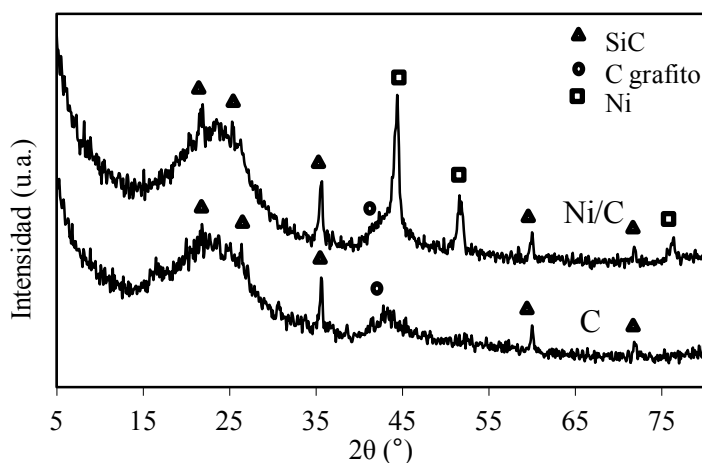


Figura 1: Difractograma de rayos X para C y Ni/C.

Si la curva de titulación cambia la concavidad, se considera que el punto de inflexión indica la presencia de más de un tipo de sitio ácido [11]. La Figura 2 presenta las curvas de titulación potenciométrica para el soporte C y el catalizador Ni/C que indican que hay un solo tipo de sitio ácido.

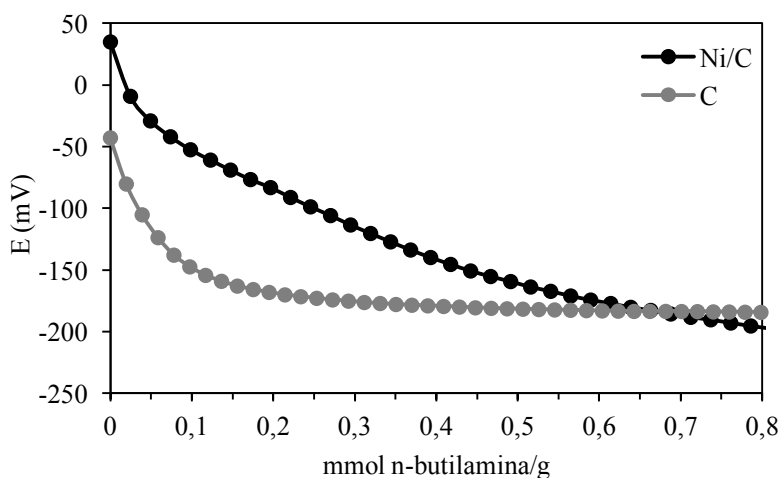


Figura 2: Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina para C y Ni/C.

Resultados de actividad catalítica

En la Tabla 2 se muestran los resultados de actividad catalítica en la reacción de desoxigenación en fase líquida de glicerol (G), 1,2 propilenglicol (1,2-PG), 1,3 propilenglicol (1,3-PG), 2 propanol (2-POH), etilenglicol (EG). Se informa la conversión a gases (XG) y a líquidos (XL) y la selectividad a los diferentes productos de reacción.

Los resultados de la reacción con 2-POH muestran que el producto principal en la fase líquida es acetona, que proviene de una primera etapa de deshidrogenación del 2-POH. Entre los productos de la fase gaseosa, se observa principalmente propano que proviene de la reacción de desoxigenación de la acetona.

Para analizar las diferencias en la reactividad de los dioles (1,2-PG; 1,3-PG y EG):



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

El EG es muy poco reactivo, y los productos principales son metanol (MeOH) y metano (CH₄), lo que indica la baja presencia de reacciones de rupturas C-C y aún más baja las rupturas de enlaces C-O.

Si comparamos 1,2-PG con 1,3-PG se observa que 1,3-PG es mucho más reactivo a la desoxigenación para producir principalmente 1-POH. A diferencia del 2-POH, el 1-POH resulta estable y no conduce a la formación del propano.

Para 1,2-PG el producto principal es 1-POH pero aumenta el contenido de etanol (EtOH), evidenciando la mayor contribución de reacciones de ruptura C-C.

En el caso del glicerol, el producto principal es 1,2-PG y en menor proporción 1-POH y 1,3-PG. De lo analizado anteriormente, la formación de 1-POH es desfavorecida por la presencia de 1,2-PG como intermediario de reacción.

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica*

%	Reactivo				
	G	1,2-PG	1,3-PG	2-POH	EG
X _G	2.6	2.0	2.3	7.0	0.6
S _{CH₄}	92.0	76.2	48.9	3.6	98.4
S _{C₂H₆}	6.0	19.7	48.8	3.5	1.6
S _{C₃H₈}	2.0	4.1	2.3	92.2	--
X _L	26.0	13.3	46.6	14.0	0.8
S _{MeOH}	2.1	2.6	1.2	--	85.2
S _{EtOH}	3.1	33.0	11.8	--	14.8
S _{AcO}	6.9	2.1	--	100	--
S _{1-POH}	28.2	58.7	87.0	--	--
S _{AcOH}	7.8	2.2	--	--	--
S _{EG}	3.1	1.4	--	--	--
S _{1,2-PG}	39.0	--	--	--	--
S _{1,3-PG}	9.8	--	--	--	--

*Condiciones de reacción: Temperatura 250°C. Tiempo de reacción 2h. Concentración de reactivo: 10 % p/p. Masa de catalizador 0,5 g. Presión de Hidrógeno: 2 MPa. Velocidad de agitación 1000 rpm.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la reactividad de diferentes polioles para la desoxigenación, con el propósito de evaluar la obtención de 1-Propanol con un catalizador de Ni/C. Estos primeros resultados indican que la acidez superficial del soporte de base carbonosa, proporcionada por sitios del tipo ácidos de Lewis fuertes o sitios ácidos de Brønsted, permite obtener mayoritariamente productos de reacciones de desoxigenación. Sin embargo, la obtención de 1 propanol a partir de glicerol estaría limitada por la menor selectividad a 1,3-PG. El 1,2-PG es el producto intermediario con menor reactividad a 1-propanol por la dificultad de desoxigenar el carbono secundario.

Agradecimientos

Este trabajo fue hecho posible gracias a la financiación otorgada por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) PIP 611 y Universidad Nacional de La Plata (UNLP, I-175).



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Referencias

- [1] M. Schlaf, P. Ghosh, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. Morris Bullock, *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 789- 800.
- [2] J. Zhang, J. Teo, X. Chen, H. Asakura, T. Tanaka, K. Teramura, N. Yan, *ACS Catal.* 4 (2014) 1574-1583.
- [3] O.V. Manaenkov, J.J. Mann, O.V. Kislitza, Y. Losovyj, B.D. Stein, D.G. Morgan, M. Pink, O.L. Lependina, Z.B. Shifrina, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, L.M. Bronstein, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 21285-21293.
- [4] S. Bolado, R.E. Treviño, M.T. García-Cubero, G. Gonzalez-Benito, *Catal. Commun.* 12 (2010) 122-126.
- [5] T.Q.M. Chau, T.T.F. Ng, *Organ. Process Res. Dev.* 20 (2016) 1774-1780.
- [6] W. Yu, J. Xu, H. Ma, C. Chen, J. Zhao, H. Miao, Q. Song, *Catal. Commun.* 11 (2010) 493-497.
- [7] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, *Appl. Catal. A-Gen.* 281(2005) 225-231.
- [8] B. Lombardi, F. Pompeo, A.N. Scian, N.N. Nichio, *Mat. Lett.* 106 (2013) 393-395.
- [9] L. Pizzio, M. Blanco. *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 40-47.
- [10] R. Cid, G. Pecchi, *Applied Catalysis* 14 (1985) 15-21.
- [11] G.S. Szymánski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski, *Carbon* 40 (2002) 2627-2639.