

APROVECHAMIENTO DE BIOMASA A PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO: OBTENCIÓN DE BIOPROPILENGLICOL A PARTIR DE GLICEROL

M. Laura Barbelli², Francisco Pompeo², Gerardo F. Santori¹, Nora N. Nichio¹

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

²PIDCAT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, 1 esq 47, 1900 La Plata, Argentina. * e-mail: nnichio@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han dictado a nivel nacional una serie de leyes y normativas tendientes a lograr el afianzamiento y crecimiento de los biocombustibles por aprovechamiento de biomasa. Este marco legal ha dado un muy fuerte impulso a la producción de biodiesel y bioetanol en Argentina. Nuestro país es uno de los principales productores mundiales de biodiesel. En solo cuatro años, la producción de biodiesel a nivel local ha mostrado un vigoroso incremento de 240%, ya que aumentó desde las 712 mil toneladas en 2008 a 2,40 millones de toneladas en 2011. Con la producción de biodiesel se ha generado un exceso de glicerol en el mercado debido a que es el principal subproducto del proceso y representa una oportunidad para el desarrollo de nuevas aplicaciones. La conversión de glicerol en biopropilenglicol (PG) surge como una solución potencial al problema. La demanda actual de PG es de alrededor del doble de la de glicerol, ya que se lo utiliza en numerosas aplicaciones: resinas de poliéster, fluidos anticongelantes, productos farmacéuticos, alimentos, cosméticos, detergentes líquidos, humectantes de tabaco, fragancias, pinturas y alimentos para animales. Además el PG puede ser también comercializado como una alternativa del etilenglicol en el mercado de anticongelantes, que es casi tres veces mayor.

La conversión de glicerol a biopropilenglicol ha sido reportada utilizando varios catalizadores a base de metales de transición, tales como Ru, Pt, Cu, Ni, [1-11], y sistemas bimetálicos de Pt-Ru, Au-Ru y Ru-Re [12, 13]. La actividad y la selectividad en los catalizadores Pt-Ru y Au-Ru fue similar al catalizador monometálico de Ru. En el caso del catalizador Ru-Re se encontró un efecto promotor del Re sobre la actividad del catalizador, si bien la selectividad fue similar al catalizador monometálico.

En el presente trabajo se estudió el desarrollo de catalizadores y estudio de la reacción de hidrogenólisis de glicerol. Se prepararon catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre SiO₂. Se analiza el efecto de la presión inicial de H₂, así como también la influencia en la relación Sn/Pt.

EXPERIMENTAL

El catalizador monometálico Pt/SiO₂ (1% en peso de Pt) se preparó por intercambio catiónico, a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]⁺⁺. El método utilizado para fijar el Sn sobre el Pt soportado consiste en la reacción entre el catalizador monometálico y el SnBu₄ en presencia de H₂ entre 90 y 120°C. Los sistemas bimetálicos PtSn/SiO₂, se obtuvieron por activación en H₂ a 500°C durante 2 h [14]. La reacción entre el SnBu₄ y el catalizador monometálico Pt/SiO₂ fue seguida cromatográficamente, midiendo la variación de la concentración del precursor organometálico en la solución de impregnación. Al final de la etapa de fijación del Sn se determina la cantidad total de butanos desprendidos. Los catalizadores así obtenidos se

designan PtSn_{0,2} (Sn/Pt = 0,2 con 0,12 % en peso de Sn), PtSn_{0,4} (Sn/Pt = 0,4 con 0,24 % en peso de Sn) y PtSn_{0,7} (Sn/Pt = 0,7 con 0,42 % en peso de Sn).

Los diferentes sistemas catalíticos fueron caracterizados por composición química, TPR, quimisorción de H₂ y CO por el método volumétrico, distribución de tamaños de partículas metálicas por TEM y XPS.

El equipo experimental utilizado para los ensayos de la reacción de hidrogenólisis de glicerol consiste de un reactor tipo Batch de acero inoxidable de 100 ml de capacidad. Se estudió la reacción en condiciones de 200 °C de temperatura y 4 bar de presión inicial. Los catalizadores fueron reducidos a 500 °C durante 1 hora en flujo de H₂ puro (30 cm³min⁻¹) previo a la reacción. 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. Las muestras líquidas se analizaron mediante cromatografía gaseosa con detectores FID y MS (cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050A), utilizando una columna capilar HP PONA 50m.

La actividad catalítica se expresa como conversión a productos líquidos X^L y conversión total X^T, definido como: $X^T = X^G + X^L$

$$X^G = \frac{N_{CO} + N_{CO_2} + N_{CH_4}}{3 \times N_g^o} \quad , \text{ Donde } X^G = \text{conversión a gas, } N_g^o = \text{moles de glicerol.}$$

$$X^L = \frac{(1 - X^G) \times (1 - x_g) \times N_g^o}{N_g^o} \quad , \text{ Donde } x_g = \text{porcentaje molar del glicerol en fase líquida,}$$

N_g^o = moles iniciales de glicerol

La selectividad a los diferentes productos de reacción fue calculada como los moles de cada producto divididos los moles totales de productos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respecto de la preparación de los catalizadores ya ha sido descripta en trabajos previos [14]. Cuando la reacción entre el Pt y SnBu₄ es realizada a 90°C, hay una remoción completa de grupos BuH para una relación Sn/Pt = 0,2; mientras que para una relación Sn/Pt = 0,4 la cantidad de BuH por SnBu₄ reaccionado es 2,2 conduciendo a una fase organobimetálica con una estequiometría global Pt(SnBu_{1,8})_{0,4}/SiO₂. Cuando la reacción se realiza a 120 °C (Sn/Pt = 0,7) la fase organobimetálica soportada obtenida tiene una estequiometría global Pt(SnBu_{1,6})_{0,7}/SiO₂. Se determinó que la descomposición de estas fases ocurre entre 120 y 220°C, con un máximo en 170°C. Es evidente el efecto de la interacción entre platino y estaño sobre la temperatura de descomposición del SnBu₄, ya que esta sustancia en estado puro sólo se descompone térmicamente por encima de 300 °C. Esta experiencia permitió verificar que todos los grupos butilo son eliminados al final de la etapa de activación.

Tabla I: Caracterización de los catalizadores por Quimisorción de hidrógeno y CO, TEM y TPR

Catalizador	H/Pt	CO/Pt	d _{TEM} (nm)
Pt	0,64	0,56	2,4
PtSn _{0,2}	0,27	0,29	2,7
PtSn _{0,7}	0,20	0,25	2,9

En la Figura 1 se muestran los histogramas de distribución de tamaños de partícula de los catalizadores Pt y PtSn_{0,7}. De estos histogramas surge claramente que la distribución de tamaños de partículas es estrecha, observándose que en el sistema bimetalico dicha distribución sigue la del Pt, con un leve incremento en el tamaño medio de partícula, compatible con la adición selectiva de Sn sobre Pt.

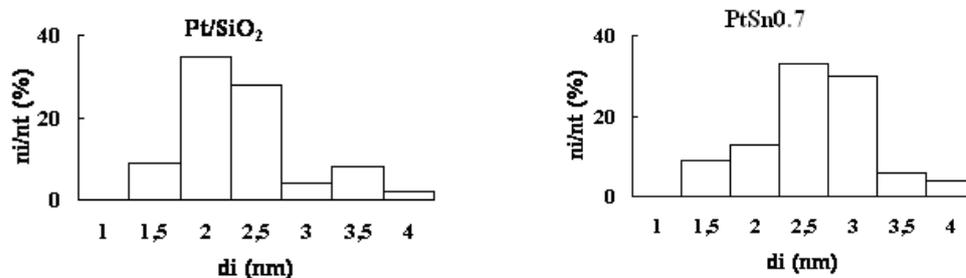


Figura 1: Histogramas de distribución de partículas para los catalizadores de Pt y PtSn_{0,7}

En la Tabla I también se puede ver que la adición de estaño, aún en el caso del agregado de pequeñas cantidades, provoca una fuerte disminución en el valor de H₂ quimisorbido; por ejemplo para Sn/Pt = 0,2, se observa que la cantidad total de hidrógeno quimisorbido cae de 0,64 H/Pt para Pt a 0,27 H/Pt para PtSn_{0,2}. Para Sn/Pt = 0,7 este valor disminuye, aunque de manera menos marcada, mostrando una tendencia a estabilizarse alrededor de H/Pt ~ 0,20. Los valores correspondientes a la quimisorción de monóxido de carbono sobre Pt y PtSn se muestran en la Tabla I. Se observa que la tendencia es similar a la que muestra la quimisorción de hidrógeno. El valor de CO/Pt pasa de 0,56 a 0,25 al modificar el catalizador monometálico por agregado de Sn en una relación atómica Sn/Pt = 0,7.

La fuerte disminución en la cantidad de hidrógeno y monóxido de carbono adsorbida a saturación podría deberse a una caída en la dispersión por sinterizado de la fase metálica. Sin embargo, los resultados TEM mostraron claramente que por el agregado de Sn es muy leve el aumento en el tamaño medio de partículas, del orden de 10-20%. Esto descarta la existencia de fenómenos de sinterizado que justifiquen la pérdida de capacidad quimisorbiva. La causa de este fenómeno se debe seguramente a modificaciones de naturaleza electrónica y geométrica simultáneas que provocan un descenso de la energía de adsorción y pérdida de sitios adyacentes, lo que influye en la quimisorción de la molécula de H₂ y CO [15-16].

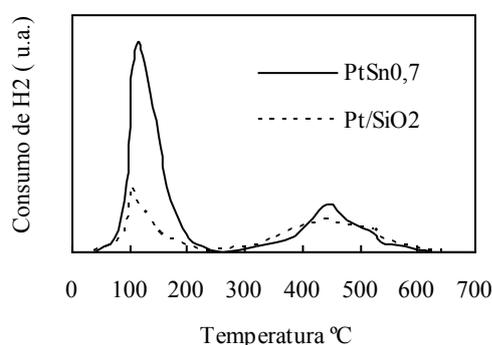


Figura 2: Ensayos TPR.

En la Figura 2 se presentan los diagramas correspondientes a los ensayos TPR para los catalizadores Pt y PtSn_{0,7}.

El diagrama presenta dos picos de consumo de hidrógeno, concordando con lo que se encuentra en la literatura [17]. La cantidad determinada de hidrógeno consumido corresponde a una reducción completa del platino. Para PtSn_{0,7} se observa un incremento en el consumo de hidrógeno correspondiente al pico de baja temperatura, lo que indicaría que la reducción de óxidos de estaño está ocurriendo a temperaturas bastante inferiores a la reducción del SnO₂ (T reducción > 630 °C) [18].

En lo que respecta a los análisis XPS, los valores de las energías de enlace (BE) de los niveles Pt 4f_{7/2} y Sn 3d_{5/2} para los catalizadores son reportados en la Tabla II, referenciados a la energía de enlace del C1s de 284,6 eV. Se determinó que el platino se encuentra completamente reducido en todos los catalizadores luego del tratamiento en hidrógeno a 500°C. Como puede verse en la Tabla II, el estaño hace que la energía de enlace del nivel 4f_{7/2} del Pt tome un valor algo menor que el correspondiente al Pt en el catalizador monometálico. Este hecho puede atribuirse a una modificación electrónica del platino, que ve aumentada su densidad electrónica en presencia de estaño, lo que está de acuerdo con estudios EXAFS [14].

Tabla II: Energías de enlace BE (eV) y relaciones Sn/Pt global, Sn(II,IV)/Pt y Sn(0)/Pt para sistemas PtSn a partir de datos XPS.

Catalizador	Energías de Enlace (eV)			Sn/Pt	Sn(II,IV)/Pt	Sn(0)/Pt
	Pt 4f _{7/2}	Sn (0) 3d _{5/2}	Sn (II, IV) 3d _{5/2}			
Pt/SiO ₂	71,6	---	---	0	---	---
PtSn _{0,2}	71,1	484,4	486,5	0,2	0,07	0,17
PtSn _{0,4}	71,1	484,4	486,5	0,4	0,13	0,27
PtSn _{0,7}	70,6	484,6	487,1	0,7	0,25	0,45

En todas las muestras de PtSn se ha detectado la presencia de Sn(II,IV) y Sn(0), con señales que se encuentran alrededor de 486,5 y 484,5 eV, respectivamente. Para las muestras analizadas se obtuvo la contribución de cada una de esas especies por deconvolución de los espectros, como se indica en la Tabla II. La cantidad de Sn(II,IV) y Sn(0) aumenta cuando la relación Sn/Pt se incrementa desde 0,20 hasta 0,70.

La presencia de estaño iónico en los catalizadores bimetalicos puede explicarse en términos de la migración de átomos de estaño a especies iónicas a la interfase metal-soporte.

Hidrogenólisis del glicerol

En la tabla III se muestran los resultados de la hidrogenólisis del glicerol sobre los diferentes catalizadores estudiados. Como se puede ver el catalizador Pt resultó muy poco activo, entre 1 y 2 % de conversión de glicerol, en los ensayos con y sin H₂ inicial, a 4 bar de presión y 200°C.

En la fase gas se obtuvieron como compuestos principales H₂ y CO₂, mientras que en la fase líquida se identificaron los siguientes productos de reacción: metanol, etanol, etilenglicol, acetol, 1-propanol y propilenglicol.

La selectividad a propilenglicol mejora ligeramente en el ensayo realizado con Pt y presión inicial de H₂, alcanzando un valor de 56%.

Tabla III: Hidrogenólisis del glicerol

	Pt	Pt	PtSn _{0,2}	PtSn _{0,2}	PtSn _{0,4}	PtSn _{0,7}
	PN ₂ = 4bar	PH ₂ = 4 bar	PN ₂ = 4 bar	PH ₂ = 4 bar	PH ₂ = 4 bar	PH ₂ = 4 bar
X _T (%)	2	1,1	56	17	16	37
X _L (%)	1	0,6	54	16	15	35
Selectividad a Productos Líquidos (%)						
metanol	6	12	2	1	---	1
etanol	11	10	2	2	1	1
1-propanol	1	---	2	2	1	1
acetol	32	23	25	3	16	13
etilenglicol	---	---	11	8	4	4
propilenglicol	50	56	59	83	78	80

Condiciones: 4 bar inicial, T: 200 °C, t: 2 h, sol: 12 ml 10 % p/p, 300 mg de cat.

Los catalizadores bimetalicos PtSn mostraron un marcado aumento de la actividad y de la selectividad a propilenglicol. Con el catalizador PtSn_{0,2} se obtuvo una conversión a productos líquidos del 54% con una selectividad a propilenglicol del 59% en el ensayo sin presión inicial de H₂. La presencia inicial de H₂ muestra un marcado efecto sobre la conversión y selectividad. La presión inicial de hidrogeno favorece la selectividad a propilenglicol (83%) debido a la mayor disponibilidad de H₂ para hidrogenar el acetol.

En la tabla III también se muestran los resultados del catalizador PtSn_{0,7}. Puede verse que la conversión a productos líquidos resultó del 35% a dos horas de reacción y la selectividad a propilenglicol se mantiene en un 80%. Este aumento de contenido de Sn, de 0,24% a 0,42%, provoca un aumento de conversión con alta selectividad a propilenglicol.

Las reacciones que pueden estar presentes involucran deshidrogenaciones iniciales, rupturas de enlaces C-C y de enlaces C-O. El principal intermediario de reacción podría ser el acetol que proviene de una primera etapa de deshidrogenación y posterior ruptura C-O. El acetol en presencia de H₂ puede hidrogenarse para dar propilenglicol. Los alcoholes como metanol, etanol y etilenglicol se producirían debido a reacciones de deshidrogenación seguidas por rupturas C-C.

De acuerdo a nuestros resultados los catalizadores modificados con Sn promueven las reacciones de ruptura C-O favoreciendo la producción de acetol. Los resultados de caracterización de los catalizadores bimetalicos PtSn indicaron que una parte del Sn se encuentra aleado al Pt pero también existe una parte de Sn iónico seguramente en la interfase metal-soporte. Este último, Sn en la interface, favorecería la adsorción del glicerol en el enlace C-OH y su posterior ruptura. Con el aumento del contenido de Sn iónico aumenta la contribución de estas reacciones.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la hidrogenólisis del glicerol con catalizadores de PtSn/SiO₂ preparados a partir de las técnicas de preparación controladas (QOMS/M). Esto permitió el agregado selectivo del Sn sobre el Pt, confirmado por TEM, quimisorción de hidrógeno y CO, TPR y XPS.

Hasta aquí, los resultados de PtSn mostraron un marcado aumento de la actividad y selectividad a propilenglicol respecto del Pt. La presión inicial de hidrogeno favorece la

selectividad a propilenglicol debido a la mayor disponibilidad de H₂ para hidrogenar el acetol, pero inhibe la etapa inicial de deshidrogenación.

Por análisis XPS en las muestras de PtSn se ha detectado la presencia de Sn metálico y Sn iónico obtenido por migración a la interfase metal-soporte. Estas especies Sn⁺ⁿ que actuarían como ácidos de Lewis facilitarían la adsorción del C-OH y posterior ruptura C-O favoreciendo la producción de propilenglicol.

Se encuentra en etapa de estudio el efecto de diferentes presiones parciales de H₂ en el inicio de la reacción, así como relaciones Sn/Pt mayores a 0,7.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el financiamiento recibido por ANPCyT PICT N°1962, Proyecto PRH 200-7, Proyecto I-134 UNLP y al CONICET PIP N°542

REFERENCIAS

- [1] J. Wang, S. Shen, B. Li, H. Lin, Y. Yuan, Chem. Lett. 38 (6) (2009) 572–573.
- [2] M.A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, Appl. Catal. A: Gen. 281 (2005) 225–231.
- [3] L. Huang, Y.-L. Zhu, H.-Y. Zheng, Y.-W. Li, Z.-Y. Zeng, J. Chem. Technol. Biotechnol. 83 (2008) 1670–1675.
- [4] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, Appl. Catal. A: Gen. 329 (2007) 30–35.
- [5] E. D'Hondt, S.V.d. Vyver, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Chem. Commun. (2008) 6011–6012.
- [6] A. Alhanash, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, Catal. Lett. 120 (2008) 307–311.
- [7] E.P. Maris, R.J. Davis, J. Catal. 249 (2007) 328–337.
- [8] Debdt Roy, Bala Subramaniam, Raghunath V. Chaudhari; Catalysis Today (2010), 156, 31–37
- [9] Arely Torres, Debdt Roy, Bala Subramaniam, and Raghunath V. Chaudhari; Ind. Eng. Chem. Res. (2010), 49, 10826–10835
- [10] S. Sato, M. Akiyama, K. Inui, M. Yokota, Chem. Lett. 38 (6) (2009) 560–561.
- [11] A. Perosa, P. Tundo, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8535–8537.
- [12] E.P. Maris, W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, J. Catal. 251 (2007) 281–294.
- [13] L. Ma, D. He, Top. Catal. 52 (2009) 834–844
- [14] G. Santori, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, (2000).
- [15] Passos F., Schmal M., Vannice M.A., J.Catal., 160, 106 (1996).
- [16] Cortright R. D., Dumesic J. A., Appl. Catal., A, 129, 101 (1995).
- [17] Merlen E., Beccat P., Bertolini J.C., Delichere P., Zanier N., Didillon B., J.Catal., 159, 178 (1996).
- [18] Hughes V., Mc Nicol B., J. C. S. Farad. Trans. I., 75, 2165 (1979).