

CATALIZADORES DE Ru IMPREGNADO SOBRE ZEOLITA FERRIERITA: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN EN LA TRANSFORMACION DE GLICEROL A METANOL

Luis I. Schneider y Raúl A. Comelli

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ-UNL, CONICET). Santiago del Estero 2654. S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. Correo electrónico: rcomelli@fiq.unl.edu.ar

Introducción

La tendencia a escala mundial de sustitución progresiva del petróleo debido a sus altos precios en el mercado, su característica de ser fuente no renovable de energía y su impacto medioambiental, trajo aparejado el impulso a desarrollar energías alternativas. En este contexto, la producción de biocombustibles se encuentra aumentando a niveles sin precedentes en los últimos 10 años.

Al producir biodiesel, se obtiene como subproducto glicerol, 10% en peso del producto total. El incremento de la producción del biocombustible está provocando una caída progresiva en el precio del glicerol. Esto hace atractivo investigar la posibilidad de transformar el triol en compuestos químicos con valor agregado y/o energético, mejorando así el balance económico global del proceso del biodiesel y reduciendo el impacto ambiental. Entre los productos importantes obtenidos a partir de glicerol y las reacciones que los forman, se encuentran: propilenglicol y 1,3-propanodiol mediante reducción selectiva; dihidroxiacetona y ácidos glicérico, hidroxipirúvico y succínico por oxidación selectiva; carbonato de glicerol por transesterificación; mono-, di- y poligliceroles por eterificación selectiva y polimerización, respectivamente; y acetol y acroleína por deshidratación [1-4].

Entre los compuestos con valor energético se puede mencionar al hidrógeno, considerado el combustible del futuro; el proceso de reformado del glicerol permite obtener hidrógeno [5]. Otra alternativa interesante es convertir el glicerol en metanol, utilizado como materia prima para biodiesel, de esta forma se lograría la completa sustentabilidad del proceso del biodiesel. Además, el crecimiento nacional de producción de biodiesel va a demandar importar metanol. Existe una patente que reporta la hidrogenólisis por catálisis homogénea utilizando catalizadores del grupo del platino [6]. Sin embargo, escasos resultados fueron publicados y actualmente el tema se encuentra en investigación. Por lo tanto, generar conocimientos en la temática permitiría al país ocupar una posición estratégica.

Catalizadores con rutenio como metal activo presentan la característica de romper los enlaces C–C en condiciones de hidrogenólisis [7]. Esto permite inferir que materiales con Ru podrían ser activos en la ruptura de los enlaces C–C del glicerol.

El objetivo del trabajo fue preparar catalizadores de Ru impregnado sobre zeolita ferrierita y caracterizarlos por DRX y FTIR. Los materiales fueron evaluados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol, conduciendo la reacción en fase líquida.

Materiales y Metodología

Catalizadores de Ru sobre ferrierita ácida (H-Fer, obtenida calcinando ferrierita amónica) se prepararon siguiendo la técnica de impregnación por humedad incipiente, utilizando como precursor de Ru una solución de RuCl_3 . Se emplearon dos caminos de preparación: a) tres etapas sucesivas de impregnación con secados intermedios en estufa, calcinación final en corriente de aire a 500°C y posterior reducción en corriente de hidrógeno a 300°C ; b) similar al anterior pero luego de cada etapa de secado en

estufa y antes de la siguiente impregnación, se calcinó en las condiciones antes mencionadas. Las muestras fueron: ferrierita amónica (material inicial del soporte), Ru(1%)/H-Fer calcinado y reducido, Ru(3%)/H-Fer con 3 etapas de impregnación-secado y una calcinación final; Ru(1%)/H-Fer impregnado, secado y calcinado, Ru(2%)/H-Fer con dos etapas de impregnación-secado-calcinación y Ru(3%)/H-Fer con 3 etapas impregnación-secado-calcinación.

Los materiales fueron caracterizados por DRX en un difractómetro Shimadzu XD-D1, para determinar su estructura cristalina. Las muestras fueron molidas en mortero de ágata y colocadas en un portamuestra de vidrio; se utilizó la radiación K_{α} del Cu. Los catalizadores también fueron caracterizados por FTIR con un espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21, para determinar grupos funcionales. Las muestras fueron diluidas al 1% con bromuro de potasio (Merck), molidas en mortero de ágata y prensadas formando un disco fino, que se coloca en una celda que tiene ventanas de CaF_2 , opera bajo vacío y diseñada para esta caracterización.

Para la evaluación catalítica de los materiales en la hidrogenólisis del glicerol se realizaron experiencias en fase líquida, empleando un reactor de acero inoxidable, provisto de agitación electromagnética, con sistema de control de temperatura y presión de hidrógeno. Las condiciones de operación fueron 230°C , $30 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de hidrógeno, 60 ml de glicerol, 500 mg de catalizador y 4 horas de reacción. El seguimiento de la reacción y la determinación cuali y cuantitativa de los productos de reacción se realizó por cromatografía de gases, con un cromatógrafo Shimadzu GC-2014, utilizando programas previamente puestos a punto y reportados [2,5].

Resultados

La evaluación catalítica de los materiales en la hidrogenólisis del glicerol mostró que el material preparado por el camino b) permite obtener metanol mientras que el de la ruta a) no presenta metanol entre los productos. Este comportamiento puede interpretarse considerando un efecto de la técnica de preparación sobre el desempeño catalítico del material obtenido, como se ha reportado para otros sistemas como $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ [8]. El principal producto de reacción es propilenglicol, alcanzando la selectividad 43 y 63% para los materiales preparados según a) o b), respectivamente; otro producto de reacción con distinta proporción según el material es el acetol (monohidroxiacetona), alcanzando 16 y 5%, respectivamente. Este último compuesto ha sido indicado como intermediario en la reacción de hidrogenólisis, por lo que se podría considerar que la secuencia de preparación de los materiales tiene efecto sobre los sitios activos y su comportamiento en la reacción.

Conclusión

El catalizador de Ru impregnado sobre ferrierita ácida permitió la obtención de metanol a partir de glicerol. Sin embargo, las condiciones de preparación tienen fuerte incidencia sobre la actividad específica en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, y A. Velty, Chem. Rev. 107, 2411 (2007).
- [2] R.A. Comelli, en "Biodiesel – Book 2", Cap "Glycerol, the co-product of biodiesel: One key for the future bio-refinery" InTech (2011).
- [3] A. Beccaria, A. Iglesias, R.A. Comelli, en "Glycerol Production-Structure and Applications", Nova Science Publishers, NY(2012).
- [4] S. Antuña y R.A. Comelli, Patente Argentina 20100103278 (2010).
- [5] E. Sanchez, M. D'Angelo y R.A. Comelli, Inter. J. Hydrogen Energy 35, 5902 (2010).
- [6] E. Tsang, Isis Innovation Ltd., University of Oxford, Pat. WO 2009/130452 A1 (10/2009).
- [7] E.P. Maris, R.J. Davis, Journal of Catalysis 249 (2007) 328.
- [8] S. Vaudagna, R.A. Comelli, N. Fígoli, Appl. Catal. A: General 164 (1997) 265.