

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MESOPOROSOS PARA SU USO COMO SOPORTE CATALÍTICO EN REACCIONES EN FASE LÍQUIDA PARA LA OBTENCIÓN DE BIO-PROPILENGLICOL

Martín Gatti, Gerardo Santori, Francisco Pompeo, Nora Nichio

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 esq 47, 1900, La Plata, Argentina.

CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CONICET, Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

martingatti_13@hotmail.com

RESUMEN: Se estudió la síntesis y caracterización de un material mesoporoso de base carbonosa ($\text{SiO}_2\text{-C}$) el cual fue sometido a severas condiciones hidrotérmicas y posteriormente se lo evaluó como soporte catalítico. El material ($\text{SiO}_2\text{-C}$) fue obtenido a partir de la co-gelificación de TEOS y una resina fenólica. Entre sus características presenta una estrecha distribución de tamaño de poro en la región meso-porosa, un PZC = 7 y neutralidad superficial. Para evaluarlo catalíticamente se prepararon catalizadores de Ru y Ni soportados sobre el material $\text{SiO}_2\text{-C}$ que resultaron activos y selectivos en la reacción de hidrogenólisis del glicerol en fase líquida a 200°C para producir glicoles (propilenglicol y etilenglicol). El catalizador de Ru/ $\text{SiO}_2\text{-C}$ (Ru/SC) resultó el más activo y estable por 24 hs de reacción.

PALABRAS CLAVE: Catálisis, glicerol, hidrogenólisis.

Durante los últimos tiempos, nuevos materiales carbonosos han sido sintetizados con diversos objetivos tecnológicos, entre los que se pueden mencionar: procesos de separación por adsorción, fabricación de 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]. El objetivo de este trabajo es evaluar la estabilidad de un material de sílice-carbón ($\text{SiO}_2\text{-C}$) sintetizado por el método de gelificación de una resina fenólica y un precursor organometálico de silicio [3], frente a diferentes tratamientos térmicos en presencia de agua líquida y de vapor de agua. Además, se evalúa su comportamiento como soporte catalítico de fases activas basadas en Ru y Ni en la reacción en fase líquida de hidrogenólisis de glicerol.

A partir de muestras frescas de SC ($\text{SiO}_2\text{-C}$), se obtuvieron muestras tratadas en vapor de agua a presión atmosférica y en agua líquida caliente a una presión de 12 bar de N_2 . Se ensayaron tres temperaturas en agua caliente a presión: 150°C (SC-150), 200°C (SC-200) y 250°C (SC-250). Para el tratamiento con vapor de agua, se ensayaron dos temperaturas: 350°C (SC-350) y 400°C (SC-400). Se utilizaron como técnicas de caracterización del soporte: la adsorción-desorción de nitrógeno utilizando el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), difracción por rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), termogravimetría (TG) y espectroscopía de fotoelectrones (XPS).

Para evaluar la actividad catalítica se realizaron test de la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase líquida en un reactor discontinuo. Para el análisis y cuantificación de productos gaseosos se utilizó un cromatógrafo equipado con un detector TCD. Para el análisis y cuantificación de productos líquidos se utilizó un cromatógrafo equipado con detectores FID y MS.

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,

indicando que la adsorción de nitrógeno ocurre en multicapas. La desorción no ocurre por el mismo mecanismo que la adsorción (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". La **Tabla 1** muestra información obtenida a partir de las isothermas 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} [m^2/gr]	V_t [cm^3/gr]	V_{micro} [cm^3/gr]	V_{meso} [cm^3/gr]
SC	199	0.51	0.021	0.49
SC-150	224	0.60	0.021	0.58
SC-200	278	0.61	0.027	0.58
SC-250	274	0.63	0.029	0.60
SC-350	235	0.51	0.032	0.48
SC-400	245	0.58	0.030	0.57

Por difracción de rayos X se pudo determinar para la muestra fresca SC la presencia de dos picos característicos pertenecientes a la fase amorfa de la sílice y a la fase cristalina hexagonal del carbono grafito. Estos picos indicarían que tanto la sílice como el carbono se presentan como fases independientes una de la otra, puesto que no existe la presencia de otras fases cristalinas. 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.

Analizando los perfiles de análisis térmico diferencial (ATD) para las muestras de SC, SC-250 y SC-400 se puede establecer que 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. Realizando una deconvolución del análisis térmico diferencial (ATD) de

las muestras SC-250 y SC-400 se puede apreciar una mayor contribución de carbono grafito de fase amorfa. Esto podría deberse a una leve deformación parcial de la estructura cristalina hexagonal.

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.

Respecto de la caracterización de los grupos oxigenados superficiales, los resultados obtenidos por XPS indican que la muestra fresca SC tiene 45% 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 observa una mayor contribución de grupos oxigenados superficiales (C-O y O=C-O), lo que estaría en concordancia con los resultados de ATD.

Para evaluar las propiedades del material como soporte catalítico, fueron preparados catalizadores de rutenio (1% p/p Ru nominal) y níquel (5% p/p Ni nominal) para utilizarlos en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para producir glicoles (etilenglicol y propilenglicol). Como sal precursora de rutenio se empleó $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ y como precursor de níquel se emplearon sales de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los catalizadores fueron activados en diferentes atmósferas gaseosas (aire, argón) con el fin de evaluar su influencia en la actividad catalítica. En la Tabla 2 se muestran algunos resultados de velocidad de reacción y de selectividad a los dos productos principales, S_{EG} (etilenglicol) y S_{PG} (propilenglicol). Otros productos líquidos como metanol, etanol, 1-propanol y acetol fueron identificados y representan una fracción en masa minoritaria (< 5 %). Los resultados muestran que en todos los ensayos existe mayor selectividad a propilenglicol. También se observa alta selectividad a etilenglicol (S_{EG}), debido a la contribución de reacciones de ruptura de enlaces C-C promovidas por los sitios metálicos.

Tabla 2. Resultados de la evaluación de la actividad catalítica.
Temperatura de reacción 200°C. Presión 20 bar de H_2

Muestra	Moles glicerol reacc/hora.mol de metal	S_{PG} (%)	S_{EG} (%)
RuCl_3/SC (argón)	3.57	48	30
NiCl_2/SC (aire)	1.05	55	28
Niacet/SC (aire)	1.31	45	35
NiCl_2/SC (argón)	0.18	70	13
Niacet/SC (argón)	0.10	90	2.5

El catalizador más activo es RuCl_3/SC , tanto en condiciones favorables a las reacciones de ruptura C-O (200 °C y 20 atm H_2 , Tabla 2), como en condiciones que favorecen la ruptura C-C y conducen a productos gaseosos (250°C y 12 atm N_2 , Tabla 3).

Tabla 3. Resultados de la evaluación de la actividad catalítica.
Temperatura de reacción 250°C. Presión 12 bar de N_2

Muestra	Moles glicerol reacc/hora.mol de metal	H_2 (%)	CO_2 (%)
RuCl_3/SC (argón)	7.89	56	35
NiCl_2/SC (aire)	1.26	69	29
Niacet/SC (aire)	0.05	98	2
NiCl_2/SC (argón)	0.02	97	2
Niacet/SC (argón)	0	0	0

A modo de conclusión podemos decir que: 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. Los catalizadores de rutenio y níquel se evaluaron en la hidrogenólisis del glicerol, y resultaron ambos activos y selectivos para producir glicoles (propilenglicol y etilenglicol). Si bien el catalizador de Ru resultó el más activo, no se descarta continuar con estudios para optimizar la preparación de catalizadores basados en Ni dado su disponibilidad y bajo costo.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

- [1] A. B. Fuertes, D. M. Nevskaja, "Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 62, **2003**, 177-190.
- [2] T. Niu, G.L. Liu, Y. Liu, "Preparation of Ru/graphene-meso-macroporous SiO_2 composite and their application to the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases", *Appl. Catal. B Environ.*, 154-155, **2014**, 82-92.
- [3] B. Lombardi, F. Pompeo, A. N. Sian, N. N. Nichio, "High specific surface area of SiO_2 -C meso and nanoporous materials textural assessment and surface development". *Mat. Lett.*, 106, **2013**, 393-395.