

Valorización de glicerol con catalizadores de Pt sobre Zirconia modificada

Manuel Checa, Vicente Montes, Jesús Hidalgo-Carrillo, Alberto Marinas, José M. Marinas y Francisco J. Urbano

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, edificio Marie Curie (anexo).
*manuelchecagomez@gmail.com

Introducción.

La obtención de glicerol a partir de la biomasa y su empleo en la industria daría lugar a multitud de compuestos químicos de interés. Entre los productos deseados se encuentran el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) y el 1,3-propanodiol (1,3-PDO). Por lo general, el empleo de catalizadores con diferentes propiedades ácido-metálicas es un campo de estudio que pretende maximizar la producción de estos productos, en especial la de 1,3-PDO ya que, al ser el producto cinético de la reacción, su obtención se encuentra muy limitada. Este trabajo persigue comparar las ventajas e inconvenientes del empleo de dopantes “tradicionales” como H_2SO_4 y H_3BO_3 frente a otros emergentes como son los polioxometalatos, tales como $H_4SiW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$, en la hidrogenolisis del glicerol.

Experimental.

Los catalizadores se sintetizaron en 3 etapas: 1) precipitación via sol-gel del ZrO_2 base, 2) impregnación de los dopantes y 3) impregnación del 5% en peso de Pt como fase metálica activa. Se emplearon $ZrOCl_2$, H_2SO_4 , H_3BO_3 , $H_4SiW_{12}O_{40}$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ de Sigma-Aldrich para sintetizar los soportes con una relación atómica 1:10 con respecto al Zr base y H_2PtCl_6 como precursor metálico. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de alta presión tipo Berghof HR-100, equipado con un vaso de 75mL de PTFE y agitación magnética. Introduciendo 10 mL de glicerol 1,36M en agua, 100 mg del catalizador activado y se realizaron ensayos a diferentes temperaturas y $t=12h$. Las muestras se analizaron mediante GC-FID.

Resultados y discusión.

En cuanto a la actividad catalítica, se observó que la temperatura de reacción es clave en el proceso, siendo Pt//SiW/ZrO₂ el sólido que presentó el mejor comportamiento y el único que condujo a la formación de 1,3-PDO. Por lo general, $T \leq 180^\circ C$ son demasiado bajas para activar Pt//B/ZrO₂ y Pt/ZrO₂; sin embargo, el empleo de temperaturas superiores a $200^\circ C$ inducirá la formación de productos de reformado aumentando la selectividad a productos en fase gas consumiendo los propanodiolos formados.

Tabla 1. Actividad observada a diferentes temperaturas.

Catalyst	Temp	Conv.	Sel	Sel	Sel	Sel	Sel	Sel	Sel. Gas	Sel.
			i-PrOH	n-PrOH	ACETOL	1,2-PDO	1,3-PDO	EG	Phase	Others
Pt//PMo/ZrO ₂	200	8.4	0.0	5.1	7.6	6.6	0.0	0.9	19.3	60.5
	180	6.7	2.3	8.1	2.0	48.9	0.0	4.3	21.2	13.3
	160	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pt//SiW/ZrO ₂	200	53.8	8.0	40.5	1.2	7.2	12.3	0.3	15.8	14.7
	180	34.5	5.1	52.4	0.8	5.2	23.0	0.3	6.1	7.1
	160	19.7	2.9	34.5	0.3	4.2	42.1	0.1	9.5	6.4
Pt//S/ZrO ₂	200	15.7	5.1	18.3	0.9	13.4	0.0	0.6	34.6	27.0
	180	2.8	12.9	9.9	1.6	24.4	0.0	0.0	29.9	21.3
	160	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pt//B/ZrO ₂	200	8.3	3.8	12.2	5.9	14.0	0.0	11.5	29.2	23.3
	180	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	160	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Pt/ZrO ₂	200	5.4	3.8	10.7	8.9	18.9	0.0	18.0	>1	39.8
	180	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	160	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Agradecimientos: Al MEC (beca FPU-2009 de MCG) y al Proyecto MINECO - ENE2016-81013-R (AEI/FEDER, EU).