

Estudio de la influencia de la fase metálica en la producción selectiva de cetonas a partir de glicerina, utilizando catalizadores preparados por autocombustión

Francisco Maldonado-Martín, Lucía García, Joaquín Ruíz, Miriam Oliva, Jesús Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España.
Tel. +34-976762194, e-mail: fmaldonado@unizar.es

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia de la fase activa y contenido metálico de los catalizadores basados en Cu para favorecer la conversión catalítica y selectiva a cetonas.

Introducción y Objetivos

Aproximadamente el 2% de las emisiones globales de CO₂ causadas por el hombre tienen su origen en el sector del transporte aéreo. En el contexto actual con un uso masivo de combustibles fósiles, se propone la biomasa como materia prima renovable para la generación de combustibles líquidos de aviación y su positiva contribución para reducir las emisiones de CO₂ y revertir en lo posible el cambio climático [1]. La glicerina es el subproducto mayoritario producido durante la obtención de biodiésel mediante transesterificación [2]. Esto supone una gran oportunidad para el empleo de glicerina como materia prima para la obtención de productos de alto valor añadido, como pueden ser: acetol y acetona. El acetol es una cetona altamente reactiva con diversas aplicaciones: en industria farmacéutica, cosmética y química, así como reactivo para condensación aldólica con compuestos como el furfural que producen intermedios con un número de átomos de carbono en el intervalo del combustible de aviación. Contribuyendo de esta forma al desarrollo de combustibles sostenibles para la aviación. Entre los catalizadores más empleados destacan los óxidos mixtos con metales como: Cu, Ni, Ru, Co y Pt entre otros.

En este estudio se investigará el efecto de la composición con catalizadores basados en Cu y Ni (soportados sobre Al), así como la influencia del ratio Cu/Al, para la optimización de conversión de glicerina y selectividad a cetonas, concretamente, acetol.

Materiales y Métodos

Materiales

Los materiales empleados han sido los siguientes: Cu(NO₃)₂·3H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich) y ácido cítrico (Labbox).

Preparación de Catalizadores

En este trabajo se emplearon tres catalizadores: CuAl-AC1, Cu_{0,5}Al-AC1 and NiAl-AC1, con ratios X/Al (mol/mol): 1:1, 0.5/1 y 1:1 respectivamente. Estos catalizadores fueron preparados por el método de autocombustión (AC). La cantidad de ácido cítrico empleada en cada preparación se calculó según la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{n \cdot (\text{Valencia de Ácido Cítrico})}{(-1) \cdot \sum_i x_i \cdot (\text{Valencia del nitrato metálico precursor})_i};$$

Donde n se refiere a los moles de ácido cítrico usado durante la preparación, mientras que x_i se refiere a los moles de cada uno de los nitratos precursores empleados. Los valores de valencia se definieron previamente en [3]. Estas valencias se establecieron en 4 para C, 1 para H, -2 para O y 0 para N. La valencia de los metales depende de su estado de oxidación. El valor de φ representa la composición elemental de oxidación a reducción (combustible) como se puede ver en el trabajo de Jain et al [3], y se estableció en el valor 1.

La temperatura de la disolución se aumentó hasta 150 °C hasta convertirse en un gel viscoso. Posteriormente, la temperatura del gel se incrementó hasta 300 °C para alcanzar el punto de ignición. Después del punto de ignición se obtiene un material sólido que no necesita de una etapa de secado previa a la calcinación. El sólido se calcinó a una temperatura de 650 °C durante 3 horas. Finalmente, el sólido se tamizó a un tamaño de partícula de 315-160 μm.

Experimentos Catalíticos

Los experimentos se llevaron a cabo en una planta de laboratorio a pequeña escala con un reactor de lecho fijo de flujo ascendente, adaptado para trabajar a presión. Se alimentó un caudal de 1 mL/min de una disolución acuosa al 10% en peso de glicerol para una cantidad de catalizador de 1 g. En el interior del reactor se mantuvieron 227 °C a 34 bares de presión. De forma paralela y externamente al reactor, se hizo pasar un flujo de 75 mL/min (CN) de N₂. El N₂ se empleó como patrón interno en los análisis por cromatografía de gases, mientras que los productos líquidos obtenidos fueron recogidos por un sistema de condensación a baja temperatura. Los productos líquidos y la glicerina sin reaccionar fueron analizados en un cromatógrafo GC-FID.

Resultados y Discusión

El catalizador NiAl-AC1 mostró la mayor conversión de glicerina (14,42%), seguido por CuAl-AC1 (7,97%) y Cu_{0,5}Al-AC1 (3,49%). Por otro lado, la mayor selectividad de productos líquidos a acetol la mostraron los catalizadores CuAl-AC1 y Cu_{0,5}Al-AC1 (49,04% y 50,49% respectivamente), seguidos por NiAl-AC1 (19,50%), tal y como se aprecia en la Figura 1. El mayor rendimiento de carbono a acetol por gramo de glicerina alimentada lo mostró el catalizador CuAl-AC1 (20,87 mg/g_{glicerina}), seguido por NiAl-AC1 (14,89 mg/g_{glicerina}) y Cu_{0,5}Al-AC1 (9,17 mg/g_{glicerina}).

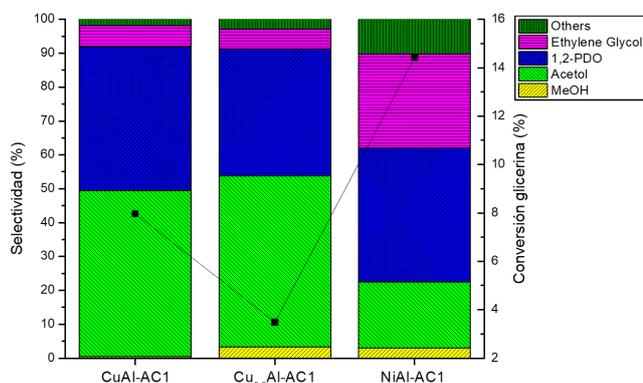


Figura 1. Selectividad a carbono de productos líquidos y conversión de glicerina.

Los resultados sugieren que el catalizador NiAl-AC1 parece ser mejor catalizador debido a su mayor conversión de glicerina. Es bien conocido en

bibliografía, como los catalizadores de Ni son muy activos para romper enlaces C-C, favoreciendo la formación de gases y compuestos de menos de 3 átomos de carbono. Estas reacciones secundarias disminuyen la producción de acetol y 1,2-propanodiol (1,2-PDO).

Los catalizadores basados en Cu (CuAl-AC1 y Cu_{0,5}Al-AC1) parecen ser más activos en la ruptura de enlaces C-O. Esta capacidad evita la formación de productos gaseosos basados en carbono y otros subproductos de menos de 3 átomos de carbono, promoviendo procesos como la deshidratación de la glicerina.

Conclusiones

Los catalizadores basados en Ni son más activos frente a conversión de glicerina. Sin embargo, tienen una gran facilidad para favorecer reacciones de ruptura de enlaces C-C, favoreciendo la obtención de subproductos y disminuyendo notablemente la producción de cetonas. Por otro lado, los catalizadores basados en Cu presentan una gran selectividad a cetonas, especialmente a acetol. Es de gran importancia controlar la relación metal/soporte para fomentar la actividad y controlar la selectividad de estos.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al proyecto PID2020-114985RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y la ayuda predoctoral concedida a Francisco Maldonado Martín PRE2021-100578 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por FSE+. Los autores también agradecen la ayuda del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI-Universidad de Zaragoza, así como al Gobierno de Aragón (Ref. T22_23R).

REFERENCIAS

- [1]. DÍAZ CORDERO, GERALDA. El cambio climático. *Ciencia y sociedad*, 2012.
- [2]. BETANCOURT-AGUILAR, CARMEN, et al. Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 2016, vol. 37, no 3, p. 7-14.
- [3]. S. R. JAIN, K. C. ADIGA, and V. R. PAI VERNEKER, "Thermochemistry and lower combustion limit of ammonium perchlorate in presence of methylammonium perchlorates," *Combust Flame*, vol. 40, no. C, 1981, p. 113-120.