

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 Ruiz, Miriam Oliva, Jesús Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Ingeniería en Investigación de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor S/N, 50018 Zaragoza, España

Proyecto: PID2020-114985RB-I00 financiado por:

Email: fmaldonado@unizar.es

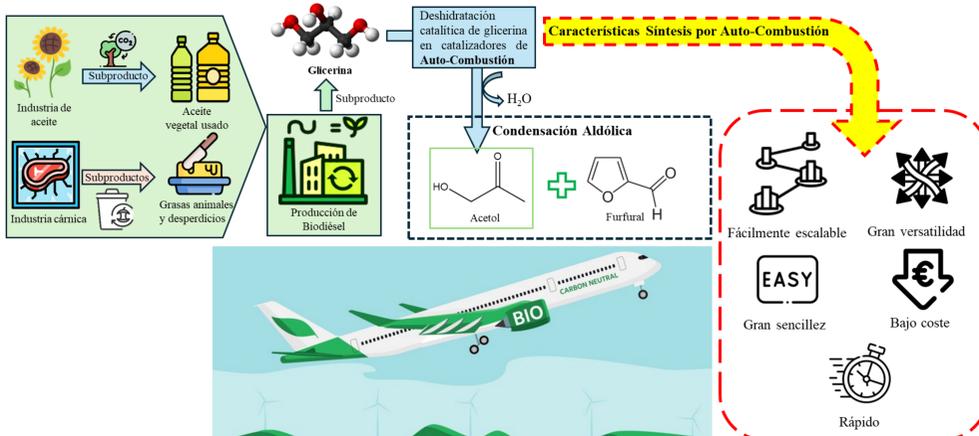
Subvención: PRE2021-100578 financiada por:



Instituto Universitario de Investigación en Ingeniería de Aragón
Universidad Zaragoza



Introducción



Aproximadamente el 2% de las emisiones globales de CO₂ originadas por el hombre tienen su origen en el sector del transporte aéreo. El uso de biomasa como materia prima en la producción de combustibles renovables contribuiría notablemente en la reducción de emisiones netas de CO₂. La deshidratación de glicerina, subproducto mayoritario en la producción de biodiésel, para la obtención de acetol resulta de gran interés. El acetol es una molécula altamente reactiva con un gran abanico de posibilidades, entre las que destaca su empleo como reactivo para condensación aldólica con compuestos tipo furfural, a fin de obtener intermedios con un número de átomos de carbono en el intervalo del combustible de aviación. La preparación de catalizadores por autocombustión se caracteriza por ser una síntesis de gran sencillez y fácil escalabilidad, que permiten obtener materiales sólidos en un solo paso. En muchos casos, sin necesidad de recurrir a etapas de calcinación.

Experimental

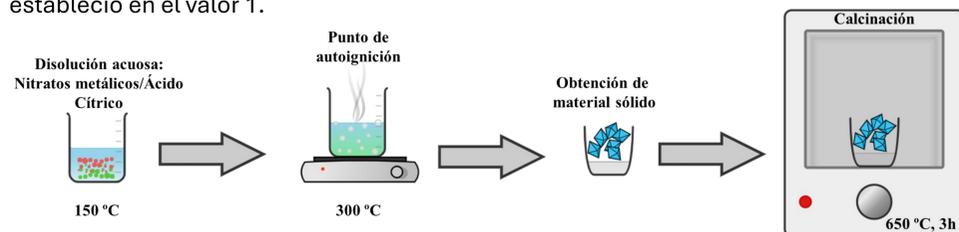
En este trabajo se estudia el efecto de la composición de catalizadores basados en Cu y Ni, soportados sobre Al, así como la influencia del ratio Cu/Al, con el objetivo de optimizar la conversión selectiva de glicerina a acetol. Se estudiaron tres tipos de catalizadores con diferentes ratios metal/soporte: CuAl-AC1 (1:1), NiAl-AC1 (1:1) y Cu_{0.5}Al-AC1 (0,5:1).

Método de preparación por Auto-Combustion (AC1):

Se prepara una disolución acuosa con las cantidades necesarias de nitratos metálicos precursores y ácido cítrico. La cantidad de ácido cítrico empleada en cada preparación se determinó según la siguiente expresión:

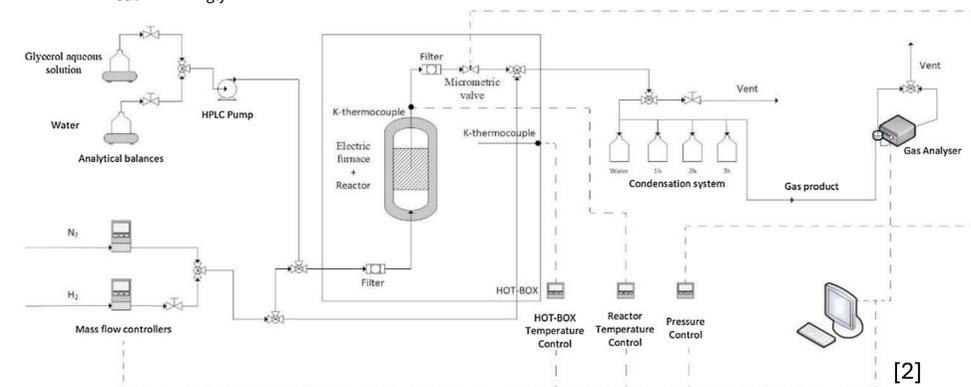
$$\varphi = \frac{n \cdot (\text{Valencia de Ácido Cítrico})}{(-1) \cdot \sum_i x_i \cdot (\text{Valencia del nitrato metálico precursor})_i}$$

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 [1]. 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 [1], y se estableció en el valor 1.



Rendimiento catalítico:

Condiciones operacionales: Temperatura: 227 °C, Presión: 34 bares absolutos, Alimentación: 1 mL/min, Composición de la alimentación: 10% (m/m) Glicerina/H₂O, W/m: 10 g_{cat}·min/g_{gly}



Bibliografía

[1] 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, pp. 113-120, 1981, doi: 10.1016/0010-2180(81)90117-6.

[2] R. Raso, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, and J. Arauzo, "Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol over Ni/Al-Fe catalysts without external hydrogen addition," *Appl Catal B*, vol. 283, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119598.

Resultados

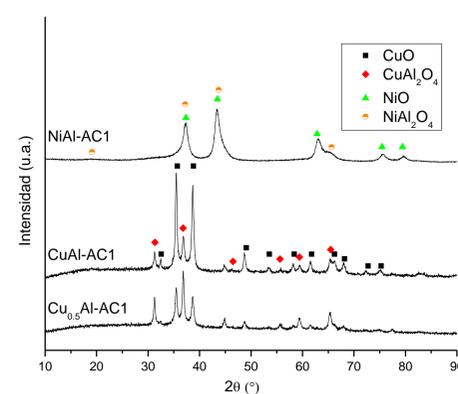


Figura 1. DRX de los catalizadores frescos

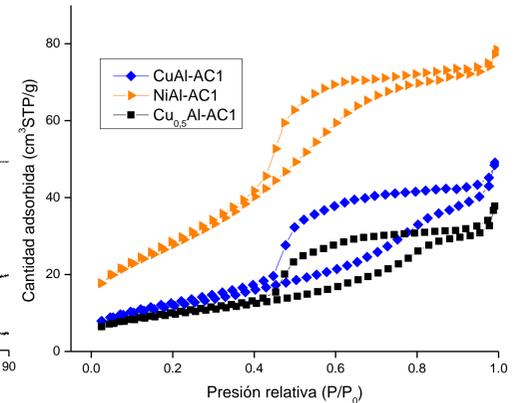


Figura 2. Isothermas de adsorción de los catalizadores calcinados.

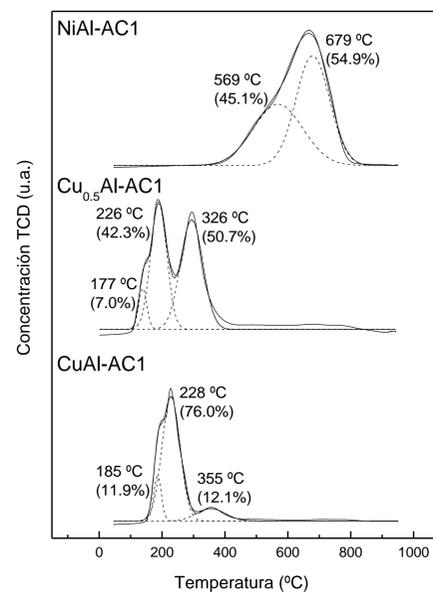


Figura 3. Perfiles H₂-TPR de los catalizadores AC1.

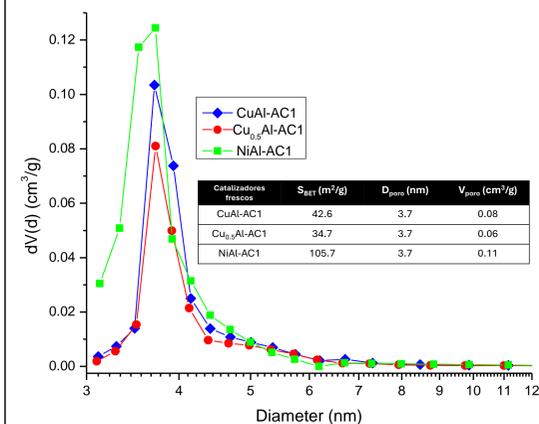


Figura 4. Distribución de poro de los catalizadores frescos y análisis de adsorción de N₂

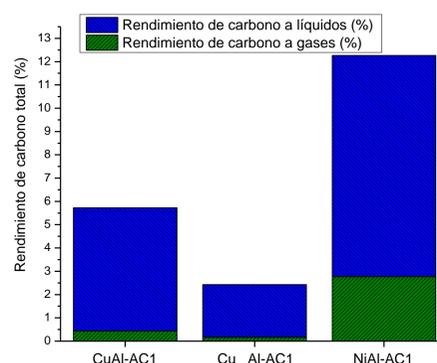


Figura 5. Rendimiento de carbono a productos empleando catalizadores AC1.

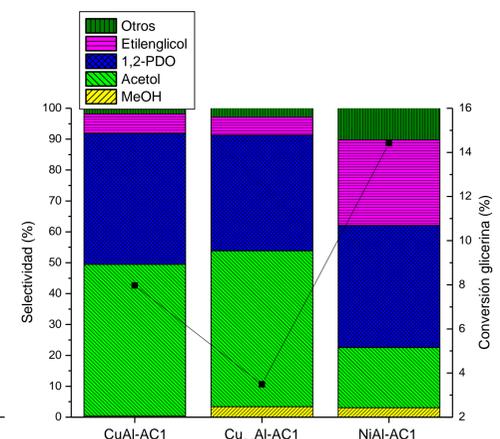


Figura 6. Selectividad de carbono a productos líquidos y conversión de glicerina

Conclusiones

1. Las altas temperaturas alcanzadas en el punto de autoignición de la síntesis AC favorece la interacción metal-soporte de los catalizadores.
2. Los catalizadores de basados en Cu muestran una S_{BET} muy inferior con respecto a NiAl-AC1.
3. NiAl-AC1 es más activo para la conversión de glicerina que CuAl-AC1 y Cu_{0.5}Al-AC1. Sin embargo, su selectividad a acetol es mucho más baja que los catalizadores basados en Cu.
4. Los catalizadores basados en Cu presentan bajos valores de rendimiento de carbono a gases con respecto a NiAl-AC1.
5. Cu_{0.5}Al-AC1 convierte menos la glicerina que CuAl-AC1: Bajos valores de ratio Cu/Al fomenta la interacción metal-soporte y la formación de fase espinela CuAl₂O₄ en los catalizadores basados en Cu. Esto repercute negativamente en su actividad catalítica.

Agradecimientos

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