

OXIDACIÓN DEL GLICEROL CON H₂O₂ EMPLEANDO CATALIZADORES BIMETÁLICO DE PdPb

María L. Faroppa¹, Claudia G. Caggiano¹, Natalia E. Núñez², Juan J. Musci¹, Damián Marino³, Guillermo J. Siri², Mónica L. Casella²

1- UNNOBA, Roque Sáenz Peña 456, (6000) Junín (BA). mlfaroppa@speedy.com.ar

2- CINDECA (CCT-La Plata, CONICET y Facultad de Ciencias Exactas, UNLP), 47 N° 257 (1900) La Plata

3- CIMA, Departamento de Química. Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), 115 esq. 47 (1900) La Plata

Introducción

El principal subproducto en la producción del biodiesel es el glicerol crudo, el cual representa aproximadamente el 10 % en peso del aceite vegetal [1]. El glicerol de alta pureza es un producto industrial de elevada importancia, encontrando aplicaciones en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética, etc. [2], sin embargo, el proceso de purificación es costoso y, en general, está fuera de las posibilidades de los pequeños y medianos productores de biodiesel, que son la mayor parte en la Provincia de Buenos Aires.

Por ello, es importante explorar rutas que permitan explotar su utilización, mediante procedimientos que conduzcan a la obtención de productos de mayor valor agregado [3]. En este trabajo se presentan vías catalíticas de conversión de glicerol crudo en productos más valiosos. En particular, se propone desarrollar catalizadores y procesos catalíticos para la reacción de oxidación de glicerol a ácido glicérico y dihidroxiacetona.

Resultados, discusión y conclusiones

Preparación del catalizador 1%p/p Pd/ γ -Al₂O₃. Luego de calcinar la γ -Al₂O₃ durante 2 h, se llevó a cabo la impregnación del soporte con Pd por intercambio iónico, utilizando una solución de cloruro de paladio (PdCl₂). La masa de PdCl₂ calculada para obtener catalizadores al 1%p/p de Pd fue disuelta en una solución 0,01M de HCl para generar un clorocomplejo de paladio soluble en agua. Se dejó al soporte en contacto con la solución durante 24 h, al cabo de las cuales se separó el líquido del sólido por decantación y se secó este último en estufa a 105°C durante 24 h. La reducción del catalizador se realizó utilizando formaldehído al 37% e KOH al 30% a una temperatura de 50°C. Se agregó gota a gota el formaldehído hasta que el catalizador viró al color gris oscuro. En ese momento se agregó KOH al 30% hasta un pH=9,5-10,0. Luego, se llevó a estufa a 60°C durante 24 h. Antes de continuar con la impregnación de los promotores (Pb y Cu) se debió eliminar todo cloruro presente en el catalizador. Para ello se lo lavó con agua destilada hasta reacción negativa de cloruros, verificada con nitrato de plata.

Preparación de catalizadores bimetálicos Pd/Pb a partir del catalizador 1%Pd/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores modificados con Pb fueron preparados por impregnación. Se prepararon cinco catalizadores cuyas relaciones atómicas Pd/Pb fueron: 4, 2, 1, 0,65 y 0,40. Se pesó para cada uno la cantidad calculada de Pb(C₂H₃O₂)₂•H₂O, se disolvió en 4 mL de agua destilada y se agregó esta solución sobre 2 g de catalizador monometálico. Se dejó en contacto durante 24 h y luego se llevó a estufa a 105°C durante 24 h. Estos catalizadores se designaron: PdPb0.25/ γ -Al₂O₃ (relación Pd/Pb = 4), PdPb0.50/ γ -Al₂O₃ (relación Pd/Pb = 2), PdPb1.00/ γ -Al₂O₃ (relación Pd/Pb = 1),

PdPb1.54/ γ -Al₂O₃ (relación Pd/Pb = 0.65) y PdPb2.57/ γ -Al₂O₃ (relación Pd/Pb = 0.40).

Caracterización de los catalizadores. Los catalizadores fueron analizados por Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los ensayos de TPR fueron realizados variando la temperatura desde la ambiente hasta 700° C. En el TPR del catalizador monometálico se observa a bajas temperaturas (cercanas a la ambiente) un pico negativo, el cual está asociado con la descomposición de hidruros de paladio, liberándose hidrógeno de la muestra. Posteriormente entre 350 y 500°C se observan dos picos de reducción de Pd a Pd metálico. La aparición de dos picos se debe a átomos de Pd con distinto entorno; algunos de los cuales poseen mayor interacción con el soporte y necesitan más temperatura que otros para reducirse. Los experimentos de TPR no se efectuaron sobre los catalizadores Pd/Pb debido a que durante el proceso se promueve la ruptura de la interacción Pd-Pb.

Por otra parte, los catalizadores fueron analizados por TEM, utilizando un equipo JEOL 100 CXII. A partir de este estudio se obtuvo información sobre la distribución de tamaños de partículas metálicas y posteriormente, mediante los cálculos correspondientes hallar el tamaño promedio de partículas y su grado de dispersión. En la Tabla 1 se presentan los diámetros promedio de partículas (D_{va} , diámetro promedio volumen-área) para los distintos catalizadores estudiados, calculado a partir de la siguiente expresión, midiendo sobre 200 partículas:

$$D_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

donde n_i es el número de partículas que tienen un diámetro d_i . El diámetro promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción.

Para determinar la dispersión de los catalizadores de Pd, se utilizó el Modelo de Brunelle, a

partir de los datos obtenidos por TEM de acuerdo a la siguiente expresión:

$$D = \frac{10n^2 + 2n + 1}{4n^3 + 6n^2 + 3n + 1}$$

Donde D es la dispersión y $n = D_{VA}/a_{cv}$ (a_{cv} : arista de la celda unidad (cúbica centrada en las caras) del Pd). El valor de dispersión obtenido es de aproximadamente 12%.

Los catalizadores fueron ensayados en la reacción de oxidación de glicerol, utilizando H₂O₂ como agente oxidante. Analizando los resultados correspondientes al catalizador Pd(1%)Pb(0.5%)/ γ -Al₂O₃, se observó la generación de gliceraldehído, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido glicólico y ácido oxálico. Los resultados están de acuerdo con los datos obtenidos de literatura en cuanto a que sobre catalizadores a base de Pd la velocidad de oxidación de la función alcohol primario es mayor que la del alcohol secundario [4].

Catalizador	$D_{va}(nm)$
Pd(1%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.2
Pd(1%)Pb(0.5%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.9
Pd(1%)Pb(1%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.7
Pd(1%)Pb(2%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.2
Pd(1%)Pb(3%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.3
Pd(1%)Pb(5%)/ γ -Al ₂ O ₃	7.3

Tabla 1. Diámetro promedio de las partículas metálicas, obtenido por TEM

Referencias

- [1] M. A. Dasari, P-P, Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, Appl. Catal A: Gen 281 (2005) 225-231
- [2] Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C., Bancquart, S. (2002) Catalysis Today, 75 (1-4), 177-181
- [3] N. Pachauri, B. He, 2006 ASABE Annual International Meeting, Portland, Oregon, USA, 9-12 July 2006, Paper N° 066223
- [4] R Garcia, M Besson, P Gallezot Applied Catalysis A: General 127(1995) 165-176.