

Catalizadores mesoporosos basados en precursores renovables para la valorización de glicerol residual

Mesoporous catalysts based on renewable precursors for recovery of residual glycerol

Presentación: 4 y 5 de Octubre del 2022

Doctorando:

Marina Palacios

Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba-Argentina
mpalacios@utn.frc.edu.ar

Directora:

Griselda Eimer

Codirectora:

Eliana Vaschetto

Paola Carraro

Resumen

En la actualidad el desafío en el desarrollo de procesos para la industria química debe tender a maximizar la eficiencia global integrando parámetros ambientales, energéticos y económicos que aporten sostenibilidad. En este contexto resulta imperativo el estudio de materiales y la implementación de sistemas catalíticos con propiedades avanzadas capaces de satisfacer las actuales demandas. La flexibilidad en el diseño de sólidos mesoporosos permite abordar estos desafíos no sólo a partir de su modificación química con funciones activas específicas sino también a partir de la exploración en el empleo de precursores renovables y metodologías de síntesis más limpias y sencillas.

Se propone así el diseño, síntesis y caracterización de nuevos nanomateriales mesoporosos, a partir de precursores renovables, modificados con metales a través de metodologías ambientalmente más amigables para ser aplicados como catalizadores bifuncionales en la reacción de hidrogenólisis de glicerol para obtener bioglicoles.

Palabras clave: Hidrogenólisis, Sólidos mesoporosos, Precursores renovables, Glicerol.

Abstract

At present, the challenge in the development of processes for the chemical industry must tend to maximize global efficiency by integrating environmental, energy and economic parameters that provide sustainability. In this context, it is imperative to the study materials and implements catalytic systems with advanced properties able to meet current demands. The flexibility in the design of mesoporous solids allows to address these challenges not only from their chemical modification with specific active functions but also from the exploration of new synthesis strategies based on the use of renewable precursors and cleaner and simpler methodologies.

The purpose of this plan is based on the design, synthesis and characterization of new mesoporous nanomaterials from renewable precursors, modified with metals by employing more environmentally friendly methodologies in order to be applied as bifunctional catalysts in the hydrogenolysis reaction of glycerol to produce bioglycols.

Keywords: Hydrogenolysis, Mesoporous solids, Renewable precursors, Glycerol.

Introducción

Los esfuerzos actuales para el avance de la tecnología química se enfocan en un desarrollo sustentable involucrando procesos eco-compatibles que integren parámetros ambientales y energéticos. Esta tendencia creciente de la industria química lleva a focalizar la atención en un mayor aprovechamiento de fuentes renovables.

En este contexto, resulta imperativo el estudio de materiales con propiedades avanzadas capaces de satisfacer las actuales demandas. Así, las características estructurales - superficiales de sólidos mesoestructurados tales como los silicatos mesoporosos (estructura uniforme de poros, diámetro de poro controlable entre 2 y 10 nm, altas áreas específicas de $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$, capacidad de modificación química de su superficie) abren un amplísimo abanico de potenciales aplicaciones químicas y tecnológicas (Zhang et al., 2013). La gran flexibilidad en su diseño y síntesis, basada en el empleo de ensamblados supramoleculares y procesos de Química Suave (sol-gel), permite la preparación de materiales en escala nanométrica a medida y la encapsulación de nanofases de distintos metales, obteniéndose “nanocomposites” con propiedades controlables en función de los requerimientos de cada aplicación. Sin embargo, los ensamblados supramoleculares empleados en estas síntesis son convencionalmente surfactantes de distinta naturaleza química (aminas, co-polímeros, etc) frecuentemente tóxicos y de elevado costo, ya que no son de manufacturación nacional (Elías et al., 2018). Por lo tanto, la búsqueda de porógenos alternativos, renovables y de menor costo presenta gran interés científico y tecnológico (Singh & Chakarvarti, 2016). Derivados de la industria oleoquímica de gran disponibilidad comercial como el glicerol y el monoestearato de glicerilo, aparecen como moldeantes (porógenos) económicos muy prometedores. El glicerol se encuentra dentro de las materias primas provenientes de biomasa de primera generación y su principal fuente de obtención es la corriente de residuos procedente de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales para la producción de biodiesel (Monteiro et al., 2018). Muchas empresas, debido a su baja pureza y costo, lo eliminan como desperdicio o lo queman como combustible en las calderas. Así la acumulación del glicerol crudo no sólo frena el desarrollo de la industria del biodiesel, sino que además crea problemas económicos y ambientales. En este escenario, muchos investigadores se esfuerzan por desarrollar estrategias para su uso y valorización con la finalidad de hacer sostenible el costo y la producción de biodiesel a largo plazo (He et al., 2017). Como polialcohol orgánico, el glicerol presenta carácter polar e hidrofílico, además de ser un líquido viscoso y no tóxico. Estas características lo hacen sumamente interesante como moldeante no iónico de estructuras mesoporosas (Peña et al., 2008). El uso adicional de monoestearato de glicerilo (Peña et al., 2008) se propone también con el fin de contribuir a incrementar el tamaño de los poros eventualmente pequeños generados por el glicerol.

Otro aspecto interesante en la síntesis de silicatos mesoporosos es la posibilidad de emplear fuentes de silicio renovables a partir de la utilización de desechos de procesos productivos. Las actividades agrícolas junto con el procesamiento industrial crean una gran cantidad de residuos agroindustriales. Anualmente se generan $3,7 \cdot 10^9$ toneladas de residuos agrícolas en todo el mundo. Estos residuos agroindustriales generalmente se queman o se desechan en vertederos, lo que provoca grandes problemas medioambientales. Entre estos, se encuentra la cascarilla de arroz, residuo generado por las actividades de molienda del arroz y representa el 20-25 % p/p del grano de arroz seco entero. Tiene una utilización restringida en el campo de la elaboración de alimentos concentrados para animales debido a su alto contenido de sílice, y en general se la usa como combustible debido a que proporciona energía térmica de alta eficiencia. La ceniza obtenida de la calcinación contiene una gran proporción de sílice y resulta una alternativa tecnológica atractiva para la preparación de compuestos de silicio que pueden ser empleados como adsorbentes o soportes catalíticos (Khoshbin & Karimzadeh, 2017). Asimismo, se sabe que las gramíneas (Germinaeceae: bambú, trigo, maíz y avena) también contienen una alta concentración de sílice biogénica sumamente atractiva para la preparación de compuestos de silicio (Terzioğlu et al., 2019), teniendo en cuenta que nuestro país se destaca en el

mundo entre los mayores productores de trigo y maíz. De esta manera se propone emplear diferentes desechos biomásicos como precursores de sílice en reemplazo de fuentes de silicio comercial como el tetraetoxisilano (TEOS).

Por otro lado, dentro de las diferentes alternativas a la valorización del glicerol se encuentra también el reformado en fase líquida, empleando catalizadores metálicos e hidrógeno, para la obtención de bioglicoles: 1,2-propanodiol (1,2-PDO) conocido como propilenglicol (PG) y/o 1,3-propanodiol (1,3-PDO), productos de partida para la fabricación de polímeros o etilenglicol (Veras et al., 2019). El 1,2-propanodiol se usa como monómero o aditivo en la fabricación de resinas de poliéster, productos farmacéuticos y cosméticos, detergentes líquidos, pinturas, entre otros. El 1,3-propanodiol es un producto químico de alto valor que se emplea principalmente en la producción de fibras de poliéster, policarbonatos, poliuretanos y recubrimientos. Ambos compuestos se han producido tradicionalmente mediante transformaciones químicas catalizadas a partir de derivados del petróleo como el óxido de propileno (para el 1,2-PDO) o la acroleína (para el 1,3-PDO). Esta fuerte dependencia con el petróleo crudo ha causado inestabilidad en sus precios y oferta. Por lo tanto, la hidrogenólisis de glicerol no sólo es una vía prometedoras y sostenible para producir bioglicoles, sustituyendo una materia prima fósil por una renovable, disponible, abundante y de menor costo, sino que también supone una ruta de producción más segura que la convencional evitando el uso de un óxido explosivo como el de propileno.

La hidrogenólisis de glicerol ha sido reportada utilizando principalmente catalizadores en base a metales nobles, tales como Ru, Rh, Pt, Ir, Ag y Pd (Gatti et al., 2016), y sistemas bimetálicos de Pt-Ru, Ru-Re, etc. (Xia et al., 2012). Estos catalizadores presentan una elevada actividad, sin embargo, debido a su excesivo costo y la baja selectividad a propanodiolos, se ha investigado la posibilidad de reemplazar estos catalizadores de metales nobles por catalizadores basados en metales de transición como Ni, Cu, Co, Zn (Wolosiak-Hnat et al., 2013). Su utilización resulta sumamente interesante debido a su menor costo, mayor resistencia al envenenamiento y selectividad hacia la formación de 1,2-PDO. Sin embargo, el uso de metales de transición por sí solos puede conducir al sinterizado con la consecuente disminución de los sitios activos. Así, la presencia de un soporte es muy deseada para aumentar la actividad y la estabilidad del catalizador metálico. Varias investigaciones han sido reportadas utilizando diferentes tipos de soportes como zeolitas, sílicealúmina, alúmina, óxido de circonio, de cerio, carbón activado, entre otros (Nda-Umar et al., 2018), cuyo papel no sólo se limita a la mera dispersión de la fase activa metálica, sino que sus características ácido-base pueden influir favorablemente en la reacción.

A pesar de su alta selectividad a los propanodiolos y su potencial aplicabilidad a baja presión, la mayoría de los catalizadores empleados hasta el momento presentan baja actividad, por lo cual es necesario emplear altas proporciones de catalizador/glicerol en el medio de reacción. Muchas veces esta baja eficiencia catalítica es ocasionada por sus bajas superficies específicas que lleva a una inapropiada dispersión de los componentes activos. Los materiales mesoporosos se presentan como una interesante alternativa para lograr esta Buena dispersión de la fase activa. Además, la incorporación de metales como Al, Zr o Ce entre otros, les confiere cierta acidez de Brønsted y Lewis con fuerza débil a moderada requerida para la reacción (Wang et al., 2012). Por lo tanto, haciendo uso de la versatilidad en la síntesis de materiales mesoporosos, la posibilidad de funcionalizar su superficie según los requerimientos del proceso será una valiosa herramienta a manipular en el desarrollo de este plan de trabajo.

Así, en esta propuesta se postula la factibilidad de desarrollar materiales mesoporosos bifuncionales (con características metal-ácido) a partir de precursores de materias primas renovables y modificados con Al, Zr o Ce y metales de transición, capaces de catalizar eficientemente la hidrogenólisis de glicerol hacia productos de alto valor agregado. La exploración de rutas, variables y precursores para la síntesis de sílicas mesoporosas de bajo costo a partir de materias primas renovables, pretende lograr el diseño de sólidos con propiedades específicas que puedan contribuir a procesos tecnológicos más limpios, eficientes y sustentables. Con el aporte de estos sólidos se pretende avanzar en una alternativa ambientalmente amigable y sustentable de obtención de productos químicos de interés industrial a partir de biomasa residual, como es el glicerol, "sub-producto" proveniente de la producción de biodiesel.

Desarrollo

Síntesis de materiales mesoporosos

Las sílicas mesoporosas se sintetizarán empleando silicato de sodio obtenido a partir de cáscaras de arroz, maíz y/o de trigo como precursor de silicio, y glicerol y/o monoestearato de glicerilo como agente porógeno moldeante de la

estructura. Las cáscaras se lavarán sucesivamente y tratarán con agua para eliminar impurezas, para luego ser sometidas a tratamiento térmico a altas temperaturas. El polvo resultante se pondrá en contacto con una solución de NaOH a temperatura bajo agitación para la extracción del silicio como silicato de sodio. Esta mezcla será centrifugada para separar el sobrenadante del sedimento y la solución de silicato sobrenadante será la utilizada como precursor de silicio (Carraro et al., 2017). Por otro lado, al comienzo se utilizará glicerol grado analítico como porógeno y luego tras su evaluación se utilizará glicerol crudo que será obtenido como subproducto de un proceso de producción de biodiesel llevado a cabo en nuestro grupo de trabajo (Sánchez Faba et al., n.d.). En el procedimiento de síntesis de la sílica mesoporosa, inicialmente se pondrá en contacto bajo agitación magnética suave a temperatura una solución del porógeno en etanol (previamente mezclada bajo agitación a temperatura) y la solución del silicato de sodio sobrenadante (mezclada previamente con HCl para ajuste de pH). Luego se llevará a cabo la adición de la sal NaF para iniciar la reacción de condensación de la sílice. Posteriormente se incorporará bajo agitación la fuente de Al, entre otros metales, manteniendo la agitación por un período de tiempo para luego someter esta mezcla final a calentamiento y/o tratamiento hidrotérmico. Finalmente, el material resultante se filtrará, lavará con una solución etanol y se secará. El agente porógeno se removerá de la estructura por calcinación en aire. Se evaluarán como variables de síntesis: fuente y concentración del moldeante y precursor de silicio, fuente de metal, relación molar silicio/metal, tiempo de agitación en las distintas etapas de la síntesis, temperatura y tiempo de calentamiento y/o tratamiento hidrotérmico de la mezcla final de síntesis, temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de calcinación para evacuar el porógeno.

Las sílicas con funciones ácidas sintetizadas se modificarán mediante impregnación húmeda con distintos metales de transición (MT) tal como Cu, Ni, Co, Zn para obtener la bifuncionalidad metal/ácido del catalizador deseada. Dado que la naturaleza, localización, actividad y estabilidad de las diferentes especies generadas depende fuertemente de la cantidad de metal y vías de síntesis (Vaschetto et al., 2021), con el fin de controlar la especiación metálica, se evaluará un rango de contenidos de metal en el sólido entre 1 y 20 % p/p empleando la siguiente metodología: se mezclarán las sílicas ácidas por incorporación directa con soluciones acuosas de la sal del MT correspondiente, removiéndose luego el agua con un evaporador rotatorio. El sólido resultante se secará y se calcinará. Se analizarán como variables la concentración de la sal en la solución precursora, temperatura y tiempo de impregnación y temperatura final de calcinación.

Caracterización de los materiales

Las propiedades químicas, estructurales, texturales y superficiales de los materiales sintetizados se caracterizarán mediante técnicas instrumentales como fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia de fotoelectrón de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno con determinación de área específica, volumen y distribución de tamaño de poros, espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa (DR-UV-vis), microscopía de transmisión electrónica (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), Reducción Térmica Programada (TPR), entre otras. La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos será investigada mediante adsorción de piridina analizada por espectroscopia FTIR.

Evaluación catalítica

Los distintos catalizadores sintetizados serán evaluados catalíticamente en la reacción de hidrogenólisis de glicerol en fase líquida para la producción de bioglicoles. Las reacciones se llevarán a cabo en un reactor de acero inoxidable (Berghof). El reactor puede operar a altas presiones, y se encuentra calefaccionado por medio de un horno eléctrico y provisto de agitación magnética. El catalizador previamente reducido será introducido al reactor junto con la solución acuosa de glicerol, el sistema será purgado con gas inerte y luego presurizado en la atmósfera deseada (N_2 y/o H_2) a temperatura ambiente. Se evaluarán diferentes rangos de temperatura de reacción y presiones. A diferentes tiempos de reacción, se recolectarán muestras líquidas y se analizarán por Cromatografía Líquida (HPLC). Los productos gaseosos serán analizados por Cromatografía Gaseosa. Además del empleo de testigos cromatográficos, la identificación de los diferentes productos será complementada con CG-Masa y/o HPLC-Masa. Se estudiará el efecto de la temperatura y presión, el tiempo de reacción y la atmósfera empleada sobre el comportamiento catalítico del sistema.

Por otro lado, se evaluará la estabilidad y la posibilidad de llevar a cabo ciclos de reutilización de los catalizadores más activos bajo condiciones de reacción optimizadas, además de indagar sobre el posible lixiviado del metal desde el catalizador. Así, el sólido filtrado se analizará por las distintas técnicas de caracterización ya mencionadas, para comprobar sus características estructurales y composición química luego de su uso. También, se realizará un estudio de desactivación de los catalizadores, analizando la velocidad de desactivación en función de las condiciones de reacción, del tipo y fuerza ácida y naturaleza de los sitios activos presentes en el material testeado.

Por último, se realizará un estudio conjunto del efecto de las variables de síntesis sobre las propiedades físicas, estructurales, superficiales, químicas y ácidas de los distintos materiales sintetizados sobre los resultados de actividad catalítica. A partir de este estudio se intentará inferir sobre la naturaleza de la bifuncionalidad buscada, de los sitios activos y sobre posibles vías o caminos de reacción, reformulando o rediseñando los materiales, de ser necesario, con el fin de llegar a proponer los sistemas catalíticos más activos y estables que optimicen la eficiencia global del proceso. Tal eficiencia global será establecida, no sólo en función de la actividad catalítica, sino también en función de la estabilidad y durabilidad del catalizador.

Conclusiones

Como avance de este plan de tesis, se puede mencionar que se comenzó a sintetizar silicato de sodio a partir de cáscaras de arroz y marlos de maíz como precursor de sílice para la síntesis del material mesoporoso. Además se utilizó glicerol como porógeno, encontrándose la estructura mesoporosa deseada evidenciada por isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

Con este plan de trabajo se espera, mediante el desarrollo de nanomateriales mesoporosos bajo técnicas de síntesis medioambientalmente más amigables y haciendo uso de la catálisis heterogénea aportar una alternativa tecnológica novedosa para valorizar de manera eficiente y sustentable la biomasa residual de la producción de biodiesel en productos de alto valor agregado tal como bioglicoles.

Referencias

Carraro, P. M., García Blanco, A. A., Chanquía, C., Sapag, K., Oliva, M. I., & Eimer, G. A. (2017). Hydrogen adsorption of nickel-silica materials: Role of the SBA-15 porosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 62–71. doi: 10.1016/J.MICROMESO.2017.03.057

Elías, V. R., Cuello, N. I., Andrini, L., Félix, -, Requejo, G., Oliva, M. I., & Eimer, G. A. (2018). Advances in the study of nano-structured Co/MCM-41 materials: surface and magnetic characterization. *Journal of Porous Materials*, 25, 789–799. doi: 10.1007/s10934-017-0492-0

Gatti, M. N., Lombardi, B., Gazzoli, D., Santori, G. F., Pompeo, F., Nichio, N. N., Demonceau, A., Dragutan, I., & Dragutan, V. (2016). Hydrothermal Stability of Ru/SiO₂-C: A Promising Catalyst for Biomass Processing through Liquid-Phase Reactions. *Catalysts 2017, Vol. 7, Page 6, 7(1)*, 6. doi: 10.3390/CATAL7010006

He, Q. (Sophia), McNutt, J., & Yang, J. (2017). Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 63–76. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.110

Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2017). The beneficial use of ultrasound in free template synthesis of nanostructured ZSM-5 zeolite from rice husk ash used in catalytic cracking of light naphtha: Effect of irradiation power. *Advanced Powder Technology*, 28(3), 973–982. doi: 10.1016/J.APT.2017.01.001

Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109–122. doi: 10.1016/j.rser.2018.02.019

Nda-Umar, U. I., Ramli, I., Taufiq-Yap, Y. H., & Muhamad, E. N. (2018). An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. *Catalysts 2019, Vol. 9, Page 15, 9(1)*, 15. doi: 10.3390/CATAL9010015

Peña, J., Procesos, G., & Aplicados, F. (2008). SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE SILICIO DE ALTAS ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD EMPLEANDO EL METODO SOL-GEL EN PRESENCIA DE GLICEROL Y MONOESTEARATO DE GLICERILO COMO ESTRUCTURANTES. *DYNA*, 75(156), 207–216. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/1781>

Sánchez Faba, E. M., Ferrero, G. O., & Eimer, G. A. (n.d.). *Producción de biodiesel a partir de diferentes aceites*

utilizando un catalizador mesoporoso bimetálico *Production of biodiesel from different oils using a bimetallic mesoporous catalyst* Presentación: 27 y 28 de octubre de 2021.

Singh, V., & Chakarvarti, S. K. (2016). Biotemplates and Their Uses in Nanomaterials Synthesis: A Review. *American Journal of Bioengineering and Biotechnology*. doi: 10.7726/AJBEBT.2016.1001

Terzioğlu, P., Yücel, S., & Kuş, Ç. (2019). Review on a novel biosilica source for production of advanced silica-based materials: Wheat husk. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(1), e2262. doi: 10.1002/APJ.2262

Vaschetto, E. G., Gómez, C., Rodríguez, P. O., Casuscelli, S., Elías, V., & Eimer, G. (2021). Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Glifosato basado en el desarrollo de SBA-15 impregnados con Fe como catalizadores avanzados para el proceso de oxidación húmeda en condiciones ambientales. *Revista Tecnología y Ciencia*, 42, 55–67. doi: 10.33414/RTYC.42.55-67.2021

Veras, S. T. S., Rojas, P., Florencio, L., Kato, M. T., & Sanz, J. L. (2019). Production of 1,3-propanediol from pure and crude glycerol using a UASB reactor with attached biomass in silicone support. *Bioresource Technology*, 279, 140–148. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2019.01.125

Wang, Z., Navarrete, J., Wang, Z., & Navarrete, J. (2012). Keggin Structure and Surface Acidity of 12-Phosphotungstic Acid Grafted Zr-MCM-48 Mesoporous Molecular Sieves. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2(3), 134–141. doi: 10.4236/WJNSE.2012.23017

Wolosiak-Hnat, A., Milchert, E., & Grzmil, B. (2013). Influence of parameters on glycerol hydrogenolysis over a Cu/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering and Technology*, 36(3), 411–418. doi: 10.1002/ceat.201200549

Xia, S., Yuan, Z., Wang, L., Chen, P., & Hou, Z. (2012). Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent. *Bioresource Technology*, 104, 814–817. doi: 10.1016/J.BIORTECH.2011.11.031

Zhang, H., Dong, Y., Fang, W., & Lian, Y. (2013). Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(2), 330. doi: 10.1016/S1872-2067(11)60485-3