

## OXIDACIÓN EN FASE LÍQUIDA DEL GLICEROL: OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN.

María L. Faroppa<sup>1</sup>, Joaquín O. Alcorta<sup>1</sup>, Hernán P. Bideberripe<sup>2</sup>, Guillermo J. Siri<sup>2</sup>,  
Mónica L. Casella<sup>1,2</sup>

1 UNNOBA, Sarmiento y Newbery (6000) Junín, Bs. As. mlfaroppa@speedy.com.ar  
2 CINDECA (CCT CONICET –La Plata y UNLP) 47 N°257 (1900) La Plata, Bs. As.

### Introducción

La oxidación de glicerol se ha estudiado en detalle en diferentes condiciones de reacción utilizando distintos metales (Au, Pd, Pt) soportados en óxidos y materiales carbonosos [1-5].

Podría esperarse que con los sistemas a base de Pd y Pt se obtenga algunos de los productos o intermediarios de la reacciones de oxidación del glicerol, de hecho el uso de éstos catalizadores en esta reacción está muy extendido, siendo reportados como altamente activos. Varios autores han encontrado que la actividad del sistemas a base se Pd y Pt es fuertemente dependiente de pH [6- 8].

En el presente trabajo, se plantea realizar la reacción de oxidación en fase acuosa del glicerol con un catalizador 1%Pt/Carbón en diferentes condiciones de reacción para así obtener las optimas para una posterior utilización de las mismas.

### Experimental

#### *Preparación del catalizador 1%Pt/Carbón:*

El catalizador monometálico fue preparado impregnando el soporte carbón con una solución acuosa 5%  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt Cl}_4]$ . Se utilizaron 2,80 ml de solución para 10,0091 g de soporte utilizando 50 ml de agua destilada como solvente. De ésta manera, la solución tendrá una concentración apropiada como para obtener 1% en peso de Pt.

Se realizó agitación periódica durante 48 h. La evaporación se llevó en dos etapas, primero sobre un mechero y luego hasta sequedad en una estufa a 105°C [9].

Reducción del platino: éste paso se realizó con una corriente primeramente de Ar hasta 400°C durante 2 h y luego con  $\text{H}_2$  a 400°C durante 2 h más.

#### *Caracterización del catalizador*

El catalizador se caracterizó por Reducción a Temperatura Programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) según referencia [10].

#### *Actividad catalítica*

Para la determinación de la actividad catalítica se realizaron reacciones de oxidación de glicerol en fase líquida. Se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de vidrio de 250mL con agitación constante, y sumergido en un baño térmico que permite mantener la temperatura deseada en el interior del balón. El reactor se carga con la solución acuosa de glicerina, NaOH si fuese necesario,  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante, y se aumenta la temperatura hasta el valor deseado. Una vez alcanzado este valor, se agrega 100 mg de catalizador y comienza la reacción. Se realizaron experiencias en distintas condiciones, con el objetivo de evaluar la influencia de las variables de reacción sobre la conversión de glicerol. La conversión se determinó según referencia [10].

## Resultados y discusión

### Caracterización del catalizador

Del análisis de reducción a temperatura programada se pudo observar una ancha banda de consumo de  $H_2$  que se extiende desde 460 a 640°C indicando que hay especies de Pt con diferentes interacción con el soporte.

De los datos aportados por TEM se pudo obtener la dispersión de metal (D) de 36,5% calculada según referencia [11].

### Actividad catalítica

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la conversión del glicerol. Éste estudio se llevó a cabo en el rango de temperaturas 40-60°C, manteniendo constantes todas las demás variables operativas. El gráfico de conversión del glicerol en función del tiempo se muestra en la figura 1.

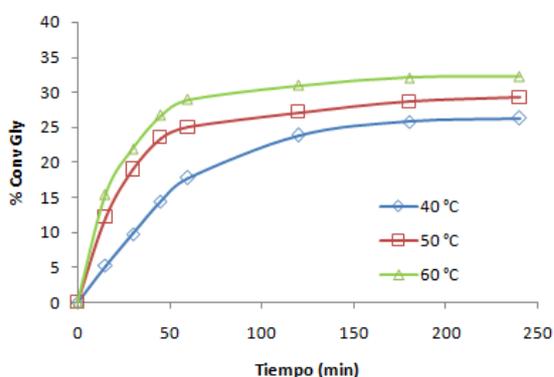


Figura 1: Condiciones de reacción: relación Gly/Pt= 600,  $H_2O_2$  suficiente para obtener 10vol de  $O_2$ , 100 mg de catalizador, temperatura variable, agitación constante.

Con los datos experimentales se pudo determinar la energía de activación aparente de 12,5 Kcal/mol que concuerda con la hallada en la bibliografía [12].

Se realizaron diferentes ensayos con la misma cantidad del catalizador pero variando la cantidad inicial de glicerol. Las relaciones molares de Gly/metal usadas fueron de 400, 600 y 1000. En la figura 2 se observan los resultados de las conversiones máximas obtenidas que son 37,0%, 31,5% y 21,8% a medida que vamos aumentando la cantidad de Gly, disminuye la conversión.

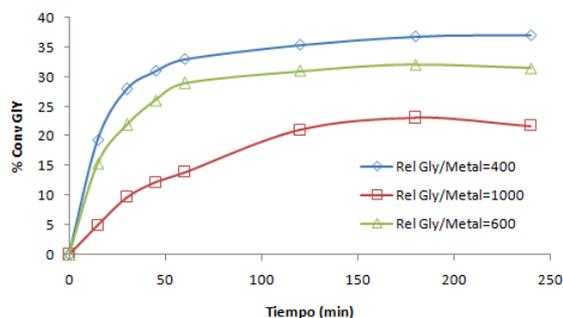


Figura 2: Condiciones de reacción: Temperatura de reacción 60°C,  $H_2O_2$  suficiente para obtener 10vol de  $O_2$ , 100 mg de catalizador, agitación constante.

Se investigó la influencia del pH sobre la conversión del glicerol. Éste estudio se llevó a cabo en el rango de pH inicial de 5 a 13 que se obtuvo por el agregado de una solución concentrada de NaOH antes de comenzar la reacción, manteniendo

constantes todas las demás variables operativas. El gráfico de conversión del glicerol en función del tiempo se muestra en la figura 3 donde puede verse que un aumento del pH disminuye la conversión de glicerol obteniéndose mejores resultados a pH=5. Este comportamiento es diferente del obtenido con sistemas a base de Pd, para los cuales los mejores resultados fueron hallados a pH 11 [4].

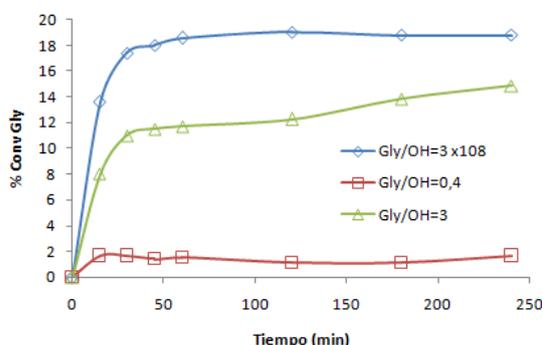


Figura 3: Condiciones de reacción: relaciones Gly/Pt= 600. Temperatura de reacción 60°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suficiente para obtener 5vol de O<sub>2</sub>, 100 mg de catalizador, agitación constante.

Otra variable que se estudió fue la cantidad de agente oxidante, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, agregado al reactor para que se obtenga dentro del mismo una concentración de 2,5 v; 5,0v y 10 volúmenes de O<sub>2</sub>. Observándose un incremento de la conversión de 10,0% pasando por 18,8% y llegando a 32,0% a medida que se aumenta la cantidad de O<sub>2</sub> en el reactor tal como se observa en la figura 4.

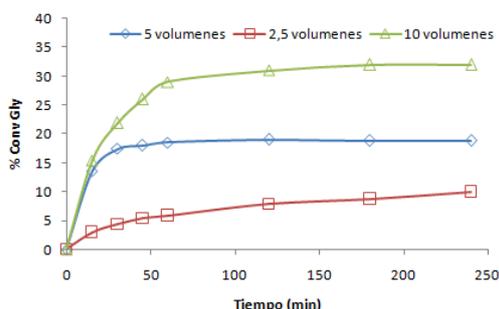


Figura 4: Condiciones de reacción= relaciones Gly/Pt= 600, temperatura de reacción 60°C, 100 mg de catalizador, agitación constante.

## Conclusiones

Con los estudios realizados se concluye que las mejores condiciones de reacción para realizar la conversión del glicerol fueron: temperatura 60°C, pH de 5, una cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener una concentración de 10v de O<sub>2</sub>, 100 mg de catalizador y una relación molar Gly/metal de 400.

## Referencias:

- [1] S. Demirel-Gulen, M. Lucas, P. Claus, Catal. Today 102 (2005) 166-172
- [2] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, Appl. Catal. A 96 (1993) 217-228
- [3] A. Abbadi, H.V. Bekkum, Appl. Catal. A: Gen. 148 (1996) 113-22
- [4] P. Fordham, M. Bessom, P. Gallezot, Appl. Catal. A 133 (1995) 179-184
- [5] E.G. Rodrigues, S.A.C. Carabineiro, X. Chen, J.J. Delgado, J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, J.J. M. Orfao, Catal. Lett. 141 (2011), 420-431
- [6] Dimitratos, C. Messi, F. Porta, L. Prati, A. Villa, J. Mol. Catal. A: Chem. 256 (2006) 21-28

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

- [7] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1329-1336
- [8] W.C. Ketchie, Y.L. Fang, M.S. Wong, M. Murayama, R.J. Davis, *J. Catal.* 250 (2007) 94-101
- [9] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J. L. G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso *Langmuir* 10 (1994) 750-755
- [10] M. Faroppa, J. Musci, M. Chiosso, C. Caggiano, H. Bideberripe, J. Fierro, G. Siri, M. Casella, *Chinese Journal of Catalysis* manuscrito aceptado
- [11] H.P. Bideberripe, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1280-1285
- [12] N. Worz, A. Brandner, P. Claus *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1164-1172