



INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PARA VALORIZAR EL GLICEROL EN ENTORNO DE UNA BIORREFINERÍA

*Ezequiel H. Promancio, Fernando E. Tuler, Raúl A. Comelli**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica “Ing. José Miguel Parera” – INCAPE (UNL – CONICET). Centro Científico Tecnológico-CONICET-Santa Fe, Colectora Ruta Nac. N° 168, km 0, Paraje El Pozo, 3000 Santa Fe, Argentina.

*Autor de correspondencia: rcomelli@fiq.unl.edu.ar

Palabras clave

*Glicerol
Glicoles
Dihidroxiacetona
Ácido láctico
Hidrógeno
Gas de síntesis
Biorrefinería*

Resumen La alta reactividad del glicerol permite obtener gran cantidad de productos con valor agregado y/o para uso energético, por lo que integrando procesos se puede considerar al coproducto del biodiesel como materia prima para alimentar una biorrefinería. Se estudiaron diversas reacciones del glicerol, como reducciones y oxidaciones selectivas y reformado con vapor, para mostrar la posible integración de procesos en un entorno de biorrefinería. La reducción selectiva de glicerol en fase gas produjo: *i*) propilenglicol (PG), utilizando Cu-Ce/Al₂O₃, alcanzando 99,8% de conversión de glicerol y 83,2% de selectividad a PG; y *ii*) etilenglicol (EG), sobre Ni/SiO₂, dando 100% de conversión y 90,5% de selectividad a EG en la fracción condensada. La oxidación selectiva en fase líquida produjo: *i*) dihidroxiacetona (DHA), empleando Pt-Bi/H-FER, alcanzando 75,9% de conversión y 93,9% de selectividad a DHA; y *ii*) ácido láctico, sobre CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, dando 92,9% de conversión de glicerol y 79,8% de selectividad a ácido láctico. Las reducciones selectivas a PG y a EG demandan hidrógeno (H₂), que puede obtenerse por reformado con vapor de glicerol utilizando catalizadores de Ni/Al₂O₃, promovidos con compuestos como Ce, Co, Mg y Zr; el reformado de glicerol también produce óxidos de carbono y metano, pudiendo utilizarse el gas de síntesis (CO más H₂) y el metano como compuestos energéticos, así como la corriente de gases de reformado para alimentar un prototipo SOFC para generar energía eléctrica. En consecuencia, alimentando sólo glicerol e integrando procesos es posible obtener PG, EG, acetol, DHA, ácido láctico, hidrógeno, gas de síntesis, dióxido de carbono y metano, constituyendo un

ejemplo aplicado de biorrefinería. Como resultado de una fuerte vinculación con el sector productivo y con el objetivo de avanzar a nivel prototipo, en la Escala de Madurez Tecnológica (TRL, Technology Readiness Levels) de las tecnologías desarrolladas, se participó y avanzó en los siguientes escalados: 1) planta piloto para producir 100 tn/año de PG, versátil para producir también acetol y/o EG; 2) planta piloto para reformado en fase gas de glicerol con capacidad para producir el H₂ necesario para el make-up de la planta piloto de glicoles; y 3) prototipo SOFC para generar 5 kW a partir de reformado de etanol pero versátil para reformar glicerol.

Keywords

Glycerol
Glycols
Dihydroxyacetone
Lactic acid
Hydrogen
Syngas
Biorefinery

Abstract Technological innovations to valorize glycerol in the framework of biorefinery. The high reactivity of glycerol makes it possible to obtain a large number of products with added-value and/or for energy use, so that by integrating processes, the biodiesel co-product can be considered as a raw material to feed a biorefinery. Several glycerol reactions, such as selective reductions and oxidations and steam reforming, were studied to show the possible integration of processes in a framework of biorefinery. The selective reduction of glycerol in gas phase produced: i) propyleneglycol (PG), using Cu-Ce/Al₂O₃, reaching 99.8% glycerol conversion and 83.2% PG selectivity; and ii) ethylene glycol (EG), on Ni/SiO₂, giving 100% conversion and 90.5% selectivity to EG in the liquid fraction. The selective oxidation of glycerol in liquid phase produced: i) dihydroxyacetone (DHA), employing Pt-Bi/H-FER, reaching 75.9% glycerol conversion and 93.9% DHA selectivity; and ii) lactic acid, on CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, having 92.9% conversion and 79.8% selectivity to lactic acid. Selective reductions to PG and EG demand hydrogen (H₂), which can be obtained by steam reforming of glycerol using Ni/Al₂O₃ catalysts, promoted by adding compounds as Ce, Co, Mg, and Zr; the steam reforming also produces carbon oxides and methane, being possible to use syngas (CO plus H₂) and methane as energetic compounds as well as to feed the reforming stream to a SOFC prototype in order to generate electric power. Consequently, feeding only glycerol and integrating processes it is possible to obtain PG, EG, acetol, DHA, lactic acid, hydrogen, syngas, carbon dioxide, and methane, being an applied example of biorefinery. As result of a strong link with the productive sector, the following scale-up were made with the aim of advancing to the prototype level in the Technology Readiness Levels (TRL) scale of the developed technologies: 1) a pilot plant to produce 100 tn/year of PG, versatile to also obtain acetol and/or EG; 2) a

pilot plant for steam reforming of glycerol with a capacity to produce the H₂ necessary for the make-up of the glycol pilot plant; and 3) a SOFC prototype to generate 5 kW from ethanol reforming but versatile to also reform glycerol.

1. Introducción

La biomasa es un recurso único, sostenible y renovable que puede proporcionar combustibles para el transporte, compuestos químicos y materiales que podrían sustituir a los obtenidos a partir de combustibles fósiles. Debido a la futura escasez de productos derivados del petróleo, la biomasa adquiere una importancia creciente. El biodiesel es producido a partir de aceites vegetales por transesterificación con alcoholes inferiores, especialmente metanol, obteniéndose GLICEROL como subproducto del proceso, aproximadamente 10% en peso del producto total. El incremento de la producción de biodiesel ha provocado en el mercado una oferta creciente de glicerol, con la consecuente caída progresiva de su precio, por lo que para mejorar la ecuación económica del proceso global interesan y se investigan aplicaciones para sintetizar productos químicos con valor agregado y/o con poder energético. En 2007, cuando la industria nacional del biodiesel estaba comenzando su producción, se vislumbró que el problema a resolver sería el glicerol y por lo que ante un problema, se presentaba una OPORTUNIDAD, especialmente considerando que el estado del desarrollo de esa temática estaba principalmente en etapas de investigación o escala piloto, habiendo pocos procesos a escala comercial. En función de lo anterior, adquirir conocimientos en la valorización del glicerol permitiría ocupar una posición estratégica para generar y disponer de tecnologías e innovaciones productivas, resultando de sumo interés para nuestro país por ser referente internacional en producción de biocombustibles, promoviendo un desarrollo económico y medioambiental sustentable. La industria del biodiesel tiene gran relevancia para la economía argentina, como referencia importante para contextualizar la situación nacional y provincial con información actualizada a marzo de 2021, de las treinta y tres plantas en el territorio nacional dieciséis se encuentran en la provincia de Santa Fe, las cuales concentran 3,2 Mt de biodiesel por año que representa el 82% de la capacidad total instalada, con 3,138 Mt en la zona del Gran Rosario, con la consecuente potencial disponibilidad de 313.800 t/año de glicerol, lo cual constituye una oportunidad concreta para motorizar la generación de conocimientos y su transferencia al sector productivo. Por otra parte, el problema de la creciente disponibilidad de glicerol no se resuelve adoptando una estrategia monoproducto, ya que éste se convertiría en el nuevo problema; la solución debe tener un enfoque de diversificación, siendo necesario investigar aplicaciones para sintetizar compuestos químicos con valor agregado y/o para usos energéticos. Además, la conversión de glicerol procedente de materias primas renovables permite un desarrollo ambiental y económico sostenible.

El glicerol es un compuesto químico que tiene tres grupos hidroxilo alcohólico hidrofílico, resultando una molécula de gran reactividad, que tiene gran versatilidad por sus usos industriales como solvente, plastificante, edulcorante, suavizante, cosméticos, jabones, licores, lubricantes, tintas, anticongelantes, en la elaboración de resinas, humectantes, emulgente para cosmética y alimentación, y en otras formulaciones farmacéuticas; además, es un intermediario para la producción de otros compuestos (Corma et al. 2007).

Algunos productos que se obtienen a partir de glicerol y las correspondientes reacciones son: acetol y acroleína por deshidratación; propanodiol y etanodiol por reducción selectiva; dihidroxiacetona (DHA) y ácidos glicérico, hidroxipirúvico, tartrónico, láctico y acrílico por oxidaciones selectivas; glicidol por epoxidación; carbonato de glicerol por carbonilación; mono y diglicéridos por eterificación selectiva; poligliceroles por polimerización; hidrógeno, propuesto como el combustible renovable de próxima generación, y/o gas de síntesis, mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, por reformado en fase gas y líquida; metanol por hidrogenólisis haciendo totalmente sostenible la síntesis de biodiésel; y éteres de glicerol por eterificación con olefinas. Por lo tanto, la utilización de glicerol como sustrato biorrenovable para obtener compuestos con valor agregado y/o para uso energético resulta atractiva. Además, la integración de algunos de estos procesos, considerando al glicerol como materia prima, permite aplicar el concepto de BIORREFINERÍA, que se define como la instalación donde se transforma biomasa en bioproductos y bioenergía (Comelli 2011).

La reducción selectiva o hidrogenólisis de glicerol para producir propanodiol y/o etanodiol es un proceso interesante para obtener compuestos con valor agregado. El 1,2-propanodiol, también conocido como propilenglicol (PG), es un importante químico derivado tradicionalmente del óxido de propileno, con aplicaciones en medicamentos, cosméticos, alimentos, detergentes líquidos, humectantes de tabaco, sabores y fragancias, productos para el cuidado personal, pinturas y alimentos para animales, siendo también utilizado como fluidos funcionales. La importación de PG en Argentina en 2021 fue 13.083 tn, significando 27.000.000 USD, lo que resulta en 2.063 USD/tn. La producción de PG por reducción selectiva en fase líquida ha sido reportada utilizando catalizadores como Ni Raney, Ru/C, Pt/C, Ni/C y cromita de cobre, el cual alcanzó el mejor desempeño (Perosa and Tundo 2005; Marinoiu et al. 2010); también se reportó un efecto promotor del Ce al evaluar Ni-Ce/AC (Yu et al. 2010). Catalizadores con cobre tienen una alta eficiencia para la hidrogenación/deshidrogenación de enlaces C-O y una pobre actividad en la ruptura de enlaces C-C, por lo que se propusieron como material alternativo (Yuan et al. 2011). La reducción selectiva de glicerol en fase gas tiene menos resultados reportados. En 2007, Davy, empresa de tecnología de Johnson-Matthey, en asociación conjunta con Ashland-Cargill, anunció la producción de PG a partir de recursos renovables en el contexto de la búsqueda de tecnologías químicas sostenibles; el proceso consistía en hacer

reaccionar el glicerol con hidrógeno sobre un catalizador de cobre, en condiciones relativamente moderadas, reportando 99% de conversión y una selectividad adecuada a PG, eliminando los subproductos por destilación.

La hidrogenólisis de glicerol también puede conducir a la obtención de etanodiol o etilenglicol (EG), que es empleado industrialmente como anticongelante de motores, resinas alquídicas para pinturas, polímeros de poliéster para telas y envases, resinas poliéster insaturadas para adhesivos, entre otras. La importación de EG en Argentina en 2021 fue 80.000 t, con un valor aproximado de 650 USD/t; actualmente su demanda aumentó, por lo que desarrollar un catalizador para obtenerlo resulta de interés para la industria nacional dado que no existen productores locales. Escasa es la bibliografía sobre la conversión catalítica de glicerol a EG, proponiendo la mayoría la reacción de hidrogenólisis en fase líquida, alcanzando conversiones de 100% y selectividades menores a 60% (Yin et al. 2009; Tao et al. 2014; Fahai et al. 2015). Conduciendo la reacción en fase gas, se reportó 100% de conversión y selectividad a EG menor a 20% en la fracción condensada, utilizando catalizadores Cu/ZnO/MO_x (Feng et al. 2011; Feng et al. 2013), mientras que con Cu-Zn-Ti se alcanzó 100% de conversión y 50% de selectividad a EG (Yonghai et al. 2010). Resultados propios utilizando catalizadores Ni/SiO₂ alcanzaron 100% de conversión de glicerol y 91% de selectividad a EG en la fracción condensada, produciendo una importante cantidad de CO (Tuler y Comelli 2019).

Los ácidos glicérico y tartrónico y el gliceraldehído, productos de oxidación del glicerol, se obtuvieron utilizando catalizadores mono- y bimetalicos como Pt/C, Pd/C, Au/C, Au-Pd/C y Au-Pt/C (Bianchi et al. 2005). Otro producto interesante producido por oxidación selectiva de glicerol es la DHA, que es un químico muy utilizado en la industria cosmética para formular bronceadores artificiales, con una concentración entre 2 y 5%, y debido a su poder bronceador, también se emplea para el tratamiento del vitiligo, que produce manchas blancas de forma irregular en la piel. La DHA también encuentra aplicaciones en la industria química como reactivo para producir compuestos como los ácidos láctico e hidroxipirúvico. Actualmente, la DHA se produce por un proceso microbiológico utilizando *Gluconobacter oxydans* y por oxidación incompleta del glicerol por medio de la enzima glicerol-deshidrogenasa (Gupta et al. 2001). Un catalizador bimetalico de Pt-Bi/C resultó activo y selectivo para producir DHA por oxidación de glicerol, mientras que el monometalico Pt/C no produjo DHA (Kimura et al. 1993). Además, la oxidación de glicerol utilizando principalmente catalizadores metálicos soportados se ha estudiado exhaustivamente para obtener ácidos como acético, glicólico, glicérico y fórmico, siendo viable obtener ácido láctico mediante catálisis heterogénea (Lakshmanan et al. 2013). El ácido láctico es un compuesto de tres carbonos de gran interés, no sólo por aplicaciones convencionales en las industrias alimenticia, textil, farmacéutica, cosmética y médica, sino también por ser precursor y/o intermediario de compuestos con

valor agregado, como ácidos acrílico y pirúvico, amida láctica, 1-amino 2-propanol, lactonitrilo y de nuevos materiales poliméricos biodegradables, tales como fibras y bioplásticos, entre los que se puede destacar el PLGA (de la sigla en inglés, PolyLacticGlycolicAcid) (Bozell and Petersen 2010). Estos productos/aplicaciones incrementan la necesidad potencial de ácido láctico para el futuro cercano (Finkenstadt et al. 2007). Aproximadamente el 95% de la producción mundial de ácido láctico se obtiene mediante fermentación anaeróbica de carbohidratos y presenta grandes desafíos debido a los elevados costos generados por la necesidad de pretratamiento, la lentitud del proceso y los complejos pasos de purificación (Datta 2004). Por tal motivo, resulta de interés investigar la obtención de ácido láctico a partir de otras fuentes de materias primas renovables y por vías catalíticas, pudiendo obtenerse en dicha reacción otros hidroxiácidos, como glicólico y tartrónico, que también resultan de interés. El uso de catalizadores sólidos conlleva ventajas como baja corrosividad, reutilización del catalizador, reacción a baja temperatura y facilidad de separación de catalizador/producto, reduciendo así los desechos químicos (Chen et al. 2014).

Las reducciones selectivas de glicerol necesitan hidrógeno como materia prima, siendo el glicerol un posible sustrato biorrenovable para producirlo. Las tecnologías para el reformado de glicerol incluyen reformado con vapor y en fase acuosa, oxidación parcial, reformado autotérmico y reformado con agua supercrítica (Comelli 2012). En los últimos años, el reformado con vapor de glicerol ha sido ampliamente investigado utilizando catalizadores soportados de metales como Pt, Pd, Ru, Rh, Co y Ni; empleando catalizadores mono- y bimetalicos de Pt y Ni sobre alúmina, el Ni alcanzó el mejor desempeño con alta selectividad a hidrógeno (Iriondo et al. 2009). Usando Ni/Alúmina, la selectividad a hidrógeno se vio fuertemente afectada por la temperatura de reacción, ocurriendo desactivación por formación de depósito carbonoso (Dou et al. 2009). Catalizadores Co-Ni/Al₂O₃ se utilizaron para reformado en seco de metano, reformado en fase acuosa y con vapor de glicerol y reformado con vapor de acetol (Luo et al. 2010). El efecto de promotores como Ce, Mg y Zr ha demandado atención debido a que Ce puede promover la producción de gas de síntesis favoreciendo la reacción de Water-Gas-Shift mientras que Zr y Mg pueden modificar la acidez de la alúmina disminuyendo los depósitos carbonosos formados durante la reacción y afectando los procesos de desactivación (Dave and Pant 2011; Iriondo et al. 2012). El reformado con vapor también produce óxidos de carbono y metano como subproductos; por lo tanto, catalizadores y condiciones de operación adecuados pueden producir gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno), que es materia prima para la síntesis de Fischer-Tropsch y también la de metanol (Cheng et al. 2010).

El trabajo presenta resultados de los procesos catalíticos de reducciones selectivas, oxidaciones selectivas y reformado con vapor de glicerol para producir acetol, PG, EG, DHA, ácido láctico e hidrógeno y/o gas de síntesis. Se

incluyen las técnicas de preparación y caracterización de los materiales así como las evaluaciones de sus desempeños catalíticos en las reacciones correspondientes. Finalmente, se mencionan proyectos desarrollados para escalar los procesos de reducción selectiva a PG y EG y de reformado con vapor, los cuales se pueden integrar en un marco de biorrefinería.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de catalizadores

2.1.1. Para reacciones de reducciones selectivas

1) *Glicerol a PG*: Se utilizó una muestra comercial de cromita de cobre (Harshaw, 43% CuO y 39% Cr₂O₃, 49 m² g⁻¹ y 0,21 cm³ g⁻¹, identificada como Cu-Cr), mientras que muestras comerciales de γ -alúmina (CK-300 Cyanamid Ketjen, 199 m² g⁻¹ y 0,51 cm³ g⁻¹, identificada como Al₂O₃) y zeolita ferrierita en sus formas ácida y potásica (Tosoh, 17,8 relación molar SiO₂/Al₂O₃, identificadas como H-FER y K-FER, respectivamente) fueron seleccionadas como material de partida para preparar catalizadores soportados siguiendo la técnica de impregnación por humedad incipiente (IHI) y utilizando Cu(NO₃)₂·3H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O como precursores de Cu y Ce, respectivamente, empleando cargas de 2% a 40% en peso de Cu y de 2% a 29% en peso de Ce. Las muestras se mantuvieron 4 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h, se calcinaron a 350 °C en flujo de aire y finalmente se redujeron a 300 °C en corriente de hidrógeno. Los catalizadores bimetalicos se prepararon impregnando el segundo precursor sobre el material monometálico calcinado y luego se sometieron a los mismos tratamientos. Los catalizadores se identificaron como Cu/K-FER, Cu/Al₂O₃, Cu-Ce/Al₂O₃ y Ce-Cu/Al₂O₃.

2) *Glicerol a EG*. 2.1) *Método de IHI*: Muestras comerciales de sílice, Aerosil® 200 [SiO₂(200), 200 m² g⁻¹] y Aerosil® 380 [SiO₂(380), 380 m² g⁻¹], se utilizaron como soportes. Se prepararon soluciones de Ni(NO₃)₂·6H₂O, como sal precursora de Ni. Se añadieron PVP y EDTA como surfactantes, a las soluciones de impregnación de Ni. Los materiales se identificaron como: Ni(2,5)-PVP(0,30)/SiO₂(380) y Ni(2,5)-EDTA(1,0)/SiO₂(380), indicando el número entre paréntesis después de Ni, la carga porcentual de Ni en el sistema (g Ni cada 100 g catalizador), el número entre paréntesis después PVP, los gramos de PVP por 0,1 mol de Ni(NO₃)₂·6H₂O y el número entre paréntesis después de EDTA, la relación molar Ni:EDTA. También se utilizó Ni(acac)₂ como sal precursora de Ni, disolviéndolo en una mezcla de tolueno y acetona (relación molar 1:1) para obtener la solución de impregnación; esta muestra se identificó como Ni_{ac}(2,5)/SiO₂(380). 2.2) *Método filosilicato*: La técnica consistió en preparar la solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O llevando a pH 12 mediante la adición de NH₄OH y luego incorporar la masa correspondiente de SiO₂. Luego

se agitó en un rotavapor durante 6 horas a temperatura ambiente, incrementando la temperatura hasta 80°C bajo constante agitación, la cual se cortó luego de la completa evacuación del NH_3 , disminuyendo el pH de la suspensión a 7. Luego, se filtró y lavó, secándose finalmente en horno. El sistema se identificó como $\text{Ni}(2.5)/ph\text{-SiO}_2(380)$.

Todas las muestras impregnadas se colocaron en desecador durante 4 horas y luego en horno a 100°C durante 12 horas. Se calcinaron a 500°C durante 3 horas en flujo de aire de 100 ml min^{-1} y finalmente se redujeron a 300°C durante 1 hora, calentando a 5°C min^{-1} , en flujo de H_2 de 100 ml min^{-1} .

2.1.2. Para reacciones de oxidaciones selectivas

1) *Glicerol a DHA*: muestras comerciales de carbón (CARBONAC GA-160, identificado como C) y K-FER fueron materiales de partida para preparar catalizadores soportados. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Bi}(\text{OH})_3$ fueron los precursores de Pt y Bi, respectivamente. Los materiales fueron preparados siguiendo la técnica de IHI, utilizando soluciones para tener cargas de 2,5% a 7,5% en peso de Pt y 5% a 10% en peso de Bi sobre el soporte. Las muestras se mantuvieron 4 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h, se calcinaron a 350 °C en flujo de aire y finalmente se redujeron a 300 °C en corriente de hidrógeno. Para los catalizadores bimetálicos, el segundo precursor se impregnó sobre el material monometálico reducido y luego se sometió a los mismos tratamientos. Los materiales se identificaron como Pt/C, Pt/K-FER, Bi/K-FER, Pt-Bi/C y Pt-Bi/K-FER.

2) *Glicerol a ácido láctico*: Muestras comerciales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AFC), SiO_2 (Evonik), K-FER, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ (Aldrich) y ZrO_2 (obtenida por calcinación del $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a 450°C por 4 h en corriente de aire y velocidad de calentamiento de 5°C min^{-1}) fueron materiales de partida para preparar catalizadores soportados. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron los precursores de Cu y Ce, respectivamente. Los catalizadores fueron preparados siguiendo la técnica de IHI, utilizando soluciones que aseguraban cargas de 2,5% a 7,5% en peso de Cu y de 5% a 10% en peso de Ce sobre el soporte. Las muestras se mantuvieron 5 h a temperatura ambiente, se secaron a 110 °C durante 12 h y se calcinaron a 350 °C en flujo de aire (50 ml min^{-1}). Para los catalizadores bimetálicos, el segundo precursor fue el Ce y la temperatura de calcinación 450°C. Los catalizadores se identificaron $\text{CuO}(x)/\text{Soporte}$, siendo "x" la carga de Cu en% peso/peso y "Soporte" los antes mencionados y $\text{CeO}_2(y)\text{-CuO}(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo "y" la carga de Ce en% peso/peso.

2.1.3. Reformado con vapor

Catalizadores de Ni sobre γ -Al₂O₃ fueron preparados por IHI, con cargas de 4% a 5% en peso de Ni. También se impregnaron Ce, Co, Mg o Zr para modificar los catalizadores monometálicos de Ni. Los detalles de las preparaciones y los pretratamientos se informaron previamente (Sanchez and Comelli 2012; Sanchez and Comelli 2014).

2.2. Caracterización de catalizadores

Las propiedades texturales se determinaron por adsorción de N₂ y la reducibilidad de las especies superficiales, por reducción a temperatura programada (RTP). La acidez total y la distribución de la fuerza ácida se caracterizaron por desorción de amoníaco a temperatura programada. La estructura cristalina se analizó por difracción de rayos X (DRX), siendo las especies superficiales caracterizadas por FTIR. Los detalles de las técnicas y equipos de caracterización se publicaron previamente (Comelli 2011).

La caracterización por TEM se realizó en un equipo PHILIPS EM 201, con una resolución de 3,4 Å. Las imágenes se registraron utilizando un sistema de negativos fotográficos de 60x90 mm y trabajando con aumentos de 1.500 X a 200.000 X. Posteriormente, las imágenes se procesaron con el software ImageJ.

2.3. Mediciones del desempeño catalítico de los materiales

Ambas reducciones selectivas y el reformado con vapor se estudiaron en fase gas, utilizando un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y flujo descendente continuo operado a presión atmosférica (0,1 MPa); los detalles del sistema se informaron previamente (Sanchez and Comelli 2012; Sanchez and Comelli 2014). Las condiciones de operación fueron: *i*) para las reducciones selectivas, 300°C para pre-reducción y 180-240 °C para reacción, 0,5-1,0 ml min⁻¹ de solución acuosa de glicerol al 20-50% en peso, flujo de hidrógeno 70-100 ml min⁻¹ y 4 horas de operación; y *ii*) para el reformado con vapor, 500-700°C, WHSV 10 h⁻¹, relación agua:glicerol:helio 16:1:9, 0,17 ml min⁻¹ de solución acuosa de glicerol 50% en peso y 8 horas de operación.

Ambas oxidaciones selectivas se estudiaron en fase líquida. La oxidación a DHA se evaluó en un reactor de vidrio en operación semicontinua, burbujeando un flujo de aire continuo en el seno del líquido y eluyendo el gas sin reaccionar y los productos volátiles; las condiciones de reacción fueron: 50-70 °C, presión atmosférica, 30 ml de solución acuosa de glicerol al 10-20% en peso, 200-400 mg de catalizador, pH 2-4, flujo de aire 300-900 cm³ min⁻¹ y 6 horas de operación. La oxidación a ácido láctico se evaluó en un sistema de reacción de alta presión que consta de un reactor de acero inoxidable, de 250

mL de capacidad, que opera en forma discontinua y posee agitador electromagnético; las condiciones de reacción fueron: 180-240°C, 0,5-1,4 MPa de N₂, 5 g de glicerol, relación molar NaOH:glicerol 1,5, 0,67 g de catalizador, agitación constante y 4,5 horas de operación.

Las reacciones de reducciones selectivas y de reformado en fase gas fueron seguidas por cromatografía de gases: las fracciones gaseosas, en línea utilizando una columna megabore Carboxen 1006 y detector de conductividad térmica (DCT) y las fracciones líquidas, al final de las reacciones con una columna capilar DB-20 y detector de ionización de llamas (FID), habiendo informado previamente los detalles (Sanchez and Comelli 2014). Glicerol, metanol, 2-propanol, acetol, PG y EG se cuantificaron utilizando 1-butanol como estándar interno, mientras que la composición de la corriente gaseosa se determinó empleando un patrón certificado que tenía hidrógeno, óxidos de carbono y metano. Las muestras líquidas de las oxidaciones selectivas fueron analizadas por cromatografía líquida de alta presión (HPLC YL, modelo YL9100), con detectores de Índice de refracción (RID) y ultra violeta visible (UV-Vis), utilizando una columna Aminex HPX-87H; los productos líquidos principales fueron identificados y cuantificados utilizando patrones. El desempeño catalítico se expresó como: conversión de glicerol (relación molar entre glicerol consumido y alimentado), selectividad a productos de interés (fracción de cada uno referida al glicerol convertido), rendimiento de productos de interés (producto de la conversión de glicerol por la selectividad al compuesto) y/o relación molar entre productos especiales.

3. Resultados y Discusión

3.1. Reacciones de reducciones selectivas

3.1.1. Glicerol a PG

El esquema de reacción propuesto para la reducción selectiva de glicerol a PG contempla dos etapas: primero la deshidratación del glicerol a acetol y luego la hidrogenación del acetol a PG (Dasari et al 2005); el primer paso demanda sitios ácidos mientras que el segundo, sitios metálicos. La Fig. 1 compara el comportamiento catalítico durante la transformación de glicerol a PG en fase gas, a 200°C y 0,1 MPa, utilizando distintos materiales. El Cu impregnado sobre K-FER mostró actividad con selectividades prácticamente nula a PG y muy baja a acetol, mientras que impregnado sobre H-FER la selectividad a PG también es baja pero aumenta la selectividad a acetol, indicando que los sitios ácidos son necesarios para la primera etapa de deshidratación. El catalizador Cu-Cr alcanzó alta conversión (83,0%), siendo selectivo a PG (29,7%) y a acetol (43,3%); comparando con este material, Cu/Al₂O₃ alcanzó menor conversión (32,6%) con baja selectividad a PG (9,2%) pero casi el doble de selectividad a acetol (86,5%). Los catalizadores con Cu y

Ce sobre Al_2O_3 mejoraron significativamente el desempeño catalítico, con conversión de glicerol mayor a 90% y selectividades a PG de 47,5-57,5% y a acetol de 40,2-44,0%; el orden del agregado de Cu y Ce tuvo efecto importante sobre el comportamiento catalítico. Luego de optimizar las condiciones de operación, Cu-Ce/ Al_2O_3 alcanzó 99,8%, 83,2% y 14,3% de conversión de glicerol y selectividades a PG y acetol, respectivamente (Comelli and Ferrari 2019). La Fig. 2 muestra los perfiles RTP de catalizadores Cu/ Al_2O_3 con diferente cargas de Cu; al aumentar la carga metálica se definen dos picos de reducción: uno a baja temperatura, que no cambia significativamente su intensidad y cuyo máximo se centra alrededor de 220°C , y otro a mayor temperatura de reducción, el cual crece al aumentar la carga de Cu mientras que su máximo se desplaza a mayor temperatura (de 250°C a 305°C , para 6% y 40% de carga de Cu. Estos dos picos de reducción han sido previamente asignados a las fases α y β del Cu (Dow et al. 1996).

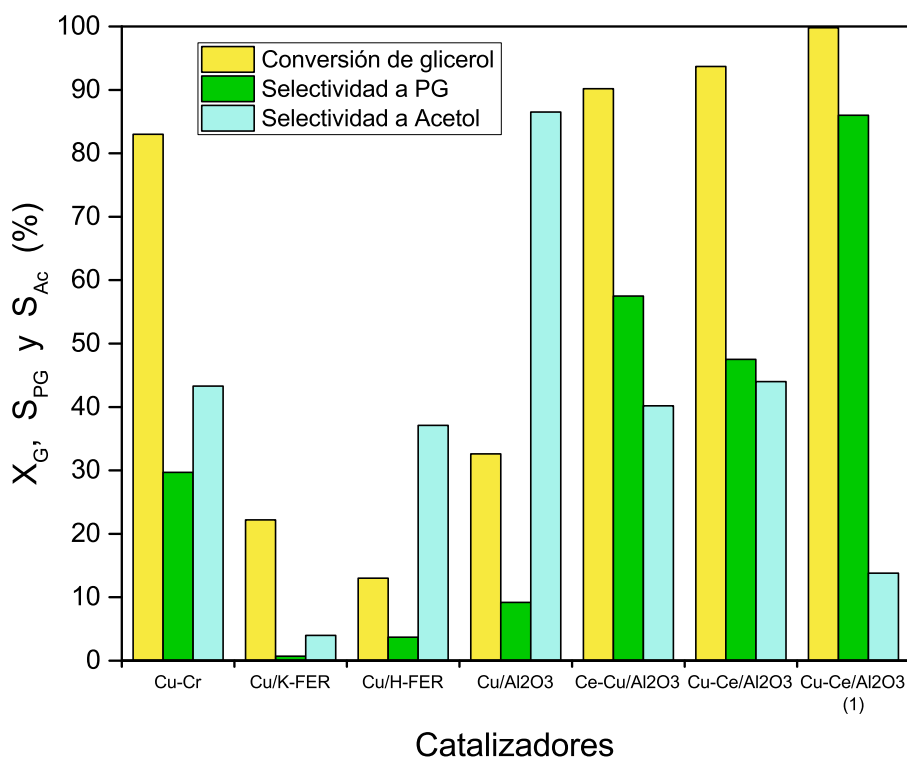


Fig. 1. Comportamiento de diferentes catalizadores de Cu soportado, durante la reducción selectiva de glicerol a PG, expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividades a PG (S_{PG}) y acetol (S_{Ac}). Condiciones de reacción: 200°C , 0,1 MPa, $1,0\text{ ml min}^{-1}$ de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, flujo de hidrógeno 70 ml min^{-1} y 4 horas de operación

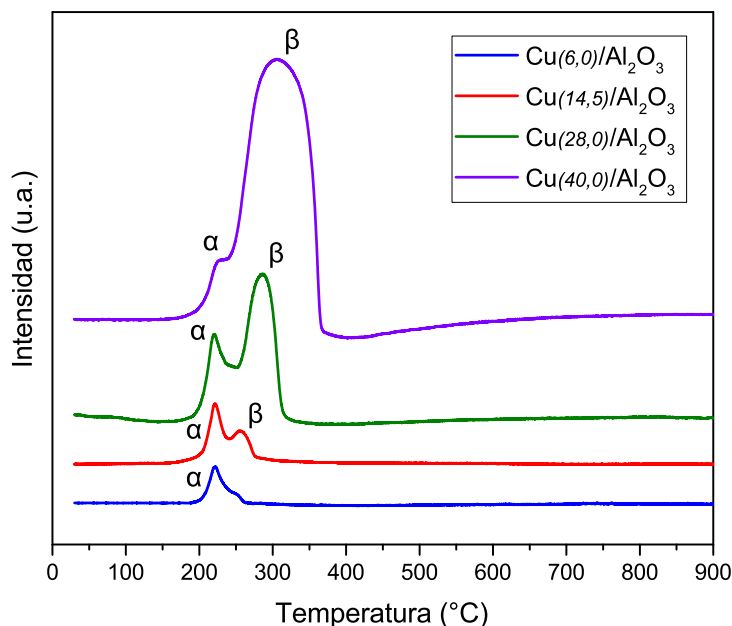


Fig. 2. Perfiles de RTP de catalizadores de Cu impregnado sobre Al_2O_3 , con diferentes cargas de Cu.

3.1.2. Glicerol a EG

La Tabla 1 muestra el comportamiento catalítico de materiales de Ni impregnado sobre SiO_2 , durante la reducción selectiva de glicerol a EG en fase gas. El soporte no presenta actividad en la reducción selectiva, mientras que los materiales con Ni son activos, variando la conversión de glicerol entre 26% y 100%, siendo afectada la actividad catalítica por la técnica de preparación de los materiales. Los catalizadores que alcanzaron 100% de conversión, también presentaron una importante fracción de CO, único producto de reacción detectado en fase gas, variando esta selectividad entre 41,6% y 62,6%. La fracción de productos líquidos también resultó afectada por la técnica de preparación; $\text{Ni}(2,5)/\text{SiO}_2(200)$ y $\text{Ni}(5,0)/\text{SiO}_2(380)$, preparados por la sencilla técnica de IHI, alcanzaron las mayores proporciones de EG entre los productos líquidos, 44,6% y 50,6%, respectivamente. $\text{Ni}(2,5)/\text{SiO}_2(380)$ y $\text{Ni}(2,5)\text{-PVP}(0,3)/\text{SiO}_2(380)$ presentaron comportamiento cualitativamente similar, con conversión completa del glicerol, alta fracción de CO (46,4 – 41,6%), 68,1-64,0% de selectividad a EG en la fracción de productos líquidos y el crecimiento de otros productos líquidos. $\text{Ni}(2,5)/\text{ph-SiO}_2(380)$ y $\text{Ni}(2,5)\text{-EDTA}(1,0)/\text{SiO}_2(380)$ fueron menos activos, con la consiguiente menor formación de CO y cambiaron apreciablemente la distribución de productos líquidos. Finalmente, $\text{Ni}_{ac}(2,5)/\text{SiO}_2(380)$ preparado a partir de otro precursor de Ni, fue muy activo pero no a EG sino a alcoholes inferiores (97,7%) con la mayor proporción de CO (62,6%). En función de los resultados obtenidos, el Ni es adecuado para la reducción selectiva a EG pero su gran actividad hidrogenolítica genera una importante fracción de CO lo cual no es deseable, mientras que la técnica de preparación de los catalizadores afecta

significativamente su desempeño, tanto en la actividad como en la distribución de productos en fase líquida.

<i>Catalizador</i>	X_G (%)	P_{EG} (% moles)	S_{CO} (% moles)	<i>Selectividades a productos líquidos (% moles)</i>			
				EG	Ac	PG	Al- OH
SiO ₂ (380)	3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ni _(2,5) /SiO ₂ (200)	100	44,6	51,0	91,0	2,1	5,1	1,8
Ni _(5,0) /SiO ₂ (380)	100	50,6	44,1	90,5	2,6	5,0	1,9
Ni _(2,5) /SiO ₂ (380)	100	36,5	46,4	68,1	2,2	8,9	20,8
Ni _(2,5) /ph-SiO ₂ (380)	26	9,4	4,6	38,0	41,0	21,0	0,0
Ni _(2,5) - PVP(0,3)/SiO ₂ (380)	100	37,4	41,6	64,0	7,0	16,0	13,0
Ni _(2,5) - EDTA _(1,0) /SiO ₂ (380)	30	4,6	13,6	17,7	80,4	1,9	0,0
Ni _{acac} (2,5)/SiO ₂ (380)	100	0,1	62,6	0,4	1,3	0,6	97,7

Tabla 1. Comportamiento de diferentes catalizadores de Ni soportado sobre SiO₂ durante la reducción selectiva de glicerol a EG, expresado como conversión de glicerol (X_G), producción de EG (P_{EG}), selectividad a CO (S_{CO}) y selectividades en la fracción de productos líquidos. Condiciones de reacción: 230 °C; 0,1 MPa; 70 ml min⁻¹ de H₂; 1 ml h⁻¹ de solución acuosa de glicerol 20% p/v. CO: monóxido de carbono, Ac: acetol, Al-OH: alcoholes (metanol, 2-propanol).

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes al soporte de SiO₂ y a los catalizadores de Ni/SiO₂ se presentan en la Fig. 3A. El soporte muestra un halo de amorfidad entre 15° y 30° y, al impregnar con Ni, los catalizadores muestran los picos de difracción correspondientes al óxido de níquel (NiO) [43,3° (100), 37,3° (67,5), 62,9° (43,4), 75,4° (14,3), 79,4° (10,4) ICSD # 061544], siendo los números entre paréntesis la intensidad relativa de los picos, la cual es directamente proporcional a la carga metálica, aumentando con el incremento de la carga de Ni de 2,5 a 5,0% e inversamente proporcional a la superficie específica del soporte, siendo mayor para SiO₂(200) que para SiO₂(380). En ambos casos, el comportamiento puede asociarse a la dispersión de las especies metálicas y al tamaño o cantidad de cristales, es decir, a igual carga de Ni, a mayor superficie del soporte los picos correspondientes al NiO muestran menor intensidad, y a igual superficie del soporte al aumentar la carga de Ni, aumenta la intensidad de los picos. La adición de surfactantes en las soluciones de sales precursoras y el uso de Ni(acac)₂ como precursor de níquel, producen un efecto similar en cuanto a la dispersión del metal, dado que los difractogramas de estos materiales muestran el halo amorfo característico del soporte SiO₂ y los picos correspondientes al NiO atenuados en gran medida, como se observa en la Fig. 3B. Estos resultados indican que se consiguió el efecto buscado que la adición de compuestos tensioactivos ayude a solvatar las partículas metálicas,

produciendo una impregnación más dispersa sobre la superficie del soporte, reduciendo las señales de DRX debido al menor tamaño de las partículas.

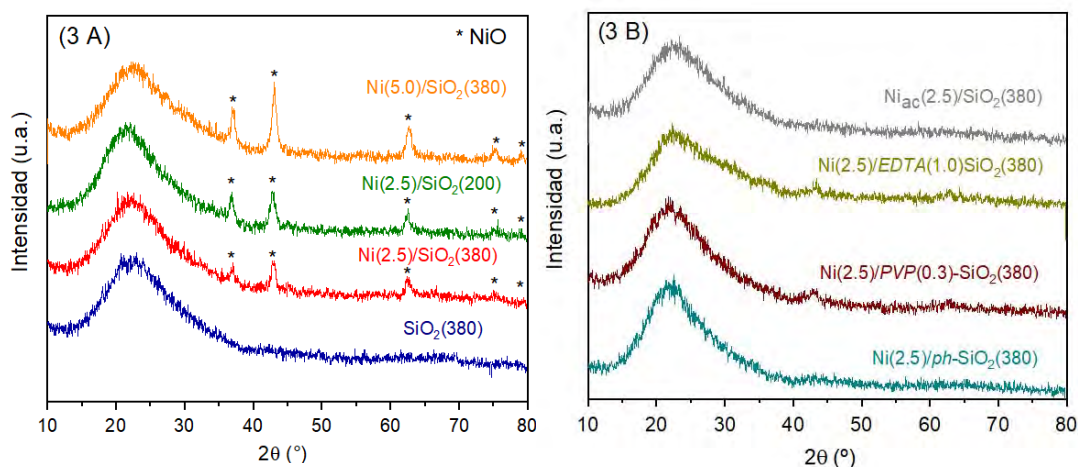


Fig. 3. Patrones de DRX: (A) Catalizadores con distintas cargas de Ni impregnado sobre SiO₂ con diferentes superficies. (B) Catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por diferentes técnicas.

La Fig. 4A muestra los perfiles RTP del soporte y de los catalizadores de Ni/SiO₂. SiO₂(380) no muestra picos de reducción. El sistema Ni/SiO₂ presenta un pico de reducción a alta temperatura con máximo centrado alrededor de 567°C, siendo su intensidad directamente proporcional a la carga metálica e inversamente proporcional a la superficie específica del soporte; también aparece un pico de reducción a baja temperatura alrededor de 227°C. El pico de reducción a alta temperatura para Ni_(2.5)/SiO₂(200) es mayor que el correspondiente a Ni_(2.5)/SiO₂(380); dado que SiO₂(200) tiene menor superficie que SiO₂(380), las partículas metálicas están menos dispersas y mayor cantidad se reducen a alta temperatura. Comparando Ni_(2.5)/SiO₂(380) con Ni_(5.0)/SiO₂(380), a mayor carga de Ni, más grande el pico de reducción a alta temperatura. Ni_(5.0)/SiO₂(380) y Ni_(2.5)/SiO₂(200) muestran perfiles similares, que resulta lógico teniendo en cuenta la similar relación de carga de Ni y superficie de los soportes. Ambos materiales presentan una pequeña diferencia en el pico de reducción a alta temperatura, siendo más simétrico para Ni_(5.0)/SiO₂(380), asociado a una distribución más homogénea de las especies Ni en este soporte; por su parte, el pico de reducción a baja temperatura, presente en ambos materiales y también en Ni_(2.5)/SiO₂(380), podría asociarse a otro tipo de especies metálicas con mayor reducibilidad, relacionadas a partículas pequeñas con superficie externa más expuesta o con partículas metálicas que tienen poca interacción con el soporte y se reducen a menor temperatura. En consecuencia, aumentando la carga de Ni o disminuyendo la superficie del soporte, las especies que principalmente aumentan son las de mayor interacción con el soporte. Los perfiles de RTP correspondientes a Ni_(2.5)/SiO₂(380) preparados utilizando diferentes agentes tensioactivos se presentan en la Fig. 4B. El material preparado siguiendo la técnica de filosilicato no mostró picos de reducción o muy atenuados, probablemente debido a la baja carga metálica incorporada, ya que se observó

que parte del precursor se pierde en el lavado del catalizador, por lo que la carga de Ni podría haber quedado por debajo del límite de detección de la técnica de análisis. Al agregar PVP a la solución de impregnación, el perfil es similar, con picos de reducción a baja y alta temperatura con sus máximos desplazados a temperaturas más altas (picos centrados en 324°C y 593 °C, respectivamente); esto indicaría una mayor interacción con el soporte, siendo además picos más anchos y menos intensos que denotan una dispersión más heterogénea de las especies impregnadas. Al añadir EDTA en la preparación, el perfil muestra sólo el pico de reducción a alta temperatura, con su máximo desplazado a 686°C, probablemente debido a la formación de silicato de Ni que sería menos activo que el NiO para la hidrogenólisis selectiva de glicerol a EG, como se vio en la Tabla 1. Por último, la Fig. 4B incluye también el perfil de RTP correspondiente a la muestra preparada utilizando Ni(acac)₂ como precursor de Ni, presentando sólo el pico de reducción a alta temperatura, centrado a 548°C, indicando la presencia únicamente de las especies con mayor interacción con el soporte.

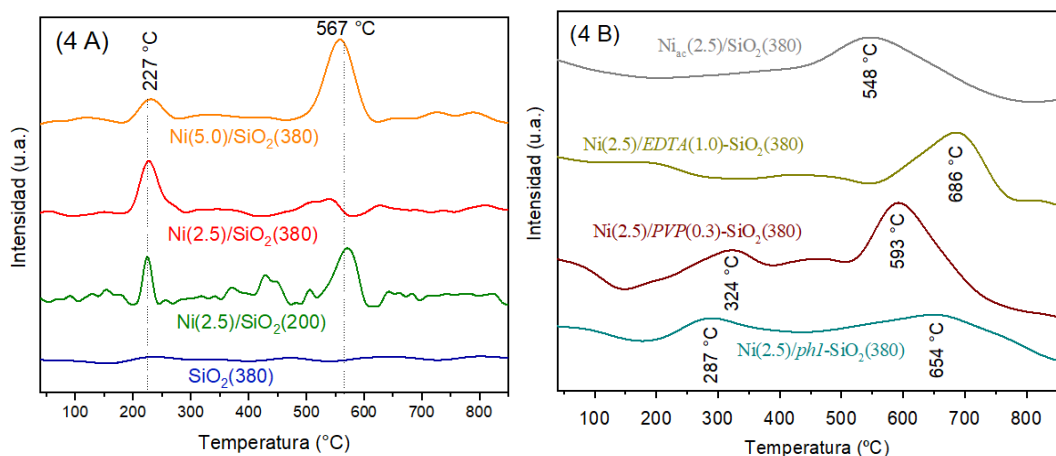


Fig. 4. Perfiles de RTP: (A) Catalizadores con distintas cargas de Ni impregnado sobre SiO₂ con diferentes superficies. (B) Catalizadores de Ni/SiO₂ preparados por diferentes técnicas.

La caracterización por TEM del soporte SiO₂(380) y los catalizadores Ni/SiO₂ se presenta en la Fig. 5, mostrando sólo una imagen de cada sistema, si bien el análisis se realizó en base a un número significativo de imágenes y se contó y midió un número estadísticamente representativo de partículas mediante el software ImageJ. El soporte tiene una estructura formada por pequeñas partículas sin microporosidad, concordando con la caracterización por sortometría. Ni(2,5)/SiO₂(380) mostró partículas de NiO de tamaño promedio de 8,3 nm, es decir, a pesar de haber sido preparado por la técnica simple de IHI, las partículas son nanométricas, lo que podría estar relacionado con la baja carga metálica y la elevada superficie específica del soporte, favoreciendo la dispersión y disminuyendo el tamaño de partículas. Para los materiales preparados con adición de surfactante (PVP y EDTA), utilizando Ni(acac)₂ o la técnica de filosilicato, el tamaño de las partículas disminuye en promedio a 6,7-5,0 nm, verificando el efecto buscado de obtener

menor tamaño de partículas aunque esto no significó la mejora del desempeño catalítico que se esperaba.

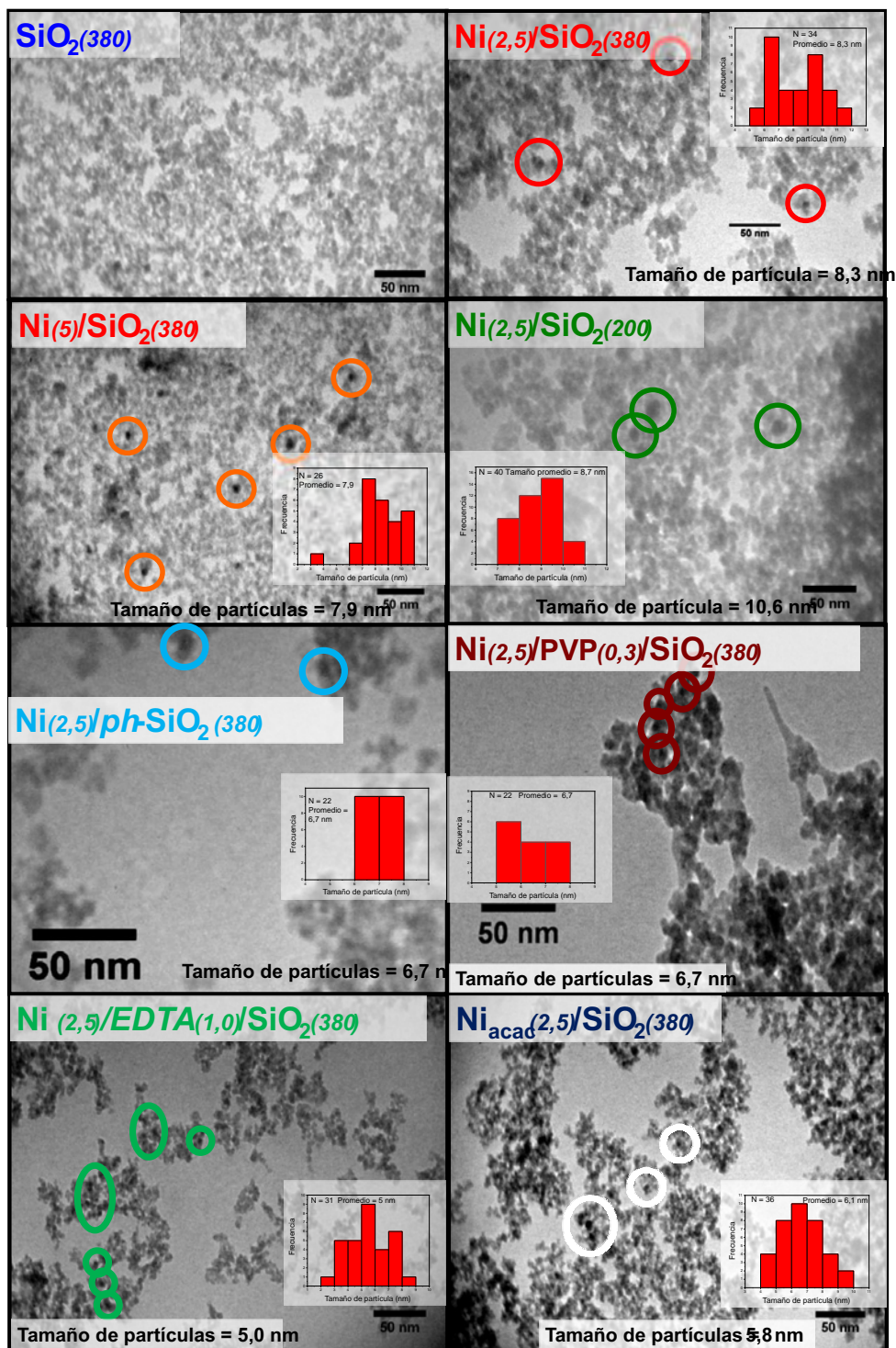


Fig. 5. Caracterización por TEM de soporte y catalizadores de Ni sobre SiO_2 preparados por diferentes técnicas.

3.2. Reacciones de oxidaciones selectivas

3.2.1. Glicerol a DHA

La Fig. 6 compara el desempeño de catalizadores en la oxidación del glicerol a 70 °C, presión atmosférica y 6 horas de operación. Pt/C fue activo pero no selectivo a DHA, mientras que la adición de Bi sobre Pt/C produjo DHA, coincidiendo con resultados anteriores (Kimura et al. 1993). Al impregnar Pt sobre la zeolita ferrierita en su forma potásica, Pt/K-FER, mejoró la actividad y además se obtuvo DHA, alcanzando 19,6% de rendimiento a DHA, siendo este catalizador monometálico capaz de oxidar el grupo hidroxilo secundario del glicerol, con un rendimiento similar al obtenido con Bi-Pt/C. Al impregnar Bi sobre K-FER prácticamente no hubo actividad mientras que Pt-Bi/K-FER alcanzó conversión similar a Pt/K-FER y mayor selectividad a DHA (90,1%), utilizando las mismas condiciones de reacción. Al optimizar dichas condiciones, Pt-Bi/K-FER alcanzó el mejor comportamiento, con 71,3% de rendimiento a DHA, que resulta de 75,9% de conversión de glicerol y 93,9% de selectividad a DHA (Comelli y Antuña 2016). La Fig. 7 muestra patrones de DRX: K-FER presenta los picos de alta intensidad característicos de la estructura cristalina ortorrómbica de ferrierita (Treacy and Higgins 2001); luego de impregnar Pt, la estructura cristalina del soporte se mantiene, apareciendo picos intensos a 39,0° y 45,5°, asignados al Pt, mientras que al impregnar Bi sobre Pt/K-FER, la intensidad de picos disminuye y aparece un pico definido a 27,2°, asignado al Bi. Pt/C no presenta los picos asignados al Pt mientras que Pt-Bi/C los muestra. Por lo tanto, los catalizadores selectivos a DHA presentan picos correspondientes al Pt en los patrones de DRX, aunque la mayor intensidad no significa necesariamente mayor actividad.

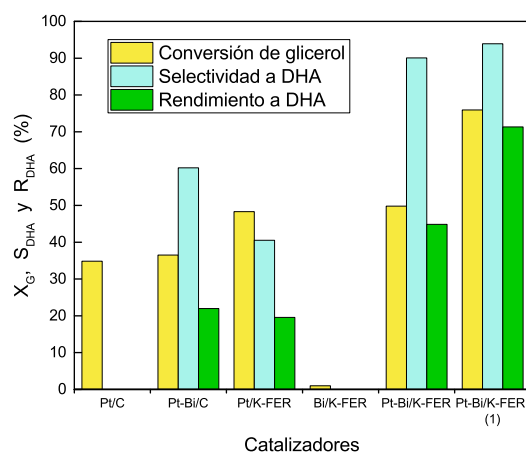


Fig. 6. Comportamiento catalítico de diferentes materiales durante la oxidación selectiva de glicerol a DHA, expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividad (S) y rendimiento (R) a DHA. Condiciones de reacción: 70 °C, presión atmosférica, 30 ml de solución acuosa de glicerol al 20% en peso, 400 mg de catalizador, pH 2, flujo de aire 600 cm³ min⁻¹ y 6 horas de operación.

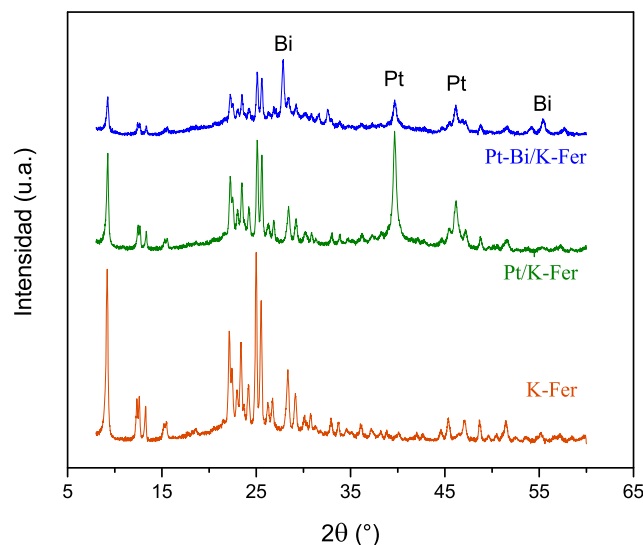


Fig. 7. Patrones de DRX de K-FER y Pt y Pt-Bi impregnados sobre K-FER.

3.2.2. Glicerol a Ácido Láctico

La Tabla 2 presenta el desempeño catalítico de CuO impregnado sobre distintos soportes, durante la oxidación del glicerol en fase líquida a 220°C y 1,4 MPa de N₂, siendo los resultados expresados como conversión de glicerol y selectividades a ácido láctico, mesoxálico y glicérico. CuO/SiO₂ y CuO/K-FER fueron prácticamente inactivos, mientras que CuO impregnado sobre ZrO₂ y Zr(OH)₄ fueron los más activos, alcanzando 95,4% y 95,8% de conversión de glicerol y 69,7% y 63,9% de selectividad a ácido láctico, respectivamente. CuO/ γ -Al₂O₃, con 73,1% de conversión, alcanzó la mayor selectividad a ácido láctico, 84,2%, motivo por el cual se seleccionó este material para impregnar Ce como segundo promotor. CeO₂-CuO/ γ -Al₂O₃ aumentó la conversión a 92,9% mientras que la selectividad molar a ácido láctico disminuyó levemente a 79,8%, resultando la mayor fracción de ácido láctico (producto de conversión por selectividad). Los resultados muestran que soporte y promotor inciden sobre el comportamiento catalítico durante la oxidación selectiva de glicerol a ácido láctico. Resultados previos han reportado la obtención de ácido láctico a partir de glicerol, conduciendo la reacción a 180°C, 30 bar de He, 1,8 relación molar NaOH/glicerol y 24 horas de operación, utilizando Pt soportado en ZrO₂, TiO₂ y C, alcanzando 95%, 76% y 100% de conversión de glicerol y 84%, 83% y 80% de selectividad a ácido láctico, respectivamente (Ftouni et al. 2015). La baja actividad al utilizar como soporte la sílice puede atribuirse a la presencia de especies $[\equiv\text{Si}-\text{O}-]$ en la superficie, las cuales dificultarían la adsorción de hidroxilos, que es esencial para el primer paso de la deshidrogenación del glicerol. La mayor conversión obtenida al utilizar ZrO₂ como soporte posiblemente pueda asociarse a sus características redox (Tanabe 1985), mientras que la mayor selectividad a ácido láctico alcanzada con CuO/Al₂O₃ se puede asociar con las características ácidas de este soporte.

Catalizador	X_G (%)	Selectividades en la fracción líquida (%)			
		S_{AL}	S_{AM}	S_{AG}	Otros
$\text{CuO}_{(30)}/\text{SiO}_2$	0,1	30,6	5,1	0,0	53,6
$\text{CuO}_{(30)}/\text{K-FER}$	1,3	44,7	13,1	0,6	41,6
$\text{CuO}_{(30)}/\text{ZrO}_2$	95,4	69,7	9,9	1,7	18,7
$\text{CuO}_{(30)}/\text{Zr}(\text{OH})_4$	95,8	63,9	15,9	1,4	18,8
$\text{CuO}_{(30)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	73,1	84,2	2,6	1,0	12,2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,1	55,1	11,3	0,0	33,6
$\text{CeO}_{2(6)\text{-}}/\text{CuO}_{(30)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	92,9	79,8	9,0	0,6	10,6

Tabla 2. Comportamiento catalítico de CuO impregnado sobre diferentes soportes durante la oxidación selectiva de glicerol en fase líquida (AL), expresado como conversión de glicerol (X_G) y selectividades a ácidos láctico (S_{AL}), mesoxálico (S_{AM}) y glicérico (S_{AG}). Condiciones de reacción: 220°C, 1,4 MPa de N_2 , relación molar NaOH:glicerol 1,5 y 4,5 horas.

El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los materiales $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron caracterizados por RTP, DRX y FTIR. La Fig. 8 presenta los perfiles RTP: $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra dos picos de reducción definidos característicos de especies Cu, identificados como α , centrado en 140°C, y β , no simétrico centrado en 290°C (Dow et al. 1996). En presencia de Ce, ambos picos de reducción se desplazan a mayor temperatura indicando una mayor estabilidad, siendo el pico α mayor lo que indicaría mayor presencia de especies dispersas; con la carga de CeO_2 impregnada, no se observa pico de reducción vinculado a especies Ce, las que se reportan a 480°C y 638°C (Guo et al. 2013).

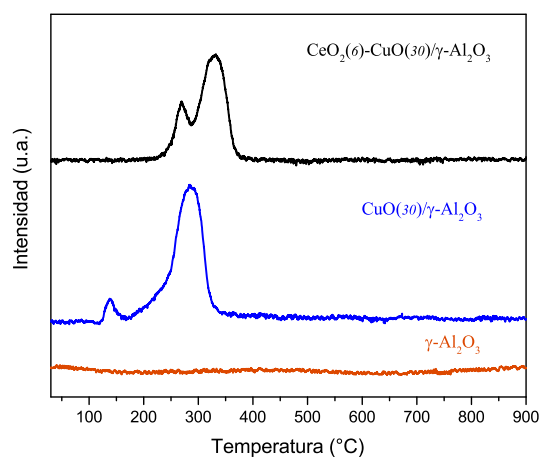


Fig. 8. Perfiles de RTP de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

La Fig. 9 presenta los perfiles de DRX para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores preparados impregnando el mismo. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra los picos característicos a $67,27^\circ$, $45,86^\circ$ y $39,48^\circ$ (Padilla et al. 2013); $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta los picos del soporte atenuados y los correspondientes al CuO, asignados a $35,6^\circ$, $38,7^\circ$ y $48,8^\circ$ (Guo et al 2009). $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra los picos del soporte y del CuO atenuados, apareciendo nuevos picos a $28,5^\circ$ y $56,4^\circ$, asignados a la especie cúbica de CeO_2 [ICSD: 029046]. La Fig. 10 presenta los perfiles FTIR de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores preparados con utilizando el mismo soporte. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una banda ancha centrada alrededor de 3450 cm^{-1} , asignada a la interacción de grupos OH entre sí y/o a la interacción del agua quimisorbida al soporte con los hidroxilos libres de la alúmina a través de enlaces puente de hidrógeno (Stoilova et al. 2002), y una banda a 3780 cm^{-1} asociada principalmente a la presencia de grupos OH ácidos, neutros y básicos (Knözinger and Ratnasamy 1978); en la zona de baja frecuencia se observan bandas a 1620 cm^{-1} y $1470\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$ asignadas también al soporte (Turek et al. 1992). Para $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las bandas a 3500 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} disminuyen marcadamente su intensidad comparando con el soporte, reduciendo la presencia de Cu el grado de hidratación de la superficie; en la región de baja frecuencia, la banda asociada a vibraciones del enlace metal-oxígeno fue localizada alrededor de 1350 cm^{-1} y verificada por cálculos de mecánica cuántica que incorporaron la regla de Zibert y la regla de Hook (Ashour 2014). En $\text{CeO}_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las bandas a 3500 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} disminuyen más su intensidad y en la región entre 1220 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , se observan bandas asignadas a especies Ce, asociadas a las tensiones O-Ce-O y O-Ce-OH (Ananth et al. 1998).

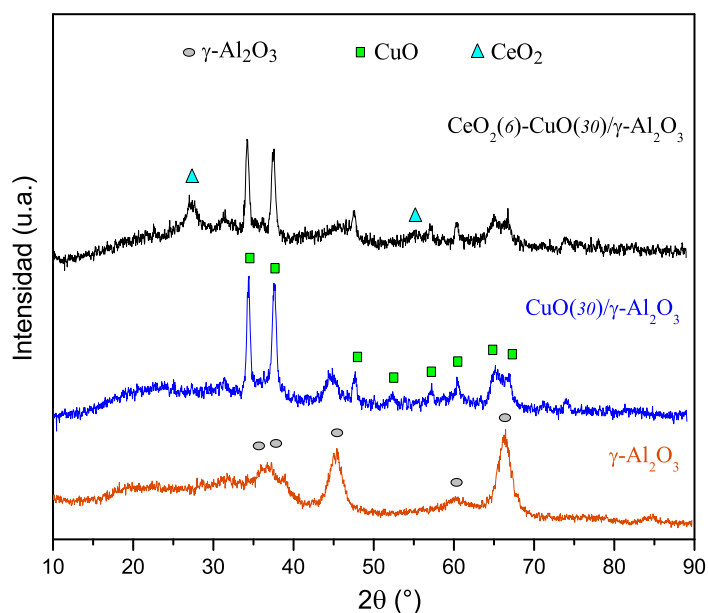


Fig. 9. Patrones de DRX de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

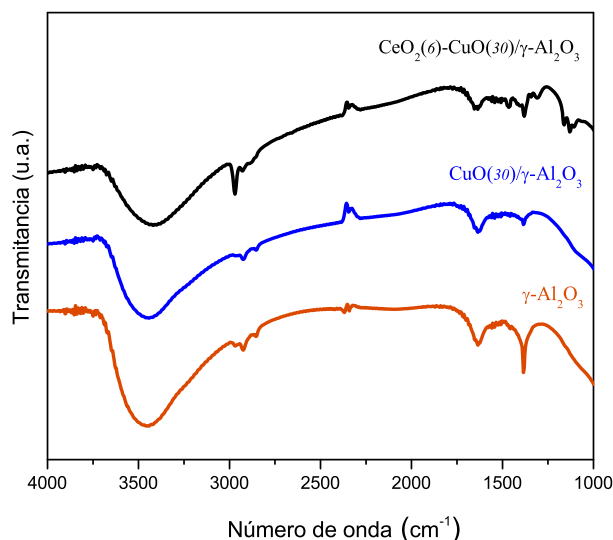


Fig. 10. Caracterización con FTIR de catalizadores de CuO y CuO-CeO₂ impregnados sobre Al₂O₃.

3.3. Reformado en fase gas

3.3.1. Glicerol a H₂/Syngas

La Tabla 3 presenta las propiedades texturales de la alúmina calcinada y los catalizadores reducidos. La impregnación de Ni no cambió significativamente S_{BET} ni V_P respecto a los valores del soporte, mientras que la adición de Co generó la mayor pérdida de S_{BET} con la correspondiente disminución de V_P , probablemente relacionada con la carga de Co. Las isotermas de adsorción mostraron principalmente mesoporos con diámetro entre 60 Å y 120 Å, los cuales fueron levemente bloqueados por las especies de Ni mientras que Co y Ce bloquearon poros de 120-225 Å. En la evaluación del reformado con vapor de glicerol, a mayor temperatura de reacción, mayor la conversión del glicerol, alcanzando para 700°C conversión completa, mientras que la fracción gaseosa presentó principalmente H₂ (la mayor proporción), CO₂, CO y CH₄ (la menor proporción), cambiando sus proporciones en función de los catalizadores y las condiciones de operación. La Fig. 11 muestra el comportamiento catalítico de Ni(5)-Ce(2)/Al₂O₃ en el reformado en fase gas de glicerol a 700°C y 0,1 MP a 8 horas de operación. La fracción de H₂ aumenta hasta 79% durante las primeras horas y luego disminuye ligeramente, lo cual se puede asociar a ensuciamiento y/o bloqueo parcial de los sitios de metales activos por reacciones que generan depósitos carbonosos (Knözinger and Ratnasamy 1978). Modificando la temperatura de reacción, la relación molar H₂/CO varió entre 2,5 y 3,6, siendo adecuada esta mezcla para usar directamente como gas de síntesis, el cual es materia prima tanto para la síntesis de metanol como la de Fisher-Tropsch (Cheng et al. 2010).

Catalizador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($ml g^{-1}$)	DM_P (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	195,1	0,4771	97,8
$\text{Ni}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	194,2	0,5138	105,9
$\text{Co}_{(4)}\text{-Ni}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	85,7	0,2527	108,0
$\text{Ni}_{(5)}\text{-Ce}_{(4)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	169,7	0,4135	94,5
$\text{Mg}_{(10)}\text{-Ni}_{(5)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	191,9	0,4844	101,0

Tabla 3. Propiedades texturales del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado y de los catalizadores reducidos.

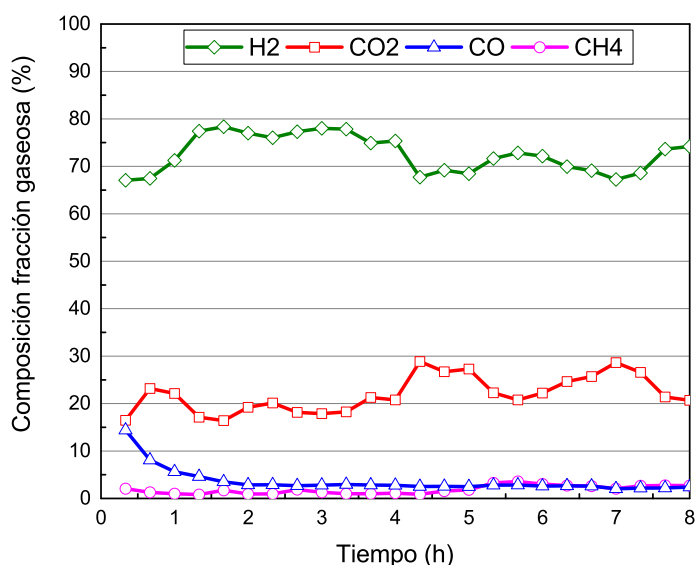


Fig. 11. Fracciones de H_2 , CO_2 , CO y CH_4 durante el reformado con vapor de glicerol utilizando como catalizador $\text{Ni}_{(5)}\text{-Ce}_{(2)}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Condiciones de reacción: 700°C , $0,1\text{ MPa}$ y 8 horas de operación.

3.4. Integración de procesos – biorrefinería a partir de glicerol

A partir de una fuerte vinculación con el sector productivo, se obtuvo financiamiento nacional a través de FONARSEC, convocatoria Biorrefinerías-2013 (Proyecto 004), para construir una planta piloto para producir 100 tn por año de PG, versátil para producir también acetol (intermediario en la conversión a PG) y/o EG. La innovación tecnológica del proceso catalítico desarrollado para transformar glicerol en PG (*detalles técnicos en punto 3.1.1.*) ha sido protegida con patentes concedidas en Unión Europea (Comelli and Ferrari 2019), USA (Comelli and Ferrari 2020), Brasil (Comelli and Ferrari 2021a) y Argentina (Comelli y Ferrari 2021b), mientras que la tecnología de glicerol a EG (*detalles técnicos en punto 3.1.2.*) fue protegida con la patente concedida en Argentina (Comelli y Tuler 2022). Los procesos para obtener PG y EG requieren alimentar hidrógeno, el cual se puede producir también a partir de glicerol a través de su reformado en fase gas, siendo subproductos del proceso, óxidos de carbono y metano (*detalles técnicos en punto 3.3.1.*); la planta piloto de glicoles demanda como make-up de H_2 de 8

a $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. En asociación con el sector productivo se obtuvo financiamiento provincial a través de ASaCTeI, convocatoria Innovación Productiva-2016 (Proyecto IP-0020), para construir una planta piloto para producir $10 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de H_2 ; esta planta se diseñó modular de forma que pudiera ser replicada para otras demandas de H_2 o syngas. Esto permitió que se pudiera participar y colaborar en el proyecto “Adquisición de Desarrollo de Sistema prototipo SOFC CHP a Bioetanol, Taylor Made a empresa AVL GmbH para investigación y desarrollo de proveedores locales”, que desarrolla y dirige la Empresa SANTA FE GAS Y ENERGIAS RENOVABLES SAPEM – ENERFE, con la participación de grupos de CAB-CNEA, CITEDEF, INTI e INCAPE, siendo el objeto la instalación de un prototipo SOFC para generar energía eléctrica en el módulo stack y recuperación de calor, a partir del reformado catalítico en fase gas de bioetanol, con la posibilidad a futuro de evaluar el reformado en fase gas de glicerol. La mención a los procesos anteriores tiene por objeto visibilizar las pruebas a nivel prototipo que están en ejecución y que es lo que permite avanzar en la calificación de la Escala de Madurez Tecnológica (TRL) al momento de tener que negociar/transferir las tecnologías.

La Fig. 12 presenta, a partir de resultados propios desarrollados en los puntos anteriores, procesos que se pueden integrar mostrando un ejemplo concreto y aplicado de Biorrefinería a partir del glicerol.

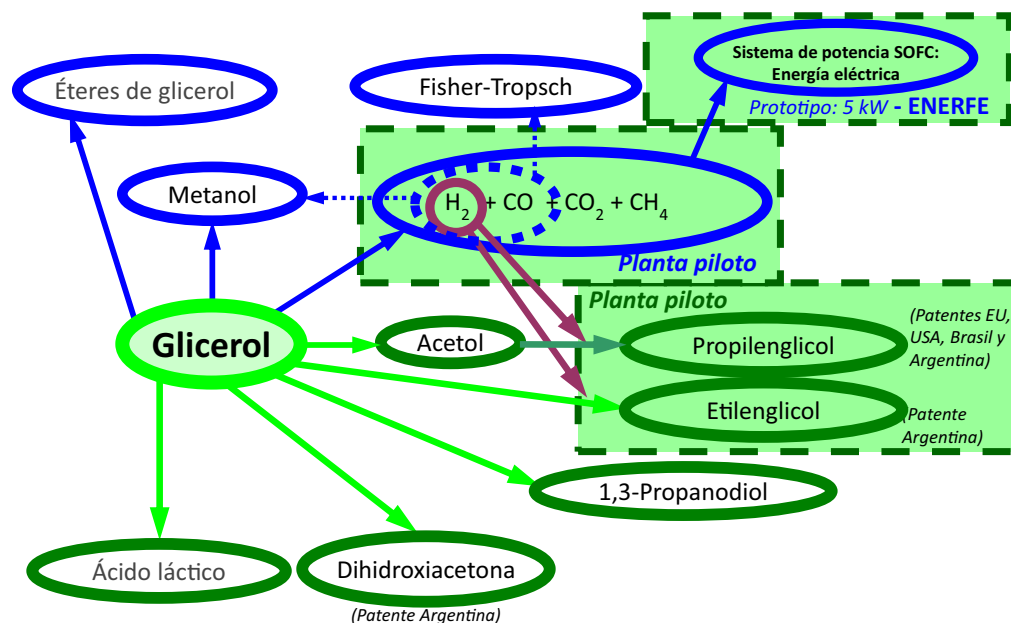


Fig. 12. Esquema de BIORREFINERÍA a partir del GLICEROL.

4. Conclusiones

La alta reactividad del glicerol así como todos sus usos permite, integrando procesos para obtener productos con valor agregado y/o para uso energético, considerar al coproducto del biodiesel como materia prima para alimentar una biorrefinería. Las reducciones selectivas de glicerol en fase gas alcanzaron: 1) PG, utilizando Cu-Ce/Al₂O₃, 99,8%, 83,2% y 14,3% de conversión de glicerol y selectividades a PG y acetol, respectivamente; y 2) EG, sobre Ni/SiO₂, 100% de conversión de glicerol y 90,5% de selectividad a EG en la fracción líquida. Las oxidaciones selectivas de glicerol en fase líquida alcanzaron: 1) DHA, empleando Pt-Bi/H-FER, 75,9% de conversión de glicerol y 93,9% de selectividad a DHA; y 2) ácido láctico, sobre CeO₂-CuO/γ-Al₂O₃, 92,9% de conversión de glicerol y 79,8% de selectividad a ácido láctico, dando el mayor rendimiento al ácido. Las reducciones selectivas a PG y a EG demandan H₂, el cual se obtuvo por reformado con vapor del glicerol utilizando catalizadores de Ni/Al₂O₃, produciendo como subproductos óxidos de carbono y metano, siendo posible utilizar el gas de síntesis (CO más H₂) y el metano como compuestos energéticos; además, la corriente del reformado del glicerol se puede alimentar al módulo stack de un prototipo SOFC para generar energía eléctrica. Como resultado de una fuerte vinculación con el sector productivo y con el objetivo de avanzar a nivel prototipo en la Escala de Madurez Tecnológica (TRL) de las tecnologías desarrolladas, se participó y avanzó en los siguientes escalados: 1) planta piloto para producir 100 tn por año de PG, versátil para producir también acetol y/o EG; 2) planta piloto para reformado en fase gas de glicerol con capacidad para producir el H₂ necesario para el make-up de la planta piloto de glicoles; y 3) prototipo SOFC para generar 5 kW a partir de reformado de etanol pero versátil para reformar glicerol.

Agradecimientos

Los autores agradecen la asistencia económica de UNL, CONICET, FONARSEC (Biorrefinerías 2013 - Proyecto 004) y ASaCTeI (Proyecto IP-2016-020).

Referencias

- Ananth M, Pethkar S, Dakshinamurthi K (1998) Distortion of MnO₆ octahedra and electrochemical activity of Nstutite-based MnO₂ polymorphs for alkaline electrolytes an FTIR study. *Journal of Power Sources*, 75:278-282.
- Ashour S (2014) Structural, textural and catalytic properties of pure and Li-doped NiO/Al₂O₃ and CuO/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18:69-76.
- Bianchi CL, Canton P, Dimitratos N, Porta F, Prati L (2005) Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals. *Catalysis Today*, 102-103:203-212.

- Bozell J, Petersen G (2010) Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry*, 12:539-554.
- Chen L, Ren S, Ye S (2014) Lactic acid production from glycerol using CaO as solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 120:40-47.
- Cheng CK, Foo SY, Adesina AA (2010) Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49:10804-10817.
- Comelli RA (2011) Glycerol, the Co-Product of Biodiesel: One key for the Future Bio-Refinery. En: Montero G, Stoytcheva M (eds.) *Biodiesel: Quality, Emissions and By-Products*, Intech Open Access Publisher, Rijeka (Croatia), pp. 257-282.
- Comelli RA (2012) Process sensitivity to Ni/Alumina catalysts in the production of hydrogen from the steam-reforming of glycerol. En: Honnery DR, Moriarty P (eds.) *Hydrogen Production: Prospects and Processes*, Series Energy Science, Engineering and Technology, Nova Science Publishers, New York (USA), pp. 201-222.
- Comelli RA, Antuña S (2016) Un Catalizador de oxidación selectiva de glicerol a dihidroxiacetona y un proceso para su elaboración. Patente AR 078267 B1.
- Comelli RA, Ferrari LR (2019) Catalytic process for the production of propylene glycol from glycerol in the presence of a cerium and copper catalyst. Patente EP 3235566 B1.
- Comelli RA, Ferrari LR (2020) Catalytic process for the production of propylene glycol from glycerol, a copper and cerium catalyst, and a process to produce such catalyst. Patente US 10,857,522 B2.
- Comelli RA, Ferrari LR (2021a) Processo catalítico para produzir propileno glicol pela reducao selectiva de glicerol. Patente BR 112017012993-0.
- Comelli RA, Ferrari LR (2021b) Un proceso catalítico para producir propilenglicol por la reducción selectiva de glicerol. Patente AR 098779 B1.
- Comelli RA, Tuler FE (2022) Un proceso de obtención de etilenglicol a partir de glicerol y un catalizador de Ni para este proceso. Patente AR 114944 B1.
- Corma A, Iborra S, Velty A (2007) Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews*, 107:2411-2502.
- Dasari MA, Kiatsimkul PP, Sutterlin WR, Suppes GJ (2005) Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A. General*, 281:225-231.
- Datta R (2004) Hydroxycarboxylic acids. En: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (5th Ed.), Wiley Blackwell (USA), 1:1324-1327.
- Dave CD, Pant KK (2011) Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst. *Renewable Energy*, 36:3195-3202.
- Dou B, Dupont V, Rickett G, Blakeman N, Williams PT, Chen H, Ding Y, Ghadiri M (2009) Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Bioresource Technology*, 100:3540-3547.
- Dow W, Wang Y, Huang T (1996) Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst. *Journal of Catalysis*, 160:155-170.
- Fahai C, Huang J, Huaiqiang Y, Kong R, Tao D (2015) Patente CN 104324731 A.
- Feng Y, Yin H, Wang A, Shen L, Yu L, Jiang T (2011) Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 168:403-412.
- Feng Y, Yin H, Shen L, Wang A, Shen Y, Jiang T (2013) Gas-Phase Hydrogenolysis of Glycerol catalyzed by Cu/MO_x catalysts. *Chemical Engineering & Technology*, 36:73-82
- Finkenstadt V, Liu L, Willett J (2007) Evaluation of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Green Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 15:1-6.
- Ftouni J, Villandier N, Auneau F, Besson M, Djakovitch L, Pinel C (2015) From glycerol to lactic acid under inert conditions in the presence of platinum-based catalysts: The influence of support. *Catalysis Today*, 257:267-273.
- Guo L, Zhou J, Mao J, Guo X, Zhang S (2009) Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A. General*, 367:93-98.
- Guo R, Zhou Y, Pan W, Hong J, Zhen W, Jin Q, Ding C, Guo S (2013) Effect of preparation methods on the performance of CeO₂/Al₂O₃ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19:2022-2025.
- Gupta A, Singh VK, Qazi GN, Kumar A, Mol J (2001) *Gluconobacter oxydans*: Its Biotechnological Applications. *Microbial Biotechnology*, 3:445-456.
- Iriondo A, Barrio VL, Cambra JF, Arias PL, Güemez MB, Navarro RM, Sanchez-Sanchez MC, Fierro JLG (2009) Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on bioglycerol steam reforming to produce hydrogen. *Catalysis Communications*, 10:1275-1278.

- Iriondo A, Cambra JF, Güemez MB, Barrio VL, Requies J, Sánchez-Sánchez MC, Navarro RM (2012) Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37:7084-7093.
- Kimura H, Tsuto K, Wakisaka T, Kazumi Y, Inaya Y (1993) Selective oxidation of glycerol on a platinum-bismuth catalyst. *Applied Catalysis A. General*, 96:217-228.
- Knözinger H, Ratnasamy P (1978) Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Science and Engineering*, 17:31-70.
- Lakshmanan P, Upare P, Le N, Hwang Y, D. Hwang D, Lee U, Kim H, Chang J (2013) Facile synthesis of CeO₂-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. *Applied Catalysis A. General*, 468:260-268.
- Luo N, Ouyang K, Cao F, Xiao T (2010) Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 34:489-495.
- Marinoiu A, Ionita G, Gáspár CL, Cobzaru C, Marinescu D, Teodorescu C, Oprea S (2010) Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 99:111-118.
- Padilla J, del Angel G, Bertin V (2013) Combustión de Tolueno en catalizadores de Pd y Pt soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-Ce. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12:73-83.
- Perosa A, Tundo P (2005) Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:8535-8537.
- Sanchez EA, Comelli RA (2012) Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:14740-14746.
- Sanchez EA, Comelli RA (2014) Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:8650-8655.
- Stoilova D, Koleva V, Cheshkova K (2002) Infrared Spectroscopic Study of NO and NH₃ Adsorption on Alumina-Supported Nickel Oxide Catalysts. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 216:737-747.
- Tanabe K (1985) Surface and catalytic properties of ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics*, 13:347-364.
- Tao J, Meixuan R, Shishi C, Qiang H, Weiyong Y, Fahai C (2014) Kinetics of Hydrogenolysis of Glycerol to Ethylene Glycol over Raney Ni Catalyst. *Advanced Materials Research*, 906:103-111.
- Treacy MMJ, Higgins JB (2001) Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, Amsterdam (Netherlands), pp. 1-379.
- Tuler FE, Comelli RA (2019) Biorrefinería a partir de glicerol: obtención de etilenglicol por hidrogenólisis en fase gas usando catalizadores soportados de Ni. XXI Congreso Argentino de Catálisis, Santa Fe (Argentina).
- Turek A, Wachs I, De Canio E (1992) Acidic properties of alumina-supported metal oxide catalysts: an infrared spectroscopy study. *Journal of Physical Chemistry*, 96:5000-5007.
- Yin A, Guo X, Dai W, Fan K (2009) The synthesis of propylene glycol and ethylene glycol from glycerol using Raney Ni as a versatile catalyst. *Green Chemistry*, 11:1514-1516.
- Yonghai F, Hengbo Y, Weiguang C, Jiancui C, Yunsheng Z, Zhangzhun L (2010) Patente CN 101898946 A.
- Yu W, Zhao J, Ma H, Miao H, Song Q, Xu J (2010) Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni-Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. *Applied Catalysis A. General*, 383:73-78.
- Yuan Z, Wang L, Wang J, Xia S, Chen P, Hou Z, Zheng X (2011) Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts. *Applied Catalysis B. Environmental*, 101:431-440.