

DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA VALORIZACIÓN DE GLICERINA EN FASE VAPOR Y LÍQUIDA



Francisco Maldonado-Martín, Lucía García, Joaquín Ruiz, Miriam Oliva, Jesús Arauzo

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain
e-mail: fmaldonado@unizar.es

Introducción

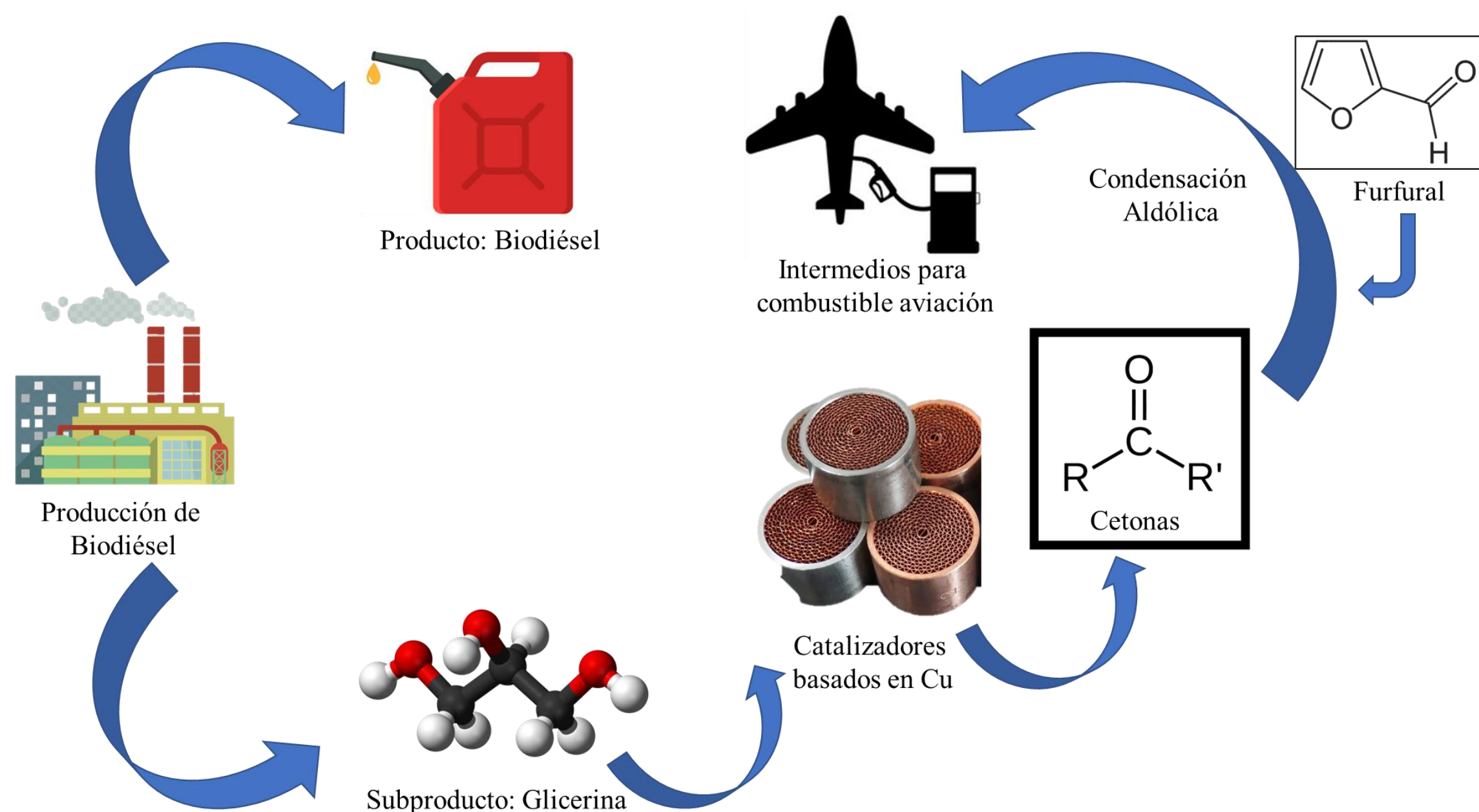


Figura 1. Esquema de valorización de glicerina.

En el contexto actual con el uso masivo de combustibles fósiles junto con el incremento en las emisiones de CO₂, se propone la biomasa como materia prima renovable para la generación de combustibles líquidos de aviación y su positiva contribución para reducir las emisiones de CO₂ y revertir en lo posible el cambio climático.

El biodiésel es uno de los biocombustibles más usados en la actualidad [1]. Sin embargo, este proceso acarrea consigo la obtención de diferentes subproductos entre los que se encuentra la glicerina.

La cuál puede ser empleada en la obtención de productos de valor añadido, como pueden ser: acetol, acetona y acroleína entre otros, empleado para ello rutas como: reformado en fase gas y reformado en fase acuosa entre otras.

Estos productos (cetonas) pueden ser empleados en la industria química como reactivo para condensación aldólica con compuestos como el furfural, para producir intermediarios con un número de átomos de carbono en el intervalo del combustible de la aviación [2].

Experimental

Se emplearon tres tipos de catalizadores:

- Zeolitas adquiridas comercialmente: CBV780 (SiO₂/Al₂O₃=80), CBV712 (SiO₂/Al₂O₃=12) y CBV400 (SiO₂/Al₂O₃=5.1).
- Zeolitas con 17% de Cu, preparadas por impregnación húmeda: 17% wtCu/CBV780, 17% wtCu/CBV712 y 17% wtCu/CBV400.

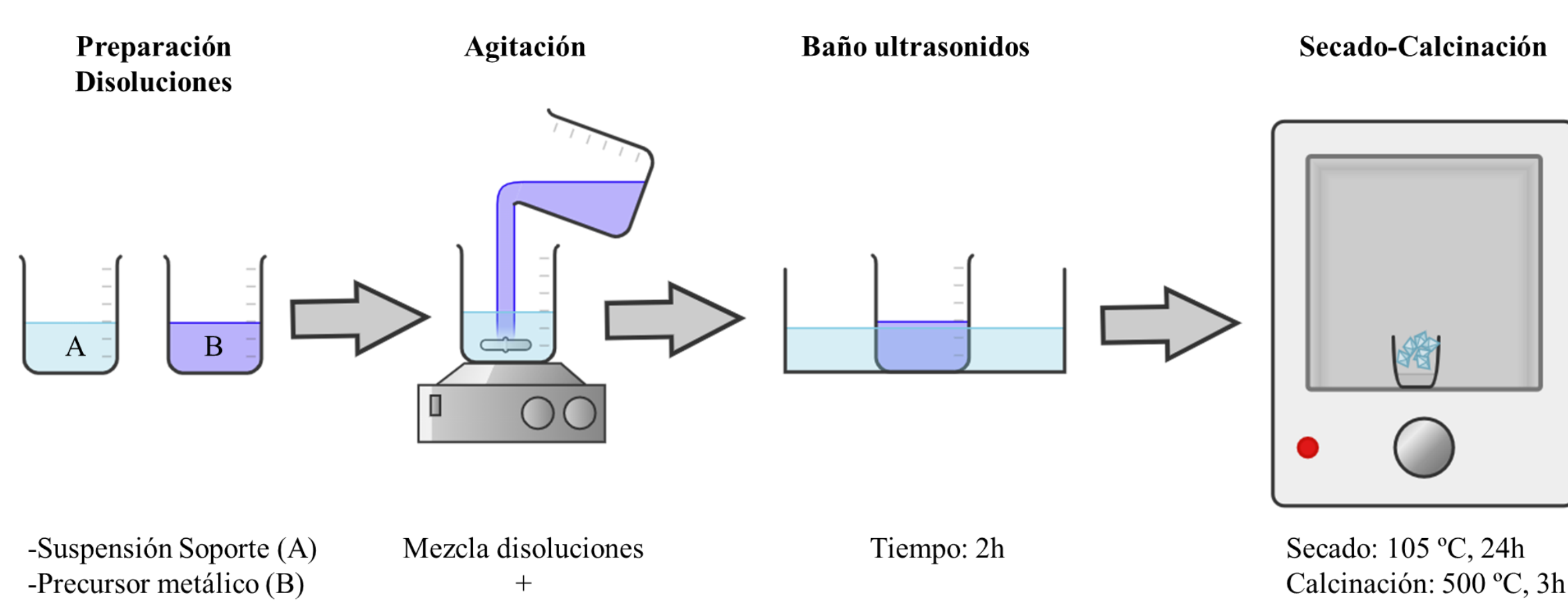


Figura 2. Diagrama de preparación por Impregnación Húmeda.

- Óxidos mixtos preparados por autocombustión (CuAl-AC1) [3].

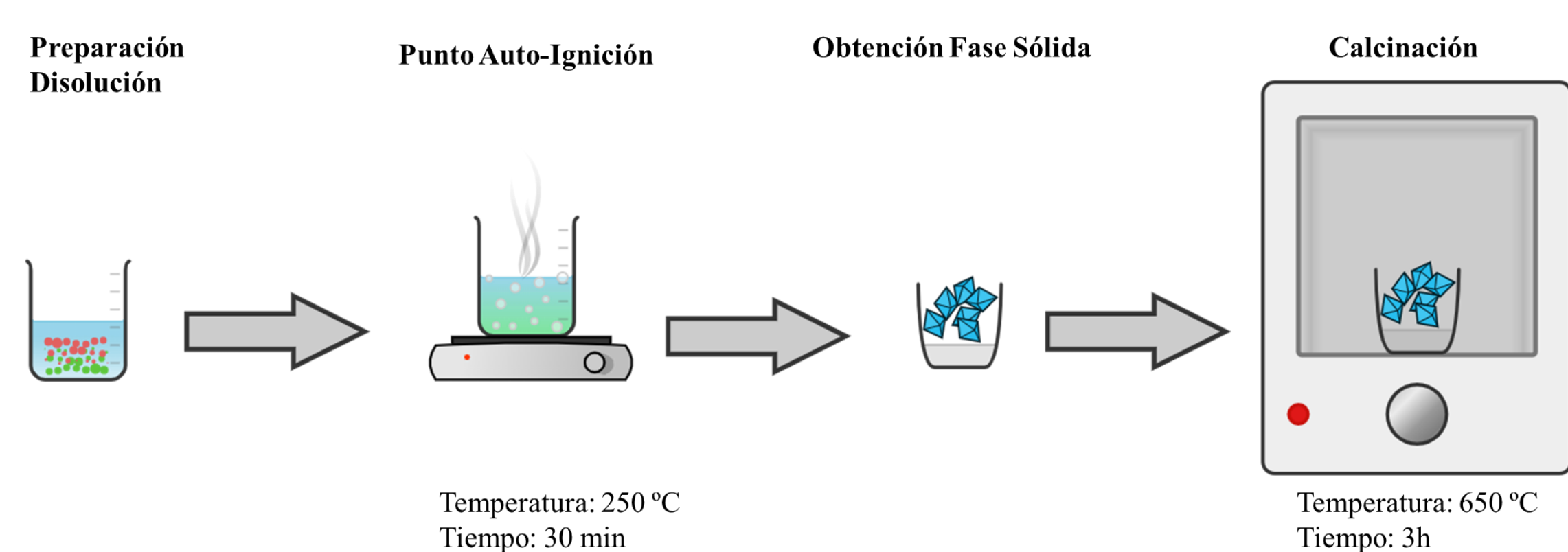


Figura 3. Diagrama de preparación por Auto-Combustión (AC).

La efectividad de los catalizadores fue estudiada durante 2h bajo dos condiciones operacionales:

- Fase líquida: 34 bares absolutos, 227 °C y 10% wt Glicerina. Estudio zeolitas impregnadas con Cu y autocombustión.
- Fase gas: 1 bar absoluto, 227 °C y 10% wt Glicerina. Estudio zeolitas y zeolitas impregnadas con Cu.

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

Resultados y Discusión

Figura 4. XRD catalizadores frescos.

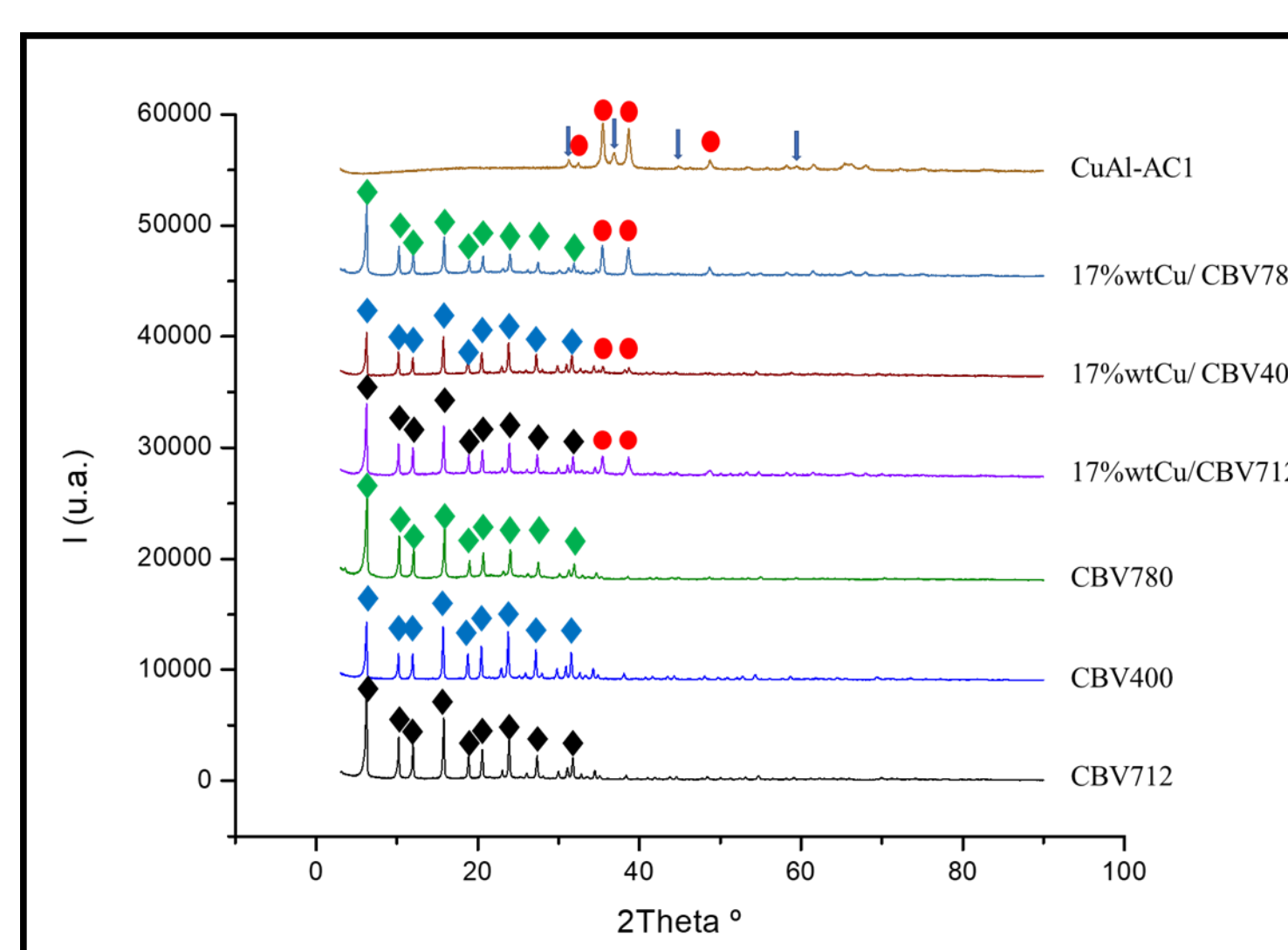


Figura 5. XRD catalizador fresco y usado en fase líquida.

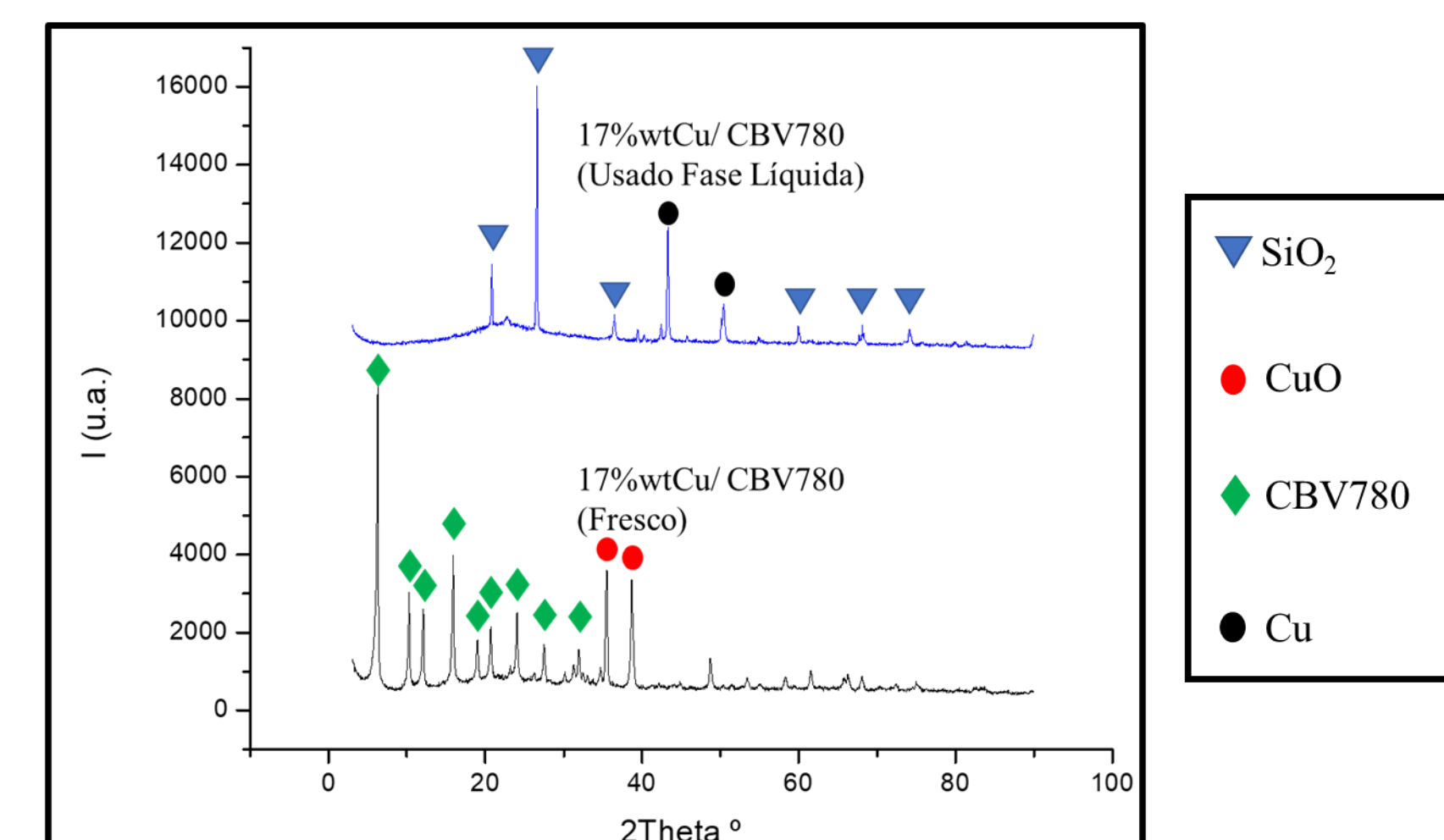


Figura 5. Selectividad de carbono a productos líquidos.

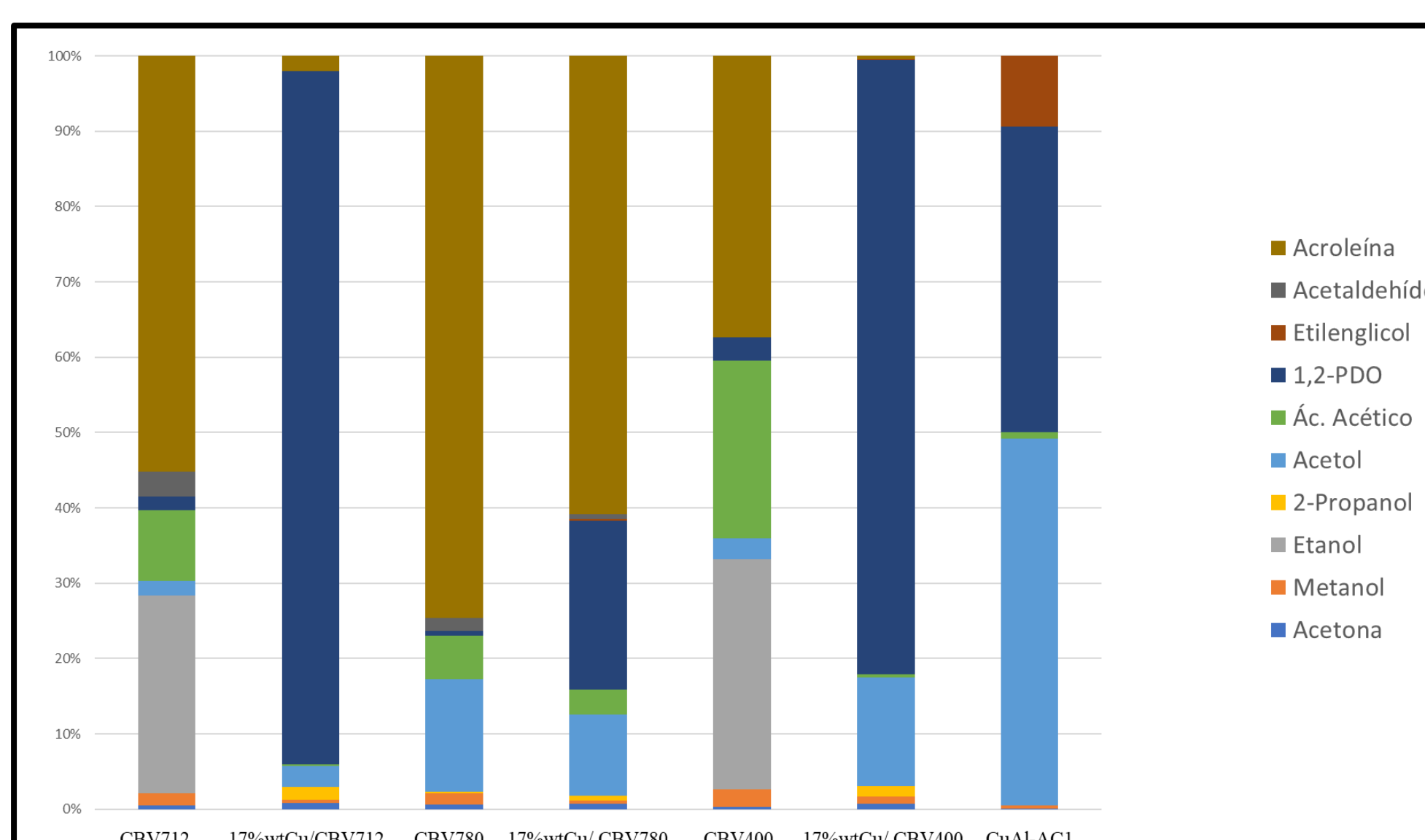


Tabla 1. Caracterización por adsorción de N₂.

Catalizadores	BET (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	D _{poro} (nm)
CBV780	728	0.219	3.14
CBV712	671	0.182	2.98
CBV400	616	0.092	2.97
17%wtCu/CBV780	567	0.232	2.97
17%wtCu/CBV712	503	0.178	2.98
17%wtCu/CBV400	453	0.072	3.00
CuAl-AC1	43	0.084	2.99

Conclusiones

- ✓ Se comprueba la baja estabilidad de las zeolitas en fase líquida. Experimentan una desaluminación, lo cual podría justificar los bajos valores de conversión.
- ✓ La presencia de Cu en las zeolitas modifica la selectividad de carbono a productos y la desplaza hacia 1,2-PDO.
- ✓ El catalizador preparado mediante AC produce mayoritariamente acetol y 1,2-PDO.

Bibliografía

- [1] MANOSAK, Rudemas; LIMPATTAYANATE, Siripong; HUNSOM, Mali. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, no 1, p. 92-99.
- [2] FABÁ, Laura; DÍAZ, Eva; ORDONEZ, Salvador. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 113, p. 201-211.
- [3] VELASQUEZ, Mauricio; SANTAMARIA, Alexander; BATIOU-DUPEYRAT, Catherine. Selective conversion of glycerol to hydroxyacetone in gas phase over La₂CuO₄ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 160, p. 606-613.