

Desarrollo de catalizadores para la conversión de glicerina a cetonas en fases vapor y líquida

Francisco Maldonado-Martín, Lucía García, Joaquín Ruíz, 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.
Tel. +34-976762194, e-mail: fmaldonado@unizar.es

Resumen

En este trabajo se analiza la influencia de la acidez de las estructuras de tipo zeolita, así como el efecto del uso de Cu como fase activa para llevar a cabo la deshidratación de glicerol a productos de valor añadido como acetol y acetona.

Introducción y Objetivos

Aproximadamente el 2% de las emisiones globales de CO₂ causadas por el hombre tienen su origen en el sector del transporte aéreo. En el contexto actual con un uso masivo de combustibles fósiles, 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 [1].

La glicerina es el subproducto mayoritario producido durante la obtención de biodiésel [2]. Esto abre una gran oportunidad en el empleo de glicerina como materia prima para la obtención de productos de alto valor añadido, como pueden ser: acetol, acetona, acetaldehído y acroleína entre otros. El acetol o hidroxiacetona es una cetona altamente reactiva con diversas aplicaciones: en industria farmacéutica, cosmética y química, así como reactivo para condensación aldólica con compuestos como el furfural que producen intermedios con un número de átomos de carbono en el intervalo del combustible de aviación.

Entre los catalizadores más empleados destacan los óxidos mixtos con metales como: Cu, Ni, Ru, Co y Pt entre otros.

Materiales y Métodos

Materiales

Los materiales empleados han sido los siguientes: CBV780, CBV712, CBV400 (Zeolyst),

Cu(NO₃)₂·3H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O y ácido cítrico (Sigma-Aldrich).

Preparación de Catalizadores

Se emplearon tres grupos de catalizadores. El primer grupo consta de tres catalizadores: CBV780, CBV712 y CBV400, son materiales con estructuras de tipo zeolita obtenidos del proveedor Zeolyst.

El segundo consta de estas tres mismas zeolitas con un 17% en masa de Cu en su superficie, preparados mediante el método de impregnación húmeda: 17%wtCu/CBV780, 17%wtCu/CBV712 y 17%wtCu/CBV400.

El tercer grupo de catalizadores consistió en un óxido mixto de composición Cu y Al (1:1), preparado por el método de autocombustión (CuAl-AC1) [3].

Caracterización de Catalizadores

La microestructura de los materiales preparados fue determinada mediante Difracción de Rayos X con un difractómetro RIGAKU, modelo Ru300, provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40Kv y 80mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación K_α.

El valor de superficie específica y volumen de poro fueron determinados mediante los métodos BET y BJH, respectivamente. Las muestras (100 mg) fueron desgasificadas a vacío a 300 °C durante 16 horas.

El perfil de reducción de los materiales fue determinado mediante reducción a temperatura programada (H₂-TPR) usando un instrumento Micromeritics AutoChem II 2920 con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ensayos Catalíticos

Los ensayos se llevaron a cabo en dos plantas. La primera planta es un reactor de lecho fijo con flujo ascendente adaptado para trabajar a presión. En el que se trabajó en las siguientes condiciones: 227 °C a 35 bares de presión. En esta planta se llevaron a cabo ensayos con el catalizador CuAl-AC1.

La segunda planta es un reactor de lecho fijo con flujo descendente empleado para trabajar a presión atmosférica. En el interior del reactor se mantuvo una temperatura de 227 °C. En esta planta se llevaron a cabo los ensayos con los catalizadores con estructura de tipo zeolita.

Los productos líquidos fueron analizados en un analizador GC-FID y HPLC.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra la selectividad basada en carbono a productos líquidos. En el caso de las muestras CBV780 y 17%wtCu/CBV780 se aprecia claramente como los principales productos obtenidos por la zeolita CBV780 son acetol y acroleína, tal y como se comprueba en diversos estudios previos [4]. La introducción de Cu en la zeolita CBV780 modifica notablemente la selectividad a productos líquidos, desplazándola hacia 1,2-PDO y etilenglicol, reduciendo levemente la producción de acetol, y en gran medida, la producción de acroleína.

La ruta de formación de etilenglicol a partir de glicerina produce H₂ como subproducto. Este es el responsable del aumento de selectividad hacia especies reducidas, como el 1,2-PDO, en los catalizadores con Cu.

En la muestra CuAl-AC1, se aprecia como su mayor selectividad a etilenglicol, y su consecuente aumento en la producción de H₂, desplaza aún más la selectividad a 1,2-PDO. El acetol y 1,2-PDO son los productos mayoritarios en la reacción, tal y como se comprueba con catalizadores obtenidos por metodologías similares en estudios previos [5].

Conclusiones

El empleo de cobre como fase activa para la deshidratación de glicerol favorece notablemente la selectividad de la reacción hacia cetonas, especialmente acetol; así como hacia 1,2-PDO. Finalmente, es destacable como las reacciones en fase líquida permiten la obtención de compuestos con

una distribución de productos mucho menor, mostrando notables valores de selectividad hacia cetonas.

Agradecimientos

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).

REFERENCIAS

- [1]. DÍAZ CORDERO, GERALDA. El cambio climático. *Ciencia y sociedad*, 2012.
- [2]. BETANCOURT-AGUILAR, CARMEN, et al. Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 2016, vol. 37, no 3, p. 7-14.
- [3]. KONDAKINDI, RAJENDER R.; KARAN, KUNAL; PEPPLEY, BRANT A. A simple and efficient preparation of LaFeO₃ nanopowders by glycine-nitrate process: effect of glycine concentration. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, no 1, p. 449-456.
- [4]. CHAI, SONG-HAI, et al. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol. *Green Chemistry*, 2007, vol. 9, no 10, p. 1130-1136.
- [5]. 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.

Tabla 1. Resultados de selectividad basada en carbono a productos líquidos

Productos obtenidos	Mol C i/mol C total productos (%)		
	Catalizadores		
	CBV780	17% wtCu/CBV780	CuAl-AC1
Acetona	0.61	0.67	0.12
Metanol	1.44	0.46	0.41
2-Propanol	0.27	0.67	0.00
Acetol	14.97	10.77	48.64
Ác. Acético	5.78	3.31	0.91
1,2-PDO	0.56	22.46	40.57
Etilenglicol	0.00	0.20	9.34
Acetaldehído	1.72	0.59	0.00
Acroleína	74.64	60.89	0.00