

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE INTERÉS INDUSTRIAL A PARTIR DE LA REVALORIZACIÓN DE GLICEROL

E. Diguilio^{a*}, C. Fermanelli^a, M. S. Renzini^a, L.B. Pierella^a.

^aCentro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ)
(Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba - CONICET)
Av. Cruz Roja Argentina esq. Maestro López. (5016) Córdoba – Argentina

*E-mail: ediguilio@frc.utn.edu.ar

Resumen. En la actualidad, el glicerol es un subproducto de una gran variedad de procesos industriales, entre los cuales, se encuentra el proceso de producción de biodiesel, alcanzando el glicerol el 10% de su producción, como subproducto principal. Este compuesto químico es muy utilizado en la industria de los medicamentos, cosméticos, pinturas, polímeros y edulcorantes, pero su demanda mundial es limitada. En los últimos años, un aumento significativo en la producción de biodiesel está generando una mayor oferta de glicerol, lo cual alienta investigar aplicaciones que permitan sintetizar productos químicos con valor agregado y desarrollar nuevos procesos que utilicen este compuesto. Además, la transformación de glicerina tiene beneficios ya que se trata de una materia prima renovable, permitiendo un desarrollo medioambiental sostenible. Este trabajo revisa las distintas rutas de revalorización de glicerol con el objetivo de obtener productos de interés.

Palabras Claves: GLICEROL, REVALORIZACIÓN, PROCESOS, PRODUCTOS DE INTERÉS INDUSTRIAL

*E-mail: ediguilio@frc.utn.edu.ar

1. INTRODUCCIÓN

El glicerol es un compuesto orgánico de fórmula química es $C_3H_8O_3$. También conocido como glicerina, propano-1,2,3-triol, 1,2,3-propanotriol, 1,2,3 trihidroxipropano, gliceritol y glicil alcohol. Es un alcohol de baja toxicidad que consiste en una cadena de tres carbonos con un grupo hidroxilo unido a cada carbono, derivado de materias primas naturales o petroquímicas. Sus características físicas son líquido incoloro, inodoro, higroscópico y de sabor dulce. Las propiedades físicas del glicerol, como punto de ebullición elevado (290 °C), punto de fusión bajo (18 °C), viscosidad, densidad, etc. pueden ser explicadas por su extendido enlace intermolecular de hidrógeno. El glicerol atrae y capta la humedad del ambiente, los tres grupos OH que posee son responsables de su solubilidad en agua y alcohol, resultando insoluble en hidrocarburos. El glicerol es una molécula reactiva debido a la presencia de grupos alcohólicos primarios y secundarios que pueden ser reemplazados por otros grupos, formando derivados como éteres, esterres, aminas y aldehídos; H.W.Tan y col. (2013).

El objetivo del presente trabajo consiste en una revisión de los diferentes procesos de transformación del glicerol y sus potenciales aplicaciones, permitiendo elegir la alternativa más conveniente de tratamiento.

2. RUTAS DE REVALORIZACIÓN DEL GLICEROL

Las principales rutas de valorización del glicerol son: hidrogenólisis a propilenglicol, Rajesh V. Sharma y col. (2014); reformado con vapor para obtener hidrógeno, Binlin Dou y col. 2014; eterificación para obtener mono (ME) y dibencíl (DE) éteres del glicerol, Maria Dolores Gonzalez y col. (2013); la oxidación a ácidos y compuestos carbonílicos, Shota Hirasawa y col. (2013); la esterificación o transesterificación a monoglicéridos, M.S. Khayoon y col. (2013); carboxilación en presencia de úrea para obtener carbonato de glicerol, Olga Gómez (2012); la deshidratación a acroleína o acetol, Luiz Gustavo Possato y col. (2013). El glicerol también es una potencial materia prima para producir H_2 , ya que por cada mol de glicerol se pueden producir teóricamente 4 moles de hidrógeno. También es posible obtener CO para la formación

de gas de síntesis ($H_2 + CO$), Zhongfeng Geng y col. (2012). A continuación se detalla cada una de estas propuestas.

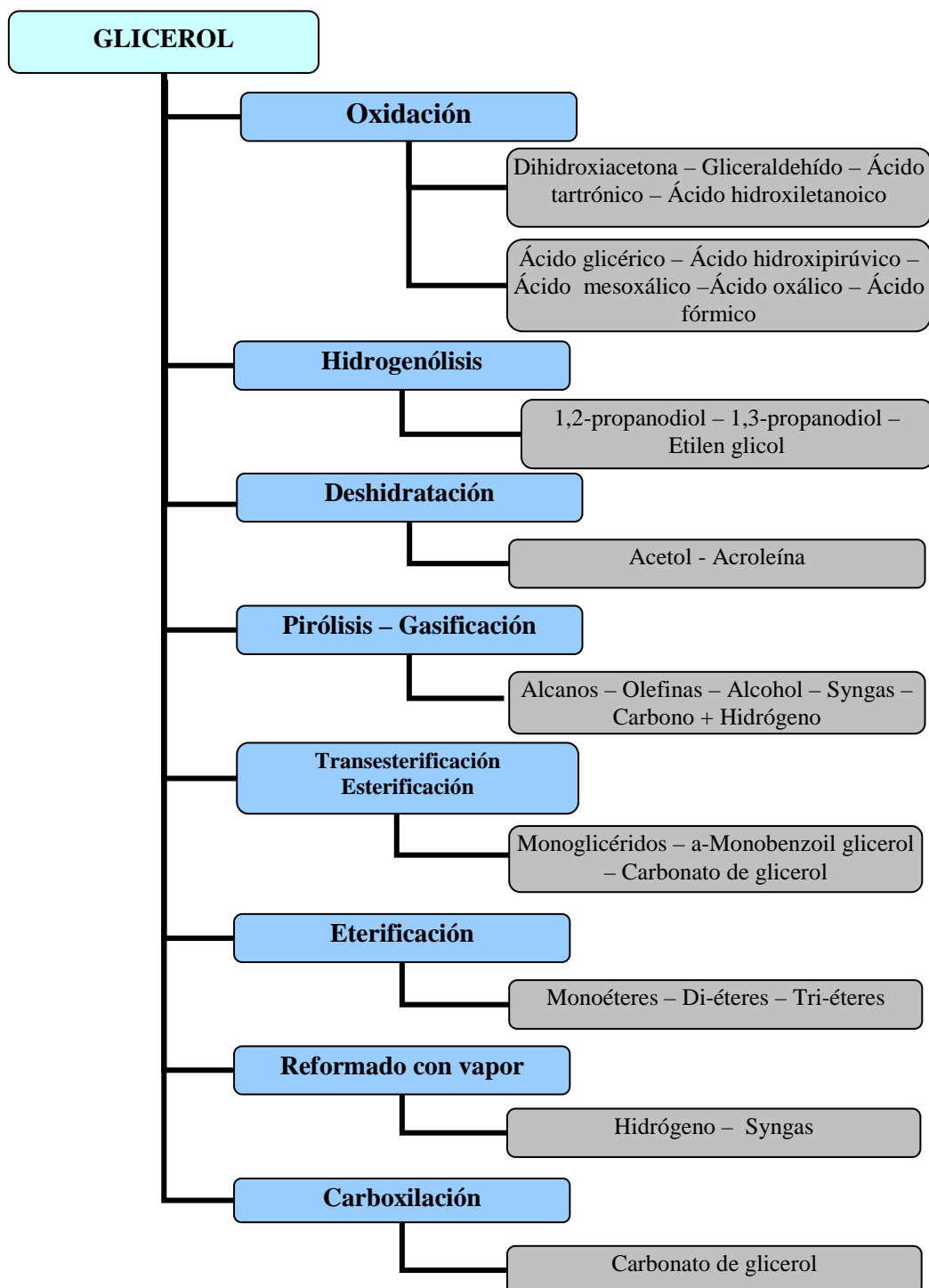


Figura 1. Posibles rutas de valorización del glicerol

2.1. Hidrogenólisis. Entre las distintas alternativas de valorización del glicerol, la hidrogenólisis selectiva hacia 1,2 - propiléneglicol se presenta como una ruta económicamente viable, dado que es una materia prima de bajo costo, ampliamente utilizada en la producción de anticongelantes, pinturas, humectantes y resinas. Agustín Brondino y col. (2014) han reportado resultados tanto en fase líquida como en fase vapor, operando a temperaturas entre 200 y 230 °C. En fase líquida, generalmente se realiza en procesos batch, obteniéndose altas selectividades a 1,2 - propiléneglicol utilizando cromito de cobre como catalizador, con distintas concentraciones de Bario, y altas presiones de H₂ (entre 20 y 50 bares). Sin embargo, trabajar en fase gaseosa permite la operación en modo continuo, admite el uso de menores presiones disminuyendo costos en equipamiento y minimizando la selectividad a etiléneglicol (subproducto indeseable, de difícil separación), haciendo más atractiva su elección para grandes escalas de producción. Raildo A. Fiuza y col. (2014) también ha utilizado el catalizador de Cromito de cobre (CuCr₂O₄) en esta reacción, sustituyendo parcialmente el cromo por aluminio, con vistas a mejorar la reacción en fase gaseosa. Esto fue probado a temperatura de 240 °C. Los dos materiales mostraron una conversión de glicerol de 100% en 8 h de reacción, demostrando que no ocurre desactivación del catalizador. El acetol es el producto de reacción mayoritario, pues es un intermediario de reacción, y en una etapa consecutiva, el acetol es convertido a propiléneglicol (1,2 - PDO) sobre sitios metálicos. El catalizador conteniendo aluminio (Al 0.5) presentó mejor selectividad a 1,2 - PDO (31%) que el catalizador monometálico de Cobre (24%), en el mismo tiempo de reacción. Otra alternativa fue la propuesta por Miguel A. Osejo Knudson y col. (2014) realizando ensayos con catalizadores de Cu soportado sobre ZnO, Al₂O₃, SiO₂ y MgO, resultando el catalizador más activo, para la obtención de 1,2 - PDO el de Cu/ MgO a una temperatura de 200 °C. Otro metal incorporado a los soportes mencionados anteriormente (ZrO₂, Al₂O₃ e SiO₂) fue el Iridio; Aracelis J. Pamphile Adrian (2014) reportó que los tres presentaron una actividad catalítica muy baja, debido posiblemente a las condiciones de reacción empleadas como temperatura, presión, relación Ir/glicerol, y medio de reacción. Diversos estudios fueron realizados utilizando medios de reacción básicos o ácidos. Por tanto otras variables deben ser ajustadas para mejorar la conversión de glicerol. La distribución de productos fue

semejante, siendo 1,2 - PDO el producto mayoritario. Para los catalizadores de Ir/ZrO₂ e Ir/Al₂O₃ el 1,2 - PDO continuó reaccionando para formar propanol y metanol, respetivamente.

Podemos decir que esta alternativa de revalorización, si bien conduce a la obtención de un producto de interés, utiliza condiciones como temperaturas y presiones elevadas que harían más costosa su aplicación a gran escala, por esto es importante continuar con el estudio de la misma.

2.2. Reformado con vapor. En la actualidad el hidrógeno es considerado como el portador energético más prometedor cuando se genera a partir de fuentes de energía sostenible y renovable. Una producción de hidrógeno más sostenible es posible si se realiza a partir de productos oxigenados procedentes de la biomasa mediante procesos catalíticos como es el reformado en fase acuosa (APR) o en fase gaseosa (convencional). Laura Pastor Pérez y col. (2014) han reportado el desarrollo de catalizadores monometálicos de Pt y Ni, y bimetálicos Pt-Ni soportados sobre CeO₂ para su evaluación en la reacción de reformado de glicerol en fase acuosa. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a 225 °C y una presión de 30 bares constantes durante 5 h, obteniéndose como productos gaseosos H₂, CO₂, CO, y CH₄. Los productos líquidos fueron ácido láctico, ácido acético, etilenglicol, acetaldehído, etanol y metanol. Todos los catalizadores utilizados (mono y bimetálicos) mostraron un buen comportamiento catalítico en la reacción de reformado de glicerol en fase acuosa, produciendo altas conversiones de glicerol. Se observó, también, que la presencia de Ni en el catalizador bimetálico favorece la conversión de glicerol y la selectividad hacia H₂. Una alternativa es la presentada por Esteban Sánchez y col. (2014) que reportaron el uso de catalizadores de Ni/ Al₂O₃ y Ni-Ce/Al₂O₃, conteniendo Níquel y Cerio en distintas proporciones sobre Alúmina en la reacción de reformado de glicerol. Las condiciones de reacción fueron: 500 y 700 °C, presión de 1 bar, y 8 h de operación. Los productos de reacción resultaron ser: H₂, seguido por CO₂, CO y CH₄. Podemos decir que para catalizadores monometálicos (Ni), y para los bimetálicos (Ni, Ce) se incrementó la fracción de H₂ durante las primeras horas de reacción, lo cual se asocia al tiempo que el catalizador necesita para alcanzar el régimen de actividad, disminuyendo luego por

ensuciamiento y bloqueo parcial de los sitios metálicos activos por reacciones que forman depósitos carbonosos. Sin embargo este comportamiento no fue observado para el catalizador bimetalico con mayor contenido de Cerio a ambas temperaturas, permitiendo disminuir la formación de depósitos carbonosos, consumir parte del monóxido formado y generar mayor estabilidad del material en el tiempo de reacción. Utilizando condiciones de reacción similares (temperaturas entre 500 y 600 °C) M. Laura Dieuzeide y col. (2014) reportaron el uso de un catalizador a base a Ni - Mg/ γ -Al₂O₃ con óptimos rendimientos a productos gaseosos. La actividad catalítica se llevó a cabo a presión atmosférica y operación continua. A partir de ensayos donde se varió la temperatura y la fracción molar de glicerol empleada, se observó que la conversión a productos gaseosos aumentó cuando la fracción molar de glicerol y la temperatura disminuyeron. Sin embargo los catalizadores de níquel soportados sobre γ -Al₂O₃ se desactivan en estos procesos como consecuencia de la formación de carbón en los sitios ácidos de la alúmina y por sinterizado de la fase metálica debido a la baja estabilidad térmica de la alúmina. A fin de minimizar la desactivación, se propuso la modificación del soporte con óxidos de metales alcalinotérreos (MgO, CaO) con los cuales no se observó pérdida de actividad catalítica durante el periodo de reacción (4 h) para ninguno de los catalizadores ensayados. En cuanto a la formación de carbón, la presencia de Mg (II) propició la gasificación del carbón depositado según informaron, luego M. L. Dieuzeide y N. Amadeo (2014).

V. Chiodo y col. (2010) ensayaron catalizadores de γ -Al₂O₃, MgO y CeO₂ como soportes, con metales como Rh y Ni. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica, a temperaturas más elevadas, entre 450 y 800 °C. El glicerol se descompuso a 800 °C, dando lugar a la formación de CO, CO₂, olefinas, H₂O, H₂, acetona, acetaldehído, etanol, propanol, ácido acético y 2,3 – dihidroxilpropanal. El catalizador de Rh/Al₂O₃ fue reportado como más activo y estable que los catalizadores de Ni. La producción de hidrogeno fue favorecida operando a alta temperatura, pero los resultados obtenidos sugieren que es conveniente operar a temperaturas no superiores a 650 °C, ya que se produce la formación de carbón que actúa negativamente en la estabilidad del catalizador. Esta es una ruta prometedora, mediante la cual puede obtenerse un combustible, como el H₂, y otros múltiples productos, pero su principal inconveniente

es que son necesarias temperaturas elevadas, a las cuales puede descomponerse el glicerol.

2.3. Transesterificación y Esterificación. Estas reacciones tiene lugar entre la glicerina y ésteres metílicos ó etílicos (transesterificación) ó entre glicerol y ácidos carboxílicos (esterificación) para dar ésteres de glicerina como: Monoacetil glicerol (MAG), Diacetil glicerol, Triacetil glicerol (TAG). Los DAGs y los TAGs son de interés, se añaden al biodiésel, como bioaditivos, producen una mejora de las propiedades en frío y de la viscosidad del biocombustible final. Además, los TAGs también podrían adicionarse a las gasolinas por sus características antidetonantes, propiedad muy importante en este tipo de motores. Tanto los MAGs como los DAGs son ampliamente usados, también como aditivos alimentarios en productos lácteos, de panadería, margarinas y salsas por lo que deben ser sometidos a destilación para eliminar las impurezas o subproductos. En la industria cosmética son empleados como agentes de textura para mejorar la consistencia de cremas y lociones. Además, debido a sus excelentes propiedades lubricantes y plastificantes, los MAGs son empleados en la industria textil y en el procesamiento de aceites con aplicaciones en varios tipos de maquinaria.

Cristina Ochoa Hernández (2008-2009) reportó el uso de catalizadores de sílice mesoporosa, SBA-15 funcionalizada con grupos propilsulfónicos, o con grupos arilsulfónicos en la transesterificación de glicerol con acetato de metilo obteniéndose acetatos de glicerina y metanol como subproducto. Otros catalizadores utilizados fueron hidróxidos básicos como K(OH), Na(OH) ó Ca(OH)₂ en la reacción de esterificación de glicerol con ácidos carboxílicos publicados por Paola María Carrazo (2010).

Otro producto que puede obtenerse a través de la transesterificación de glicerol, en presencia de carbonato de dimetilo, es el carbonato de glicerol, bajo condiciones moderadas sobre una serie de zeolitas. Esta reacción fue estudiada por Pan Saiyong y col. (2012) utilizando diferentes catalizadores: Zeolita Na-Y que exhibió una mayor selectividad hacia carbonato de glicerol (100%) que las bases heterogéneas evaluadas como CaO y SrO ó catalizadores homogéneos como Na(OH) y K₂CO₃. El Carbonato de Glicerol es un nuevo compuesto con alto potencial prometedor en la industria química,

debido a sus propiedades únicas, como biodegradabilidad, baja toxicidad, alto punto de ebullición, de baja inflamabilidad y la capacidad hidratante. Puede ser utilizado en recubrimientos, pinturas y detergentes, y también puede ser utilizado como un disolvente verde en la industria de los cosméticos. Esta reacción de transesterificación de glicerol también puede ser catalizada con hidrotalcitas para obtener este producto de gran interés. Los mejores resultados se han obtenido con catalizadores óxidos básicos, CaO, MgO y los derivados de catalizadores Mg/Al de tipo hidrotalcitas con alta conversión de glicerol y rendimientos a carbonato de glicerol entre 9 y 76% por lo general en largos períodos de reacción entre 7 y 50 h. según informó Judith Granados-Reyesa y col. (2014).

2.4. Deshidratación. Otra posible ruta de transformación de la glicerina es su deshidratación a acroleína, la cual es un importante intermediario para la industria química y utilizada en agricultura. Ésta puede ser obtenida mediante deshidratación catalizada por sitios ácidos en fase gaseosa o líquida. Leonardo Navarrete y col. (2014) publicaron el uso de un catalizador de Tungstofosfato de cesio, (CsPW), el cual posee sitios ácidos Brønsted y ha resultado ser activo en fase gaseosa a 250 °C y 1 bar de presión. Con el fin de disminuir el proceso natural de coquización del catalizador se llevó a cabo la reacción en atmósfera de H₂. Se utilizó Pd y Ni en distintas proporciones para mejorar la estabilidad del catalizador, así mismo se mantuvo una alta selectividad hacía acroleína. La conversión se realizó a 250 y 300 °C. Podemos decir que los catalizadores de Pd - Ni mostraron los mejores rendimientos de glicerina. Si bien el soporte de CsPW mostró buen rendimiento durante las primeras 3 h de reacción, se observó que tanto el Pd como Ni estabilizaron los catalizadores después de 3 h de reacción y 250 °C debido a que una atmósfera de H₂ permite regenerar los sitios activos bloqueados por el carbón.

Una alternativa que se plantea a continuación, es realizar una doble deshidratación del glicerol para obtener acroleína, un importante intermediario químico para la síntesis de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, polímeros superabsorbentes y detergentes. Bruno Dalla Costa y col. (2014) han reportado esta reacción en fase líquida o gaseosa, utilizando sílices SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos como catalizadores

sólidos ácidos. Además de la acidez, las propiedades texturales de los sólidos juegan un rol importante en este proceso ya que la selectividad y desactivación de catalizadores están influenciadas por limitaciones difusionales. Las reacciones se llevaron a cabo en fase gaseosa, a presión atmosférica y temperaturas de 275, 300 y 325 °C. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador sólido sin acidez (SBA-15) no resultó activo, no así la sílice funcionalizada, que presentó muy buena actividad en esta reacción, produciéndose acroleína. Podemos decir también, que con el aumento de temperatura de 275 a 300 °C se favorece la actividad y estabilidad del catalizador, así como también la selectividad a acroleína. Sin embargo para temperaturas mayores a 325 °C, la selectividad se ve incrementada, pero la conversión resulta menor. Esto se debe a la desactivación del catalizador por depósitos de coque en los sitios ácidos. La velocidad de desactivación es mayor por encima de los 300 °C por lo que se pierden sitios activos.

El ácido acrílico puede ser producido, también a través de la posterior oxidación de productos deshidratados del glicerol. La deshidratación selectiva de glicerol a acroleína fue evaluada por Ayut Witsuthammakul y Tawan Sooknoi (2012) a 275 a 400 °C durante 7 h, utilizando H-ZSM-5, H-Beta, H-Mordenita y H-Y como catalizadores. Los óxidos de V-Mo sobre ácido silícico fueron incluidos para la posterior oxidación de los productos deshidratados. Utilizando zeolitas ácidas, se generan principalmente acroleína y acetol, junto con acetaldehído, propionaldehído, piruvaldehído y otros compuestos oxigenados como productos secundarios. Una conversión completa de glicerol con alta selectividad hacia acroleína (hasta 81% en moles) se pudo obtener con zeolitas de poro medio (H ZSM-5) a 300 °C. El sistema utilizado proporcionó una alta selectividad hacia ácido acrílico con una pequeña cantidad de ácido acético y acetaldehído. El catalizador con alto contenido de Vanadio promovió la oxidación total de los productos deshidratados a CO, mientras que con las fases V-Mo-O altamente dispersos se obtuvo un 98% de selectividad a ácido acrílico con un 48% de conversión de acroleína.

Esta es una de las vías de revalorización mas estudiada hasta el momento, mediante la cual se puede obtener acroleína, obteniéndose o no el ácido acrílico como intermediario, según la opción que se seleccione, como oxidación en una sola etapa, doble deshidratación o deshidratación seguida de oxidación. Todos lograron buenos resultados hacia los productos de interés.

2.5. Eterificación. Esta es una reacción entre un hidrocarburo (alqueno) y el glicerol (alcohol) para formar un éter. La eterificación del glicerol con alcohol bencílico resulta una aplicación interesante, donde se obtienen en forma directa mono (ME) y dibencil (DE) éteres del glicerol, compuestos que pueden ser utilizados tanto como aditivos para combustibles, intermediarios en fármacos, agroquímicos, entre otros. La reacción de eterificación del glicerol puede ser catalizada por ácidos homogéneos o preferentemente mediante ácidos heterogéneos como las zeolitas, resinas de intercambio iónico de ácido fuerte, sílices sulfónicas mesoestructuradas o carbón sulfonado. La reacción se realiza a 120 °C y a presión atmosférica, con agitación continua durante 7 h. lográndose muy buenos rendimientos con los catalizadores mencionados por M. Toda y col. (2005).

La eterificación en presencia de alquenos (isoamilenos de la fracción C5) fue evaluada por H. Nouredini (2001) con el fin de producir compuestos oxigenados ramificados. En el caso de los isoamilenos, con 2-metil-1-buteno (2M1B) o el 2-metil-2-buteno (2M2B), la reacción puede producir monoéteres, diéteres y/o un triéter. Esta reacción puede ser catalizada por ácidos en fase homogénea o heterogénea. Los homogéneos provocan problemas de corrosión en los equipos de proceso debido a la acidez. Además, debido a la existencia de una única fase, no es posible recuperar el catalizador para uso posterior y los residuos resultan ácidos creando problemas medioambientales. Los catalizadores sólidos favorecen la separación del medio líquido de reacción y esto posibilita su reutilización. De esta manera se evitan efluentes ácidos y problemas de corrosión. Algunos autores apuntaron al uso de catalizadores heterogéneos como resinas ácidas. Estas son las tradicionalmente empleadas para la producción de éteres comerciales.

También puede ocurrir la reacción de eterificación en presencia de isobuteno según ha sido ensayada por José Felipe Izquierdo y col. 2011, que fue llevada a cabo en presencia de catalizadores sólidos, como resinas de intercambio iónico macroporosas y microporosas en forma ácida, también zeolitas y sílices mesoestructuradas con grupos organosulfónicos en un intervalo de temperatura de 50 a 90 °C, a presión autógena. En algunos casos, en presencia de disolventes como dioxano, dimetilsulfóxido, sulfolano, se obtienen buenas selectividades y rendimientos para di y tri éteres a temperaturas moderadas (60 °C) con las resinas Amberlyst 15 y 35. Con estas resinas, a temperaturas

más altas (90 °C) se forman olefinas C₈ como subproductos, pero no es un problema si se pretende añadir estos éteres a la gasolina. Con las sílices mesoestructuradas, la conversión de glicerina llega al 100% y la selectividad hacia di y tri éteres fue elevada a 75 °C, no detectándose oligómeros del isobuteno. Una alternativa a la reacción anterior consiste en emplear como reactante alcohol terc-butílico en vez de isobuteno. Los experimentos realizados con resinas de intercambio iónico, zeolitas, sílices tratadas y alúmina mesoporosa indican que, a temperaturas entre 80 y 110 °C, las resinas de intercambio iónico, especialmente la Amberlyst 15, convierten casi completamente la glicerina, aunque se forma mucho monoéter y diéter y poco triéter debido a que el agua formada se adsorbe e inhibe el efecto del catalizador.

Las zeolitas se han considerado como un sustituto potencial de las resinas, debido a sus excelentes propiedades. H β-zeolita contiene una estructura que resulta más activa que otras zeolitas en la eterificación de glicerol, aunque puede dificultar estéricamente la formación de tri terc butil glicerol (TTBG) voluminoso debido a su pequeño diámetro de poro, por lo tanto, es favorable para la síntesis de éteres de glicerol con un alto contenido de di terc butil glicerol (DTBGs). La Hβ-zeolita fue modificada con varios cationes (La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ y Eu³⁺) y así resultarían más activas y selectivas en esta reacción. Weiqin Zhao y col. (2013) reportaron la reacción bajo las siguientes condiciones, presión en el reactor 15 bar, temperatura entre 50 y 90 °C. Cuando eterificación de glicerol con isobutileno se produce, los grupos hidroxilo del glicerol reaccionan con isobutileno, cinco isómeros de éter de glicerol pueden ser producidos, incluyendo dos MTBGs (3-terc-butoxi-1,2-propanodiol y 2-terc-butoxi-1,3-propanodiol), dos DTBGs (2,3-di-terc-butoxi-1-propanol y 1,3-di-terc-butoxi-2-propanol) y uno TTBG (propano 1,2,3-tri-terc-butoxi). DTBGs y TTBG fueron los productos deseados en esta reacción.

Como conclusión podríamos decir que las zeolitas mostraron una conversión relativamente baja de glicerol en comparación con otros como el ácido sulfúrico en fase homogénea. La conversión de glicerol fue promovida por la modificación de zeolitas con cationes de tierras raras, ya que así aumentó el número de sitios ácidos necesarios. Entre ellos, Nd/ Hβ-zeolita exhibió la mayor conversión de glicerol y la mayor selectividad a la formación DTBGs.

2.6. Carboxilación. El carbonato de glicerol (CG) es un líquido polar incoloro. Al no ser tóxico y tener un elevado punto de ebullición, es un solvente muy útil de plásticos y resinas como celulosa, acetato, nylon, nitrocelulosa y poliacrilonitrilo. También presenta un alto potencial como biolubricante, debido a su adhesión a las superficies metálicas y su resistencia a la oxidación, la hidrólisis y la presión. Puede ser producido directamente y con altos rendimientos a partir de glicerol y carbonato de dimetilo catalizado por lipasas, otro método es mediante la carboxilación de glicerol, en presencia de urea, o también en presencia de CO₂.

Jorge Alberto Barragán y María Isabel Garcés (2011) propusieron la carboxilación entre glicerol y dióxido de carbono. Este es un proceso interesante debido a que convierte dos productos actualmente desperdiciados en un producto de alto valor agregado. Sin embargo, tiene muchas limitaciones para la formación del carbonato de glicerol, puesto que se obtienen porcentajes de conversión no mayores al 10%.

Otra alternativa es la carboxilación en presencia de urea. El método consiste en hacer reaccionar urea con glicerol, preferiblemente en presencia de un agente deshidratante como sulfato de magnesio, de calcio o de sodio, anhidros. La reacción no necesita un catalizador, pero al utilizar un agente deshidratante se previenen reacciones paralelas que pueden ocurrir entre la urea y el agua. La reacción puede llevarse a cabo también con la ayuda de un catalizador, el cual debe ser un óxido metálico o una sal metálica; en caso de utilizar catalizador se hace conveniente el uso de un agente deshidratante para eliminar cualquier riesgo de degradación del mismo. La reacción entre la urea y el glicerol se realiza a temperaturas entre 110 °C y 160 °C. No obstante, a estas condiciones el carbonato de glicerol se puede descomponer para formar glicidol y dióxido de carbono. También, puede llevarse a cabo en vacío con el fin de retirar el amoníaco formado e impedir la formación de reactivos. Otra opción es la adición de nitrógeno para arrastrar el amoníaco formado. Esta reacción mostró una elevada selectividad, el catalizador puede ser recuperado fácilmente, la separación del amoníaco formado en la reacción y la continua separación del carbonato de glicerol, por todo esto podemos decir que esta es una alternativa muy prometedora.

2.7. Pirólisis. La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de materia orgánica bajo la acción de calor y en ausencia de un medio oxidante, obteniéndose una fracción sólida, líquida y gaseosa. Es un proceso térmico de conversión, en el que se utiliza un compuesto con alto contenido de carbono para obtener compuestos más densos y con mayor poder calorífico, para ser empleados como combustibles directamente o tras un tratamiento posterior.

La producción de gas de síntesis ($H_2 + CO$) y otros gases como: CO_2 , H_2O , H_2S , N_2 ó hidrocarburos como el CH_4 mediante pirólisis ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años. Y. Fernandez y col. (2009) estudiaron la actividad catalítica que ejercen dos carbones activos comerciales en la pirólisis de glicerina. Experimentos de pirólisis utilizando un catalizador proveniente del carbón bituminoso (BC) se realizaron a 400, 500, 600, 700, 800 y 900 °C, mientras que el carbón proveniente de cáscara de coco (CC) se probó sólo a 800 °C. Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica. Como resultado podemos decir que la fracción gaseosa resultó ser la mas elevada (80%), seguida de la fracción líquida (12-21%) y por ultimo la fracción sólida (4%). Por lo observado, el carbón BC resultó más apropiado, puesto que generó mayor fracción gaseosa con más alto contenido en gas de síntesis ($H_2 + CO$). Un incremento de temperatura favoreció una mayor producción gaseosa, una menor cantidad de líquidos, mientras que el residuo sólido experimentó un ligero ascenso.

Yu-Chuan Lin (2013) publicó acerca de principales caminos de la pirólisis, que fueron la deshidratación y la deshidrogenación del glicerol. La deshidratación produce hidroxiacetona y 3-hidroxipropanal, este último es el precursor de la acroleína. La deshidrogenación genera gliceraldehidos y dihidroxiacetona. Estas especies pueden, luego, ser transformadas en varios intermediarios, como acetaldehído, y descomponerse más tarde en syngas a alta temperatura. La pirólisis del glicerol conduce a varios productos, incluyendo gases, líquidos orgánicos, y coque. Acroleína, acetaldehído, y formaldehído fueron los intermediarios más importantes, a medida que aumentó la temperatura estas especies fueron convertidos adicionalmente en gases ligeros, incluyendo el metano, etileno y gas de síntesis.

Catalizadores heterogéneos como Perovskitas con base de Lantano ($LaCoO_3$ y $LaNiO_3$) resultaron candidatas prometedoras para la obtención de Syngas mediante

pirolisis de glicerol; D. Atong y col. (2010). Se obtiene un elevado porcentaje de productos gaseosos, incluyendo syngas, CO_2 y CH_4 , a temperaturas mayores que 700°C . El principal inconveniente en este tipo de reacción es la formación de coque que puede obstruir el sistema. Por lo tanto se requiere un tratamiento en la salida o regeneración del catalizador.

T. Valliyappan y col. (2008) experimentaron la pirolisis de glicerol bajo las siguientes condiciones, temperaturas entre $650 - 800^\circ\text{C}$, diferentes tipos y tamaños de material de empaque, a presión atmosférica. Los productos de reacción fueron mayoritariamente gases, esencialmente CO , H_2 , CO_2 , CH_4 and C_2H_4 . Se observó que la temperatura, velocidad del gas de arrastre y el diámetro de las partículas del material de empaque tuvieron efectos en la conversión de glicerol y también en la distribución de productos. El efecto de la temperatura de la pirolisis es importante en el rendimiento de los productos. Con un aumento de temperatura de 650 a 800°C , el rendimiento a gas y coque aumenta, mientras que disminuyen los productos líquidos. A 800°C , el incremento en la cantidad de H_2 puede ser debido a la descomposición de CH_4 y C_2H_4 a coque e H_2 . Por lo tanto podemos decir que a esta temperatura la pirolisis de glicerol tiene un máximo rendimiento a los productos deseados, resultando una alternativa muy estudiada en los últimos años.

2.8. Oxidación. Este proceso involucra una serie de reacciones que conducen a la formación de aldehídos, ácidos carboxílicos y cetonas. La mayoría de estos productos derivados, son sustancias de gran importancia en la industria cosmética y de química fina, con aplicaciones en la síntesis de compuestos farmacéuticos específicos.

Es posible obtener alrededor de 18 compuestos si cada grupo alcohólico puede oxidarse a aldehído y luego a ácido en el caso de los dos grupos primarios, y a cetona en el caso del grupo alcohólico secundario, éstos posteriormente pueden oxidarse a ácidos y aldehídos de cadenas más cortas y eventualmente a CO_2 . La ruta de obtención de estos productos varía en función de las condiciones de reacción y del catalizador utilizado, por lo cual es importante encontrar y estudiar estructuras catalíticas que permitan obtener alta selectividad hacia los productos de interés.

Nikolaos Dimitratos y col. (2005) reportaron el uso de catalizadores de Au- Pd mono y bimetalicos soportados sobre grafito. El ensayo se realizo a 30 ó 50 °C, en presencia de Oxigeno. Evaluando los catalizadores se observó que con Au/grafito se obtuvieron productos como acido glicérico, glicólico y tartrónico, seguido por menores cantidades de acido oxálico e hidroxipirúvico, los de Au y Pd monometálicos mostraron un comportamiento similar en términos de selectividad. Sin embargo los catalizadores bimetalicos mostraron elevada actividad con respecto a los catalizadores mono metálicos, lo que demuestra un comportamiento sinérgico entre los dos metales.

La dihidroxiacetona (DHA) es un producto de la oxidación de glicerol con alto valor comercial debido a su empleo en productos cosméticos. Varios catalizadores heterogéneos han sido reportados por Corrado Crotti y col. (2015), como promotores en la oxidación de glicerol, sin embargo la mayoría de estos sistemas produce compuestos oxigenados tales como el ácido glicérico y sus derivados, mientras que sólo un número limitado de catalizadores heterogéneos, en su mayoría sobre la base de Pd, Pt y Au, producen cantidades significativas de DHA. El complejo de hierro $[\text{Fe}(\text{BPA})_2(\text{OTf})_2]$ fue empleado como catalizador, utilizando H_2O_2 como oxidante. Este resultó ser un catalizador activo para la oxidación de glicerol ya que después de 1,5 h se formaron dos productos, DHA y acido fórmico, uno de los productos de sobreoxidación de glicerol más común.

Bárbara S. Sánchez y col. (2014) evaluaron la reacción de oxidación de glicerol utilizando catalizadores de platino soportados en resinas de intercambio iónico. La temperatura fue entre 30 y 50 °C. El tiempo de reacción fue de 8 h. En todos los casos, se obtuvieron altas selectividades a ácido glicérico, siendo este compuesto el mayoritario en la mezcla de reacción. También se probaron catalizadores de Pt y Pt/ Bi impregnados sobre la forma potásica de la zeolita ferrierita y sobre carbón, para obtener a dihidroxiacetona (DHA); Sebastián Antuña y col. (2014) realizó el experimento entre 50 y 70 °C. Los catalizadores impregnados sobre ferrierita potásica resultaron activos y selectivos hacia DHA, resultando más selectivos los catalizadores bimetalicos.

El logro en este ensayo es que el Pt impregnado sobre ferrierita potásica es el único catalizador monometálico reportado capaz de producir selectivamente DHA a partir de glicerol, dado que sobre C se necesitan ambos Pt y Bi. Al agregar Bi sobre Pt/FK,

aumenta la selectividad a DHA, siendo aplicable que la adición de un metal con electrones π favorece la selectividad hacia DHA. También se probaron catalizadores de Pd–Ag sobre Carbono en la oxidación selectiva de glicerol a dihidroxiacetona, en condiciones neutras, a temperatura de 80 °C, presión de oxígeno de 3 bares, tiempo de reacción 4 h. Sólo se obtuvieron buenos resultados de selectividad hacia DHA con Pd–Ag/C, mientras que los catalizadores monometálicos no lograron buenos resultados, demostrando el efecto sinérgico entre los metales Pd–Ag. También se probaron diferentes soportes, entre ellos Carbono, SiO₂, TiO₂, α - Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ que mostraron elevada selectividad a DHA, excepto el Pd–Ag/ CeO₂, según reportó Shota Hirasawa y col. (2013).

3. CONCLUSIÓN

Los procesos de revalorización de glicerol, aquí mencionadas, tienen como finalidad la obtención de uno o varios productos de interés industrial. Para tal fin, han sido evaluados una gran variedad de catalizadores, con la incorporación diferentes metales como Au, Pd, Pt, Bi, Ni, Ir, Mg, etc; a los soportes de carbono, grafito, zeolitas, resinas de intercambio iónico, óxidos metálicos y no metálicos, entre otros.

Todas las rutas de revalorización de glicerol expuestas en este resumen, resultan de suma importancia en la actualidad, debido a la gran cantidad de glicerina disponible, como subproducto en la industria de biodiesel. Esto ha generado un exceso que puede convertirse en un problema ambiental, debido a que éste no puede depositarse en el medioambiente sin haber sido tratado. Además este incremento en su volumen ha generado una sobreproducción mundial que ha repercutido fuertemente en su precio. Toda esta problemática ha provocado un gran interés en encontrar y desarrollar nuevas alternativas para utilizar la glicerina o tratarla para obtener otro producto de interés industrial. Podemos decir, que una de las rutas de revalorización que despertó mayor interés en los últimos años, fue la pirolisis de glicerol, mediante la cual se obtiene hidrogeno y gas de síntesis (H₂+CO), empleados como combustibles, lo que disminuiría nuestra actual dependencia de los combustibles fósiles. También ha resultado de gran interés, en los últimos años, el proceso de oxidación del glicerol, que involucra una serie

de reacciones dando múltiples productos de reacción, la mayoría de ellos de gran importancia en la industria.

Las rutas de obtención de estos productos de interés varía en función de las condiciones de reacción y de la selectividad del catalizador utilizado, de allí la importancia en encontrar y estudiar estructuras catalíticas que permitan obtener una elevada selectividad hacia los productos de interés.

Reconocimientos

A CONICET PIP Cod.: 112 201301 00146 CO (2015-2018), a UTN PID-UTN3493 A CONICET: L. Pierella, M. Renzini; E. Diguilio y C. Fermanelli y a UTN: L. Pierella, M. Renzini.

Referencias

- Antuña, S., Comelli, R.A. (2014). Oxidación selectiva de glicerol a dihidroxiacetona utilizando catalizadores de Pt y Pt-Bi impregnado sobre zeolita ferrierita. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Atong, D., Ausadasuk, S., Sricharoenchaikul, V. (2010). Fuel gas production by gasification of glycerol waste over perovskite type oxide catalysts. *Int J Chem React Eng* 8, 20.
- Barragán, J. A., Garcés Córdoba, M. I. (2011). Tesis: valorización de glicerina a partir de la producción de carbonato de glicerol. Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Santiago de Cali.
- Brondino, A., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L., Baltanás, M. A. (2014). Hidrogenólisis de glicerol en catalizadores de cromito de cobre promovidos con bario: estudios de la evolución de la actividad y estabilidad. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Carrazo, P. M., González Estévez, V., Picchio, M L. (2010). Resumen: Evaluación de procesos de transformación de glicerina. Facultad Regional Villa María, Universidad Tecnológica Nacional.
- Chiodo, V., S. Freni, A. Galvagno, N. Mondello, F. Frusteri. (2010). Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen. *Applied Catalysis A: General* 381, 1.
- Crotti, C., Farnetti, E. (2015). Selective oxidation of glycerol catalyzed by iron complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 396, 353.
- Dalla Costa, B., Legnoverde, M. S., Lago, C., Eder, S., Querini, C. (2014). Empleo de sílices SBA-15 sulfónicas en la reacción de deshidratación de glicerina para la obtención de acroleína. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Dieuzeide, M. L., Amadeo, N. (2014). Reformado de glicerol con vapor de agua. Efecto del contenido de Mg(II) sobre catalizadores de Ni-Mg/ γ -Al₂O₃. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Dieuzeide, M.L., Guadagnini, S., Amadeo, N. (2014). Reformado de glicerol con vapor de agua sobre Ni/Mg/Al₂O₃. Estudio de la desactivación por depósitos carbonosos". XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.

- Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. (2005). Au, Pd (mono and bimetallic) catalysts supported on graphite using the immobilisation method. Synthesis and catalytic testing for liquid phase oxidation of glycerol. *Applied Catalysis A: General* 291, 210.
- Dou, B., Wang, C., Song, Y., Chen, H., Xu, Y. (2014). Activity of Ni–Cu–Al based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. *Energy Conversion and Management* 78, 253.
- Fernandez, Y., Arenillas, A., Díez, M.A., Pis, J.J., Menendez, J.A. (2009). Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 84, 145.
- Fiuza, R. A., Mascarenhas, A. J. S., Andrade, H. M. C. (2014). Influência do alumínio na atividade de catalisadores do tipo cromita de cobre na hidrogenólise do glicerol., XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Geng, Z., Zhang, M., Yu, Y. (2012). Theoretical investigation on pyrolysis mechanism of glycerol. *Fuel* 93, 92.
- Gómez de Miranda Jiménez de Aberasturi, O. (2012). Tesis: Síntesis de carbonato de glicerol a partir de glicerol, CO₂ y sus derivados. Universidad del país Vasco.
- Gonzalez, M. D., Cesteros, Y., Salagre, P. (2013). Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites, *Applied Catalysis A: General* 450, 178.
- Granados-Reyesa, J., Salagreb, P., Cesteros, Y. (2014). Hydrocalumites as active catalysts for the transesterification of glycerol to glycerol carbonate under microwaves., XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Gu, Y., Cui, N., Yu, Q., Li, C., Cui, Q. (2012). Study on the influence of channel structure properties in the dehydration of glycerol to acrolein over H-zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* 429, 9.
- Hirasawa, S., Watanabe, H., Kizuka, T., Nakagawa, Y., Tomishige, K. (2013). Performance, structure and mechanism of Pd–Ag alloy catalyst for selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone. *Journal of Catalysis* 300, 205.
- Izquierdo, J. F., Galán, M., Jutglar, L., Villarrubia, M. (2011). Revalorización de la glicerina para producir aditivos de combustibles mediante eterificación con olefinas C₅. *Química y Medio Ambiente*.
- Khayoon, M. S., Hameed, B.H. (2013). Yttrium-grafted mesostructured SBA-3 catalyst for the transesterification of glycerol with methyl acetate to synthesize fuel oxygenates. *Applied Catalysis A: General* 460, 61.
- Lin, Y.C. (2013). Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International journal of hydrogen energy* 38, 2678.
- Navarrete, L., Contreras, J. L., Navarrete, J., Vázquez, T., Nuño, L., Fuentes, G. A., Zeifert, B., Salmones, J., Colín, A. (2014). Acroleína a partir de glicerina utilizando catalizadores de 12-tungstosfosfato de cesio. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Noureddini, H. (2001). *U.S. Patent, 6 174 501 B1*.
- Ochoa Hernández, Cristina, (2008-2009). Transesterificación de bio-glicerina con acetato de metilo sobre materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos sulfónicos” Universidad Rey Juan Carlos. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.
- Osejo Knudson, M. A., Mutiz, J. J., Urresta Aragón, J. (2014). Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Cu Soportados sobre ZnO, Al₂O₃, SiO₂ y MgO y su Aplicación en la Hidrogenólisis de Glicerol. Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Pamphile Adrian, A. J., Florez Rodriguez, P. P., Barboza Passos, F. (2014). Hidrogenólise do glicerol sobre catalisadores de irídio suportados. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.

- Pastor Pérez, L., Buitrago Sierra, R., Ruiz Martínez, J. Sepúlveda Escribano, A., Weckhuysen, B. M. (2014). Reformado de glicerol en fase acuosa sobre catalizadores de Pt, Ni y PtNi soportados sobre CeO₂. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Possato, L.G., Diniz, R. N., Garetto, T., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Martins, L. (2013). A comparative study of glycerol dehydration catalyzed by micro/mesoporous MFI zeolites. *Journal of Catalysis* 300, 102.
- Saiyong, P., Liping, Z., Renfeng, N., Shuixin, X., Ping, C., Zhaoyin, H. (2012) Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate to Glycerol Carbonate over Na-based Zeolites. *Chinese Journal of Catalysis, Volume 33*, Issue 11. Online English edition of the Chinese language journal.
- Sánchez, B. S., Gross, M.S., Castillo, P.A., Querini, C.A. (2014). Catalizadores de Pt soportados en resinas de intercambio iónico para oxidación de glicerol: Efecto del ion competidor. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Sanchez, E., Sanchez, J., Sabbione, A., Giordano, P., Comelli, R. (2014). Reformado en fase gas del glicerol empleando catalizadores de Níquel y Níquel-Cerio impregnados sobre Alúmina. XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis.
- Sharma, R.V., Kumar, P., Dalai, A.K. (2014). Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol by using Cu:Zn:Cr:Zr mixed metal oxides catalyst. *Applied Catalysis A: General* 477, 147.
- Tan, H.W., Abdul Aziz, A.R., Aroua, M.K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, 118.
- Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J.N., Hayashi, S., Domen, K., Hara, M. (2005). Green chemistry: biodiesel made with sugar catalyst. *Nature* 438, 178 .
- Valliyappan, T., Bakhshi N.N., Dalai, A.K. (2008). Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas". *Bioresour Technol* 99, 4476.
- Witsuthammakul, A., Sooknoi, T. (2012). Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration-oxidation bed system. *Applied Catalysis A: General* 413, 109.
- Zhao, W., Yi, C., Yang, B., Hu, J., Huang, X. (2013). Etherification of glycerol and isobutylene catalyzed over rare earth modified H β -zeolite. *Fuel Processing Technology* 112 , 70.