

La catálisis en la valorización del glicerol

Nancy Martín y Margarita Viniegra *

Resumen

Al producir biodiesel se obtiene un diez por ciento de glicerol que en grandes cantidades se convierte en un desecho. Se presenta un panorama sobre las diversas rutas para transformar a este producto de desecho en nuevas sustancias de mayor valor.

Abstract

Glycerol has become a mayor waste in the biodiesel production process. Here we present a wide view of the diverse routes to transform this waste into high value chemicals.

Valorización del glicerol

En las últimas décadas, a nivel mundial el uso del biodiesel como sustituto o aditivo del diesel, se ha incrementado sustancialmente. Una de las rutas para la obtención del biodiesel es la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas con un alcohol, donde por cada tres moles de biodiesel se obtiene un mol de glicerol. Esto es, aproximadamente un 10% en masa de glicerol como producto secundario. En 2015, esto representó cerca de 1.54 millones de toneladas de glicerol y la proyección para los próximos años es que la producción de biodiesel va en aumento.[1]

Esta creciente producción de glicerol, ha ocasionado que su precio disminuya drásticamente. Esto ha impulsado a los investigadores a trabajar en diversos procesos para transformar el glicerol en sustancias más valiosas. No obstante, el glicerol crudo que proviene del biodiesel contiene impurezas, por tanto, es necesario llevar a cabo un proceso de purificación antes de su uso.

El glicerol obtenido de la planta de biodiesel contiene aproximadamente 80% en masa de glicerol y el restante 20% contiene, agua, metanol, trazas de ácidos grasos y otros componentes inorgánicos u orgánicos. Entre los procesos de purificación del glicerol crudo el más convencional es un proceso de destilación; sin embargo éste resulta muy costoso y el mercado no logra absorber a todo este glicerol purificado. Por tanto, el glicerol no purificado es quemado, lo cual resulta no deseable por los residuos tóxicos que se van al ambiente y además por la pérdida de un material orgánico valioso.

*Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina Iztapalapa. C.P. 09340. CDMX. México. mgnc@xanum.uam.mx

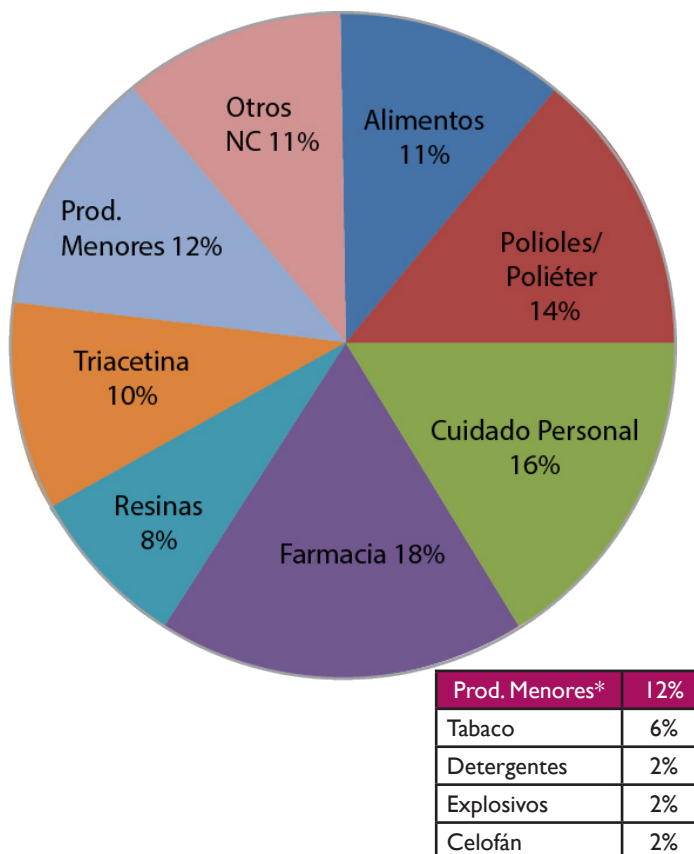


Figura 1. Distribución de consumo de glicerol según el sector de aplicación.[1]

El glicerol posee una multitud de posibilidades de usos ya que es una materia prima interesante para convertirse en una gran variedad de productos. Se conocen más de 1500 diferentes aplicaciones directas de glicerol, en particular en las industrias farmacéutica, de cosméticos, y de alimentos (Figura 1).[1]

La gran versatilidad del uso del glicerol (1,2,3-trihidroxiopropano) se basa en sus propiedades químicas y físicas. Debido a la presencia de tres grupos hidroxilos (Figura 2), el glicerol es completamente soluble en agua y alcohol, y es insoluble en solventes orgánicos. Sus propiedades hidrofílicas le permiten que la cantidad de agua pueda ser controlada, por ejemplo, para pegamentos o adhesivos. Además, la presencia de los grupos hidroxilos permite la interacción con la red de hidrógenos intra e inter-moleculares, lo cual explica su alto punto de ebullición (290°C a presión atmosférica) y alta viscosidad. Esta última propiedad reológica hace que el glicerol se utilice como suavizante de resinas y plásticos, y como lubricante en

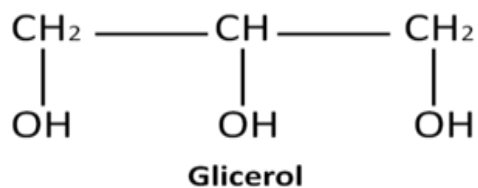


Figura 2. Molécula de glicerol.

aplicaciones farmacéuticas. El glicerol por no ser tóxico es usado en las industrias de medicinas, de alimentos, y de cosméticos.

Se han propuesto diversas rutas de transformación del glicerol hacia una gran variedad de productos como son: la oxidación, la hidrogenólisis a glicoles, la eterificación a poligliceroles, la pirólisis, o la gasificación hacia hidrógeno o gas de síntesis (Figura 3). Estas reacciones pueden llevarse a cabo en fase gas o líquida. En fase líquida se puede trabajar en reactor batch o en flujo continuo. Una desventaja de trabajar en fase líquida es su alta viscosidad, pero si se trabaja en flujo continuo es posible lograr un mejor control térmico, de mezclado y de otras variables.

La catálisis juega un papel muy importante en estos procesos, ya que es posible diseñar y sintetizar sólidos que sean altamente selectivos hacia productos de interés. La acción concertada de sitios superficiales con propiedades ácidas, metálicas, básicas, o redox es un requerimiento esencial en la catálisis.

La oxidación de glicerol es un proceso catalizado por metales (Pd, Pt, Au) a través de un mecanismo de deshidrogenación oxidativa, el cual se lleva a cabo sobre la superficie del metal, donde se deshidrogena el alcohol y luego, el intermediario formado se oxida.[2] Un punto clave del proceso de oxidación es el control sobre la selectividad del sistema reactivo debido a la compleja distribución de productos que se obtiene. Para mejorar la actividad, la selectividad y la estabilidad del catalizador se usan promotores a base de metales del grupo IV (Pb) o V (Bi).[3]

En el caso de la reducción del glicerol, los principales productos que se obtienen son el 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, etilenglicol y otros subproductos como ácido láctico, acetol y acroleína, además de productos de degradación como propanol, metanol, metano y dióxido de carbono. La mayoría de los trabajos se centran en la producción del propanodiol, por su alta demanda para la producción de polímeros.[1]

Entre los procesos para la obtención de hidrógeno a partir de glicerol se tiene el reformado con vapor. En este proceso catalizadores basados en Pt, Ni, Ru, Rh, Ir, Co y Pd resultaron muy activos.[4] El Ni es uno de los metales más estudiados por su bajo costo y su propiedad de promover la ruptura de enlaces C-C; sin embargo, es susceptible a desactivarse por depósitos carbonáceos.[5] Otro método interesante es la preparación de carbonato de glicerol a partir de glicerol con monóxido de carbono y oxígeno en presencia de Cu (I).[2]

Una de las rutas más prometedoras de valorización de glicerol es la deshidratación catalítica del glicerol hacia acroleína, la cual es una materia prima importante en las industrias de química fina y agroalimentaria. La síntesis tradicional de acroleína es a partir de la oxidación de propeno sobre un catalizador basado en BiMoO_x. La selectividad alcanzada en este proceso es de aproximadamente 85%.[6] Una gran parte de la acroleína es usada para la síntesis

de ácido acrílico, el cual es materia prima para la obtención de poliacrilato de sodio, que es un polímero usado como absorbente en productos de limpieza.[7] El segundo uso importante de la acroleína es para la síntesis de DL-metionina, vía el intermediario 3-metil-tio-propionaldehído. La DL-metionina es un aminoácido esencial que no puede ser sintetizado por los organismos vivos y es usado en la producción de alimentos para el crecimiento en animales. La fuente natural de metionina son las plantas y microorganismos, pero su producción reciente es muy baja.[7]

En la Figura 4 se observa el crecimiento en el número de publicaciones científicas obtenidas en los últimos 8 años sobre la deshidratación catalítica de glicerol. (Ésta fue una búsqueda del Science Citation Expanded usando como palabras clave; “glicerol”, “deshidratación” y “acroleína”).

En este sentido, con el fin de aprovechar las propiedades que presentan los óxidos de Fe, Ni o Cu, (entre ellas, su carácter redox), su capacidad de formar oxhidróxidos en la superficie (propiedades ácido-base) y su bajo costo, en el área de catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa se tiene una línea de investigación para diseñar catalizadores eficientes para la transformación de glicerol. Estos estudios han mostrado que los catalizadores de hierro soportados resultan activos en la deshidratación de glicerol en fase gas y son selectivos hacia la formación de acroleína y acetol.[8] En el caso de la combinación de óxidos de hierro y níquel, según la proporción de ambos óxidos metálicos, la selectividad puede cambiar. La alúmina es un material usado como absorbente o como soporte, el cual dependiendo del

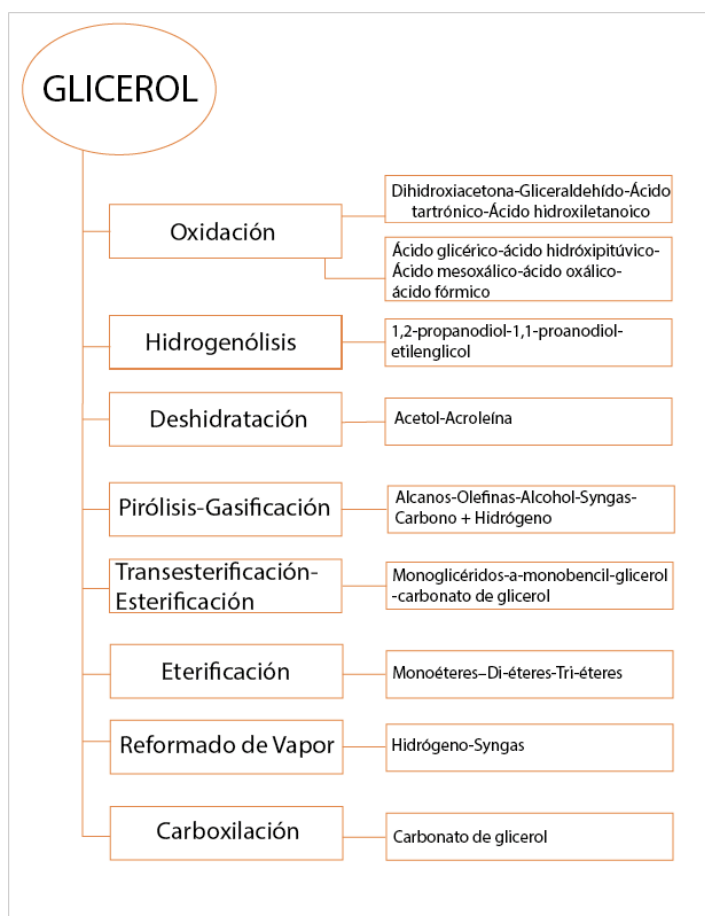


Figura 3. Posibles rutas de valorización del glicerol.

método de síntesis puede presentar propiedades ácidas, básicas o neutras. Al usar a la alúmina ácida como soporte de estos óxidos, se favorecen las reacciones de hidratación y deshidratación, en tanto que, sobre los metales, son las reacciones de hidrogenación o deshidrogenación las que se facilitan; en consecuencia, se tiene a un catalizador del tipo bifuncional.

En esta línea se tiene una colaboración con el área de Química Aplicada de la UAM-Azcapotzalco, en la cual se trabaja con catalizadores a base de Pt soportados en óxido de cerio (IV) o en alúmina. En la deshidratación de glicerol en fase gas, estos materiales mostraron que la selectividad se orienta hacia la producción del acetol cuando se usa óxido de cerio (IV) debido a una mayor cantidad de sitios redox en relación a los soportados en alúmina, que presentan mayor cantidad de sitios ácidos y la selectividad está orientada hacia la acroleína.[9]

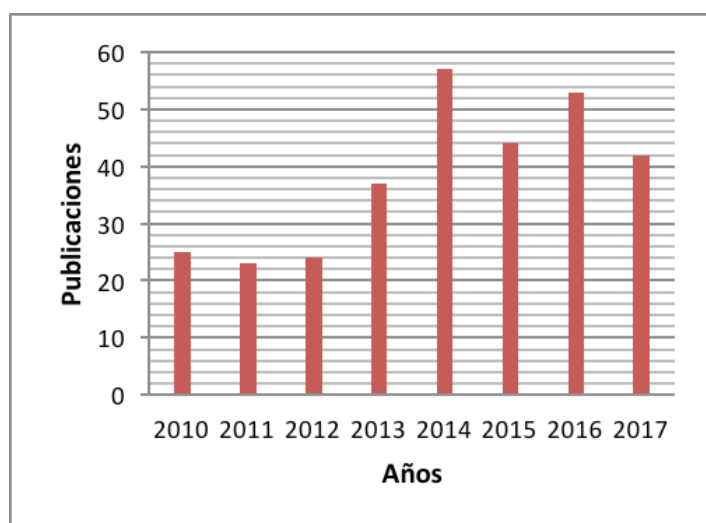


Figura 4. Evolución del número de publicaciones sobre deshidratación catalítica de glicerol.

Conclusión

Durante las dos últimas décadas se han publicado múltiples estudios sobre la química del glicerol. Dada la reactividad de la molécula, su transformación requiere de la protección de algunos de sus tres grupos hidroxilos para funcionalizar los átomos de carbono vecinos o los otros grupos hidroxilos libres. Se ha mostrado que la catálisis juega un papel primordial para direccionar a las reacciones de interés.

Referencias

1. Pagliaro M.; Rossi M. Future of Glycerol, 2nd. Edn (RSC Green Chemistry Book Series), 2010.
2. Santos, R. C. R.; Braga, D.M.; Pinheiro, A. N.; Leite, E. R.; Freire, V.N.; Longhinotti E.; Valentini A. Catal. Science & Technology, 2016, 6, 4986.
3. Kunkes, E. L.; Soares, R. R.; Simonetti, D. A.; Dumesic, J. A. Applied Catalysis: B Environmental, 2009, 90, 693.
4. Chiodo, V.; Freiri, A.; Galvagno, N.; Mondelo, A.; Frusleny, F. Applied Catalysis: A General, 2010, 381, 1.
5. Li, X.; Liu, W.; Ma, J.; Wen Y.; Wu, Z. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 179, 239.
6. Keulks, G. W.; Krenzke L. D.; Motermann, F. M. Adv. Catal., 1978, 27, 183.
7. Katryniok, B.; Paul, S.; Belliere-Baca, V.; Rey P.; Dumeignil, F. Green Chemistry, 2010, 12, 2079.
8. Delgado, F. J.; Viniegra, M.; Córdoba G.; Martín, N. Actas XXV CICAT, Montevideo, Uruguay, 2016; p. 447.
9. Martínez-Rico, M.; Aguilar-Pliego, J.; Pérez-Pariente, J.; Márquez, C.; Viniegra M.; Martín N. Rev. Mex. Ing. Quím. 2018, 17, 523.