

Utilización del glicerol proveniente de la industria de biodiesel para obtención de productos químicos de interés mediante el empleo de catálisis heterogénea.

Use of glycerol from the biodiesel industry to obtain chemical products of interest through the use of heterogeneous catalysis.

Presentación: 02/09/2024

Doctorando:

Junior Rafael PEREZ TORREZ

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba - Argentina.

juniorrafaelpereztorrez@gmail.com

Directora:

María Soledad RENZINI

Codirectora:

Clara SAUX

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó la zeolita microporosa tipo MEL (ZSM-11), mediante cristalización hidrotermal, la que posteriormente fue modificada con metales nobles como Au, Pt y Pd, utilizando un proceso de impregnación en humedad incipiente a 80°C. Posteriormente, se añadió un promotor de bismuto (1% p/p) mediante co-impregnación, es importante mencionar que después de cada etapa, se realizan tratamientos térmicos de desorción y calcinación para eliminar los restos de sales precursoras, y finalmente, se caracteriza el material, utilizando técnicas tales como DRX, ICP, área superficial BET y sitios ácidos por adsorción de piridina y seguimiento por FTIR. Los materiales sintetizados y modificados fueron evaluados en la oxidación catalítica de glicerol (GLY). Se eligió la oxidación selectiva en fase líquida, entre las diferentes opciones para valorizar GLY, con el objetivo de obtener productos de mayor valor añadido. Las zeolitas ZSM-11 mono y bimetalicas se probaron en la oxidación selectiva de GLY utilizando O₂ como oxidante. Los resultados mostraron una conversión del 66% mol para Pt-ZSM-11, y una selectividad del 95% hacia el ácido glicérico (GA) con Pd-Bi-ZSM-11.

Palabras clave: Valorización, residuos, Zeolitas, Oxidación, Glicerol

Abstract

The synthesis was carried out using hydrothermal crystallization to obtain a microporous MEL-type material (ZSM-11). The material was then modified with noble metals such as Au, Pt and Pd using an impregnation process in incipient humidity at 80°C. A bismuth promoter (1% w/w) was then added by co-impregnation. It is important to mention that after each stage, thermal desorption and calcination treatments are carried out to eliminate the remains of precursor salts. Finally, the material is characterized using techniques such as XRD, ICP, BET surface area and FTIR with pyridine adsorption to evaluate its acid strength. The synthesized and modified materials were evaluated in the catalytic oxidation of glycerol (GLY). Selective

oxidation in liquid phase was chosen among the different options to valorize GLY, with the aim of obtaining products with higher added value. Mono- and bimetallic ZSM-11 zeolites were tested in the selective oxidation of GLY using O₂ as the oxidant. The results showed a conversion of 66 mol% for Pt-ZSM-11, and a selectivity of 95% towards glyceric acid (GA) with Pd-Bi-ZSM-11.

Keywords: valorization, waste, zeolites, oxidation, glycerol.

Introducción

En la actualidad, el mundo está atravesando por situaciones críticas ambientales, como resultado de un calentamiento global que fue potenciado con el desarrollo industrial, y que luego se constituyó por la libre y descomedida disposición de los gases responsables del efecto invernadero. Según Rios y col. (2024), afirman que después de la pandemia COVID-19, habían cesado muchas actividades a nivel mundial, lo que disminuyó significativamente el gasto energético por el tema sanitario mundial, sin embargo, el reinicio y recuperación de las mismas, ha estado dando forma nuevamente a una demanda energética, que por razones obvias, se cree que puede sea satisfecha con energía convencional de origen fósil, la que es generada partir de la refinación petrolera, mas alguna otra parte que sirva de auge a la biomasa. Hay que recordad que el uso de la energía fósil, conlleva efectos secundarios que propician el daño a la capa de ozono.

Según el Ministerio de Economía de Argentina, que describe en su informe de Bioenergía de febrero (2024), se comercializaron durante el año 2023 un total de 1.156.706 y 284.600 toneladas de bioetanol y biodiesel respectivamente, por lo cual se considera a Argentina, uno de los países promotores de los combustibles proveniente de la biomasa, ya que una buena parte de su economía está basada en la producción y exportación de este ambiental rubro. Además, el Consejo Internacional de Granos (IGC) (2024), proyecta que la producción mundial de Biodiesel alcanzará este año 2024, los 76,3 millones de toneladas y mencionan en el mismo artículo citado que representa un crecimiento de un 7% respecto al año anterior.

Jiange et al (2024), afirman que la producción de Biodiesel a través de transesterificación de ácidos grasos, permite obtener el combustible con un rendimiento del 90%, y que el 10% restante se corresponde con glicerol crudo, o muchas veces conocido en la industria como glicerina, el cual hasta ahora se siguen estudiando vías optima de valorización que permita su uso e industrialización para su mayor provecho económico.

Hasta ahora según Diguilio E. (2020), afirma que hay varias rutas de valorización del glicerol, dentro de la cual se encuentra la oxidación y que entre los productos potencialmente obtenidos de esta reacción selectiva del glicerol -GLY-, se han identificado gliceraldehido -GLA-, ácido glicólico -GLIC-, ácido láctico -LA-, dihidroxiacetona -DHA-, ácido oxálico -OA- y el ácido glicérico -GA-. Este último es un compuesto interesante debido a sus diversas aplicaciones en industrias cosméticas, de polímeros y de productos de limpieza, Según lo afirma D. Tongsakul y col (2012).

Partiendo de lo dicho, se cree que la valorización de los residuos de la industria del biodiesel, específicamente el glicerol, puede considerarse como una materia prima potencial en la obtención de productos químicos con valor agregado significativo, donde se estudien materiales, que apunten selectividades y conversión de provecho máximo, que pueden traducirse en desarrollo, con el dimensionamiento industrial respectivo.

Desarrollo

a) Síntesis de los Materiales catalíticos: la síntesis de materiales catalíticos, estuvo dirigida a la generación de la zeolita ZSM-11 empleando una relación molar Si/Al de 17. La misma fue realizada en un reactor de acero inoxidable mediante tratamiento hidrotérmico a 140 °C, utilizando Aluminato de Sodio (NaAlO₂) (Strem Chemicals) y sílice (SiO₂) (Sigma Aldrich), como fuentes de aluminio y silicio, respectivamente, con una solución acuosa de hidróxido de Tetrabutylamonio (TBAOH 30% v/v) (Fluka) como agente director de estructura, de acuerdo a lo reportado por Galarza y otros (2021). El gel de síntesis se separó por filtración al vacío, se lavó con agua desionizada hasta pH neutro y luego se secó a 100°C durante 12h. Posteriormente con la finalidad de eliminar los compuestos orgánicos se realizó un tratamiento térmico, primero una desorción bajo flujo de N₂ (20 mL/min) desde 25°C hasta 500°C, durante 8 h, para luego calcinar a 500°C durante 12 h. De este modo, se obtuvo el catalizador

Na-ZSM-11.

Para obtener la forma NH₄-Zeolita, se realizó intercambio iónico de la matriz Na-ZSM-11 con solución acuosa de cloruro de amonio (NH₄Cl, 1 M) a 80°C durante 40 h. Finalmente, se impregnó NH₄-ZSM-11 con sales precursoras de Au, Pt, Pd y Bi. Estos catalizadores metálicos se obtuvieron a partir de la forma NH₄Zeolita impregnada por vía húmeda con Acetato de Paladio (II) Pd (CH₃COO)₂ (Sigma Aldrich) y Cloruro de Platino (IV) PtCl₄ (Sigma Aldrich) para obtener un porcentaje de incorporación del 1% p/p. Finalmente se realizaron los tratamientos térmicos de desorción y calcinación a 500°C por 8 h.

b) Caracterización de los catalizadores: Las propiedades fisicoquímicas se obtuvieron mediante la aplicación de técnicas instrumentales. La determinación de la cristalinidad, se realizó mediante estudios de Difracción de Rayos X, empleando un equipo Philips PW 3020 usando radiación CuK α . Los datos de difracción se registraron en el rango de 2θ 2–60° a un intervalo de 0,11 y se utilizó una velocidad de exploración de 2°/min. El área superficial de los catalizadores se calculó a partir de las isothermas de adsorción de N₂ usando el método BET en un equipo ASAP 2000 con absorción de N₂ a 77 K. El contenido de metal depositado en las muestras ZSM-11 se determinó usando un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, ICP Varian 715ES. De la misma forma, se empleó un espectrómetro JASCO 5300 FTIR, en la identificación estructural, estudiando la zona de vibración (400–1800 cm⁻¹), no obstante en la identificación de sitios ácidos del catalizador, fue mediante adsorción de piridina (molécula sonda) en pastillas de zeolita auto soportadas (10–20 mg/cm) y usando una celda termostática con ventanas de CaF₂ conectadas a una línea de vacío por lo que la piridina (3 Torr), fue absorbida a temperatura ambiente y luego desorbidas a 250, 350 y 400 °C durante 1 hora, para después calcular el número de sitios ácidos de Brønsted (B) y Lewis (L), obtenido con la máxima intensidad de las bandas de absorción entre 1545-1555cm⁻¹ y 1450-1460 cm⁻¹ respectivamente. La relación B/L se calculó utilizando los datos de la literatura empleando coeficientes de extinción molar integrados, que son independientes de los catalizadores o la fuerza de los sitios, todo según lo reportado por Cornelis E., (1993).

c) Sistema de Reacción: el sistema empleado consistió en un reactor de vidrio con capacidad de 50 ml, de tres bocas, conectado a un condensador y agitador magnético. Se mantuvo la temperatura homogénea en todo el sistema, puesto que se sumergió en un baño de silicona. La solución acuosa de GLY (35 mL, 0,25 M) se mezcló en el reactor con NaOH (NaOH/GLY= 2 mol/mol) y 200 mg del catalizador (GLY/metal = 400 g/g). Después de alcanzar la temperatura deseada (70°C), comienza el burbujeo de oxígeno (100 mL/min) dentro de la solución utilizando una frita de vidrio. Las reacciones se realizaron con agitación continua a una velocidad de agitación optimizada (> 800 rpm) para evitar las limitaciones de transferencia de masa. En el seguimiento de los productos de la reacción, se usó Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), el equipo Jasco UV-975/PU-980, equipado con dos detectores acoplados en serie: detector UV-Vis e índice de refracción. Se fijó la columna (Aminex HPX-87H) a temperatura de 50°C. La fase móvil fue definida con una solución acuosa al 5 mM de H₂SO₄ (0,6 mL/min), y las cuantificaciones mediante curva de calibración con estándares puros.

Resultados

a) Caracterización de los catalizadores: Los materiales catalíticos empleados en la oxidación selectiva de GLY, luego de ser sintetizados y modificados, fueron caracterizados. En la difracción de Rayos X (DRX) de las Zeolitas del tipo ZSM- 11 modificadas con metales nobles, se pudieron observar las señales características de la matriz con estructura MEL (2θ = 7-8° y 2θ =21 y 22°). Se analizaron también las señales características de los catalizadores mono metálicos (Pt, Pd, Au/ ZSM-11) y los mismos después de la incorporación de un promotor de Bi. Se pudo determinar que la cristalinidad de los materiales no resultó afectada por la incorporación de metales, ni por los tratamientos térmicos posteriores efectuados sobre los mismos. La caracterización fisicoquímica se reporta en la Tabla 1. Las áreas superficiales observadas se corresponden con las áreas características de las zeolitas ZSM-11 con valores en el rango de 360-390 m²/g. Por ICP se determinó el contenido de metal incorporado efectivamente en la matriz, estos valores fueron acorde a los teóricos calculados.

Por análisis FTIR de piridina adsorbida a temperatura ambiente y desorbidas a 400°C se pudieron

determinar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted, además de sitios ácidos totales. Cabe mencionar que la relación de sitios ácidos (B/L) del catalizador Pd-ZSM-11, fue de 3,95, y al agregar Bi, este se incrementa a 4,16 haciendo notar el desarrollo de sitios ácidos Brønsted, por su parte en los catalizadores mono metálicos de Pd y Au soportados sobre ZSM-11 disminuyó la relación después de la incorporación de Bi, indicando el incremento de los sitios ácidos de Lewis.

Catalizador	Área Sup. (m ² /g) BET	Relación Si/Al IPC	Metal (%p/p) IPC	Sitios ácidos totales (μmol/g) FTIR	B/L FTIR
Pd-ZSM-11	370	15,3	0,51	150,16	3,95
Pd-Bi-Z SM-11	367	19,3	0,77-0,99	61,67	4,16
Pt-Z SM-11	383	14,5	0,31	97,86	4,83
Pt-Bi-Z SM-11	379	16,2	0,87-1,0	12,25	1,65
Au-Z SM-11	392	13,9	0,66	148,22	4,12
Au-Bi- Z SM-11	368	14,5	0,81-0,97	71,00	3,12

Tabla 1 Caracterización Físicoquímica Zeolita MEL.

b) **Actividad Catalítica:** Se investigó el desempeño de los materiales catalíticos en la oxidación selectiva de GLY en fase líquida y medio alcalino, con oxígeno como oxidante en condiciones suaves y sin utilizar un solvente orgánico. En estos experimentos, se emplearon catalizadores monometálicos (Au, Pt y Pd-ZSM-11) y bimetálicos (Au-Bi, Pt-Bi y Pd-Bi-ZSM-11). Los parámetros de reacción empleados fueron solución acuosa de GLY (0,25 M), a 70 °C, con relación molar NaOH/GLY = 2, caudal de O₂ de 100 mL/min, cantidad de catalizador de 200 mg y tiempo de reacción de 4 h. Una vez realizada la oxidación, se procedió a la identificación y cuantificación de los productos obtenidos en el proceso, mediante la técnica del HPLC. En primer lugar, cabe destacar, que los resultados obtenidos con catalizadores sin la presencia de una base en el medio de reacción, arrojaron valores muy bajos de conversión de GLY entre 10 y 17 % mol (no presentados en este trabajo). Este comportamiento puede atribuirse a que el oxidante (O₂ puro) necesita de los OH⁻ aportados por la base, para producir la deshidrogenación.

En la Figura 1.a., se encuentra representada la conversión del GLY y las selectividades hacia los productos de reacción. Se puede observar que la zeolita ZSM-11 modificada con Pt fue la que generó el mayor valor de conversión (66% mol). Sin embargo, las mayores selectividades a GA se alcanzaron empleando la zeolita Au-ZSM- 11 y Pd-ZSM-11, con valores de 50,47 y 66,48 %mol; respectivamente. Como es conocido, la incorporación de Bi puede actuar como un promotor en estos catalizadores, bloqueando ciertos sitios activos del metal, facilitando así, la formación de productos de oxidación primaria. En la Figura 1.b., se presentan los resultados obtenidos al emplear las zeolitas bimetálicas. Con la incorporación de Bi al catalizador de Pt-ZSM-11 se observaron valores de conversión de GLY de 60 % mol y la selectividad a los productos de reacción también fue similar a la obtenida empleando el catalizador monometálico. Mientras que, al emplear los catalizadores bimetálicos de oro y paladio, los resultados de conversiones de GLY disminuyeron, pero con incrementos notables de selectividad hacia GA (81%mol y 95%mol, usando Au-Bi-ZSM-11 y Pd-Bi-ZSM-11; respectivamente).

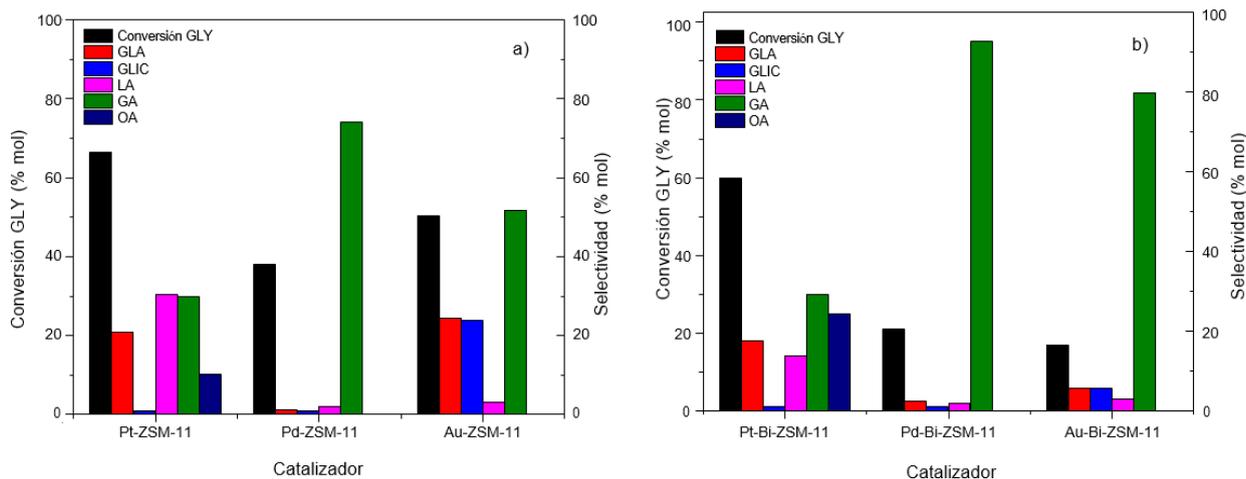


Figura 1. Actividad catalítica de los materiales en la oxidación de GLY: a) Zeolita monometálico, b) Zeolita Bimetálica.

Los materiales catalíticos con la presencia de Pd en su estructura promueven altas selectividades a GA, este comportamiento ha sido reportado por Difan y col (2022), depositando Pd sobre hidroxiapatita.

Conclusiones

Se sintetizaron zeolitas ZSM-11 con estructura MEL, con elevada cristalinidad y pureza. Las mismas sirvieron como soporte para la incorporación de los metales Au, Pt, Pd y Bi. Dichas zeolitas se evaluaron en la oxidación del GLY, utilizando O₂ como oxidante, a una temperatura de 70°C, en medio básico (NaOH) y en 4 h de reacción.

El bismuto co-impregnado en el material con Au-ZSM-11, disminuye considerablemente la conversión del GLY al igual que a las selectividades de los productos distintos de GA, la que se ve incrementada con la presencia del promotor en el material, por lo que se cree, que este último hace un taponamiento de los poros, disminuyendo así el ingreso de las moléculas del glicerol hacia los sitios activos del catalizador.

Después del análisis de los resultados de actividad catalítica, se puede concluir que las mayores conversiones del GLY fueron obtenidas empleando el material monometálico Pt-ZSM-11 con valor de 66% mol. Por su parte, la máxima selectividad a GA (95% mol) se obtuvo usando el catalizador bimetalico de Au-Bi-ZSM-11, seguido por el material Au-Bi-ZSM-11 con 81% mol.

Referencias

- Consejo Internacional de Granos (IGC). (19 de junio de 2024). En 2024 la producción mundial de biodiésel va camino a otro récord histórico. www.dinamicarg.com Recuperado el día 05 de agosto de 2024 de <https://dinamicarg.com/produccion-mundial-biodiesel-record-2024/>
- Cornelis E., (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid. *Journal of Catalysis*. Vol. 141. Pag. 347-354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
- Difan L., Xiuge Z., Qingqing Z., Bingjie D., Anna Z., Qingpo P., Zhenshan H. (2022). Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst. *Green Energy & Environment*, 7, 691-703. doi: 10.1016/j.gee.2020.11.018

Diguilio E., (2020). Revalorización de glicerol empleando zeolitas micro/mesoporosas modificadas con metales nobles y de transición. Universidad Tecnológica Nacional.

Galarza E., Fermanelli, C., Pierella L., Saux C., Renzini M. Influence of the Sn incorporation method in ZSM-11 zeolites in the distribution of bio-oil products obtained from biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 156. 105116. doi.org/10.1016/j.jaap.2024.105116

Jiang H., Geng K., Zhang L., Wang L. (2024). Simulation and optimization of crude glycerol refining process as a co-product of biodiesel. *Separation and Purification Technology*, Vol. 353, 128567. doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128567

Ríos J., Gonzalez J., Meana, A., Gutiérrez A. (2024). Residual energy use and energy efficiency improvement of European supermarket facilities during the post-COVID and energy crisis period. *Heliyon*, Vol. 10, Pág. 2405-8440. doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29781

Tongsakul D., Nishimura S., Thammacharoen C., Ekgasit S., Ebitani K., (2012). Enhancement of the reduction efficiency of soluble starch for platinum nanoparticles synthesis. *Ing. Ind Química Res* 51. 16182-18187. doi: 10.1016/j.carres.2012.04.012