



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Catalizadores para la reacción de transferencia de hidrógeno de un alcohol a glicerina para su conversión en propilenglicol

Jhon Alex González Amaya

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

Catalizadores para la reacción de transferencia de hidrógeno de un alcohol a glicerina para su conversión en propilenglicol

Jhon Alex González Amaya

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
Mágister en Ciencias Químicas

Director (a):

Dr. Sc. Carlos Alexander Trujillo

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Catálisis Heterogénea

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia

2013

A mi familia y amigos

Todos somos ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas (Albert Einstein).

Si supiera todo lo que podría llegar a saber no estaría aquí escribiendo esto.

No es sabio el que sabe sino el que no sabe y quiere aprender.

Agradecimientos

A mi familia por su inmenso apoyo y comprensión en este propósito, son los mayores gestores de este logro.

A mis amigos de toda la vida.

A la Universidad Nacional de Colombia, por permitirme ser lo que soy hoy en día. Por otorgarme durante mis tres primeros semestres de mi maestría la beca de asistente docente, y en el cuarto la beca de exención de derechos académicos, ya que de no ser así difícilmente hubiese culminado mis estudios.

Al Doctor Carlos Alexander Trujillo por su dirección, orientación, enseñanzas, exigencia y paciencia en esta tesis.

A los amigos que conocí en la Universidad, desde el pregrado y ahora en el posgrado, que me regalaron momentos especiales y me aguantaron desde que inicié mis estudios.

Resumen

Se exploró la conversión de glicerol a propilenglicol a través de la hidrogenación catalítica por transferencia (CTH) usando etanol como donador de hidrógeno en atmósfera inerte. Se prepararon catalizadores basados en paladio metálico sobre diferentes soportes. Se halló que los soportes con gran microporosidad dificultan el transporte de masa, y disminuye la actividad y selectividad del catalizador. Nuestros resultados muestran que la ruta (deshidratación-hidrogenación) es válida para la CTH de glicerol en las condiciones experimentales. La deshidratación de glicerol se produce a velocidades mayores que la (des)hidrogenación cuando se utiliza óxido de hierro. La relación glicerol/catalizador controla la conversión global, la selectividad se puede adaptar a una condición indefinida. No se observó la escisión de enlaces C-C. Se encontró que el hierro es activo hacia la deshidratación sólo en su fase de óxido; sin embargo, este soporte se disuelve durante la reacción, algo que lamentablemente limita severamente la vida útil y la re-utilización del catalizador. La CTH no es aplicable a la glicerina cruda obtenida a partir del proceso de biodiesel pues se encontró que el agua inhibe la reacción de deshidratación. Los DRX muestran que las estructuras de los sólidos cambian durante la reacción. Los óxidos de metales alcalinotérreos son activos en la reacción, ya que poseen actividad deshidratante, sus carbonatos también, pero no está claro su mecanismo de acción. Los soportes basados en óxidos de Fe, Mn, y alcalinotérreos se comportan como reactivos más que como catalizadores.

Palabras clave: Glicerol, propilenglicol, hidrogenación catalítica por transferencia, paladio, etanol, acetol.

Abstract

We explored the conversion of glycerol to propylene glycol via catalytic transfer hydrogenation (CTH) using ethanol as hydrogen donor and an inert atmosphere. We prepared catalytic systems based on metal palladium over different supports. The supports with big microporosity make difficult the mass transport, and decrease the activity and selectivity of the catalyst. Our results show that the reported two-reaction (dehydration-hydrogenation) path holds for CTH of glycerol under our experimental conditions. Dehydration of glycerol occurs at higher rates than (de)hydrogenation when iron oxide is used. Glycerol/catalyst ratio controls overall conversion, and product selectivity can be tailored for a particular result. No C-C scission was evidenced. Iron is active towards dehydration only in its solid oxidic phase; however, this support gets dissolved when reaction proceeds, which limits severely the lifetime and reusability of the catalyst. CTH is not applicable to crude glycerol obtained from the biodiesel process because water inhibits the dehydration reaction. DRX shows that the structures of the solids change during the reaction. Oxides of alkaline earth metal are active in the reaction because they have dehydrating ability, their carbonates too, but it is not clear their mechanism of action. Supports like Fe_xO_y , Mn_xO_y and oxides of alkaline-earth metals acts like reagents rather as catalysts.

Keywords: Glycerol, propylene glycol, catalytic transfer hydrogenation, palladium, ethanol, acetol.

Contenido

	Pág.
Lista de figuras	XII
Lista de tablas.....	XV
Introducción	1
1. Estado del arte.....	5
1.1 Contexto de esta investigación.....	5
1.2 Características del sustrato, proceso y productos.....	7
1.3 Catalizadores usados en la hidrogenólisis de glicerol.....	10
1.3.1 Uso de metales nobles.....	10
1.3.2 Metales del primer período de transición.....	19
1.4 Reacción sin la adición de hidrógeno externo.....	30
1.5 Referencias.....	35
2. Planteamiento del problema	45
2.1 Hipótesis	45
2.2 Justificación	45
2.3 Objetivos	46
2.3.1 General.....	46
2.3.2 Específicos	46
3. Parte Experimental	47
3.1 Preparación de catalizadores	47
3.1.1 Por impregnación	47
3.1.2 Por intercambio iónico	50
3.1.3 Por coprecipitación	51
3.2 Reacción catalítica	52

3.3	Análisis de los productos de reacción	54
3.4	Técnicas de caracterización.....	59
3.4.1	Difracción de rayos X	59
3.4.2	Sortometría de adsorción de nitrógeno.....	59
3.4.3	Reducción a temperatura programada.....	60
3.5	Referencias.....	60
4.	Evaluación de actividad I	63
4.1	Catalizadores de paladio sobre diferentes soportes para la reacción de CTH.....	63
4.2	Paladio soportado sobre óxido de hierro.....	67
4.3	Paladio soportado sobre óxido de manganeso.....	73
4.4	Caracterización de catalizadores	74
4.5	Mecanismo de reacción tentativo.....	78
4.6	Referencias.....	79
5.	Evaluación de actividad II	81
5.1	Paladio soportado en óxidos de metales alcalinotérreos	81
5.2	Paladio soportado en carbonatos de metales alcalinotérreos.....	89
5.3	Referencias.....	91
6.	Conclusiones y Recomendaciones.....	93
6.1	Conclusiones	93
6.2	Recomendaciones.....	94

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Transesterificación de triglicéridos con alcohol para obtener Biodiesel y glicerol [ref. 1-cap1]	6
Figura 1-2: Producción de biodiesel en la unión europea (1993-2005) [ref. 1,17-cap1]	6
Figura 1-3: Precios de la glicerina 99,7% para USA y la UE (1995-2010) [ref. 21-cap 1]	7
Figura 1-4: Ejemplos de las conversiones posibles del glicerol [ref. 18-cap 1]	8
Figura 1-5: Rutas de la hidrogenólisis del glicerol [ref. 18-cap 1]	9
Figura 1-6: Mecanismo propuesto por Montassier para la hidrogenólisis de glicerol [ref. 18-cap 1]	10
Figura 1-7. Mecanismo propuesto por Dasari para la hidrogenólisis de glicerol [ref. 19-cap 1]....	12
Figura 1-8: Mecanismo propuesto por Maris y Davis para la hidrogenólisis de glicerol [ref. 49-cap1].....	14
Figura 1-9: Mecanismo de hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de metales nobles modificados con óxidos metálicos [ref. 18-cap 1]	18
Figura 1-10: Mecanismo de la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PD [ref. 102-cap 1].....	25
Figura 1-11: Representación esquemática de la generación <i>in situ</i> del H ₂ utilizado para la hidrogenólisis del glicerol a propilenglicol [ref. 129-cap 1].....	31
Figura 1-12. Representación esquemática del mecanismo propuesto para la conversión de glicerol a propilenglicol, usando isopropanol como donador de hidrógeno [ref. 140-cap 1]	33
Figura 1-13: Mecanismo propuesto para la hidrogenólisis de transferencia de glicerol a propilenglicol en Pd/Fe ₂ O ₃ [ref. 127-cap 1]	34
Figura 3-1: Fotografía del reactor Parr y complementos usado para la reacción de hidrogenólisis	53
Figura 3-2: Fotografía del equipo HPLC usado para análisis	54
Figura 3-3: a) Especificaciones y guía de operación para la columna, b) Estructura del soporte de la columna Aminex HPX-87H. [ref. 16-cap 3]	55

Figura 3-4: Cromatograma típico para las muestras obtenidas de reacción, y la posición de los picos de interés a ser analizados. (Ejemplo: reacción a las 0 h con una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa)	56
Figura 3-5: Cromatograma típico para las muestras obtenidas de reacción, y la posición de los picos de interés a ser analizados. (Ejemplo: reacción a las 12 h con una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa)	57
Figura 4-1: Resultados de la reacción usando el catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y . Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar	64
Figura 4-2: Patrones de DRX para algunos de los catalizadores de paladio investigados. a) 0,9%Pd/CBV600, b) 5,3%Pd/CBV600, c) 2,6%Pd/CBV760, d) 0,67%Pd/MgAl ₂ O ₄ , e) 10%Pd/hidrotalcita (Mg:Al 3:1). * Pd, ^ PdO, + MgAl ₂ O ₄ espinela, # Al ₂ O ₃ , \$ MgO, X hidrotalcita (Mg:Al 3:1).	66
Figura 4-3: a) Rendimiento de la CTH hacia propilenglicol y b) rendimiento de la CTH a acetol, usando el catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y en diferentes relaciones en masa de glicerol/catalizador y de concentración de glicerol en etanol. (GO = Glicerol; Cat = Catalizador).....	70
Figura 4-4: Re-utilización del catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y en la conversión de glicerol a propilenglicol. Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 4 bar, tiempo de reacción = 12 h	71
Figura 4-5: Perfiles de H ₂ -TPR de los catalizadores Fe _x O _y y 10% Pd/Fe _x O _y usados en la reacción	75
Figura 4-6: Patrones de DRX para los catalizadores de paladio investigados. a) 10 % Pd sobre el soporte de hierro, b) 10 % Pd sobre el soporte de manganeso. # PdO, + Fe ₃ O ₄ , • Fe ₂ O ₃ , χ Mn ₃ O ₄ , β MnO ₂ , μ Mn ₂ O ₃	76
Figura 4-7: Isotermas de adsorción de nitrógeno para algunos de los catalizadores de paladio investigados a) 10 % Pd/Fe _x O _y , b) 10 % Pd/Mn _x O _y	77
Figura 4-8: Posible esquema para la reacción de transferencia de hidrógeno de etanol a glicerol con el fin de obtener propilenglicol con los catalizadores basados en paladio estudiados	78
Figura 5-1: Mecanismos de descomposición de alcoholes [ref 6 - cap 5]	82
Figura 5-2: Posible mecanismo de reacción para producir acetol desde glicerol sobre catalizadores sólidos básicos. Basado en [ref 6,7 cap 5]	83

Figura 5-3: Cromatogramas obtenidos de las muestras de reacción a 12 h de los catalizadores de paladio sobre los óxidos de los metales alcalinotérreos. Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. GO = glicerol, PG = propilenglicol, E = etanol. El compuesto señalado por la elipse es desconocido. (*10% Pd/BaO preparado a partir de la impregnación de paladio sobre Ba(OH) ₂ .8H ₂ O, y calcinado a 900 °C durante 8 h).	84
Figura 5-4: Rutas para la transformación de glicerol a propilenglicol y ácido láctico descritas por Auneau y colaboradores [ref 8 cap 5]	85
Figura 5-5: Patrones de difracción de rayos X para algunos de los catalizadores de paladio investigados. * PdO, ^ MgO, θ MgO ₂ , # CaO, β SrO, γ óxidos de estroncio y paladio (SrPdO ₂ , Sr ₂ PdO ₃ , SrPd ₃ O ₄), μ BaO, ϖ óxidos de bario y paladio (BaPdO ₂ , Ba ₂ PdO ₃). (* 10% Pd/BaO preparado a partir de la impregnación de paladio sobre Ba(OH) ₂ .8H ₂ O, y calcinado a 900 °C durante 8 h).	86
Figura 5-6: Isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores basados en paladio y óxidos de metales alcalinotérreos.	88
Figura 5-7: Patrones de difracción de rayos X para algunos de los catalizadores de paladio investigados. ^ MgO, τ MgCO ₃ , ε Mg ₃ O(CO ₃) ₂ , # CaO, π CaCO ₃ , φ SrCO ₃ , ϕ BaCO ₃	90
Figura 5-8: Isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores basados en paladio y carbonatos de metales alcalinotérreos.	91

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Disponibilidad de los combustibles modernos [ref 1 - cap 1]	16
Tabla 1-2: Algunas características de especies citadas en la literatura como catalizadores de metales nobles mono-metálicos sobre soportes neutros para la reacción de hidrogenólisis de glicerol.	12
Tabla 1-3: Características de algunos sistemas catalizador de metal noble-cocatalizador ácido o básico para la hidrogenólisis de glicerol	16
Tabla 1-4: Características de algunos sistemas catalizador de metal noble soportado en óxidos metálicos usados en hidrogenólisis del glicerol	19
Tabla 1-5: Algunas características de catalizadores usados para la hidrogenólisis del glicerol hechos con metales del periodo cuatro.....	28
Tabla 3-1: Curvas de calibración y tiempos de retención para los compuestos a identificar en la mezcla de reacción	55
Tabla 3-2: Área de pico, moles y selectividad a los productos encontrados a las 12 h de reacción de una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe _x O _y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa.....	58
Tabla 4-1: Conversión selectiva de glicerol sobre diferentes catalizadores a base de paladio con etanol como solvente donador de hidrógeno en atmósfera inerte de 5 bar, temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 12 h.	63
Tabla 4-2: Conversión selectiva de glicerol sobre el sistema catalítico Pd/Fe con variaciones en el sistema de reacción. Atmósfera inerte de 5 bar, temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 12h	68
Tabla 4-3: Conversión selectiva de glicerol sobre el sistema catalítico Pd/Fe con variaciones en el sistema de reacción (continuación). Atmósfera inerte de 5 bar, una temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 12h	72

Tabla 4-4: Relación de desempeños en la CTH de glicerol entre los catalizadores consistentes de 10 % de Pd soportado en óxido de hierro y óxido de manganeso. (Los resultados son expresados como propiedad medida con el soporte de hierro/propiedad medida con el soporte de manganeso). Las condiciones de reacción fueron las usadas en las tablas 4-1, 4-2 y 4-3. PG = propilenglicol, AC = acetol y 1-P = 1-propanol 74

Tabla 4-5: Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_p = volumen de poro, D_p = diámetro de poro)..... 77

Tabla 5-1: Resultados de la reacción usando diferentes catalizadores (10 % p/p nominal de paladio en todos). Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. X es la conversión de glicerol, PG = propilenglicol, AC = acetol, 1-P = 1-propanol, 2-P = 2-propanol, OP = otros productos..... 81

Tabla 5-2: Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_p = volumen de poro, D_p = diámetro de poro). 87

Tabla 5-3: Resultados de la reacción usando diferentes catalizadores (10% nominal de paladio en todos). Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. X es la conversión de glicerol, PG = propilenglicol, AC = acetol, 1-P = 1-propanol, 2-P = 2-propanol, OP = otros productos. 89

Tabla 5-4: Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_p = volumen de poro, D_p = diámetro de poro). 90

Introducción

Por cada 9 kg de biodiesel que se producen en la industria del biodiesel actual, se genera 1 kg de glicerol como subproducto. Identificar qué hacer con esta nueva fuente de glicerol es uno de los temas en mente más importantes de los productores de biodiesel. Esta situación desafía a las industrias del biodiesel actuales a encontrar rutas alternativas para aumentar su rentabilidad en base a la posibilidad de transformar este exceso de glicerol en productos más valiosos. El tema es de tal prioridad que la NBB (National Biodiesel Board en los EE.UU.) se unió desde 2006 al patrocinio del Premio a la innovación en la glicerina dada por la American Oil Chemists' Society, en reconocimiento a los logros alcanzados en el desarrollo de nuevo conocimiento científico para aplicaciones comercialmente viables del glicerol. Mucho esfuerzo académico se ha dedicado para lograr este objetivo.

Tal vez la forma más popular para lograr este objetivo consiste en la producción de propilenglicol a partir de glicerol con una tecnología barata, limpia y segura, adaptable a la industria de biodiesel. La hidrogenólisis de glicerol en presencia de un catalizador metálico es el tema de mayor estudio en este campo. Se prefieren los metales nobles para ser los componentes activos de los catalizadores, ya que son adecuados para los procesos de (des)hidrogenación y la mayoría de ellos son relativamente insensibles al ataque químico en las condiciones de reacción. Sin embargo, los catalizadores basados en metales nobles son poco selectivos a un producto en particular, ya que la hidrogenólisis puede ocurrir tanto en los enlaces C-O como en los enlaces C-C. El glicerol se transforma de esta manera en una serie de alcoholes pequeños y gases de poco o ningún valor añadido.

Los catalizadores basados en rutenio son los de mayor uso y exhiben una actividad elevada, aunque el espectro completo de metales nobles se puede utilizar para este propósito. Como en todo sistema catalítico, algunas características tales como los centros activos, las zonas accesibles, las propiedades texturales, la estructura y composición del soporte, y las condiciones de reacción determinan el rendimiento del proceso.

Los catalizadores de metales nobles son poco efectivos dada la poca selectividad que presentan hacia el propilenglicol. La alta capacidad de abstraer y transferir las moléculas de hidrógeno de una manera indiscriminada hace que sea difícil el control de los productos de reacción. Esta situación puede ser parcialmente mejorada con la inserción de soportes ácidos que aumenten la selectividad al propilenglicol y reduciendo la cantidad de metal noble. Varios estudios señalan que los soportes ácidos promocionan la reacción de deshidratación del glicerol para dar el cetol respectivo. Dasari y colaboradores exponen que el proceso probablemente sucede en dos reacciones consecutivas, en las que el glicerol es primero deshidratado en los sitios ácidos para finalmente ser hidrogenado en el metal noble. Las características bifuncionales de estos catalizadores son las responsables de una selectividad más alta a propilenglicol comparada a la alcanzada con los metales nobles puros, ya que las moléculas de acetol formadas pueden ser hidrogenadas para producir el producto deseado.

Otro intento para aumentar la selectividad del proceso consiste en el uso de otros metales activos, tales como el Cu, Ni y Co, que son activos hacia la escisión de los enlaces C-O y no inducen la degradación de las moléculas por la escisión de otros enlaces.

Típicamente, la hidrogenólisis del glicerol en fase líquida se realiza a cabo a altas presiones ya que el hidrógeno es poco soluble en mezclas de glicerol/agua. Cuando la concentración de hidrógeno es baja, ocurren reacciones como el craqueo o la carbonización. El hidrógeno es muy inflamable y se difunde fácilmente, lo que hace que sea peligroso trabajar con él a gran escala. En consecuencia, metodologías en donde el hidrógeno necesario para la hidrogenólisis se genere directamente en los sitios activos del catalizador han adquirido relevancia, permitiendo que la reacción se produzca en una atmósfera inerte y a una presión de trabajo más baja. Estas nuevas estrategias donde el hidrógeno requerido se genera *in situ* en la superficie del catalizador son muy interesantes debido a la naturaleza misma del proceso, y en particular a sus menores costos y procedimientos más seguros.

Una de las rutas conocidas en la literatura para generar el hidrógeno *in situ* es el reformado en fase acuosa (APR en inglés). Cuando se usa el glicerol, parte de este se transforma en dióxido de carbono e hidrógeno, que es usado para el segundo paso del proceso. Aunque la conversión que se alcanza es alta, la selectividad a propilenglicol es baja, ya que una gran cantidad de carbono no se puede convertir en CO₂. Otro método conocido muy atractivo es la hidrogenación catalítica por transferencia (CTH en inglés). Consiste en la reducción de una gran variedad de grupos funcionales de varios compuestos orgánicos que actúan como donores de hidrógeno. Los alcoholes, hidracinas, formiatos, etc. son las moléculas típicas usadas para este propósito. Con la CTH se alcanzan actividades similares a las obtenidas por la hidrogenación convencional, con selectividades más altas a propilenglicol. El mecanismo de la reacción no es claro, y depende bastante de las condiciones de reacción usadas, como la presión, la temperatura y el tipo de donador de hidrógeno usado.

La CTH es más efectiva cuando los catalizadores que se usan son basados en paladio. Además de sus propiedades catalíticas intrínsecas, este metal es activo a condiciones ambiente, que lo hace ideal para trabajar en reactores simples y poco costosos. Es selectivo a ciertos productos cuando se usa a bajas temperaturas, lo que ayuda a superar las limitaciones del proceso. El paladio no es atacado por la mayoría de los solventes, lo que garantiza que se tenga un alto rendimiento a la hora de su recuperación, y se tenga un producto libre de metal, cosas que no se pueden obtener con otra clase de catalizadores.

La mayoría de los catalizadores para CTH basados en paladio son preparados con el metal noble soportado sobre óxidos metálicos. En trabajos anteriores se estudiaron los óxidos de Ni, Zn, Fe y Co. Entre estos, el CoO es el que da los mejores resultados, es decir, la más alta conversión de glicerol y la más alta selectividad a propilenglicol [127,143]. Sin embargo, este soporte es inestable al aire, debe manejarse en atmósfera inerte, y la reacción debe llevarse a cabo a 5 bar de hidrógeno, lo que limita la utilidad de este catalizador. Los otros soportes, especialmente el óxido de hierro, permiten que la CTH se dé en total ausencia de hidrógeno gaseoso añadido. Diferentes óxidos, incluyendo zeolitas, se han propuesto para su uso en este proceso [130].

Tres factores son cruciales para que la CTH ocurra: i) fácil reducibilidad del paladio, evitando la prereducción del catalizador. ii) la actividad de (des)hidrogenación del paladio en la forma en que exista en el catalizador. iii) eficiencia del soporte usado como cocatalizador, especialmente para la deshidratación.

Una ventaja adicional de las reacciones de CTH es la posibilidad de adaptar las condiciones de reacción para obtener subproductos valiosos. El uso de un determinado donador de hidrógeno resulta en algunos subproductos que pueden aumentar la rentabilidad económica del proceso. Por ejemplo, el acetaldehído se puede obtener a partir de etanol, y la acetona a partir del isopropanol.

En este sentido inicial, para un país como Colombia sería muy importante tener procesos en donde se produzca propilenglicol, una materia prima que es totalmente importada, a partir de glicerol subproducto abundante en las industrias del país y etanol, que también se produce en abundancia. Desarrollar un catalizador apropiado para esa reacción es una oportunidad comercial importante.

En este contexto el propósito de este trabajo fue preparar catalizadores a base de paladio y evaluar su desempeño para la reacción de transferencia de hidrógeno de etanol a glicerol para obtener propilenglicol. Proponer las condiciones adecuadas para el test catalítico basados en la literatura correspondiente. Desarrollar y/o adaptar las metodologías de análisis de los productos de la reacción, para determinar la conversión y selectividad hacia propilenglicol de los catalizadores preparados o comerciales, y caracterizar por diferentes técnicas los catalizadores de mejor desempeño.

El trabajo de tesis que se presenta a continuación expondrá con mayor amplitud y claridad lo descrito anteriormente. Este documento se encuentra seccionado en cinco capítulos, el **capítulo 1** muestra una revisión bibliográfica de los antecedentes sobre los catalizadores aplicados a la hidrogenólisis de glicerol, así como para la APR y la CTH. En el **capítulo 2** se da una breve explicación del por qué de este trabajo y los objetivos planteados en el desarrollo del mismo. El **capítulo 3** describe la metodología empleada para la preparación de los catalizadores desarrollados, las condiciones usadas en la reacción de CTH y en el análisis de los productos de reacción por HPLC-UV, y por último las técnicas empleadas en la caracterización de los catalizadores de mejor desempeño. Los **capítulos 4 y 5** muestran los resultados obtenidos en la evaluación catalítica y en la caracterización con los sistemas estudiados.

Finalmente se encuentra una sección con las conclusiones del trabajo y de las recomendaciones que se pudieron extraer del mismo.

1.Estado del arte

1.1 Contexto de esta investigación

La escasez de combustibles fósiles convencionales, las emisiones crecientes de contaminantes producto de su combustión, y el aumento en sus costos, harán que las fuentes de biomasa sean cada vez más atractivas como fuentes de energía alternativas. Los expertos sugieren que el petróleo y las reservas de gas bastarán para sólo unas décadas más; con esto en mente, para suplir el aumento en la demanda de energía y reemplazar a las reservas de petróleo, combustibles como el biodiesel y el bioetanol están a la vanguardia como tecnologías alternativas, y su disponibilidad en un futuro será excelente (Tabla 1-1). Una de las opciones más interesantes para reemplazarlos es el biodiesel [1].

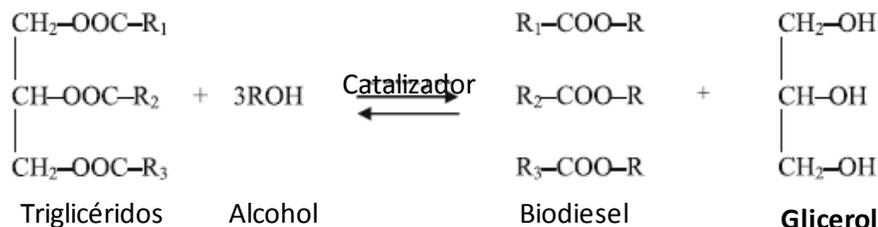
Tabla 1-1: Disponibilidad de los combustibles modernos [1].

Tipo de combustible	Disponibilidad	
	Presente	Futuro
Gasolina	Excelente	Moderado – pobre
Biodiesel	Moderado	Excelente
Gas natural	Excelente	Moderado
Celdas de hidrógeno	Pobre	Excelente

El biodiesel es un combustible renovable fabricado de aceites vegetales, grasas animales, y de aceites de cocción reciclados [1-14]. El biodiesel ofrece muchos beneficios [1]:

1. Es renovable.
2. Es energéticamente eficiente.
3. Está desplazando al combustible diesel derivado del petróleo.
4. Puede ser usado en muchos equipos a diesel con poca o ninguna modificación.
5. Puede reducir la emisión de gases de efecto invernadero.
6. Se pueden reducir las emisiones del tubo de escape.
7. No es tóxico, es biodegradable y es conveniente para ambientes sensibles.
8. Es producido a partir de recursos agrícolas o reciclados.

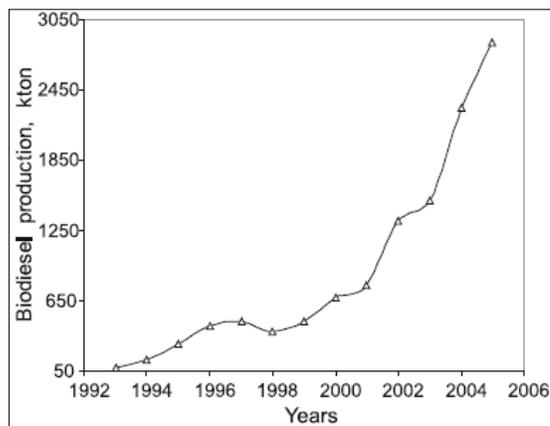
Uno de los principales procesos para la obtención del biodiesel es el denominado transesterificación [1-17] en el que se hace reaccionar un triglicérido de una grasa o aceite con un alcohol (Generalmente Metanol o Etanol), para formar ésteres (biodiesel) y glicerol o glicerina. Se han utilizado muchos catalizadores en los que se incluyen **ácidos** (como H_2SO_4 , HCl, sulfónico, zeolitas, resinas), **bases** (como NaOH, KOH, Na/CH₃OH, CaO o MgO, siendo los más comúnmente utilizados), el **metanol supercrítico** o la **biocatálisis**, generalmente con Lipasas [1, 9].

Figura 1-1: Transesterificación de triglicéridos con alcohol para obtener Biodiesel y glicerol [1].

Por cada 9 kilogramos de biodiesel producidos, se forma aproximadamente 1 kilogramo de glicerina cruda [18-20]; hoy en día, las plantas de producción de biodiesel están en la necesidad de crear métodos que permitan aumentar el ingreso por este subproducto.

Como lo muestra la Figura 1-2, ha habido un gran aumento en la producción de biodiesel en los países de la unión europea; en Estados Unidos la producción fue de alrededor de 450 millones de galones para 2007; en el mundo se obtuvo una producción de alrededor de 10 millones de toneladas para el año 2010 [18], y se estima que haya un crecimiento anual global en el mercado del 42% [17].

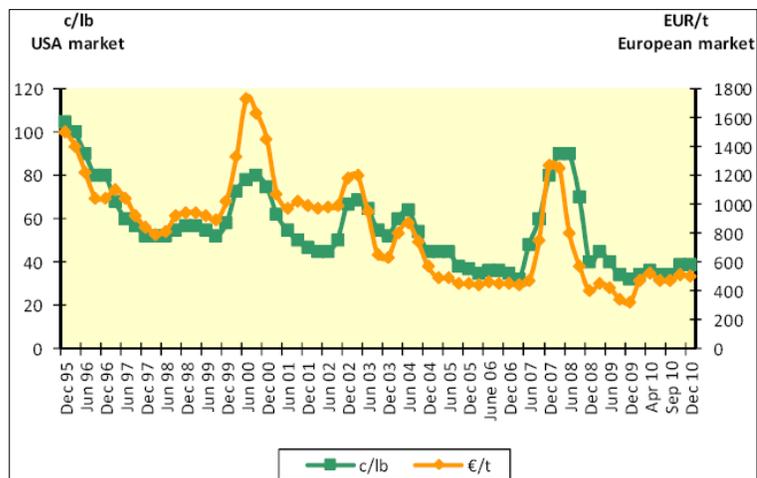
Sin embargo, la mayor desventaja para su comercialización es su alto costo cuando se compara con la producción actual del diesel derivado del petróleo, no obstante a esta capacidad de producción, se producirían ~1 millón de toneladas de glicerina cruda todos los años. Esta glicerina cruda puede purificarse por varios caminos [16], incluso por destilación al vacío para producir glicerina grado USP, pero la refinación de esta glicerina cruda, que contiene residuos de catalizador, agua y otras impurezas orgánicas es compleja y costosa, lo que representa una gran limitación para productores pequeños. Para ellos, el 50% de la glicerina cruda total que es generada es desechada y el remanente se vende a un precio bajo [17].

Figura 1-2: Producción de biodiesel de la unión europea (1993-2005) [1, 17].

Debido al rápido crecimiento en la producción de biodiesel, la oferta de glicerina seguirá aumentando, y los precios en el mercado continuarán cayendo [21-23] (como se observa en la Figura 1-3). Con un mercado saturado con nuevos suministros de glicerina que entran de la

industria del biodiesel, las plantas de producción están en la necesidad de aumentar el ingreso por el glicerol; si pudiera convertirse a propilenglicol, esta tecnología podría usarse en la planta de producción del biodiesel para aumentar la rentabilidad de la misma [18, 19]. La tecnología preferida para esto, sería la que permitiera convertir el glicerol crudo a temperaturas y presiones moderadas [19].

Figura 1-3: Precios de la glicerina 99,7% para USA y la UE (1995-2010) [21].



El valor añadido que se le pueda dar al glicerol contribuiría a la competitividad en el costo del proceso de producción del biodiesel. Como una consecuencia de esto, el glicerol ha sido reconocido como uno de los pilares más importantes en la conversión de materias primas derivadas de la biomasa a productos químicos con valor agregado [18, 24].

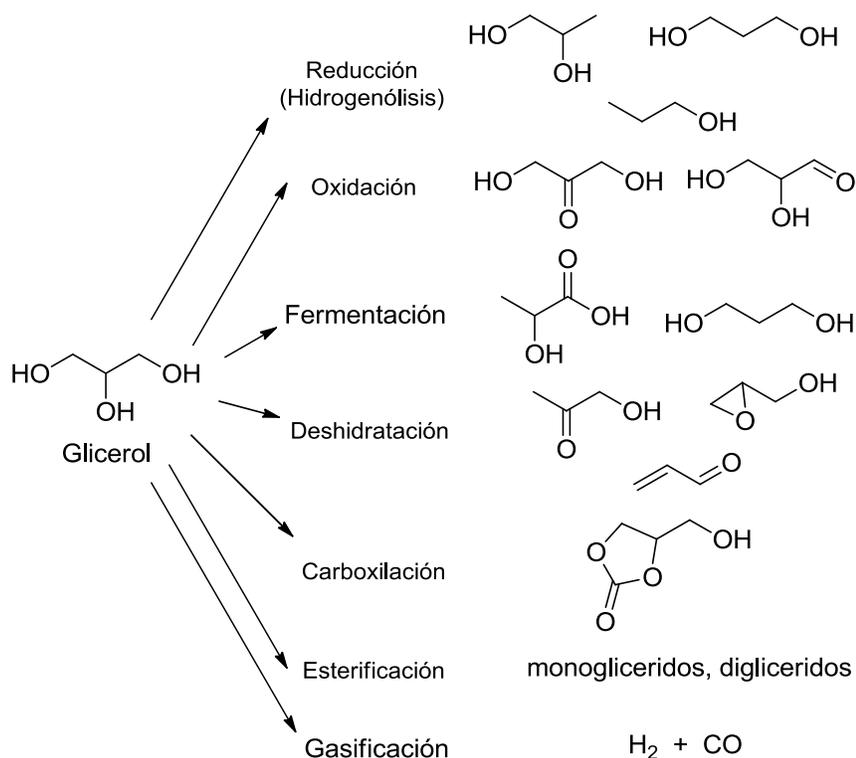
1.2 Características del sustrato, proceso y productos

El glicerol es un compuesto multifuncional, dada su muy baja toxicidad, es reconocido como seguro para el consumo humano y es bastante utilizado para la elaboración de cosméticos; en el área de la medicina se utiliza en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes, como excipiente y antiséptico; como baño calefactor; en la lubricación de maquinarias específicas; en disciplinas militares para la fabricación de explosivos y enfriar los cañones de las armas de fuego; como anticongelante; en la elaboración de productos de consumo; elaboración de resinas alquílicas; en la industria de lacas y pinturas; en la industria tabaquera; industria textil y del cuero [25].

La hidrogenólisis es una clase de reducción que envuelve la disociación de un enlace químico en un sustrato orgánico y la adición simultánea de hidrógeno a los fragmentos moleculares resultantes [18]. Es un proceso de deshidratación-hidrogenación [26], dado que el glicerol es un compuesto saturado y tiene una alta relación O/C (más grande que en muchos otros compuestos químicos), la hidrogenólisis del enlace C-O es claramente una de las rutas más atractivas para la conversión química del glicerol. Los productos resultantes tienen gran importancia económica e industrial [18, 27] (Figura 1-4 y Figura 1-5).

Por ejemplo, el 1,3-propanodiol [18] puede ser usado como monómero para policondensaciones para producir plásticos con características especiales: poliésteres, poliéteres y poliuretanos, actualmente es obtenido por el proceso Shell, con la hidroformilación del óxido de etileno y subsecuente hidrogenación; el proceso Dupont usa la fermentación de la glucosa para obtenerlo y otra síntesis usa la hidratación de acroleína. La producción anual es del orden de 10^5 toneladas casi que en su totalidad por síntesis química, las condiciones severas y el costo de los catalizadores hacen que por esta vía sea costoso obtenerlo.

Figura 1-4: Ejemplos de las conversiones posibles del glicerol [18].



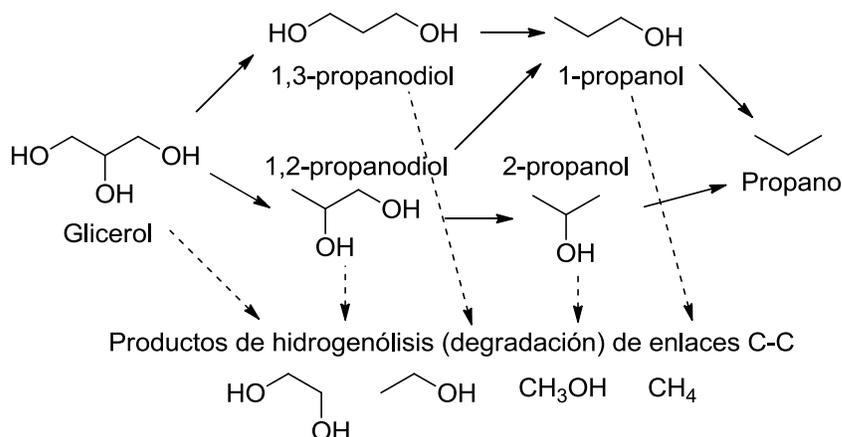
Productos como el 1- y 2-propanol son sustancias bastante usadas [18]. El 1-propanol es producido por hidroformilación del etileno y subsecuente hidrogenación, y es usado principalmente como solvente en tinta de impresión y como reactivo intermediario en la producción de n-propilacetato. La producción anual es de alrededor de 0,2 millones de toneladas y el precio actual está entre US\$ 1,2-1,8 kg^{-1} . El 2-propanol es producido por la hidratación de propileno y es usado principalmente como solvente, su producción es de 2 millones de toneladas y el precio en el mercado oscila entre US\$ 0,6-1,1 kg^{-1} .

El etilenglicol [18], es producido masivamente por hidratación del óxido de etileno y es principalmente usado como anticongelante, y como material para producir polietilentereftalato. La producción está cerca a los 7 millones de toneladas y su precio es de alrededor de US\$ 1 kg^{-1} .

El propanol y el etilenglicol [18] no son los principales objetivos de la conversión de glicerol, debido a sus bajos precios y a la pobre eficiencia atómica, comparadas al 1,3-propanodiol y 1,2-

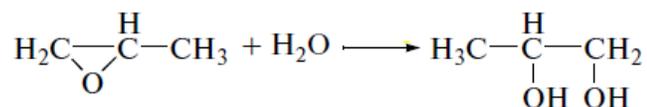
propanodiol, sin embargo, la escasez de combustibles fósiles o la necesidad de disminuir las emisiones de CO₂, pueden hacer estos procesos de producción importantes en el futuro.

Figura 1-5: Rutas de la hidrogenólisis del glicerol [18].



El 1,2-propanodiol (propilenglicol) es “generalmente considerado como seguro” (GRAS, siglas en inglés) por la Administración de Alimentos y Medicamentos estadounidense (FDA). Tiene bastantes aplicaciones en las que se destacan: humectante en productos farmacéuticos, cosmética, alimentos y tabaco; como lubricante íntimo genital; como solvente para coloración de alimentos y saborización; como anticongelante; en desinfectantes de manos, lociones antibacterianas y soluciones salinas; en la industria de la pintura; en criogenia; como fluido hidráulico; como agente preservante; importante intermediario y material de partida para la producción de resinas de poliéster, etc. [19, 28-30].

La producción global es de alrededor de 1,4 millones de toneladas por año [18], con un crecimiento anual del 4% [19], y es producido comercialmente por hidratación del óxido de propileno [19, 29-33]:



El glicerol se puede encontrar con un precio aproximado de 0,4 dólares por kg, el propilenglicol puede tener un valor hasta 5 veces mayor, los precios de este compuesto se encuentran entre 1,8 y 2,2 dólares por kilogramo.

Aunque el factor costo-competitividad es aún una barrera importante para el proceso de producción de biodiesel (frente a la diesel), la conversión catalítica heterogénea del glicerol en 1,2-propanodiol (propilenglicol) es un proceso atractivo económico y ambiental [18, 32], y contribuiría a aumentar la rentabilidad del proceso de obtención del biodiesel.

1.3 Catalizadores usados en la hidrogenólisis de glicerol

1.3.1 Uso de metales nobles

Hay varias rutas para obtener propilenglicol a partir de recursos renovables, la más común como observamos anteriormente, es a través de la hidrogenólisis de glicerol a altas temperaturas y presiones, en presencia de un catalizador metálico para producir propilenglicol y otros polioles [18, 19, 26].

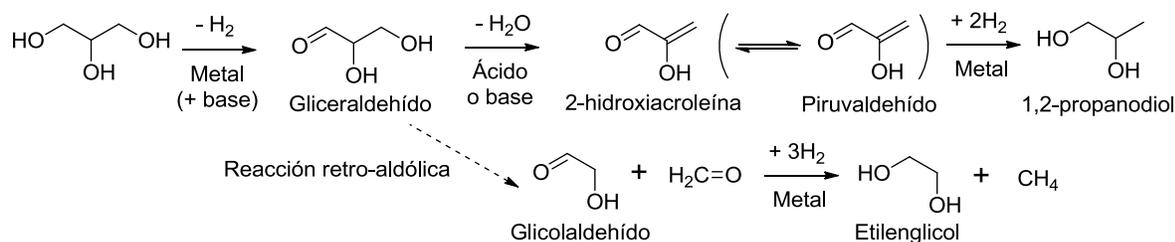
A pesar de algunos esfuerzos, esta reacción de gran importancia, se limita a la producción a escala de laboratorio debido a las desventajas comunes encontradas en las tecnologías existentes para su aplicación industrial [19], una de ellas es el uso de altas temperaturas y presiones que hacen necesario la utilización de equipos de alta presión, aumentando el costo del proceso.

Una desventaja adicional es el uso de soluciones diluidas de glicerol para esta reacción, típicamente entre el 10-30% en peso, esto reduce el rendimiento espacio-tiempo promedio de la reacción, aumentando el consumo de energía del proceso y a su vez disminuyendo su rentabilidad [19]. Una última desventaja es la baja selectividad hacia el propilenglicol y las bajas conversiones.

Los catalizadores usados en la reacción de hidrogenólisis del glicerol son metales nobles, ya que estos son conocidos por permitir la activación de las moléculas de hidrógeno y son usados ampliamente como catalizadores de hidrogenación [18].

Nakagawa *et al.* [18] por ejemplo, presentan el mecanismo propuesto por Montassier y colaboradores para la hidrogenólisis de glicerol sobre Ru. Este mecanismo muestra la formación de gliceraldehído como intermediario, cuya deshidratación y subsecuente hidrogenación produce el 1,2-propanodiol. También se muestra la formación de otros productos de degradación como el etilenglicol (Figura 1-6). Muchos autores están de acuerdo con la presencia de gliceraldehído en la reacción y con este mecanismo [19, 27, 34].

Figura 1-6: Mecanismo propuesto por Montassier para la hidrogenólisis de glicerol [18].



Los metales nobles, generalmente presentan bajas selectividades hacia el propilenglicol, debido a la hidrogenólisis competitiva de los enlaces C-C y C-O, como lo muestra Dasari *et al.* [19], lo que da como resultado la excesiva degradación del glicerol para formar alcoholes más pequeños y gases; fenómeno igualmente descrito por otros autores [24, 27].

Kusunoki *et al.* [24], muestran un test de actividad para metales nobles soportados sobre carbón, en donde el Ru presenta la mayor actividad (pero los principales productos son derivados de las reacciones de *cracking*), y el Pt y el Pd muestran la mayor selectividad hacia el producto deseado. En cambio, Miyazawa y colaboradores [26] describen que el Ru/C es mucho más selectivo hacia propilenglicol que otros metales nobles en la hidrogenólisis del glicerol, siendo la tendencia en la actividad de hidrogenación Ru/C >>>> Rh/C > Pt/C > Pd/C.

La formación de propilenglicol es favorable (junto con la prevención de la hidrogenólisis excesiva a propanoles) en un catalizador de Ru/SiO₂ (Ru 5%) [35]. El etilenglicol se origina directamente de la degradación del glicerol. El catalizador parece ser estable (en términos de conversión) después de ser usado dos veces, pero la selectividad si se ve disminuida, debido principalmente a la hidrogenólisis a propanoles. El agua aparentemente no afecta la conversión.

En la Tabla 1-2, se presentan algunas características de catalizadores de metales nobles sobre soportes neutros en la reacción de hidrogenólisis de glicerol; como se puede observar el metal más usado es el rutenio.

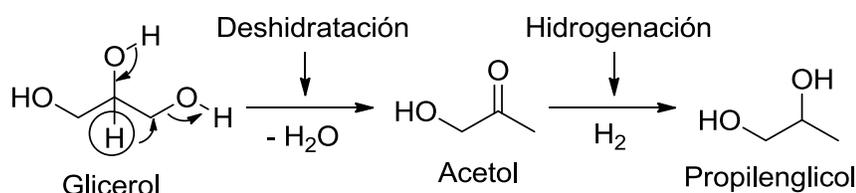
Tabla 1-2: Algunas características de especies citadas en la literatura como catalizadores de metales nobles mono-metálicos sobre soportes neutros para la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad PG (%)	Condiciones			Referencias
			T (K)	P H ₂ (MPa)	t (h)	
Ru/C (5 wt%)	43,7	40,0	473	1,38	24	[18, 19]
	42,8	39,8	453	5	12	[27]
	6,3	17,9	453	8	10	[24]
	3,5	26,4	393	8	10	[26]
Ru/C (10 wt%)	Baja	12,0	483	6	-	[18]
Ru-S/C (10 wt%)	Baja	79,0	483	6	-	[18]
Ru/CNT (5 wt%)	42,3	60,2	473	4	12	[18]
Ru/SiO ₂	3,1	55,2	453	5	12	[27]
Pt/C (5 wt%)	34,6	82,7	473	1,38	24	[18, 19]
	1,1	87,6	453	8	10	[24]
	<0,3	27,7	393	8	10	[26]
Pd/C (5 wt%)	5,0	72,0	473	1,38	24	[18, 19]
	0,7	93,1	453	8	10	[24]
	<0,2	30,7	393	8	10	[26]
Rh/C (5 wt%)	0,3	58,6	453	8	10	[24]
	1,9	62,8	393	8	10	[26]
Rh/SiO ₂ (5 wt%)	7,2	38,1	393	8	10	[18]

Los catalizadores de metales nobles, generalmente dan más de un producto [18]. Para aumentar la selectividad a uno solo de ellos, la adición de un ácido o de una base (en menos casos) como cocatalizador es lo más aplicado para esta reacción.

Muchos autores [20, 24, 26, 36-40], están de acuerdo con el mecanismo propuesto por Dasari *et al.* [19] mostrado en la Figura 1-7. La adición de sólidos ácidos es muy efectiva para incrementar la conversión y la selectividad de la hidrogenólisis [24]. La resina *Amberlyst*, presenta mayor actividad que el H_2SO_4 cuando actúan como cocatalizadores bajo condiciones moderadas de reacción.

Figura 1-7. Mecanismo propuesto por Dasari *et al.* para la hidrogenólisis de glicerol [19].



Otros autores [27] consideran la posibilidad de que se den dos mecanismos de reacción: 1) Ruta del acetol, 2) Ruta del gliceraldehído. La primera se da razonablemente bajo condiciones ácidas, y la segunda, propuesta por Montassier (Figura 1-6), bajo condiciones neutras. También describen que bajo unas condiciones dadas de reacción, el efecto del soporte sobre la selectividad del producto estaría relacionado con la posible influencia de éste, en las rutas de reacción propuestas en presencia del catalizador metálico.

Un buen catalizador de hidrogenólisis debe promover la deshidratación del glicerol a acetol y la subsecuente hidrogenación al producto deseado (1,2-propanodiol), suprimiendo las reacciones de degradación [20]. Los mismos autores comentan que no es deseable usar agua en la carga inicial (ya que se han encontrado niveles de conversión más altos con glicerol puro que con soluciones acuosas), y en presencia de esta la selectividad hacia propilenglicol decrece.

Alhanash *et al.* [34] sugieren que la hidrogenólisis de glicerol sucede por los dos mecanismos discutidos anteriormente. Ellos indican igualmente que la selectividad hacia el propilenglicol disminuye al aumentar la concentración de glicerol en la reacción, caso contrario sucede con el 1-propanol y el acetol. El acetol posiblemente a que hay un equilibrio más favorable para su formación a bajos contenidos de agua.

Balaraju *et al.* [36], sugieren que existe una relación lineal entre la acidez del catalizador y la conversión del glicerol, y que con un aumento en la acidez aumenta la selectividad hacia propilenglicol y decrece la del etilenglicol, la presencia de acetol indica que la deshidratación del glicerol toma lugar en los sitios ácidos (confirmando el rol del sólido ácido en la reacción) y la hidrogenación sobre el metal.

La ruta de la reacción de glicerol a propilenglicol sucede por un efecto bifuncional: el sólido ácido cataliza la deshidratación y la sucesiva hidrogenación la hace el metal [37]. El uso de soluciones más concentradas de glicerol (con menos agua), debe hacer que el paso de deshidratación sea más eficiente [38], una solución al 80 % de glicerol (una concentración similar al glicerol obtenido

como subproducto del proceso de producción de biodiesel), y una relación H_2 /glicerol de 0,4 proporciona la mejor selectividad hacia propilenglicol según los estudios realizados.

Miyazawa *et al.* [39] describe este proceso de obtención de propilenglicol como potencial, ya que el método se da en un paso y es simple, en contraste al utilizado actualmente, que se realiza en multipasos. Hwan Lee *et al.* [40] muestran que catalizadores de Ru soportados en sólidos con estructura similar a las hidrotalcitas, modificados con Ca y Zn presentan una mayor acidez y una mayor dispersión del metal sobre el soporte que los catalizadores de Ru/ Al_2O_3 . Esto los hace mejores catalizadores, ya que la acidez es importante para la selectividad y la dispersión del metal estaría asociada con la actividad.

Li *et al.* [41] presentan el uso de un catalizador bimetalico de Ru-Fe sobre nanotubos de carbono, bastante estable y con una reusabilidad excelente. El Fe se encuentra en dos formas: Metálico, interactuando con el Ru para formar aleaciones y como óxido, del tipo FeO y FeO_{1+x} ($0 < x < 0,5$). La actividad es atribuida a un efecto sinérgico entre la aleación y el óxido, pero un exceso de las especies de óxido de hierro puede bloquear la superficie, y por ende disminuir la actividad del catalizador.

La adición de K, Cu y Mo afectan la reducibilidad y acidez de catalizadores de Ru/ SiO_2 [42]. Los sólidos modificados con Cu y Mo presentan una mayor acidez, asociada a una mayor selectividad a la división de los enlaces C-O. Por el contrario el K tiene un efecto de pasivación y suprime la reacción. El Mo reduce la actividad, dada su fuerte interacción con el Ru, y aumenta la selectividad a productos de hidratación. El Cu, aunque disminuye un poco la actividad del catalizador, aumenta la selectividad a propilenglicol.

Otros estudios incluyen la combinación de materiales soporte, como es el caso de la bentonita y el TiO_2 [43]. La actividad del catalizador de Ru/ TiO_2 se incrementa en un 80% con la adición de bentonita en una relación 1:2 Bentonita/ TiO_2 . Esto se explica con el aumento de la acidez de la mezcla de soportes (importante para el rol del catalizador), y al Ru, bien disperso sobre la superficie y con un tamaño de partícula de 1,5 nm. Este catalizador es reusable y permanece activo aún incluso después de ser regenerado 4 veces.

Un estudio que involucra el desempeño de catalizadores a base de Ru, Pd y Pt [44], con y sin combinación de sólidos ácidos (en los que se cuentan resinas poliméricas de intercambio iónico, sólidos de Si/Al y H_3PO_3/SiO_2). Demuestra que el catalizador a base de Ru es el que presenta el mayor desempeño hacia la producción de propilenglicol y los que contienen Pd tienen resultados promisorios hacia la formación de 1-propanol. Sin embargo con estos catalizadores los autores encontraron la formación de productos de condensación.

Gandarias *et al.* [45] trabajaron con platino como catalizador de hidrogenación, describen que reacciones como *cracking*, adición y *coking* con metales nobles también ocurren simultáneamente con la deshidratación/hidrogenación.

Peng *et al.* [46] exploraron la hidródeoxigenación catalítica de alcoholes de 3 carbonos sobre un catalizador de Pt/ Al_2O_3 en fase acuosa. Describen que los principales mecanismos de reacción son la deshidrogenación que sucede sobre el Pt y la deshidratación en la alúmina. En las condiciones de análisis la presencia de un grupo terminal hidroxilo en los alcoholes demostró ser crítico para la escisión del enlace C-C ya que permite formar el aldehído, intermediario esencial para que se de la

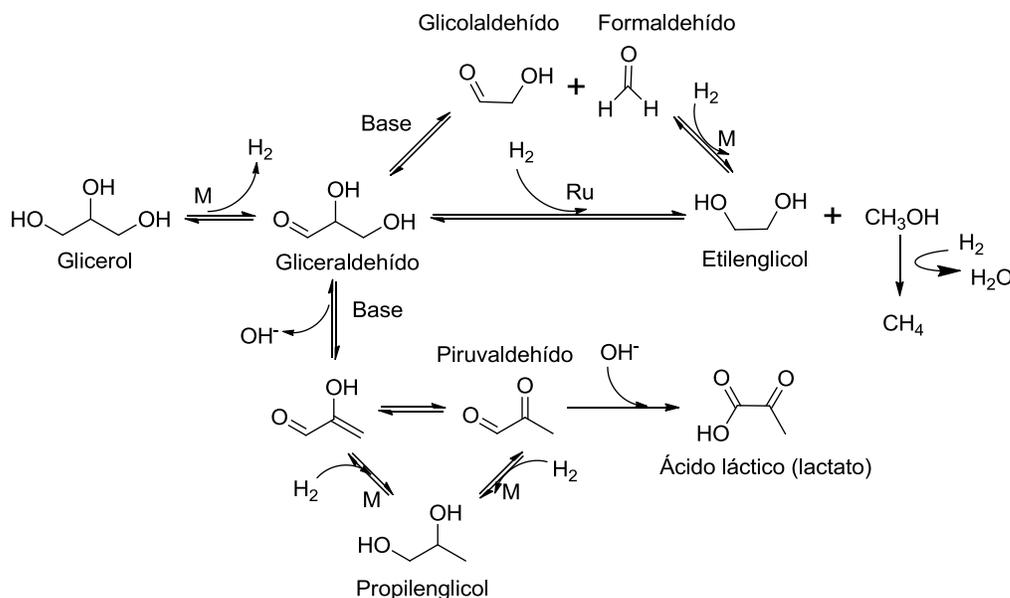
descarbonilación y la descarboxilación, es por eso que la velocidad de reacción decrece en la secuencia de 1,3-propanodiol \approx glicerol $>$ 1,2-propanodiol \approx 1-propanol.

Otro ejemplo de catalizadores a base de platino en diferentes soportes, es el traído por Delgado y colaboradores [47], entre los soportes se incluyen Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y TiO_2 . Los catalizadores se emplearon en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno, y en las condiciones experimentales el Pt/TiO_2 fue el más activo y selectivo a productos C_3 (propanodiolos y propanoles). Los autores señalan que el catalizador más activo no es el que presenta la acidez más alta, ya que describen, que aunque la acidez es necesaria en la reacción de deshidratación, una acidez muy alta puede promover la ruptura de enlaces C-C, vía craqueo ácido.

Una muestra más de la importancia de los sitios ácidos y metálicos en el mecanismo de reacción (Figura 1-7) es dada por Rodrigues y compañía [48]. Ellos usan el sistema de Pt y alúmina, pero con la incorporación de Niobio; el alto rendimiento hacia la producción de propilenglicol se explica por la generación de nuevos sitios ácidos Brønsted debido a la presencia de enlaces Nb-O, efectivos para el primer paso de la reacción, y a su influencia en la reducción del Pt.

Aunque los metales nobles son excelentes catalizadores de hidrogenación, sobre todo el Ru para el caso de estudio [49], este metal promueve excesivamente la división de los enlaces C-C, resultando en una alta selectividad hacia hidrocarburos.

Figura 1-8: Mecanismo propuesto por Maris y Davis para la hidrogenólisis de glicerol [49].



El uso de bases como NaOH y CaO , hace necesario el estudio de los mecanismos en medio básico, como el propuesto por Maris & Davis [49] (Figura 1-8), basados en el mecanismo de Montassier [18], mostrado en la Figura 1-6. El efecto de la base no solo se ve reflejado en el mecanismo de la Figura 1-8 (para la obtención de distintos productos de degradación y para elucidar cuales rutas son catalizadas por metal y cuales por base), sino en el aumento de la velocidad de hidrogenólisis del glicerol [49] y en el aumento de la actividad del Pt, que es menor a la del Ru en condiciones

neutras. Dado que la selectividad hacia el etilenglicol permanece casi inalterada en la presencia de base, este producto se debe principalmente a la catálisis por el metal.

Feng *et al.* [50] utilizaron el catalizador de Ru/TiO₂ para la hidrogenólisis de glicerol, alcanzando una alta conversión y selectividad hacia propilenglicol en medio básico. La base ayuda en el primer paso de deshidrogenación del glicerol para formar gliceraldehído y promueve su deshidratación a 2-hidroxiacroleína. El grupo OH⁻ ataca preferiblemente el C₂ que al C₁ del gliceraldehído, ya que el H del C₂ es más ácido que el del C₁, por eso se explica las cantidades trazas formadas de 1,3-propanodiol y por ende la alta selectividad de la reacción. ***mecanismo al detalle**

Para catalizadores bimetalicos de metales nobles, la formación de etilenglicol se ve favorecida en condiciones neutras. A alto pH se favorece la formación de lactato y PG, aunque se observan selectividades cuantitativamente similares a las que se obtienen con solo Ru como catalizador [51]. No obstante, la reacción no solo depende del pH; estas reacciones son conocidas por ser sensibles estructuralmente, la actividad y selectividad también dependen de la estructura superficial del catalizador, del tamaño de partícula, y de los aditivos. Existen estudios en donde se muestra que al agregar azufre y aumentar su carga en el catalizador, la selectividad hacia propilenglicol aumenta, esto reportado por Lahr *et al.* [52], pero aunque no cambian las energías de activación hacia productos de degradación, si disminuye bastante la actividad.

Otro ejemplo de catalizadores con soportes básicos, es el del Pt sobre hidrotalcita [53]. Éste posee una fuerte alcalinidad y las partículas de Pt son pequeñas y están altamente dispersas, lo que hace que tenga un buen desempeño para la reacción deseada, exhibiendo una alta actividad y selectividad a propilenglicol.

Auneau *et al.* [54] reportan la transformación de soluciones alcalinas de glicerol en la presencia de catalizadores soportados de iridio, bajo atmósferas reductiva e inerte. Bajo atmósfera de H₂ se promueve la formación de propilenglicol, y en helio se favorece la de ácido láctico, usando como catalizador Ir/C. El uso de CaCO₃ como soporte, favorece la formación de ácido láctico, pero el catalizador solo presenta una actividad moderada.

El metal activo, el soporte y la temperatura tienen una altísima influencia en la hidrogenólisis de glicerol. Dam y colaboradores [55] usaron por ejemplo 19 catalizadores (Metal: Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir; soportes: Al₂O₃, C, SiO₂, BaSO₄, CaCO₃; T: 150-200 °C, pH 9-12) y los examinaron usando 30 experimentos. Observaron lo sucedido con la adición de ácido bórico. Encontraron una fuerte relación entre el pH y la selectividad a 1,2-propanodiol. Si se baja el pH es mayor la selectividad a propilenglicol porque se suprime la formación de lactato (catalizado por base).

En la tabla 1-3, se presentan algunos ejemplos de catalizadores bifuncionales encontrados en la literatura.

Tabla 1-3. Características de algunos sistemas catalizador de metal noble-cocatalizador ácido o básico para la hidrogenólisis de glicerol.

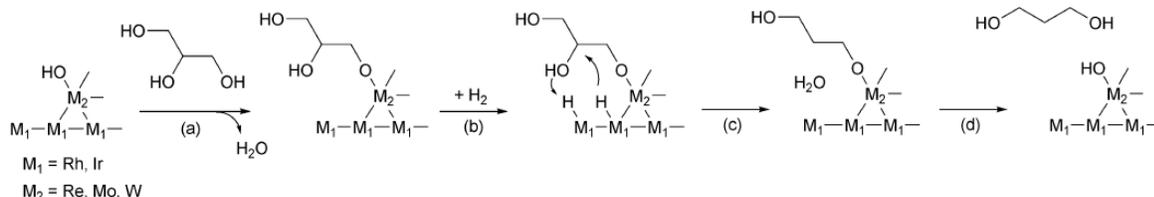
Catalizador	Conversión (%)	Selectividad PG (%)	Condiciones			Referencias
			T (K)	P H ₂ (MPa)	t (h)	
Ru/C + Amberlyst 15	79,3	74,7	393	8	10	[18, 37]
Ru/C + Amberlyst 70	48,8	70,2	453	8	10	[18, 39]
	60,0	11,0	433	6	8	[38]
Ru/C + SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	8,5	58,9	453	8	10	[24]
Ru/C + BEA	9,8	51,4	453	8	10	[24]
Ru/C + NaY	10,8	36,5	453	5	12	[27]
Ru/C + USY	6,7	82,0	453	8	10	[24]
Ru/C + MFI	7,4	44,2	453	8	10	[24]
Ru/C + H ₂ WO ₄	5,9	79,4	453	8	10	[24]
Ru/C + H ₂ SO ₄	3,2	47,4	413	8	10	[24]
	5,1	56,3	393	8	10	[37]
Ru/C + HCl	0,9	34,0	393	8	10	[37]
Ru/C (5 %) + Nb ₂ O ₅	44,6	60,9	453	6	8	[18, 36]
Ru/C (5 %) + H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂ (15%)	44,0	64,3	453	6	8	[18, 36]
Ru/Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (5%)	21,0	95,8	423	0,5	10	[18, 34]
Ru/Al ₂ O ₃ (5%)	69,0	37,9	513	8	5	[18, 20]
Ru/Y-Al ₂ O ₃ (5%)	34,3	47,3	453	5	12	[27]
Ru/Y-Al ₂ O ₃	45,6	59,2	453	2,5	18	[40]
Ru ₂ Fe ₁ /CNT (Ru=5%)	86	52	473	4	12	[41]
Pt/Al ₂ O ₃ (3%)	4	75	473	4	6	[46]
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1%)	19,0	31,9	493	4,5	24	[18, 45]
Pt/C + Amberlyst	0,5	4,4	413	8	10	[24]
	<0,3	27,1	393	8	10	[37]
Pd/C + Amberlyst	0,3	6,1	413	8	10	[24]
	<0,2	26,6	393	8	10	[37]
Rh/C + Amberlyst	6,4	19,5	413	8	10	[24]
	3,0	32,7	393	8	10	[37]
Rh/C + H ₂ WO ₄	1,3	56,7	453	8	10	[24]

Ru-Mg/Al	47,3	61,1	453	2,5	18	[40]
Ru-CaMg/Al	56,7	78,4	453	2,5	18	[40]
Ru-ZnMg/Al	55,6	75,1	453	2,5	18	[40]
Ru-CaZnMg/Al	58,5	85,5	453	2,5	18	[40]
Ru/TiO ₂ (5%)	66,3	47,7	453	5	12	[27]
Ru/TiO ₂ (2%)	46,0	63,0	453	6	8	[32]
Ru/TiO ₂ (5%) + LiOH	89,6	86,8	443	3	12	[18, 50]
Ru/bentonite-TiO ₂ (1:2)	69,8	80,6	423	2	7	[43]
Ru/C (5%) + NaOH (0,01 M)	48	27	473	4	5	[18, 49]
Pt/C (3%) + NaOH (0,01 M)	25	55	473	4	5	[18, 49]
Ru/C (5%) + NaOH (0,8 M)	100	19	473	4	5	[18, 49]
Pt/C (3%) + NaOH (0,8 M)	92	46	473	4	5	[18, 49]
Ru/C (5%) + CaO (0,01 M)	50	46	473	4	5	[18, 49]
Pt/C (3%) + CaO (0,01 M)	40	71	473	4	5	[18, 49]
Ru/C (5%) + CaO (0,8 M)	85	36	473	4	5	[18, 49]
Pt/C (3%) + CaO (0,8 M)	100	36	473	4	5	[18, 49]
Pt-Ru/C (1.9%-4.7%) + NaOH	100	18	473	4	5	[18, 51]
Au-Ru/C (0.85%- 5.0%) + NaOH	100	12	473	4	5	[18, 51]
Pt/Hidrotalcita (2%)	92	93	493	3	20	[18, 53]
Ir (0,6%)/C (NaOH 1M)	51	37	453	5	8	[54]

Además del uso de cocatalizadores ácidos o básicos, en donde el principal producto es el 1,2-propanodiol, los catalizadores de metales nobles modificados con óxidos de metales, pueden ser otra opción para obtener un catalizador apropiado para la reacción de interés. Con las condiciones adecuadas se puede obtener otro producto de gran valor, el 1,3-propanodiol; como no es el interés del proyecto se tocará el tema muy sutilmente para observar algunas de las características de uso.

El mecanismo propuesto para la reacción en este tipo de catalizadores es el descrito en las referencias [18], [56] y [57], mostrado en la figura 1-9.

Figura 1-9: Mecanismo de hidrogenólisis de glicerol sobre catalizadores de metales nobles modificados con óxidos metálicos [18].



Shinmi *et al.* [57] agregaron Re, Mo y W al catalizador de Rh/SiO₂, aumentando su actividad catalítica en la hidrogenólisis de glicerol, usando agua como solvente. La formación de 1,3-propanodiol es promovida por la modificación con Re, de esta manera se suprime el rompimiento de enlaces C-C comparado con el Rh/SiO₂. Los estudios indican la formación de *clusters* de ReO_x sobre la superficie de las partículas de Rh metálico causando un efecto sinérgico, donde la hidrogenólisis del glicerol ocurre en la interface de estas dos especies.

Ma *et al.* [58-60], muestran un catalizador de Ru-Re que presenta alta actividad en la hidrogenólisis de glicerol, en donde el Re tiene un efecto promotor en el aumento de la conversión y selectividad hacia propanodiol, y no hacia el etilenglicol. Tampoco en la hidrogenólisis del 1,2-propanodiol o el 1,3-propanodiol hacia 1-propanol y 2-propanol. Esto es debido al efecto sinérgico del óxido de Renio (sitios ácidos) y el Ru⁰, mientras mayor es el contenido de ReO₃, mayor es el contenido de sitios ácidos y mayor es la actividad, ya que en él se dará la deshidratación y la hidrogenación se dará en los sitios metálicos del Ru [61].

Se han obtenido selectividades de hasta cerca del 60% para 1,3-propanodiol con catalizadores de Ir-ReO_x/SiO₂ [62], en donde, en forma similar a la referencia [57], se cree que se forman *clusters* de óxido de Re sobre la superficie del Ir. Gong *et al.* [63], usaron catalizadores de Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂, que pueden ser más efectivos y selectivos para la hidrogenólisis de glicerol a 1,3-PD en medio acuoso, en el cual, el TiO₂ aumenta la dispersión del Pt en el catalizador bifuncional ácido-metal, y en donde las especies de WO₃ regulan la acidez del catalizador produciendo sitios ácidos Brønsted que juegan un rol clave en la formación del producto.

En la hidrogenólisis de glicerol se han usado catalizadores de Pt/WO₃/ZrO₂ para obtener 1,3-propanodiol, con un rendimiento del 24% [64], en donde se sugiere que el sitio activo para la reacción puede ser Pt sobre WO₃ soportado en ZrO₂ y en el que el modo de preparación del catalizador es crítico para obtener buenos resultados.

Wawrzetz *et al.* [65], describen algunas de las transformaciones del glicerol en fase acuosa, usando como catalizador Pt/Al₂O₃ (catalizador ácido-metal), y describen por ejemplo, la ruta del intermediario 3-hidroxiopropanal, en el que se da el 1,3-propanodiol, y la de la hidroxiacetona, que se da en mayor medida, y conduce a al propilenglicol.

La tabla 1-4 muestra algunos ejemplos de catalizadores de esta índole.

Tabla 1-4. Características de algunos sistemas catalizador de metal noble soportado en óxidos metálicos usados en hidrogenólisis del glicerol.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad PG (%)	Condiciones			Referencias
			T (K)	P H ₂ (MPa)	t (h)	
Ru-Re/SiO ₂	51,7	44,8	433	8	8	[58, 59]
Ru-Re/ZrO ₂	56,9	47,2	433	8	8	[58]
Ru-Re/H-ZSM5	54,2	41,5	433	8	8	[58]
Ru-Re/H-β	52,8	42,8	433	8	8	[58]
Ru-Re/TiO ₂	36,3	46,4	433	8	8	[58]
Ru/Al ₂ O ₃ + Re ₂ (CO) ₁₀	53,4	50,1	433	8	8	[60]
Ru/ZrO ₂ + Re ₂ (CO) ₁₀	27,1	53,1	433	8	8	[60]
Ru/C + Re ₂ (CO) ₁₀	59,4	56,6	393	8	8	[60]
Rh-ReO _x /SiO ₂ (Re/Rh=0,5)	79,0	38,0	393	8	5	[18, 57]
Rh-MoO _x /SiO ₂ (Mo/Rh=0,06)	44,1	30,4	393	8	5	[18, 57]
Rh-WO _x /SiO ₂ (W/Rh=0,13)	33,7	43,2	393	8	5	[18, 57]
Rh-ReO _x /SiO ₂ (Re/Rh=0,5)	> 99,0	3,0	393	8	24	[18]
Ir-ReO _x /SiO ₂ (Re/Ir=1)	81,0	4,2	393	8	36	[18, 56]
Ir-ReO _x /SiO ₂ (Re/Ir=1)	44,9	5,8	393	8	12	[62]

1.3.2 Metales del primer período de transición

Los metales nobles son muy usados como catalizadores de hidrogenación, pero metales como Cu, Ni y Co, de igual forma, son capaces de activar moléculas de H₂ y desde luego, también son usados como catalizadores de hidrogenación, aunque su actividad es generalmente menor que la de los metales nobles. No obstante, su precio y su alta resistencia al envenenamiento por trazas de impurezas los hace muy importantes.

La hidrogenólisis selectiva de glicerol a propilenglicol requiere la división de enlaces C-O por H₂, sin ataque de los enlaces C-C. El Cu, Ni o el Co tienen un desempeño superior, ya que casi no producen productos de degradación como lo hacen los metales nobles (en los que encontramos hidrogenólisis competitiva de C-C y C-O) y con ellos se podría obtener alta selectividad hacia el propilenglicol. Esta clase de catalizadores puede mantener el propilenglicol formado (porque tienen más baja actividad a la hidrogenólisis del PG que a la de glicerol), y por ende podría limitarse la formación de productos no deseados.

Uno de los metales más usados para la hidrogenólisis del glicerol es el Cu; por ejemplo, Wang y Liu [66] describen el uso de catalizadores a base de Cu y ZnO, que poseen características bifuncionales basadas en el mecanismo de la Figura 1-7. El ZnO aporta los sitios ácidos y el Cu los de hidrogenación, el tamaño de partícula es pieza importante para la conversión y selectividad hacia el propilenglicol. Con esta bifuncionalidad están de acuerdo Balaraju y colaboradores [67]. De esta manera para una alta conversión y alta selectividad es necesario un catalizador con relación 50:50 Cu-Zn, y con pequeño tamaño de partícula.

Sin embargo, Wang y colaboradores [68], utilizando el mismo sistema catalítico, Cu-ZnO, en un trabajo más reciente describen el mecanismo vía deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído, seguido de una deshidratación e hidrogenación a propilenglicol. Como vemos, aún no hay certeza del mecanismo involucrado en la hidrogenólisis de glicerol.

Bienholz *et al.* prepararon catalizadores de CuO/ZnO por el método de gel-oxalato [69]. Por este método, los catalizadores tienen mayores conversiones comparados con los preparados por el método de la coprecipitación (aunque ambos presentan selectividades de más del 90% hacia propilenglicol). Si se usa como solvente 1,2-butanodiol se obtiene una conversión del 55% mientras que es de solo el 5% en solución acuosa. La desventaja al usar este tipo de sólidos es que al agua formada como subproducto de la reacción (aún cuando no es cargada al inicio en el reactor) incrementa el tamaño de los cristales de cobre, que se refleja en una pérdida de área superficial y por ende de la actividad. Desactivación del catalizador, que no depende significativamente del aumento en la temperatura.

Aunque estos catalizadores de cobre-óxido de zinc muestran una alta actividad y selectividad en la hidrogenólisis del glicerol, sufren una desactivación fuerte en el curso de la reacción, la modificación del sólido con Ga₂O₃ [70], aumenta la estabilidad del catalizador y aún después de cuatro experimentos consecutivos no se observa desactivación. Esta podría ser la solución para prevenir la desactivación de catalizadores a base de Cu-Zn.

Chaminand *et al.* [71] usaron varios catalizadores para la hidrogenólisis, a 180 °C y 80 bar de H₂, en los que se incluyen metales como Cu, Pd y Rh, soportes como ZnO, C, Al₂O₃; solventes (H₂O, tetrametilsulfona, dioxano) y aditivos (H₂WO₄). Obtuvieron selectividad del 100% para una solución de glicerol en agua en la presencia del catalizador CuO/ZnO, aunque las conversiones obtenidas con los distintos sólidos no alcanzaron el 22%.

Otros autores [72], trabajaron con el sistema Cu/Zn y Al, obteniendo el mejor desempeño para un catalizador con una relación de 1:1:0,5. Con base en el mecanismo de deshidratación-hidrogenación propusieron un modelo para describir los datos experimentales y determinaron las energías de activación del proceso en las condiciones trabajadas: 86,56 kJ/mol para el paso de deshidratación y 57,80 kJ/mol para el de hidrogenación. Esto sugiere que el paso limitante del

proceso es la deshidratación, y debe ser el punto a atacar si se desea obtener un catalizador adecuado para este tipo de reacciones.

El efecto de la preparación del catalizador Cu-ZnO/Al₂O₃, por los métodos de impregnación, coprecipitación y sol-gel, fue estudiado por Panyad *et al.* [73], quienes encontraron que el método de impregnación es el que ofrece la mayor actividad y estabilidad del catalizador. Ellos encontraron que la formación de coque y la sinterización del metal (Cu) son las principales causas de desactivación del catalizador.

Óxidos mixtos derivados de un precursor “tipo hidrotalcita” también se usaron en esta reacción, con los metales Cu, Co, Ni, Mg, Zn y Al [74]. El de mejor desempeño, Cu/Zn/Al (1:1:4), con una selectividad entre el 93% y 94% a propilenglicol, con las siguientes condiciones: 5% en masa del catalizador a 80% de una solución acuosa de glicerol, temperatura de reacción 200 °C, 200 psi y un tiempo de reacción de 24h.

Guo *et al.* [75] utilizan el Cu como catalizador y hacen el estudio sobre diferentes soportes, en los que se incluyen algunos tipos de zeolitas y la γ -Al₂O₃, siendo esta última en donde se consiguen los mejores resultados, con una conversión del 49,6% y una selectividad hacia propanodiol del 96,8%. Otro catalizador a base de Cu:Al nanoestructurado preparado por coprecipitación [76], este presenta una selectividad hacia propilenglicol de 91%, con una conversión del 29 y 76% a unas temperaturas de 473 y 513 K, respectivamente. Presenta una alta acidez indicada por medidas de TPD de amoníaco (sin usar ningún cocatalizador ácido), aparentemente adecuada para la hidrogenólisis vía deshidratación-hidrogenación.

Un catalizador con una estructura tipo espinel, a base de Cu y Al, se sintetizó por el método sol-gel, usando ácido cítrico como surfactante [77]. El sistema de CuAl₂O₄ calcinado a 800 °C es el que muestra el mejor desempeño, debido tal vez a la estabilidad estructural que presenta, alta reducibilidad del Cu en la estructura y a la habilidad de adsorción/desorción de hidrógeno de los cristales, factores importantes en la hidrogenólisis de glicerol.

Como vemos es bastante importante la forma en que se prepara el catalizador, algunas veces se obtienen mejores resultados vía impregnación [73], y en otros la coprecipitación es la adecuada [76]. Mane y colaboradores [78] estudian este efecto sobre la morfología, tamaño del cristal, naturaleza de los sitios ácidos, etc. sobre la actividad de catalizadores de Cu-Al en la reacción de hidrogenólisis, la coprecipitación con Na₂CO₃ es la que proporciona el sistema catalítico más eficiente.

Zhou *et al.* [79] usando el mismo catalizador, γ -Al₂O₃ con Cu, adicionaron Ag al sistema. Encontraron un efecto sinérgico entre los dos metales. La plata facilita la reducción del Cu generando especies de baja valencia (Cu⁰ y Cu⁺) *in situ* bajo condiciones moderadas de reacción, así mismo aumenta la dispersión de estas especies sobre la superficie, características que también dependen de la temperatura de calcinación. Este catalizador por ende puede ser usado sin un tratamiento previo de reducción.

Otros investigadores usaron la boehmita (AlOOH) (calcinada a más de 723 K se obtiene la γ -Al₂O₃, por eso la boehmita presenta propiedades de superficie y de desempeño catalítico similares) como soporte para el Cu, ya que tiene tendencia a dispersar bien los metales [80], y a la deshidratación selectiva de alcoholes. El buen desempeño obtenido con este catalizador se asoció al pequeño tamaño de los grupos de Cu y a los sitios ácidos *Lewis* del soporte, proporcionando alta

concentración de sitios activos metálicos y promoviendo la deshidratación de glicerol a acetol respectivamente.

Akiyama *et al* [81, 82], usaron catalizadores a base de Cu-Al, ellos describen que el paso de deshidratación necesita temperaturas relativamente altas, y el de hidrogenación se favorece a bajas temperaturas y a un alto contenido de H₂, esto con un mecanismo vía acetol (ver Figura 1-7), alcanzando un rendimiento del 96% hacia propilenglicol con el uso de gradientes de temperatura; la deshidratación se realiza a 200 °C y la hidrogenación a 120 °C.

El proceso de activación de un catalizador es bastante importante al momento de definir las características y por ende las propiedades que poseerá nuestro catalizador. Vila *et al.* [83] utilizaron diferentes protocolos de activación: calcinación bajo O₂ en argón, reducción con H₂ en argón, y reoxidación con N₂O/N₂. Los procesos crean diferentes especies de Cu en la superficie: Cu participa en la conversión de glicerol, especies de cobre parcialmente reducidas (Cu⁺) aumentan los valores de conversión de glicerol, y las especies de Cu²⁺ presentes en los catalizadores calcinados son las menos activas.

La selectividad hacia propilenglicol depende de las especies de Cu⁰ formados, pero también lo hace de la relación atómica Cu⁰/Cu⁺ y de la concentración de ambas especies en la superficie, al aumentar estos valores es mejor el desempeño del catalizador [83].

Se han obtenido conversiones de hasta el 100% con rendimientos a 1,2-PD cercanos al 94% con el catalizador de *Copper Raney*[®] [84], a T ~ 205 °C manteniendo una altísima relación H₂/líquido (20% glicerol/agua) de alrededor de 375/0,05 en volumen. Los resultados descritos dan indicio que, el paso limitante de la reacción es la deshidrogenación inicial, basados en un mecanismo de tres pasos, como el descrito por Montassier en la Figura 1-6 (deshidrogenación-deshidratación-hidrogenación).

Zheng *et al.* [85] investigaron un catalizador a base de Cu en un soporte de SBA-15, que dada su estructura ordenada de canales mesoporosos y su gran área superficial, puede estabilizar las especies de cobre altamente dispersas, y formar un catalizador activo y durable para la reacción, propiedades que se asocian a una alta selectividad hacia el 1,2-PD.

Huang *et al.* [86] prepararon un catalizador de nanopartículas de cobre soportadas en sílice por una técnica de precipitación-gel obteniendo selectividades altas a propilenglicol. Estos autores [87] estudiaron cómo el método de preparación puede influenciar la actividad de los catalizadores. Ellos trabajaron en la producción de catalizadores de Cu/SiO₂ a través del método de deposición-precipitación de forma homogénea y heterogénea. Encontrando que la forma de precipitación puede afectar en gran medida la textura, estructura y composición de los sólidos secos, calcinados y reducidos. Con el método homogéneo el sólido presenta una mayor dispersión, y el cobre presenta un tamaño de partícula más pequeño y por ende un área superficial metálica más grande; en el preparado de forma heterogénea se forman partículas más grandes y un número más grande de especies de cobre son prereducidas a sitios activos de Cu⁰, aumentando la actividad y presentando una mayor estabilidad durante la reacción.

El uso de sílice como soporte del catalizador también se hace evidente en el trabajo de Vasiliadou *et al.* [88], donde usan cargas del 5% de Cu, haciendo que se presente una selectividad muy alta (>90%), pero poca actividad, que se ve mejorada a cargas del 20% de Cu. De manera paralela, el

catalizador con 5% de Cu-Ru proporciona buena selectividad y actividad, evidencia del efecto sinérgico entre los dos metales, pero la estabilidad del catalizador de Cu se ve afectada con: la fase líquida, la alta presión y la presencia de agua como producto, resultando en un colapso parcial de la estructura mesoporosa, en la aglomeración de las partículas del metal y en la deposición de especies carbonosas, problemas que se reflejan en una pobre actividad, sin embargo, la selectividad se ve poco afectada, lo que demuestra el potencial de estos materiales en la hidrogenólisis del glicerol.

El efecto del sodio residual sobre catalizadores de Cu/SiO₂ [89], tiene una consecuencia negativa en las propiedades físico-químicas del catalizador y por ende existe una disminución en la actividad y selectividad, que decrecen con el aumento del contenido de sodio, aunque por otra parte, el sodio puede actuar en la reacción como una base, que puede promover débilmente la actividad del catalizador y es posible que ayude a retardar la lixiviación del componente activo (Cu), quizás cierta cantidad de este metal sea necesaria para los catalizadores basados en Cu en la hidrogenólisis del glicerol.

Un catalizador de nanopartículas de Cu-Ru soportadas en nanotubos de carbono preparado por una reacción de reemplazo entre las nanopartículas del metal Cu y los cationes Ru³⁺ [90]. Muestra que el Ru generalmente forma *clusters* sobre la superficie externa de las partículas de cobre, pero no activan al glicerol para que se dé la hidrogenólisis, sino que activan y generan el hidrógeno activo, que es transferido a la superficie del cobre vía *spillover* de hidrógeno, presentando una mayor actividad comparada al cobre metálico puro.

Otro catalizador con el sistema Ru-Cu fue preparado usando como soporte Bentonita modificada con un líquido iónico (*1,1,3,3-tetramethylguanidinium lactate* – TMGL) [91]. Los cationes del TMGL son necesarios para la estabilidad del catalizador, esta modificación permite un reciclaje excelente del catalizador, y aumenta la conversión y selectividad con respecto al soporte que no ha sufrido ninguna modificación. La combinación Ru-Cu exhibe un comportamiento muy bueno para este tipo de reacciones.

Mane *et al.* [92] investigaron el rol de algunos promotores como el Al, Ba, y Zn en catalizadores de cobre-cromo. El que contiene bario tiene la mayor actividad y selectividad (85% a 1,2-PD) y es activo por más de 800 h en operación continua, esto debido principalmente al aumento de la acidez del catalizador y a la fase de BaCrO₄ formada, que estabiliza el tamaño del cristal de CuO en un valor bajo (69 nm), comparado con los 150 nm en el catalizador de Cu-Cr. Ellos compararon el proceso en operación continua y en *Batch* [93], encontrando un mejor desempeño en reacción continua, quizás a la supresión del craqueo a etilenglicol y de la hidrogenación excesiva de propilenglicol a 2-propanol, debido al tiempo de contacto más corto.

Este último a base de Cu-Cr, es uno de los principales catalizadores usados en la hidrogenólisis de glicerol y es el más conocido [94, 95], se ha encontrado que una relación Cu/Cr de 1:2, tiene la mayor actividad catalítica en esta reacción. El sólido está compuesto principalmente de una fase de CuCr₂O₄ cúbica tipo espinel, con propiedades favorables para el proceso de reducción, ya que el Cr tiene un efecto promotor en el Cu (porque presenta muy poca o nula actividad por sí solo), además posee propiedades ácidas fuertes y gran cantidad de especies de H₂ ocluidas en su estructura, benéficas para la deshidratación e hidrogenación, respectivamente. Aunque una pequeña adición de Pd ayuda a prevenir un posible proceso de desactivación durante la reacción [96], y promueve un significativo aumento en el desempeño del catalizador. También contribuye en facilitar el proceso

de reducción del catalizador de CuCr_2O_4 , produciendo más sitios activos e incrementando la cantidad de especies de hidrógeno ocultas en la estructura [96].

Liang y colaboradores [97], describen la preparación de catalizadores a base de Cu-Cr, a través del uso de *templates* de carbón activado y de aerogel de carbono. Con este tipo de procedimiento se puede controlar las áreas superficiales de los sólidos, obteniendo alta actividad y selectividad a la reacción de hidrogenólisis.

Otros catalizadores a base de Cu, acompañado con ZnO, incluyen soportes de Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 [98, 99], que afectan tanto la acidez como la dispersión del cobre metálico. Catalizadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, Cu/ZnO/ZrO_2 , y Cu/ZnO , que poseen altos contenidos de sitios ácidos fuertes, favorecen la deshidratación de glicerol a hidroxiacetona.

El Cu/ZnO/TiO_2 , con altos contenidos de sitios ácidos medios y débiles, causa la deshidratación de glicerol a 3-hidroxiopropanal, aumentando la selectividad hacia 1,3-propanodiol. Dado el pequeño tamaño de partícula del cobre metálico obtenido por el método de coprecipitación empleado en la síntesis de estos catalizadores, se ve favorecido el hidrocrqueo de glicerol a etilenglicol y la hidrogenación del propilenglicol a monoalcoholes o etilenglicol.

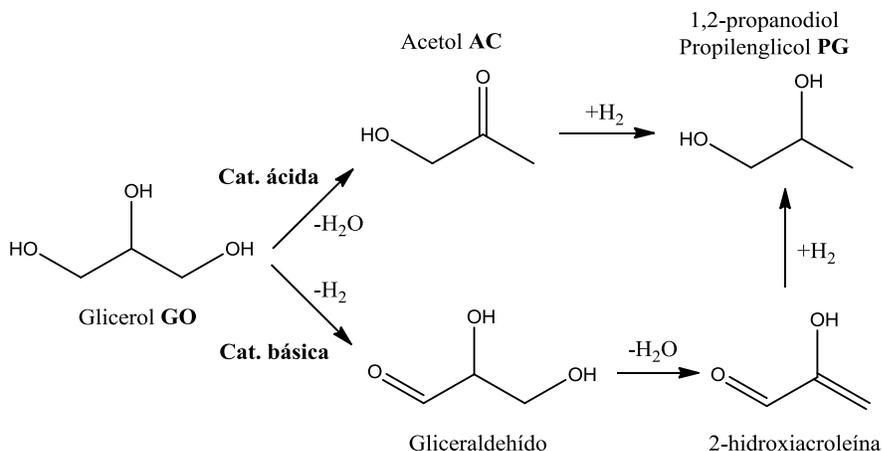
Es interesante observar el trabajo de Rodea y colaboradores [100], que usan catalizadores preparados a partir de cenizas de la combustión de carbón pretratadas con KOH a alta temperatura, con el objetivo de aumentar su área superficial, y luego impregnan con cobre, en una relación Al:Cu 1:1 (un mayor contenido de cobre causa su agregación sobre la superficie). Los sólidos muestran una alta actividad y estabilidad. Ya que estos catalizadores presentan una alta dispersión del cobre sobre la superficie, favoreciendo que se dé una conversión alta del glicerol y una buena selectividad hacia el propilenglicol.

La versatilidad del Cu en esta reacción ha dado para producir catalizadores superparamagnéticos, que son fácilmente separables del medio de reacción con un imán, como es el caso de uno con estructura tipo espinel CuFe_2O_4 [101], con conversión de glicerol del 47% y selectividad del 92% hacia propilenglicol, a 190 °C, 4,1 MPa de hidrógeno y 10 h de reacción.

El Cu tiene tanta acogida como catalizador de hidrogenólisis que no solo se usa en combinación con sólidos ácidos, sino también con sólidos básicos, como es el caso del MgO [102], en donde se alcanzan conversiones y selectividades del 72,0 (de hasta 82,0% con una pequeña cantidad de NaOH) y 97,6% respectivamente. En este tipo de catalizador, el tamaño de partícula y el modo de preparación juegan un rol importantísimo, siendo la coprecipitación conjunta de Cu y Mg la de mejor resultados a la hora de hacer catalizadores más activos y selectivos.

Con la coprecipitación se obtiene especies de cobre bien dispersas y accesibilidad a los sitios básicos del MgO, requerimientos esenciales para una alta actividad de hidrogenólisis del glicerol [103]. Un catalizador con una carga de 20% p/p sobre MgO, presenta una conversión de 50% de glicerol y una selectividad de 92 % hacia propilenglicol, y la actividad no disminuye incluso con sales alcalinas u otra impurezas presentes en el glicerol crudo usado en la reacción [103].

Estos autores [102, 103], están de acuerdo con el mecanismo de la Figura 1-10, que depende del cocatalizador usado, y tiene en cuenta los mecanismos propuestos por Montassier (Figura 1-6) y Dasari (Figura 1-7).

Figura 1-10: Mecanismo de la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PD [102].

Otro de los catalizadores encontrados en la literatura, es el de cobre disperso en un sólido básico ($\text{Cu}_{0,4}/\text{Mg}_{5,6}\text{Al}_2\text{O}_{8,6}$) de tipo hidrotalcita, investigado por Yuan y colaboradores [104]. Este catalizador presenta una dispersión homogénea de las especies de cobre en la superficie y contiene una gran cantidad de mesoporos, que incrementan la accesibilidad de los reactivos, siendo un catalizador bifuncional eficiente y atractivo para la hidrogenólisis de glicerol. Al adicionar una pequeña cantidad de NaOH en el sistema, aumenta la actividad sin división de los enlaces C-C.

Estos mismos autores [105] usaron como catalizador un sólido básico del tipo $\text{Rh}_x\text{Cu}_{0,4}/\text{Mg}_{5,6}\text{Al}_2\text{O}_{8,6}$ que lleva la reacción de hidrogenólisis más fácilmente que los metales Rh y Cu por separado. El Rh funciona como promotor aumentando la actividad del catalizador monometálico de Cu/base sólida, facilitando la activación de la molécula de hidrógeno. La conversión y selectividad logradas con el catalizador $\text{Rh}_{0,02}\text{Cu}_{0,4}/\text{Mg}_{5,6}\text{Al}_{1,98}(\text{OH})_{8,57}$ son del 91% y 98,7% respectivamente, estable en cinco reacciones consecutivas, usando como solvente etanol.

Así mismo, prepararon otros catalizadores usando el mismo tipo de sólidos básicos, pero en este caso reemplazando al Mg por Pd [106]. Los catalizadores preparados se describen con la siguiente fórmula estructural $\text{Pd}_x\text{Cu}_{0,4}/\text{Mg}_{5,6-x}\text{Al}_2\text{O}_{8,6-x}$, en donde la cantidad de Pd fue de $x < 0,04$. Lo que se obtiene es que la reacción procede más fácilmente con estos catalizadores que con otros en donde los metales se usan por separado. Ellos explican este mejor desempeño por medio del efecto de *spillover* de hidrógeno de Pd a Cu.

Xia *et al.* [107], utilizando un catalizador similar al de las referencias [104-106], en este caso del tipo $\text{Cu}_{0,4}/\text{Zn}_{5,6-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{O}_{8,6}$. El catalizador con una estructura de $\text{Cu}_{0,4}/\text{Zn}_{0,6}\text{Mg}_{5,0}\text{Al}_2\text{O}_{8,6}$ exhibe el mejor desempeño, superior al presentado por $\text{Cu}_{0,4}/\text{Mg}_{5,6}\text{Al}_2\text{O}_{8,6}$ [104], la diferencia puede darse, que aunque los catalizadores son bastante básicos (presencia de Mg, pero al aumentar el contenido de Zn se van haciendo más ácidos), se puede dar un efecto de *spillover* del Cu a especies de ZnO, aumentando la actividad del catalizador.

Arcillas del tipo hectoritas, se usaron como soportes para catalizadores de cobre en esta reacción [108]. Encontraron que una hectorita deslaminada, impregnada con un 40 % de cobre, presenta los mejores resultados de conversión y selectividad para la reacción de hidrogenólisis de glicerol. La actividad de este catalizador se relacionó con la alta área superficial que presenta, y con su bajo

carácter hidrofílico, que hace posible tener un mejor control sobre la aglomeración del cobre sobre la superficie, característico de catalizadores a base de este metal.

Estudios muestran una relación lineal entre el TON (Turn over number) y el área superficial de cobre, en los dos pasos de hidrogenólisis de glicerol (la deshidratación de glicerol y la hidrogenación de acetol a propilenglicol) [109], para distintos catalizadores a base de cobre (con constituyentes de Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZnO o SiO_2). Esto lo que demuestra es que el desarrollo de catalizadores con grandes áreas superficiales es deseable para el tipo de reacción deseado.

El uso de catalizadores de níquel soportado para la transformación química del glicerol es menos frecuente en la literatura que en el caso del Ru o el Cu [110]. Pero catalizadores basados en este metal han empezado a ser usados en esta reacción, por ejemplo, usando sílice y alúmina como soportes [110]. El catalizador de Ni/SiO_2 tiene una selectividad más alta hacia etanol y propanol que el catalizador de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ a una conversión similar. Pero este último no es tan efectivo para la producción de propilenglicol, ya que posee una alta selectividad hacia CH_4 y CO . Con estos catalizadores la selectividad hacia propilenglicol decrece con el aumento de la presión, mientras la de etilenglicol y metano aumentan.

Níquel soportado sobre carbón activado [111, 112], sintetizado por un proceso de reducción carbotérmica del nitrato de níquel y que luego es tratado con KBH_4 , hace que se obtenga un catalizador con una mayor actividad y selectividad. Esto es debido a la reducción térmica, que proporciona los sitios activos de níquel y genera los grupos superficiales oxigenados (OSG por sus siglas en inglés) sobre el soporte de carbón activado, y por el tratamiento con KBH_4 , que reduce los grupos carbonilos formados a fenólicos, aumentando la acidez del catalizador; este proceso de reducción da mejores resultados que el hecho por un solo proceso (térmico, KBH_4 , o H_2), y sugiere que existe un efecto sinérgico entre el Ni y la acidez generada de los OSG.

Estos autores [111, 112] también incluyen la adición de Ce, cuyo efecto en el rendimiento del catalizador es mucho mayor que el de otros metales como el Cu, Sn, Zn, Al, Fe y Co, ya que cambia el comportamiento reductivo del catalizador y posiblemente, en conjunto, aceleran la hidrogenación del acetol intermediario formado en la reacción.

La presencia de níquel en catalizadores a base de cobre, incrementa en cierta manera la selectividad hacia propilenglicol [113], como es el caso del catalizador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-CuCr}$, esto se puede deber al mecanismo bifuncional de deshidratación-hidrogenación, que requiere la presencia de la función ácida y la metal, sin embargo un gran aumento en la relación entre Ni/Cu disminuye la selectividad hacia propilenglicol.

Otro ejemplo es el catalizador a base de $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [114], que presenta una alta actividad debido a la función ácida del soporte y a la alta dispersión del metal obtenida durante su síntesis, en este caso la reacción no requiere solventes, promotores o condiciones fuertes y el catalizador puede ser separado fácilmente de los productos de reacción.

Un soporte como la zeolita NaX puede ser adecuado y determinante en el rendimiento del catalizador. Con el catalizador de Ni/NaX (Ni 10%) [115] se puede obtener una conversión del 86,6% y una selectividad del 94,6% a glicoles, a 10 h de reacción, 200 °C, bajo 6,0 MPa de H_2 .

Perosa y Tundo [116], usaron como catalizador *Raney Nickel*[®], con una baja presión de hidrógeno (10 bar). La adición de una sal de fosfonio: $(C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}PCl$, aumenta la selectividad y la conversión en una pequeña cantidad, pero no facilita la separación de la mezcla final de reacción. El producto obtenido fue el 1,2-propanodiol, y como subproductos solamente etanol y CO_2 . Hoşgün y colaboradores [117] añaden para este catalizador, que un incremento en la cantidad de este en la reacción y un aumento de la temperatura favorecen la reacción de reformado de glicerol, mientras el aumento de la presión de hidrógeno facilita la reacción de hidrogenólisis. Esta última no se ve favorecida si el contenido de glicerol aumenta, ya que disminuye la actividad del catalizador, que sin embargo, puede ser usado tanto con glicerol puro, como con el obtenido directamente del proceso de producción del biodiesel [117].

El sólido *Raney Nickel* también se ha usado como soporte para esta reacción [118], en este caso se ha utilizado un complejo macrocíclico de Fe y Co, que se enlaza al *Raney Nickel* (tratado en varios pasos con NaOH), obteniéndose un catalizador con un porcentaje final de 1,67% p/p del complejo. El catalizador es estable hasta 600 °C, y se alcanza una selectividad hacia propilenglicol de 80% con una conversión del 36%. La conversión general sobre el catalizador incrementa con un aumento en el contenido de agua, y no hay una evidencia de formación de compuestos gaseosos.

Los catalizadores de níquel producen principalmente productos volátiles por la hidrogenólisis de los enlaces C-C, según Jiménez y colaboradores [119]. Para catalizadores de níquel sobre sílice SBA-15, la adición de Ce promueve la formación de propilenglicol, ya que el óxido de cerio actúa como sitio ácido fuerte (para formar el acetol intermediario), aumenta la dispersión del Ni metálico y hace más fácil su reducción.

El uso de Co como catalizador de hidrogenólisis fue investigado por Guo y colaboradores [120], en donde, temperaturas altas aumentan la interacción entre Co_3O_4 y el MgO usado como soporte, promoviendo la formación de una estructura tipo espinel de $MgCo_2O_4$ y una solución sólida de Mg-Co-O, previniendo la agregación de partículas de Co bajo las condiciones de reacción, y presentando una actividad y estabilidad más altas. El MgO forma $Mg(OH)_2$ durante la reacción, proporcionando los sitios activos necesarios para la deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído y/o piruvaldehído, y las partículas de Co catalizan la hidrogenación a propilenglicol, presentado en un mecanismo bifuncional (ver Figuras 1-6 y 1-10).

Otro catalizador, altamente activo y estable para la hidrogenólisis de glicerol es el de Co-Zn-Al, preparado por coprecipitación de los nitratos con carbonato de sodio e hidróxido de sodio, formando un hidróxido de doble capa tipo hidrotalcita [121]. Estos sólidos se redujeron a dos temperaturas, 673 K en el que obtienen partículas de Co de 50 nm a las condiciones de reacción, y a 873 K, donde el tamaño oscila en los 16 nm; es con este último con el que obtiene una mayor conversión y selectividad, pero se forma una gran cantidad de etilenglicol sin importar la temperatura de reducción del catalizador.

Cao *et al.* [122] prepararon catalizadores de Co con formas de láminas hexagonales y poliedros, a escala micrométrica, a través de un método de reducción de polioles. La actividad de estos sólidos es más alta que cuando se usan nanopartículas de Co esféricas, debido posiblemente a su estructura de nanodiscos interconectados en sus superficies. La actividad catalítica de estos catalizadores no decrece después de ser usados tres veces. Una aleación de Co-Al es efectiva y altamente activa para la hidrogenólisis de glicerol bajo condiciones moderadas de reacción [123] obteniéndose propilenglicol y etilenglicol como productos principales.

Yadav y colaboradores describen un nuevo proceso para la hidrogenólisis selectiva de glicerol a propilenglicol [124], con el uso de un catalizador a base de plata. El metal es incorporado (10-30% en peso, por precipitación) en óxido de Manganeseo (Ag-OMS-2). El catalizador que presenta el mejor desempeño es el que contiene un 30% de Ag, no requiere pretratamiento y es estable hasta por 150 h en operación continua.

Otro de los catalizadores preparados usando plata como metal activo es el descrito por Zhou *et al.* [125], con una carga de 2 mmol de Ag por gramo de Al_2O_3 , presenta una conversión de 46% y una selectividad de 96%. Como en otros casos, un aumento en la temperatura de la reacción desfavorece la selectividad hacia propilenglicol. La sinterización de la plata por las condiciones de reacción y la presencia de agua disminuye la actividad, pero el catalizador puede ser regenerado por calcinación en aire. En la Tabla 1-5, se encuentra un breve resumen de algunos catalizadores de Cu, Ni, Co y Ag empleados en la reacción de hidrogenólisis.

Tabla 1-5: Algunas características de catalizadores usados para la hidrogenólisis del glicerol hechos con metales del periodo cuatro.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad PG (%)	Condiciones			Referencias
			T (K)	P H_2 (MPa)	t (h)	
Copper-Chromite	65,3	89,6	473	2,1	24	[18, 19]
Cu:Cr (1:2)	80,3	83,9	493	8	12	[94, 95]
Cu-Cr-Ba	34,0	85,0	493	5	-	[92]
CuO/Cr ₂ O ₃ /BaO (47:46:7)	17,0	98,0	473	5	7	[109]
Cu-Zn-O (Cu/Zn=1)	22,5	83,6	473	4,2	12	[18, 66]
CuO/ZnO (Cu 33%)	46	90	473	5	7	[69]
CuO/ZnO (60:40)	52,0	98,0	473	5	7	[109]
CuO/ZnO/Ga ₂ O ₃	99	80	493	5	5,5	[70]
Cu-Zn-Al-O (Cu/Zn/Al=1/1/0.5)	81,5	93,4	493	4	LHSV= 4,6 h ⁻¹	[72]
Cu-Zn-Al-O (Cu/Zn/Al=1/1/4)	48,0	93,9	473	1,38	24	[18, 74]
Cu-ZnO/Al ₂ O ₃ (50% soporte)	25,0	74,0	463	10	7	[18]
CuO: ZnO: Al ₂ O ₃ (36:48:16)	17,0	95,0	473	5	7	[109]
CuO: ZnO: Al ₂ O ₃ (40:40:20)	10,0	97,0	473	5	7	[109]
Cu-Zn-Al-O (32,3% Cu)	20,4	80,1	473	5	10	[18]
	96,2	92,2	463	0,64	WHSV= 0,08 h ⁻¹	[18]
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ (10:40:50)	100,0	> 90	1 - 12	3,2	523	[73]

Cu:Zn:Al (1:2:1)	>95	~ 15	513	0,1	1	[98]
Cu:Zn:Ti (2:2:1)	>95	~ 20	513	0,1	1	[98]
Cu:Zn:Zr (2:2:1)	>95	~ 18	513	0,1	1	[98]
Cu/Al ₂ O ₃ (17%)	34,6	93.9 (+ 1,3-PD)	473	3,6	10	[18, 75]
Cu/Al ₂ O ₃ (10%) _{calc + red}	12,5	75	493	2,4	8	[83]
Cu-Al-O (Cu/Al=1)	38,0	91,0	493	7	5	[18, 76]
Cu/Al ₂ O ₃ (55,1% CuO)	100,0	96,9	393-473	0,1	WHSV= 0,0066 h ⁻¹	[18, 81]
CuAg/Al ₂ O ₃ (7/3 - Cu/Ag)	27	96	473	1,5	10	[79]
Cu/cenizas volátiles (Al:Cu 1:1)	54	77	513	5,2	5	[100]
Cu/Hectorita (Cu 40%)	61,4	93	473	4	8	[108]
Raney® Cu	100,0	94,0	478	1,4	LHSV= 0,043 h ⁻¹	[18, 84]
Cu/SBA-15 (1%)	96,0	92,4	523	4	6 - 7	[85]
Cu/SBA-15 (5%)	96,0	86,0	523	4	6 - 7	[85]
CuO/SiO ₂ (70:30)	27,0	97,0	473	5	7	[109]
Cu/SiO ₂ (1%)	99,6	86,4	523	4	6 - 7	[85]
Cu/SiO ₂ (5%)	96,4	84,3	523	4	6 - 7	[85]
Cu/SiO ₂ (31%)	73,4	91,3	473	9	12	[18]
Cu/SiO ₂ (Hom-DP)	22,1	98	453	9	12	[87]
Cu/SiO ₂ (Het-DP)	35	93,7	453	9	12	[87]
CuO (30%)/SiO ₂ (0,14 % Na)	32,7	98,7	453	9	12	[89]
CuO/SiO ₂ /CaO (89:9:2)	18,0	92,0	473	5	7	[109]
Cu/HMS (20%)	43	91	513	8	5	[88]
Cu-Ru/SiO ₂ (5%)	39,2	85,9	513	8	5	[88]
Cu-MgO (15%)	94,2	96,4	453	3	40	[18, 102]
Cu _{0,4} /Mg _{5,6} Al ₂ O _{8,6}	80,0	98,2	453	3	20	[104]
Cu _{0,4} /Mg _{5,6} Al ₂ O _{8,6} (1 g NaOH ad)	91,2	95,5	453	3	20	[104]
Rh _{0,02} Cu _{0,4} /Mg _{5,6} Al _{1,98} O _{8,57}	91	98,7	453	2	10	[105]
Pd _{0,04} Cu _{0,4} /Mg _{5,56} Al ₂ O _{8,56} (En etanol)	88	99,6	453	2	10	[106]
Cu-Ru/TMG-BEN (Cu/Ru=1/3)	100	85	503	8	18	[91]

Ni/ Cu-Cr (Ni/Cu=0,03)	~ 33	~ 95	473	1,4-1,7	8	[113]
Ni/Carbón Activado (trat. KBH ₄)	43,3	76,1	473	5	6	[111]
	63,2	77,4	473	5	24	[111]
Ni/SiO ₂	69,3	47,8	548	6	GHSV=10 60 h ⁻¹	[110]
Ni/Al ₂ O ₃	25,6	70,2	523	6	GHSV=10 60 h ⁻¹	[110]
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	30	98	473	2,0-2,5	8	[114]
Raney® Niquel	97	71	463	1	44	[18]
Raney® Niquel	63	77	463	1	20	[116]
Raney® Ni + (C ₆ H ₁₃) ₃ C ₁₄ H ₂₉ PCI	47	81	463	1	20	[116]
Ni-Ce/Carbón activado	90,4	65,7	473	5	6	[18, 112]
Ni(10%)/NaX	94,5	72,1	473	6	10	[115]
Ni-Pt/SiO ₂ (5%-0.5%)	79	14	453	8	48	[18]
Co	35	72	493	5,2	7	[18]
Co/MgO (873 K calc)	44,8	42,2	473	2	9	[120]
Co-Zn-Al (4:2:1) LDH (Red 873K)	70,6	57,8	473	2	12	[121]
Ag-OMS-2 (Ag 30%)	69,3	91,6	473	5	8	[124]

1.4 Reacción sin la adición de hidrógeno externo

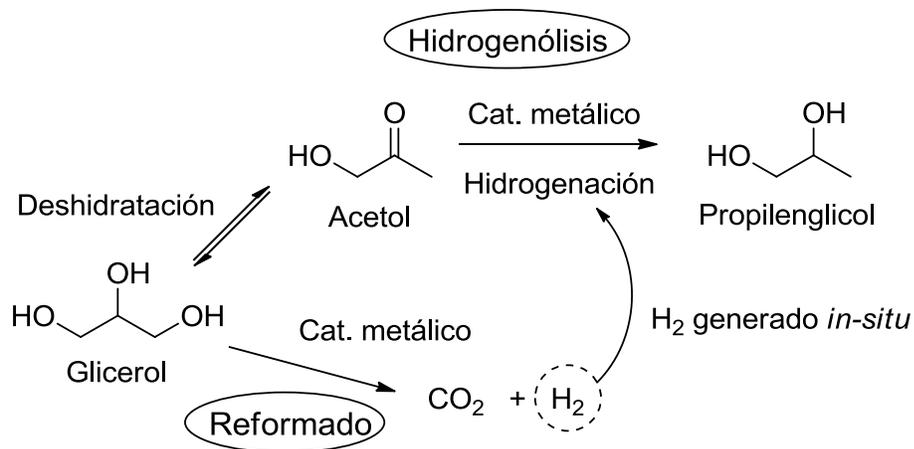
Los procesos referidos en esta sección, tienen grandes ventajas comparados a los procesos que utilizan H₂ molecular. Por ejemplo, en reacciones en fase líquida, es necesario trabajar a altas presiones debido a la baja solubilidad del hidrógeno en soluciones de glicerol/agua, que limita su disponibilidad, causando reacciones indeseadas como *cracking* o *coking* [126].

De igual modo, el H₂ tiene alta difusibilidad, hace ignición fácilmente y presenta riesgos considerables a gran escala [126]. Además, no usar hidrógeno, reduce los costos relacionados con su compra, transporte y almacenamiento [127].

Se pueden considerar dos procesos para generar el hidrógeno requerido para la hidrogenólisis del glicerol directamente en los sitios activos del catalizador [128], permitiendo que la reacción se dé en atmósfera inerte y con una presión de trabajo más baja [126]. Estos son el reformado en fase acuosa (APR, en inglés) y la hidrogenación catalítica por transferencia (CHT) [128].

La generación de hidrógeno *in situ* por reformado en fase acuosa de glicerol, para la conversión de glicerol a propilenglicol y otros productos, fue estudiada por Roy *et al.* [129]. El proceso se describe con el esquema de la Figura 1-11.

Figura 1-11: Representación esquemática de la generación *in situ* del H₂ utilizado para la hidrogenólisis del glicerol a propilenglicol [129].



Roy *et al.* [129] observaron, que una mezcla 1:1 en peso de 5% Ru/Al₂O₃ y 5% Pt/Al₂O₃, presenta un mejor desempeño a 220 °C (con una conversión de glicerol del 50,1% y una selectividad hacia propilenglicol del 47,2%), comparando a los sólidos por separado se observó un efecto sinérgico entre los catalizadores. El sistema comprende un catalizador para reformado (Pt) y otro para la hidrogenólisis (Ru), sin la adición de H₂ externo.

D'Hondt *et al.* [130, 131], trabajaron con catalizadores de Pt sobre zeolita Y sin adición de H₂, encontrando que el Pt genera el hidrógeno necesario para la reacción de hidrogenólisis. Concluyeron que el modo de preparación es crítico en este sistema, ya que compararon los métodos de impregnación e intercambio iónico de Pt(NH₃)₄Cl₂ sobre zeolita NaY, indicando que la impregnación es la más adecuada para el proceso de interés.

El catalizador por intercambio muestra una conversión a 230 °C, después de 2 h, de 18,4% (selectividad de 29,4% a productos líquidos), con una selectividad de 10,8% a propilenglicol. El catalizador por impregnación a las mismas condiciones, muestra conversiones de 18,1, 58,8 y 85,4% a 1, 4 y 15 h, respectivamente, con una selectividad a productos líquidos de 54,7, 60,3 y 89,4%, de los cuales hay una selectividad a propilenglicol de 25,0, 41,5 y 64,0%.

Esto se explica [130, 131], teniendo en cuenta que por intercambio se tienen partículas de Pt más dispersas y más pequeñas que favorecen el reformado del glicerol y por ende a productos gaseosos. Por impregnación, el Pt se encuentra en la superficie externa, con un tamaño de partícula más grande, rindiendo menos gas y siendo más selectivo a propilenglicol (vía hidrogenación de acetol). Los sitios Brønsted adecuados para la deshidratación de glicerol dentro de la zeolita no están ocupados por el metal, como ocurre por el método de intercambio, y se tiene mayor disponibilidad para que se de la bifuncionalidad ácido-metal, que se ha discutido anteriormente.

Siguiendo con la temática del platino, Pendem y colaboradores [132], prepararon un catalizador de este metal, con tamaños de partícula entre 2 y 5 nm, soportado en hidrotalcita. Ellos asumen que la reacción se da gracias al reformado del glicerol, para producir el hidrógeno necesario para la hidrogenación, y también a la de CO₂, que en medio acuoso forma ácido carbónico que actúa como ácido Brønsted, favoreciendo la reacción de deshidratación de glicerol a acetol. Este último forma

propilenglicol en presencia de las nanopartículas de platino. Indican que la formación de 1-propanol o 2-propanol se puede dar bajo condiciones de reacción similares [132].

Una combinación de Pt-Sn soportados en SiO₂ se usó en condiciones de reacción *Batch* en ausencia de hidrógeno [133]. La presencia de Sn a 473 K incrementa la conversión y selectividad hacia propilenglicol, en una relación Sn/Pt=0,2. Mayores contenidos de Sn hacen que el número de sitios del Pt sean menos accesibles, causando una actividad general más baja. El Snⁿ⁺ actúa como sitio ácido *Lewis* en la reacción, pero a más de 498 K, las reacciones de craqueo son las favorecidas [133].

Maglinao *et al.* [134], investigaron la producción de alcoholes primarios y propilenglicol usando un reactor *Batch* y *Níquel Raney*[®] como catalizador. Describen que a las condiciones de operación se da tanto la conversión carbotérmica y la hidrogenólisis de glicerol, dado que la formación de gases que se dan por el reformado en fase acuosa del glicerol (que incluyen la formación de CO e H₂, y *water-gas shift reaction* para producir hidrógeno) contribuye a que se dé también la reacción de reducción vía acetol.

Se ha observado un mayor rendimiento de propilenglicol, en corto tiempo y con una relación 1:1 agua-glicerol [134]. El agua inhibe las reacciones de deshidratación pero puede promover reacciones de reformado que degraden el propilenglicol. Un aumento en el tiempo de reacción y en la carga inicial de agua puede promover la hidrogenólisis hacia etanol. Luego no es conveniente tener una gran cantidad de agua en la reacción.

Un ejemplo más de catalizadores que sirven para el reformado y para la hidrogenólisis a base de níquel es el presentado por Hu *et al.* [135], usando catalizadores de Ni/ZnO en un reactor de lecho fijo de flujo continuo sin la adición de hidrógeno externo, y preparados por diferentes métodos, incluyendo impregnación, coprecipitación, tratamiento hidrotérmico, y con microesferas duras de carbón. Este último catalizador presenta el mejor desempeño en la reacción porque exhibe la mayor área superficial comparada a la de los sólidos preparados por los otros métodos.

Iriondo *et al.* [136] observaron el funcionamiento de catalizadores de Ni, Pt y NiPt soportados en γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃ modificada con La₂O₃, en el proceso de reformado para producir H₂, acoplado al proceso de hidrogenólisis. El catalizador de NiPt fue el más activo, quizás asociado a la limitada dispersión del metal (similar a lo expresado en las referencias [130, 131]) como posible resultado de la formación de una aleación Pt-Ni y al efecto *spillover* de H₂, que parece ser adecuado para el proceso de hidrogenólisis, y en general, a la presencia del La₂O₃, que aumenta o fortifica este comportamiento catalítico.

Respecto a los catalizadores de Ni, estos sufren desactivación especialmente a altas temperaturas, que puede ser asociada con la oxidación de los centros metálicos activos [136].

Los anteriores trabajos están relacionados con el proceso de reformado en fase acuosa, se encontraron menos trabajos donde se aplica la hidrogenación catalítica por transferencia (CTH). En este tipo de procesos de CTH [137, 138], los alcoholes han sido ampliamente usados, aquí algunas referencias:

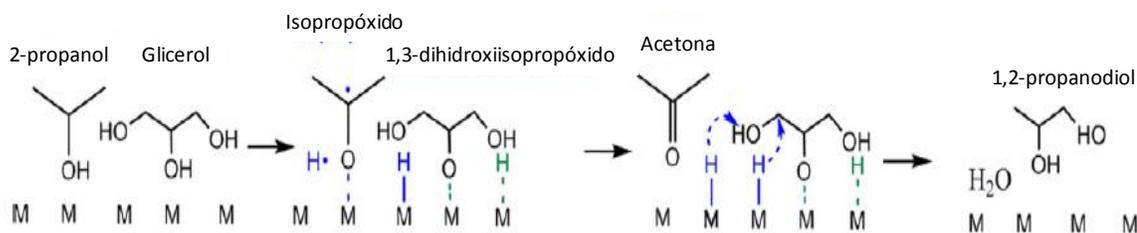
Gandarias *et al.* [126], estudiaron al isopropanol como una molécula que dona hidrógeno para el proceso de hidrogenación del glicerol al propilenglicol en atmósfera de N₂ y usando Ni y/o Cu

sobre alúmina como catalizadores. Ellos usan Ni-Cu, en vez de catalizadores como Cu-Cr₂O₃, o Pt/ASA (alúmina-sílice-amorfa), porque el primero no es efectivo para activar el isopropanol y el segundo es menos selectivo a propilenglicol.

Obtuvieron conversiones con el catalizador activado a 723 K, a 45 bar de N₂ y 493 K de reacción, de 57,3 y 60,4% (con relaciones glicerol-isopropanol 1:1 y 1:1,5, respectivamente) y selectividades a propilenglicol de 62,1 y 64,6%. Comparadas con el uso de H₂ a 45 bar y las mismas condiciones, en donde la conversión fue del 70,5% y la selectividad del 66,9%, los productos de craqueo fueron mayores, en cambio el rendimiento a acetol fue mayor con el uso de isopropanol como fuente de hidrógeno [126].

Este trabajo [126] hace referencia a un mecanismo propuesto por Shinmi *et al.* [57] para la hidrogenólisis de glicerol en atmósfera de H₂, usando Rh-ReO_x/SiO₂, que procede en un paso simple a través de la adsorción de un alcóxido. Sugieren un mecanismo similar usando isopropanol como donador de hidrógeno, y se muestra en la Figura 1-12.

Figura 1-12. Representación esquemática del mecanismo propuesto para la conversión de glicerol a propilenglicol, usando isopropanol como donador de hidrógeno [140].



De este se puede observar que el glicerol es directamente convertido a propilenglicol, y el acetol formado no reacciona y permanece en el medio, por eso el mayor rendimiento obtenido hacia acetol con isopropanol comparado al uso de H₂ molecular. Indicando que la reacción no toma lugar a través de una deshidratación-hidrogenación. Además, cuando la concentración de 2-propanol aumenta, la velocidad de conversión de glicerol decrece, indicando una adsorción competitiva entre el donador de hidrógeno y el aceptor [126].

La hidrogenólisis fue llevada a cabo en un sistema *semi-batch*, donde la solución del donador se bombea continuamente al reactor, que contenía una solución acuosa de glicerol y el catalizador de Ni-Cu/Al₂O₃ [139], permite una competencia entre los sitios activos reductivos del catalizador, mientras se asegura un constante suministro de hidrógeno. Entre metanol, 2-propanol y ácido fórmico, este último fue el más efectivo como solvente donador de hidrógeno.

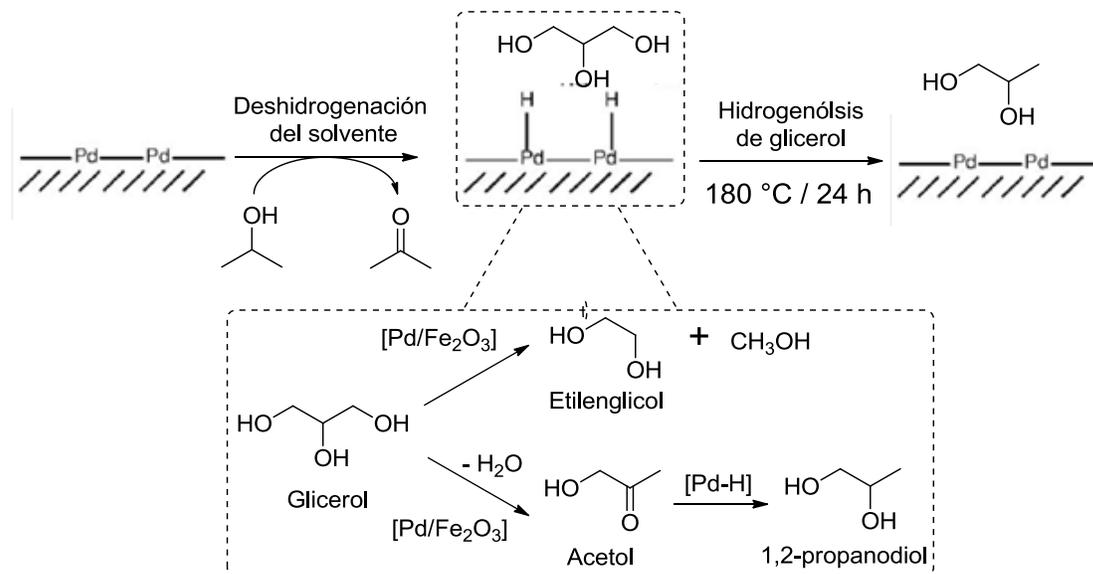
Usando ácido fórmico, y estudiando el rol del Ni, el Cu y los sitios ácidos del soporte de alúmina, Gandarias *et al.* [140] describen que un incremento en el contenido de níquel aumenta la actividad de hidrogenólisis, pero incrementa las reacciones con división de enlaces C-C, la presencia de Cu y la creación de una aleación Ni-Cu reduce notablemente la formación de productos <C₃, siendo más selectivo a la división de enlaces C-O. Pero un aumento en el contenido metálico hace que decrezca la acidez del conjunto, necesaria para la adsorción del glicerol y la formación del alcóxido, según el mecanismo mostrado en la figura 1-12.

Mane y Rode publicaron recientemente algunos resultados relacionados con la deshidratación de glicerol a acetol y su hidrogenólisis a propilenglicol bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando catalizadores a base de Cu y Al, preparados por co-precipitación [141, 142]. En un primer artículo, demuestran el aumento en la actividad del catalizador usando 2-propanol como solvente en vez de agua [141], asociado obviamente a su acción como molécula donadora de hidrógeno. El segundo muestra como la co-existencia de Cu^0 , Cu^{1+} y Cu^{2+} , debido a la formación de la espinela CuAl_2O_4 , que contribuye al reformado del glicerol, seguido por la hidrogenólisis *in situ* del mismo, además de las características ácidas que presenta este sólido necesarias para la reacción [142].

Musolino *et al.* [127], reportan la hidrogenólisis por transferencia de glicerol en presencia de 2-propanol o etanol a 180 °C, 5 bar de atmósfera inerte, usando el Pd/Fe₂O₃ como catalizador. Se han obtenido conversiones del 96% de glicerol, con una selectividad del 84% hacia propilenglicol, después de 8h de reacción, usando isopropanol o etanol, con una pequeña cantidad de etilenglicol. Los otros productos principales son el resultado de la oxidación del solvente usado, acetona o acetaldehído.

Algunos resultados [127] evidencian la formación de acetol cuando la temperatura o el tiempo de reacción son menores. Utilizar PdO sin soporte, solo da un 32% de conversión, luego el soporte juega un rol fundamental para que la reacción se dé. El mecanismo propuesto por los autores está descrito en la Figura 1-13.

Figura 1-13: Mecanismo propuesto para la hidrogenólisis de transferencia de glicerol a propilenglicol en Pd/Fe₂O₃ [127].



Los cationes paladio pueden ser reducidos “in situ” por los alcoholes, evitando la prerreducción del catalizador con H₂ [127]. El proceso ocurre, en total ausencia de hidrógeno gaseoso, debido a la presencia de tres factores: a) Facilidad de reducibilidad de los cationes de paladio, b) la alta eficiencia de deshidrogenación del paladio y c) el uso de un soporte apropiado.

En un trabajo más reciente, Musolino *et al.* operaron en fase líquida, pero bajo presión de hidrógeno [143]. Usaron varios catalizadores de Pd soportados en CoO, NiO, Fe₂O₃ y ZnO, preparados por coprecipitación e impregnación, siendo el primer método con el que se obtienen sólidos de mayor actividad, tal vez debido a la buena interacción soporte metálico-paladio que se obtiene por coprecipitación, que modifica las propiedades electrónicas del Pd. Se alcanza una conversión más baja de glicerol si se usan solventes donores de hidrógeno no polares.

La ventaja adicional que tiene este proceso de hidrogenación catalítica por transferencia (CHT), es la posibilidad de obtener otros subproductos de gran interés derivados del solvente utilizado como donador de hidrógeno, como en los casos propuestos, si se utiliza etanol, se puede oxidar a acetaldehído, si es el isopropanol se puede obtener acetona.

1.5 Referencias

1. Demirbas, A. Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. London. Springer-Verlag London Limited. pp 111-140, 161-173, 195-204. 2008
2. Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 1999. **70**: 1-15.
3. Knothe, G. Analysing biodiesel: standards and others methods. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2006. **83**(1): 823-833.
4. Vasudevan, P. T.; Briggs, M. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2008. **35**: 421-430.
5. Canakci, M.; Sanli, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. 2008. **35**: 431-441.
6. Moser, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*. 2009. **45**: 229-266.
7. Knothe, G. Biodiesel: Current trends and properties. *Topics in Catalysis*. 2010. **53**: 714-720.
8. Feofilova, E. P.; Sergeeva, Y. E.; Ivashechkin, A. A. Biodiesel-fuel: content, production, producers, contemporary biotechnology (review). *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2010. **46**(4): 369-378.
9. Lima, N. D.; Garcia, C. M.; Batistella, C. B.; Filho, R. M.; Wolf, M. R. Biodiesel production from integration between reaction and separation system: reactive distillation process. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010. **161**: 245-254.
10. Azócar, L.; Ciudad, G.; Heipieper, H. J.; Navia, R. Biotechnological processes for biodiesel production using alternative oils. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2010. **88**: 621-636.
11. Lee, D. W.; Park, Y. M.; Lee, K. Y. Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*. 2009. **13**: 63-77.
12. Kiss, A. A.; Omota, F.; Dimian, A. C.; Rothenberg, G. The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation. *Topics in Catalysis*. 2006. **40**(1-4): 141-150.
13. Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D. G. B. Variables affecting the production of standard biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2007. **84**: 189-195.
14. Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*. 2005. **106**: 190-192.

15. Wolfson, A.; Litvak, G.; Dlugy, C.; Shotland, Y.; Tavor, D. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. *Industrial Crops and Products*. 2009. **30**: 78-81.
16. Hájek, M.; Skopal, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*. 2010. **101**: 3242-3245.
17. Du, W.; Li, W.; Sun, T.; Chen, X.; Liu, D. Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2008. **79**: 331-337.
18. Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Science & Technology*. 2011. **1**: 179-190.
19. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A*. 2005. **281**: 225-231.
20. Vasiliadou, E. S.; Heracleous, E.; Vasalos, I. A.; Lemonidou, A. A. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis-effect of support and metal precursor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. **92**: 90-99.
21. Oleonline, The independent oleo report, Glycerine marker report - Dec 2010. 2010. Disponible en: www.oleoline.com. [Consultada 16/06/11 a las 9:25 am].
22. U.S. Soybean Export Council Inc., Glycerin market analysis. 2011. Disponible en: <http://biodiesel.ucsd.edu/mediagallery/download.php?mid=20120720141005198>. [Consultada 16/06/11 a las 9:30 am].
23. Miller-Klein Associates. USA. 2006. Disponible en: http://www.ruralsementes.com.br/produtos/Impact_of_Biodiesel_Production_on_the_Glycerol_Market.pdf. [Consultada 16/06/11 a las 9:34 am].
24. Kusunoki, Y.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catalysis Communications*. 2005. **6**: 645-649.
25. Chemical Industry. Rusia. 2011. Disponible en: www.chemindustry.ru/Glycerol.php. [Consultada 16/06/11 a las 9:46 am].
26. Miyazawa, T.; Kusunoki, Y.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 2006. **240**: 213-221.
27. Feng, J.; Fu, H.; Wang, J.; Li, R.; Chen, H.; Li, X. Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: effect of support and catalyst reduction temperature. *Catalysis Communications*. 2008. **9**: 1458-1464.
28. Chemical Industry. Rusia. 2011. Disponible en: www.chemindustry.ru/1.2-propanediol.php. [Consultada 16/06/11 a las 9:48 am].
29. Propylene Glycol. 2011. Disponible en: www.propylene-glycol.com. [Consultada 16/06/11 a las 10:13 am].
30. Saxena, R. K.; Anand, P.; Saran, S.; Iskar, J.; Agawam, L. Microbial production and applications of 1,2-propanediol. *Indian Journal of Microbiology*. 2010. **50**(1): 2-11.
31. Shell Chemicals. 2011. Disponible en: . [Consultada 16/06/11 a las 11:05 am].
32. Balaraju, M.; Rekha, V.; Prabhavathi, B. L. A.; Prasad, R. B. N.; Sai, P. S.; Lingaiah, N. Surface and structural properties of titanic-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Applied Catalysis A: General*. 2010. **384**: 107-114.
33. Shaikhutdinov, R. Z.; Petukhov, L. A.; Sapunov, N. V.; Kharlampidi, K. E.; Petukhov, A. A. Kinetics and mechanism of the catalytic hydration of propylene oxide. *Kinetics and Catalysis*. 2010. **51**(1): 50-55.

34. Alhanash, A.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. Hydrogenolysis of glycerol to propanediol over Ru: Polyoxometalate bifunctional catalyst. *Catalysis Letters*. 2008. **120**: 307-311.
35. Vasiliadou, E. S.; Lemonidou, A. A. Parameters affecting the formation of 1,2-propanediol from glycerol over Ru/SiO₂ catalyst. *Organic Process Research and Development*. 2011 **15**: 925-931.
36. Balaraju, M.; Rekha, V.; Prasad, P. S. S.; Prabhavathi, B. L. A.; Prasad, R. B. N.; Lingaiah, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **354**: 82-87.
37. Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*. 2007. **318**: 244-251.
38. Bolado, S.; Treviño, R. E.; García, M. T.; González, G. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Ru/C catalyst. *Catalysis Communications*. 2010. **12**: 122-126.
39. Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. *Applied Catalysis A: General*. 2007. **329**: 30-35.
40. Lee, S.-H.; Moon, D. J. Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions. *Catalysis Today*. 2011. **174**: 10-16.
41. Li, B.; Wang, J.; Yuan, Y.; Ariga, H.; Takakusagi, S.; Asakura, K. Carbon nanotube-supported RuFe bimetallic nanoparticles as efficient and robust catalysts for aqueous-phase selective hydrogenolysis of glycerol to glycols. *ACS Catalysis*. 2011. **1**: 1521-1528.
42. Liao, X.; Li, K.; Xiang, X.; Wang, S.-G.; She, X.; Zhu, Y.; Li, Y. Mediatory role of K, Cu and Mo over Ru/SiO₂ catalysts for glycerol hydrogenolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2012. **18**(2): 818-821.
43. Hamzah, N.; Nordin, N.; Ahmad, A.; Nik, Y.; Kassim, M.; Yarmo, M. Enhanced activity of Ru/TiO₂ catalyst using bisupport, bentonite-TiO₂ for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*. 2012. **419-420**: 133-141.
44. Ryneveld, E. V.; Mahomed, A. S.; Heerden, P. S. V.; Friedrich, H. B. Direct hydrogenolysis of highly concentrated glycerol solutions over supported Ru, Pd and Pt catalyst systems. *Catalysis Letters*. 2011. **141**: 958-967.
45. Gandarias, I.; Arias, P. L.; Requies, J.; Güemez, M. B.; Fierro, J. L. G. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. **97**: 248-256.
46. Peng, B.; Zhao, C.; Mejía-Centeno, I.; Fuentes, G. A.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Comparison of kinetics and reaction pathways for hydrodeoxygenation of C₃ alcohols on Pt/Al₂O₃. *Catalysis Today*. 2012. **183**(1): 3-9.
47. Delgado, S. N.; Yap, D.; Vivier, L.; Especel, C. Influence of the nature of the support on the catalytic properties of Pt-based catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013. **367**: 89-98.
48. Rodrigues, R.; Isoda, N.; Gonçalves, M.; Figueiredo, F. C. A.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A. Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. *Chemical Engineering Journal*. 2012. **198-199**: 457-467.
49. Maris, E. P.; Davis, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis*. 2007. **249**: 328-337.
50. Feng, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Fu, H.; Chen, H.; Li, X. Effect of base additives on the selective hydrogenolysis of glycerol over Ru/TiO₂ catalyst. *Chemistry Letters*. 2007. **36**(10): 1274-1275.

51. Maris, E. P.; Ketchie, W. C.; Murayama, M.; Davis, R. J. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*. 2007. **251**: 281-294.
52. Lahr, D. G.; Shanks, B. H. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols. *Journal of Catalysis*. 2005. **232**: 386-394.
53. Yuan, Z.; Wu, P.; Gao, J.; Lu, X.; Hou, Z.; Zheng, X. Pt/solid-base: A predominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution. *Catalysis Letters*. 2009. **130**: 261-265.
54. Auneau, F.; Noël, S.; Aubert, G.; Besson, M.; Djakovitch, L.; Pinel, C. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. *Catalysis Communications*. 2011. **16**: 144-149.
55. Dam, J.; Kapteijn, F.; Djanashvili, K.; Hanefeld, U. Tuning selectivity of Pt/CaCO₃ in glycerol hydrogenolysis - A design of experiments approach. *Catalysis Communications*. 2011. **13**: 1-5.
56. Nakagawa, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Tomishige, K. Direct hydrogenolysis of glycerol into 1,3-propanediol over rhenium-modified iridium catalyst. *Journal of Catalysis*. 2010. **272**: 191-194.
57. Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Modification of Rh/SiO₂ catalyst for the hydrogenolysis of glycerol in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. **94**: 318-326.
58. Ma, L.; He, D. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over highly active Ru-Re bimetallic catalysts. *Topics in Catalysis*. 2009. **52**: 834-844.
59. Ma, L.; He, D. Influence of catalyst pretreatment on catalytic properties and performances of Ru-Re/SiO₂ in glycerol hydrogenolysis to propanediols. *Catalysis Today*. 2010. **149**: 148-156.
60. Ma, L.; He, D.; Li, Z. Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol. *Catalysis communications*. 2008. **9**: 2489-2495.
61. Ma, L.; Li, Y.; He, D. Glycerol hydrogenolysis to propanediols over Ru-Re/SiO₂: Acidity of catalyst and role of Re. *Chinese Journal of Catalysis*. 2011. **32**: 872-876.
62. Amada, Y.; Shinmi, Y.; Koso, S.; Kubota, T.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. **105**: 117-127.
63. Gong, L.; Lu, Y.; Ding, Y.; Lin, R.; Li, J.; Dong, W.; Wang, T.; Chen, W. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a Pt/WO₃/TiO₂/SiO₂ catalyst in aqueous media. *Applied Catalysis A: General*. 2010. **390**: 119-126.
64. Kurosaka, T.; Maruyama, H.; Naribayashi, I.; Sasaki, Y. Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂. *Catalysis Communications*. 2008. **9**: 1360-1363.
65. Wawrzetz, A.; Peng, B.; Hrabar, A.; Jentys, A.; Lemonidou, A. A.; Lercher, J. A. Towards understanding the bifunctional hydrodeoxygenation and aqueous phase reforming of glycerol. *Journal of Catalysis*. 2010. **269**: 411-420.
66. Wang, S.; Liu, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO catalysts. *Catalysis Letters*. 2007. **117**: 62-67.
67. Balaraju, M.; Rekha, V.; Prasad, P. S. S.; Prasad, R. B. N.; Lingaiah, N. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-ZnO catalysts. *Catalysis Letters*. 2008. **126**: 119-124.

68. Wang, S.; Zhang, Y.; Liu, H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO composite catalysts: structural requirements and reaction mechanism. *Chemistry - An Asian Journal*. 2010. **5**: 1100-1111.
69. Bienholz, A.; Schwab, F.; Claus, P. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation. *Green Chemistry*. 2010. **12**: 290-295.
70. Bienholz, A.; Blume, R.; Knop-Gericke, A.; Girgsdies, F.; Behrens, M.; Claus, P. Prevention of catalyst deactivation in the hydrogenolysis of glycerol by Ga₂O₃-modified copper/zinc oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011. **115**: 999-1005.
71. Chaminand, J.; Djakovitch, L.; Gallezot, P.; Marion, P.; Pinel, C.; Rosier, C. Glycerol hydrogenolysis on heterogeneous catalysts. *Green Chemistry*. 2004. **6**: 359-361.
72. Zhou, Z.; Li, X.; Zeng, T.; Hong, W.; Cheng, Z.; Yuan, W. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts. *Catalysis, Kinetics and Reactors*. 2010. **18**: 384-390.
73. Panyad, S.; Jongpatiwut, S.; Sreethawong, T.; Rirksomboon, T.; Osuwan, S. Catalytic dehydroxylation of glycerol to propylene glycol over Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst preparation and deactivation. *Catalysis Today*. 2011. **174**: 59-64.
74. Meher, L. C.; Gopinath, R.; Naik, S. N.; Dalai, A. K. Catalytic hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over mixed oxides derived from a hydrotalcite-type precursor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009. **48**: 1840-1846.
75. Guo, L.; Zhou, J.; Mao, J.; Guo, X.; Zhang, S. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **367**: 93-98.
76. Mane, R. B.; Hengne, A. M.; Ghalwadkar, A. A.; Vijayanand, S.; Mohite, P. H. Cu:Al nano catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Letters*. 2010. **135**: 141-147.
77. Kwak, B. K.; Park, D. S.; Yun, Y. S.; Yi, J. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Communications*. 2012. **24**: 90-95.
78. Mane, R. B.; Kondawar, S. E.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N.; Patil, K. R.; Rode, C. V. Effect of preparation parameters of Cu catalysts on their physico-chemical properties and activities for glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Today*. 2012. **198**: 321-329.
79. Zhou, J.; Guo, L.; Guo, X.; Mao, J.; Zhang, S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols on supported Cu-containing bimetallic catalysts. *Green Chemistry*. 2010. **12**: 1835-1843.
80. Wu, Z.; Mao, Y.; Song, M.; Yin, X.; Zhang, M. Cu/boehmite: A highly active catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Communications*. 2013. **32**: 52-57.
81. Akiyama, M.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K.; Yokota, M. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **371**: 60-66.
82. Sato, S.; Akiyama, M.; Inui, K.; Yokota, M. Selective conversion of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Chemistry Letters*. 2009. **38**(6): 560-561.
83. Vila, F.; López, M.; Ojeda, M.; Fierro, J. L. G.; Mariscal, R. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/ γ -Al₂O₃: Effect of the activation process. *Catalysis Today*. 2012. **187**: 122-128.
84. Schmidt, S. R.; Tanielyan, S. K.; Marin, N.; Alvez, G.; Augustine, R. L. Selective conversion of glycerol to propylene glycol over fixed bed raney[®] Cu catalysts. *Topics in Catalysis*. 2010. **53**: 1214-1216.

-
85. Zheng, J.; Zhu, W.; Ma, C.; Hou, Y.; Zhang, W.; Wang, Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol on the high dispersed SBA-15 supported copper catalyst prepared by the ion-exchange method. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2010. **99**: 455-462.
 86. Huang, Z.; Cui, F.; Kang, H.; Chen, J.; Zhang, X.; Xia, C. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis. *Chemistry of Materials*. 2008. **20**: 5090-5099.
 87. Huang, Z.; Cui, F.; Xue, J.; Zuo, J.; Chen, J.; Xia, C. Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*. 2012. **183**: 42-51.
 88. Vasiliadou, E. S.; Lemonidou, A. A. Investigating the performance and deactivation behavior of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis. *Applied Catalysis A: General*. 2011. **396**: 177-185.
 89. Huang, Z.; Cui, F.; Kang, H.; Chen, J.; Xia, C. Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol: effect of residual sodium. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **366**: 288-298.
 90. Wu, Z.; Mao, Y.; Wang, X.; Zhang, M. Preparation of a Cu-Ru/carbon nanotube catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol via hydrogen spillover. *Green Chemistry*. 2011. **13**: 1311-1316.
 91. Jiang, T.; Zhou, Y.; Liang, S.; Liu, H.; Han, B. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. *Green Chemistry*. 2009. **11**: 1000-1006.
 92. Mane, R. B.; Ghalwadkar, A. A.; Hengne, A. M.; Suryawanshi, Y. R.; Rode, C. V. Role of promoters in copper chromite catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Today*. 2011. **164**: 447-450.
 93. Rode, C. V.; Ghalwadkar, A. A.; Mane, R. B.; Hengne, A. M.; Jadkar, S. T.; Biradar, N. S. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol: Comparison of batch and continuous process operations. *Organic Process Research & Development*. 2010. **14**: 1385-1392.
 94. Kim, N. D.; Oh, S.; Joo, J. B.; Jung, K. S.; Yi, J. The promotion effect of Cr on copper catalyst in hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Topics in Catalysis*. 2010. **53**: 517-522.
 95. Kim, N. D.; Oh, S.; Joo, J. B.; Jung, K. S.; Yi, J. Effect of preparation method on structure and catalytic activity of Cr-promoted Cu catalyst in glycerol hydrogenolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2010. **27**(2): 431-434.
 96. Kim, N. D.; Park, J. R.; Park, D. S.; Kwak, B. K.; Yi, J. Promoter effect of Pd in CuCr₂O₄ catalysts on the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Green Chemistry*. 2012. **14**: 2638-2646.
 97. Liang, C.; Ma, Z.; Ding, L.; Qiu, J. Template preparation of highly active and selective Cu-Cr catalysts with high surface area for glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Letters*. 2009. **130**: 169-176.
 98. Feng, Y.; Yin, H.; Wang, A.; Shen, L.; Yu, L.; Jiang, T. Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x = Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2011. **168**: 403-412.

99. Feng, Y.; Yin, H.; Shen, L.; Wang, A.; Shen, Y.; Jiang, T. Gas-phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/MO_x catalysts. *Chemical Engineering & Technology*. 2013. **36**(00): 1-11.
100. Rode, C. V.; Mane, R. B.; Potdar, A. S.; Patil, P. B.; Niphadkar, P. S.; Joshi, P. N. Copper modified waste fly ash as a promising catalyst for glycerol hydrogenolysis *Catalysis Today* 2012. **190**: 31-37.
101. Xiao, Z.; Jin, S.; Wang, X.; Li, W.; Wang, J.; Liang, C. Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu-Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. **22**: 16598-16605.
102. Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresource Technology*. 2010. **101**: 7088-7092.
103. Balaraju, M.; Jagadeeswaraiyah, K.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu-MgO catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2012. **2**: 1967-1976.
104. Yuan, Z.; Wang, L.; Wang, J.; Xia, S.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid base catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. **101**: 431-440.
105. Xia, S.; Yuan, Z.; Wang, L.; Chen, P.; Hou, Z. Catalytic production of 1,2-propanediol from glycerol in bio-ethanol solvent. *Bioresource Technology*. 2012. **104**: 814-817.
106. Xia, S.; Yuan, Z.; Wang, L.; Chen, P.; Hou, Z. Hydrogenolysis of glycerol on bimetallic Pd-Cu/solid-base catalysts prepared via layered double hydroxides precursors. *Applied Catalysis A: General*. 2011. **403**: 173-182.
107. Xia, S.; Nie, R.; Lu, X.; Wang, L.; Chen, P.; Hou, Z. Hydrogenolysis of glycerol over Cu_{0.4}/Zn_{5.6-x}Mg_xAl₂O_{8.6} catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover. *Journal of Catalysis*. 2012. **296**: 1-11.
108. Sánchez, T.; Salagre, P.; Cesteros, Y.; Bueno-López, A. Use of delaminated hectorites as supports of copper catalysts for the hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Chemical Engineering Journal* 2012. **179**: 302-311.
109. Bienholz, A.; Hofmann, H.; Claus, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. *Applied Catalysis A: General*. 2011. **391**: 153-157.
110. Ryneveld, E. V.; Mahomed, A. S.; Heerden, P. S. V.; Greenc, M. J.; Friedrich, H. B. A catalytic route to lower alcohols from glycerol using Ni-supported catalysts. *Green Chemistry*. 2011. **13**: 1819-1827.
111. Yu, W.; Xu, J.; Ma, H.; Chen, C.; Zhao, J.; Miao, H.; Song, Q. A remarkable enhancement of catalytic activity for KBH₄ treating the carbothermal reduced Ni/AC catalyst in glycerol hydrogenolysis. *Catalysis Communications*. 2010. **11**: 493-497.
112. Yu, W.; Zhao, J.; Ma, H.; Miao, H.; Song, Q.; Xu, J. Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni-Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*. 2010. **383**: 73-78.
113. Marinoiu, A.; Ionita, G.; Gáspar, C.-L.; Cobzaru, C.; Marinescu, D.; Teodorescu, C.; Oprea, S. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2010. **99**: 111-118.
114. Marinoiu, A.; Ionita, G.; Gáspar, C.-L.; Cobzaru, C.; Oprea, S. Glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2009. **97**: 315-320.
115. Zhao, J.; Yu, W.; Chen, C.; Miao, H.; Ma, H.; Xu, J. Ni/NaX: A bifunctional efficient catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol. *Catalysis Letters*. 2010. **134**: 184-189.

116. Perosa, A.; Tundo, P. Selective hydrogenolysis of glycerol with raney nickel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. **44**: 8535-8537.
117. Hoşgün, H. L.; Yıldız, M.; Gerçel, H. F. Hydrogenolysis of aqueous glycerol over Raney Nickel catalyst: Comparison of pure and biodiesel by-product. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. **51**: 3863-3869.
118. Anand, K. A.; Anisia, K. S.; Agarwal, A. K.; Kumar, A. Hydrogenolysis of glycerol with FeCo macrocyclic complex bonded to raney nickel support under mild reaction conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2010. **88**: 208-216.
119. Jiménez-Morales, I.; Vila, F.; Mariscal, R.; Jiménez-López, A. Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. **117-118**: 253-259.
120. Guo, X.; Li, Y.; Shi, R.; Liu, Q.; Zhan, E.; Shen, W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **371**: 108-113.
121. Guo, X.; Li, Y.; Song, W.; Shen, W. Glycerol hydrogenolysis over Co catalysts derived from a layered double hydroxide precursor. *Catalysis Letters*. 2011. **141**: 1458-1463.
122. Cao, Y.-B.; Zhang, X.; Fan, J.-M.; Hu, P.; Bai, L.-Y.; Zhang, H.-B.; Yuan, F.-L.; Chen, Y.-F. Synthesis of hierarchical Co micro/nanocomposites with hexagonal plate and polyhedron shapes and their catalytic activities in glycerol hydrogenolysis. *Crystal Growth & Design*. 2011. **11**(2): 472-479.
123. Guo, X.; Yin, A.; Guo, X.; Guo, X.; Dai, W.; Fan, K. Robust CoAl alloy: Highly active, reusable and green catalyst in the hydrogenolysis of glycerol. *Chinese Journal of Chemistry*. 2011. **29**: 1563-1566.
124. Yadav, G. D.; Chandan, P. A.; Tekale, D. P. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over nano-fibrous Ag-OMS-2 catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. **51**(4): 1549-1562.
125. Zhou, J.; Zhang, J.; Guo, X.; Mao, J.; Zhang, S. Ag/Al₂O₃ for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation. *Green Chemistry*. 2012. **14**: 156-163.
126. Gandarias, I.; Arias, P. L.; Requies, J.; Doukkali, M. E.; Güemez, M. B. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source. *Journal of Catalysis*. 2011. **282**: 237-247.
127. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R. Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. *Green Chemistry*. 2009. **11**: 1511-1513.
128. Martin, A.; Armbruster, U.; Gandarias, I.; Arias, P. L. Glycerol hydrogenolysis into propanediols using in situ generated hydrogen – A critical review. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2013. **115**: 9-27.
129. Roy, D.; Subramaniam, B.; Chaudhari, R. V. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol without external hydrogen addition. *Catalysis Today*. 2010. **156**: 31-37.
130. D'Hont, E.; Vyver, S. V. d.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. Catalytic glycerol conversion into 1,2-propanediol in absence of added hydrogen. *Chemical Communications*. 2008. 6011-6012.
131. Vyver, S. V. d.; D'Hont, E.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. Preparation of Pt on NaY zeolite catalysts for conversion of glycerol into 1,2-propanediol. *Studies in Surface Science and Catalysis* 2010. **175**: 771-774.
132. Pendem, C.; Gupta, P.; Chaudhary, N.; Singh, S.; Kumar, J.; Sasaki, T.; Datta, A.; Bal, R. Aqueous phase reforming of glycerol to 1,2-propanediol over Pt-nanoparticles supported on hydrotalcite in the absence of hydrogen. *Green Chemistry*. 2012. **14**: 3107-3113.

133. Barbelli, M. L.; Santori, G. F.; Nichio, N. N. Aqueous phase hydrogenolysis of glycerol to bio-propylene glycol over Pt–Sn catalysts. *Bioresource Technology*. 2012. **111**: 500-503.
134. Magliano, R. L.; He, B. B. Catalytic thermochemical conversion of glycerol to simple and polyhydric alcohols using raney nickel catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2011. **50**: 6028-6033.
135. Hu, J.; Liu, X.; Wang, B.; Pei, Y.; Qiao, M.; Fan, K. Reforming and hydrogenolysis of glycerol over Ni/ZnO catalysts prepared by different methods. *Chinese Journal of Catalysis*. 2012. **33**(8): 1266-1275.
136. Iriondo, A.; Cambra, J. F.; Barrio, V. L.; Guemez, M. B.; Arias, P. L.; Sanchez, M. C.; Navarro, R. M.; Fierro, J. L. G. Glycerol liquid phase conversion over monometallic and bimetallic catalysts: Effect of metal, support type and reaction temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. **106**: 83-93.
137. Brieger, G.; Nestruck, T. J. Catalytic transfer hydrogenation. *Chemical Reviews*. 1974. **74**(5): 567-580.
138. Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chemical Reviews*. 1985. **85**: 129-170.
139. Gandarias, I.; Arias, P. L.; Fernández, S. G.; Requies, J.; M. El Doukkali; Güemez, M. B. Hydrogenolysis through catalytic transfer hydrogenation: Glycerol conversion to 1,2-propanediol. *Catalysis Today*. 2012. **195**: 22-31.
140. Gandarias, I.; Requies, J.; Arias, P. L.; Armbruster, U.; Martin, A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni–Cu/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*. 2012. **290**: 79-89.
141. Mane, R. B.; Rode, C. V. Continuous dehydration and hydrogenolysis of glycerol over non-chromium copper catalyst: laboratory-scale process studies. *Organic Process Research & Development*. 2012. **16**: 1043-1052.
142. Mane, R. B.; Rode, C. V. Simultaneous glycerol dehydration and in situ hydrogenolysis over Cu–Al oxide under an inert atmosphere. *Green Chemistry*. 2012. **14**: 2780-2789.
143. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R. Glycerol hydrogenolysis promoted by supported palladium catalysts. *Chemistry & Sustainability - Energy & Materials*. 2011. **4**: 1143-1150.

2. Planteamiento del problema

La cantidad de glicerol elaborado del proceso de biodiesel es comparable o mayor al producido a partir de procesos tradicionales, y algunas de las empresas tienen problemas al disponer el exceso de este compuesto. La gran oferta hace que los precios del producto disminuyan y que el proceso de producción de biodiesel se haga menos rentable.

Para darle un valor agregado a esta industria, es necesario tener procesos para la transformación del glicerol a nuevos productos de interés comercial, y ya que este compuesto ha sido reconocido como uno de los pilares más importantes en la conversión de materias primas derivadas de la biomasa a productos químicos de mayor valor, algunos de los procesos de conversión incluyen la oxidación, la fermentación, la deshidratación, la carboxilación, la esterificación, la gasificación y la hidrogenólisis (Figura 1-5).

Tomando esta última como objeto de estudio, ya que actualmente existe un gran auge por productos de esta reacción, como es el caso del propilenglicol (debido a sus múltiples aplicaciones) y también a la necesidad de contar con mejores procesos de conversión en la industria (para reemplazar a los de origen petroquímico), con la revisión bibliográfica llevada a cabo se plantea que:

- Es posible encontrar un catalizador para la reacción de transferencia de hidrógeno entre el etanol y el glicerol de modo tal que se obtenga propilenglicol.
- El uso de solventes promotores de hidrógeno, es adecuado para la conversión de glicerol a nuestro producto de interés.

2.1 Hipótesis

Los catalizadores de paladio soportado sobre sólidos ácidos o básicos serán buenos acelerantes de la reacción de transferencia de hidrógeno entre el etanol y el glicerol para producir propilenglicol.

2.2 Justificación

Para el país sería muy importante tener procesos donde se produce propilenglicol, una materia prima totalmente importada, a partir de glicerol subproducto abundante y etanol que se produce en abundancia. Desarrollar un catalizador apropiado para esa reacción es una oportunidad comercial importante.

Producir propilenglicol sin tener que usar H_2 como fuente de hidrógeno hace que el proceso sea tecnológicamente más sencillo, así mismo la inversión en capital.

2.3 Objetivos

2.3.1 General

Preparar catalizadores a base de paladio y evaluar su desempeño para la reacción de transferencia de hidrógeno de etanol a glicerol para obtener propilenglicol.

2.3.2 Específicos

- Proponer las condiciones adecuadas para el test catalítico.
- Desarrollar y/o adaptar las metodologías de análisis de los productos de la reacción.
- Determinar la conversión y selectividad hacia propilenglicol de los catalizadores preparados o comerciales.
- Caracterizar por TPR, DRX, y sortometría de adsorción de N_2 los catalizadores de mejor desempeño.

3. Parte experimental

En el presente capítulo, se describen los métodos utilizados en la preparación de los catalizadores para la reacción de transferencia de hidrógeno.

Se establece el procedimiento del test catalítico para la reacción de transferencia de hidrógeno y el método HPLC que se usó para el análisis de las muestras de reacción.

Los materiales obtenidos se evaluaron con diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica.

3.1 Preparación de catalizadores

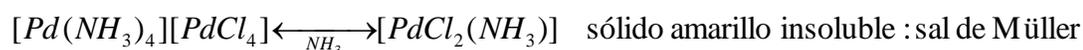
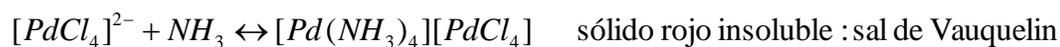
Se prepararon los siguientes catalizadores por diferentes métodos, se presenta una breve descripción de los procedimientos:

3.1.1 Por impregnación

- **Paladio sobre carbón activado (1,0%).**

Basado en parte en Wise [1,2]. El paladio se disuelve en ácido clorhídrico concentrado, en presencia de ácido nítrico, sin necesidad de que esté en proporción 1:3 como en el agua regia. Al disolverse el paladio, forma con el exceso de iones cloruro presentes, el anión $PdCl_4^{2-}$ de color rojo.

Posteriormente por neutralización se precipitan y disuelven una serie de complejos amínicos según la siguiente secuencia de reacciones [3]:



Finalmente, según la anterior secuencia, se obtiene el complejo incoloro $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ en solución, además de los iones NH_4^+ y Cl^- . El procedimiento implica la eliminación preliminar del

ión nitrato del medio para evitar la formación de otros complejos [2], y un exceso de amoniaco para mantener el equilibrio hacia el tetraaminpaladio(II), pues la evaporación del amoniaco, así como la adición de ácido, hace devolver la serie de reacciones hacia el diclorodiaminpaladio(II) de color amarillo e insoluble, luego hacia el tetracloropaladiato(II) de tetraaminpaladio(II) de color rosado y también insoluble, y finalmente al tetracloropaladiato(II) de amonio de color rojo e insoluble en agua. La reversibilidad de esta serie de reacciones hace que se utilicen como método de purificación del paladio, y el producto final, cloruro de tetraaminpaladio(II) se puede cristalizar puro desde la solución acuosa.

0,3292 g de Pd metálico cortado en pequeños trozos, se disolvieron en aprox. 10 mL de ácido clorhídrico concentrado, con unas gotas de ácido nítrico concentrado sobre una plancha de calentamiento, obteniéndose después de que cesó la salida de vapores de cloro y NO_2 , una solución de color rojo intenso. Esta solución se mantuvo en calentamiento y agitación hasta que empezó a hervir y a medida que el volumen disminuye casi a sequedad, se adicionaron, dos porciones de aprox. 10 mL de HCl concentrado. Al final se adicionaron en varias porciones, 10 mL en total de etanol, para según Brauer [2], reducir a Pd(II) el Pd(IV) que se pudiese haber formado; la solución se mantuvo en ebullición por 10 minutos para evaporar el exceso de alcohol.

Una vez la disolución anterior se enfrió, se pasó a un vaso de 150 mL, adicionando agua destilada para completar 80 mL, y se adicionó poco a poco solución de NH_3 concentrado observándose: primero la aparición de un voluminoso precipitado rojo ladrillo, que luego se disuelve y genera un fino y brillante precipitado amarillo claro, este último se disolvió finalmente al continuar adicionando amoniaco, para generar una solución transparente ligeramente amarilla. Esta solución, con olor fuertemente amoniacal, se diluyó a 100 mL.

15,99403 g de carbón activado se pusieron secos en un vaso de 150 mL con un agitador magnético sobre una plancha, y se adicionaron 50 mL de la solución de Pd previamente preparada, manteniendo en agitación la suspensión obtenida, y calentando para eliminar el exceso de amoniaco presente. Después de alrededor de 20 minutos de agitación y calentamiento, la suspensión se llevó al rotavapor para eliminar el agua. Una vez eliminada la mayor cantidad de agua, el sólido se llevó a la estufa a 60 °C para terminar el secado; allí permaneció durante varios días. El sólido se calcinó en aire a 300 °C durante 6 h.

▪ **Paladio sobre zeolita CBV600 (0,86 y 5,3% p/p).**

Catalizador con 0,86 % Pd: 18,7693 g de zeolita CBV600 (Zeolyst International) en su forma ácida, se intercambiaron con amoniaco gaseoso al ponerla en seco en un kitasato por el que se hizo circular amoniaco gaseoso desde una bala, la reacción es exotérmica. Posteriormente la muestra se pone en un vaso de 250 mL y se añaden aprox. 150 mL de agua destilada. El conjunto se colocó sobre una plancha a fuerte agitación magnética mientras se vertía gota a gota durante alrededor de 20 minutos, 50 mL de la solución de Pd desde una bureta (la misma solución descrita en el apartado anterior, en la preparación del catalizador con carbón). El vaso se tapó y se dejó en agitación durante toda la noche. El precatalizador se llevó al rotavapor donde se observó que al evaporar el agua, el sobrenadante se ve amarillento; por ello no se filtró, sino que se completó la evaporación del agua para que todo el metal se quedara en la zeolita. El sólido se llevó a la estufa a 60 °C durante varios días. El sólido se calcinó a 300 °C en aire durante 6 h.

Catalizador con 5,3 % Pd: 0,20578 g de paladio se disolvieron de acuerdo al procedimiento antes descrito. La solución se llevó a un volumen total de 50 mL, y se goteó durante 40 minutos desde una bureta sobre la suspensión de 4,99153 g del precatalizador P-Pd/Z-1 que había sido previamente intercambiado con ión amonio en una solución de 10,20 g de NH_4Cl en 100 mL de agua con agitación por 2 horas.

La suspensión final se dejó agitando por 18 horas, se evaporó el agua (amarillenta) en el rotavapor, y se secó en la estufa a 60 °C por varias horas. El precatalizador de zeolita se reduce por calcinación a la atmósfera a 300 °C por 6 h (catalizador con 5,3 % Pd).

▪ **Paladio sobre espinela Mg-Al-O (0,67% Pd).**

Preparación del Soporte: El óxido mixto de aluminio y magnesio, que puede presentar una estructura cristalina de espinela es el Aluminato de Magnesio [MgAl_2O_4], este se obtuvo mediante la siguiente ruta sintética según Calderón *et al.* [4].

Una cantidad pesada de sulfato de aluminio, se disuelve en una solución de hidróxido de sodio concentrada, controlando el valor de pH, el cual debe ser superior a 11 para garantizar la formación del ión aluminato. En caso de que el pH llegue a un valor inferior al valor mínimo durante la adición del sulfato, se agrega un exceso de hidróxido de sodio hasta obtener un pH de 13 o 14 y se sigue añadiendo poco a poco la cantidad restante del sulfato.

Luego en otro vaso de precipitados se forma una solución de acetato de magnesio en agua, añadiendo la cantidad de soluto necesaria para formar la cantidad de soporte requerido.

Se añade gota a gota la solución de acetato de magnesio sobre la solución básica en donde se encuentra formado el ión aluminato, controlando que el pH no sea inferior a 11 con la ayuda de un pH metro y adicionando de manera simultánea pequeñas cantidades de la solución concentrada de hidróxido de sodio previamente preparada.

Se espera la formación de un precipitado. Se deja 24 horas en reposo para que el hidrogel formado se sedimente bien. Se separa el hidrogel por filtración, haciendo lavados con agua desionizada para retirar los residuos de hidróxido de sodio impregnados. En este trabajo se realizaron 8 lavados para obtener el grado de limpieza deseable para la elaboración del catalizador.

El hidrogel separado se secó a 70 °C durante 3 días, luego se calcinó a 600 °C durante 20 horas y 30 minutos. Para alcanzar la temperatura de calcinación se usó una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

Impregnación: El proceso aquí descrito se basa en parte en el trabajo de Wise [1]. El paladio metálico se disolvió de forma similar a lo descrito anteriormente, hasta formar el cloruro de tetraaminpaladio(II).

En un balón se preparó la mezcla entre el soporte y la solución básica de paladio dejándola en reposo durante 24 h para garantizar la impregnación completa del paladio en el soporte. Luego de las 24 h la suspensión se concentró en un rotaevaporador.

El sólido se secó posteriormente a 80 °C durante 1 día, y finalmente se procedió a calcinar en aire a 500 °C durante 8 horas. Para alcanzar la temperatura de calcinación se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

- **Paladio sobre hidrotalcita (11%p/p nominal).**

Preparación de la Hidrotalcita: Se mezclaron 38,4465 g de nitrato de magnesio, 18,7025 g de nitrato de aluminio y 15,9012 g de carbonato de sodio en 500 mL de agua destilada. Esta solución se calentó a 60 °C y se le adicionó gota a gota NaOH 1M hasta que el pH estuvo entre 10-11. Se dejó en envejecimiento a esta temperatura 1 h con agitación y después 18 h sin ella. El sólido se lavó con agua desionizada repetidas veces y se dejó secando en la estufa 24 h a 80 °C. La hidrotalcita preparada tiene una relación Mg:Al de 3:1.

Impregnación: 0,15066 g de paladio metálico se disolvieron de igual forma que en los casos anteriores hasta obtener el compuesto amoniacal soluble del mismo.

Se pesaron 1,37131 g de hidrotalcita de Mg-Al-O que se mezclaron con la solución básica de paladio dejándola en reposo durante 24 h para garantizar la impregnación completa del paladio en el soporte. Luego de las 24 h la solución se concentró en un rotaevaporador.

El sólido se secó posteriormente a 85 °C durante 1 día, y finalmente se calcinó en aire a 500 °C durante 8 horas, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

3.1.2 Por intercambio iónico

- **Paladio intercambiado sobre zeolita CBV760.**

Esta preparación se basó en las referencias [1,5,6]. 0,15671 g de paladio metálico se disolvieron en 25 mL de una mezcla de HCl:HNO₃ (3:1), el producto de la reacción se evaporó hasta casi sequedad y se agregaron 5 mL de HCl.

La solución resultante se evaporó y la adición de HCl se hizo una vez más (PdCl₂·2H₂O). Se burbujeó NH₃ a la solución, en caliente, hasta que el pH fue básico y se formó una solución que pasó de un color rojo-café a un amarillo ocre (Pd(NH₃)₄Cl₂), se completó a volumen con agua desionizada hasta 50 mL.

2,02785 g de zeolita CBV760 estabilizada a 45% de humedad relativa, previamente intercambiada con NH₄Cl, se colocaron en esta solución de paladio y se agitaron durante 24 h a temperatura ambiente. El sólido se filtró y lavó repetidas veces con agua desionizada. Se secó durante 1 día a 80 °C, y se calcinó durante 4 h a 300 °C.

Para determinar la cantidad de paladio intercambiado sobre la zeolita se tomó una cantidad del catalizador, se disolvió con HF concentrado, se agregó 1 mL de HCl 2M y se llevó a 50 mL con agua desionizada; se tomaron dos alícuotas de 25 mL y se determinó el contenido de paladio por el método gravimétrico, basados en los procedimientos descritos en las referencias [7,8], con una solución de dimetilglioxima al 1% en etanol (se agregó la cantidad necesaria para precipitar una solución de ese volumen que contuviera 5% p/p de paladio), se obtuvo un precipitado de color amarillo y se determinó por duplicado el contenido de paladio que se intercambió con la zeolita, se encontró una concentración promedio del 2,6% de Pd en el catalizador.

3.1.3 Por coprecipitación

- **Paladio sobre óxido de hierro (10% p/p nominal) [9-11]:**

0,5205 g de paladio metálico se disolvieron en 25 mL de una mezcla de HCl:HNO₃ (3:1), la mezcla resultante se evaporó hasta casi sequedad, se agregaron 5 mL de HCl, se evaporó todo el ácido remanente y se repitió el proceso de adición de HCl una vez más (PdCl₂·2H₂O).

23,46 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O se disolvieron en 35 mL de agua desionizada y se mezclaron con la solución ácida de paladio. Sobre ésta se agregó gota a gota una solución saturada de Na₂CO₃ hasta que el pH fue de alrededor de 9 y luego el pH se ajustó a 10 con una solución saturada de NaOH. La suspensión se dejó en agitación por 3 h.

El precipitado formado, de un color café-rojizo, se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido obtenido se secó a 85 °C durante un día y se calcinó a 300 °C en aire durante 3 h.

- **Paladio sobre óxido de hierro (5% p/p nominal).**

Procedimiento igual al anterior con 0,48592 g de paladio metálico y 45,64 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O.

- **Paladio sobre óxido de manganeso (10% p/p nominal).**

Procedimiento similar al sistema Pd-Fe, usando 0,53734 g de Pd y 8,6345 g de MnSO₄·H₂O, ajustando el pH a un valor de alrededor de 11, obteniéndose un sólido de color negro.

- **Paladio sobre soportes a base de metales alcalinotérreos (10% p/p nominal).**

Óxidos:

Magnesio. 0,38140 g de paladio metálico se disolvieron en 20 mL de una mezcla de HCl:HNO₃ (3:1), la mezcla resultante se evaporó hasta casi sequedad, se agregaron 5 mL de HCl, se evaporó todo el ácido remanente y se repitió el proceso de adición de HCl una vez más (PdCl₂·2H₂O).

17,3146 g de MgCl₂·6H₂O se disolvieron en 35 mL de agua desionizada y se mezclaron con la solución ácida de paladio. Sobre ésta se agregó gota a gota una solución saturada de NaOH hasta que el pH estuvo entre 11-12 y se dejó agitando por 3 h.

El precipitado formado se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido obtenido se secó a 85 °C durante un día y se calcinó a 750 °C en aire durante 8 h.

Calcio. El procedimiento es similar al descrito para el magnesio. Se usaron las siguientes cantidades: 0,39354 g de paladio y 9,2871 g de CaCl₂·2H₂O. El sólido se calcinó a 750 °C durante 8 h.

Estroncio. El procedimiento es similar al descrito para el magnesio. Se usaron las siguientes cantidades: 0,36976 g de paladio y 5,1052 g de SrCl₂. El sólido se calcinó a 900 °C durante 8 h.

Bario. El procedimiento es similar al descrito para el magnesio. Se usaron las siguientes cantidades: 0,34184 g de paladio y 4,9301 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. El sólido se calcinó a 900 °C durante 8 h.

Los sólidos preparados a partir de magnesio y calcio se filtraron al hacer el envejecimiento durante las 3 h, la masa recuperada después de secar fue superior al 95% de la masa teórica calculada según las cantidades usadas.

Los sólidos obtenidos a partir de estroncio y bario son mucho más solubles, lo que hace que su recuperación sea complicada como hidróxidos. Después del envejecimiento fue necesario concentrar las soluciones antes de filtrar, para recuperar la mayor cantidad de sólidos posible. Esto hace que la carga de paladio esperada sea más alta en estos sólidos, y que estén contaminados con NaOH que fue el agente precipitante utilizado.

En el grupo de los metales alcalinotérreos, descomponer los hidróxidos para formar los óxidos correspondientes requiere más energía mientras se desciende en el grupo ($\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$), es por eso que se decidió calcinar los precursores de Mg y Ca a 750 °C, y los de Sr y Ba, a una temperatura mayor de 900 °C, con el fin de tratar de obtener los óxidos en todos los casos y disminuir la contaminación por carbonatos.

Dado que estos hidróxidos son muy solubles, y que expuestos al aire, pueden formar los carbonatos respectivos. Se decidió preparar los catalizadores soportados sobre los carbonatos, que son insolubles y también tienen algún carácter básico, que puede que haga que tengan actividad en la reacción.

Carbonatos:

Procedimiento similar al sistema Pd-Fe, en este caso se usaron las siguientes cantidades:

Magnesio. 0,49904 g de Pd metálico y 22,38 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El pH que se alcanzó fue de 10,2, se calcinó a 300 °C durante 4 h.

Calcio. 0,33306 g de Pd metálico y 7,86 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH = 10,2, se calcinó a 300 °C durante 4 h.

Estroncio. 0,49904 g de Pd metálico y 2,95 g de SrCl_2 , pH = 10,3, se calcinó a 750 °C durante 4 h.

Bario. 0,22135 g de Pd metálico y 3,19 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pH = 10,1, se calcinó a 750 °C durante 4 h.

3.2 Reacción catalítica

Se utilizó un reactor *Parr instruments* modelo 4575 (capacidad 500 mL, presión max. 5000 psig – Temperatura máxima de 500 °C), acoplado con una bala de Ar (Linde 4,8), con un agitador acoplado a un controlador Parr 4843 y un sensor de presión digital (GMSD 35 BAE), modelo GMH 3110 de Greisinger electronic. La temperatura se controló con un equipo Watlow 965 con una termopar tipo K.

En el reactor Parr, se dispuso de 50 o 100 g de una solución de glicerol (Grado USP) al 10 o 20% p/p en etanol (usado como disolvente y como donador de hidrógeno) y una cantidad del catalizador en relaciones glicerol/catalizador de 10, 5 o 2.

Una fotografía del reactor usado se muestra en la Figura 3-1.

Figura 3-1. Fotografía del reactor Parr y complementos usado para la reacción de hidrogenólisis.



Antes de iniciar la reacción el sistema se purga tres veces con Argón y se presuriza con este mismo gas a una presión de 5 bar. La rampa de calentamiento fue de 10 °C/min hasta la temperatura de reacción (180 °C). Al alcanzar esta temperatura, el sistema llega a una presión entre 20 y 21 bar.

El sistema a las condiciones iniciales presenta la siguiente cantidad de moles en el estado gaseoso:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{4,93 \text{ atm} \times 0,500 \text{ L}}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K} \times 293 \text{ K}} = 0,102 \text{ mol de gas}$$

Se considera que estos moles iniciales corresponden a argón. Al llegar a la temperatura de reacción (180 °C), si el sistema alcanza una presión de 21,0 bar, el número de moles calculados con la misma ecuación de los gases ideales serían:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{20,73 \text{ atm} \times 0,500 \text{ L}}{0,08206 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K} \times 453 \text{ K}} = 0,279 \text{ mol de gas}$$

Ya que las moles de argón no cambian al aumentar la temperatura, el cambio de presión se debe al etanol que pasa a estado gaseoso durante el calentamiento (ignorando el glicerol que pueda estar en este estado, además su punto de ebullición es de 290 °C). En este caso 0,177 moles de etanol se encuentran como gas, multiplicando por el peso molecular (46,07 g/mol), se tiene que corresponden a 8,10 g de etanol. Ya que inicialmente en el sistema se disponen 45 g de etanol, quiere decir que el 82 % del etanol inicial aún se encuentra como líquido y tendría una interacción líquido-sólido con el catalizador para que se dé la reacción de deshidrogenación.

Las muestras se tomaron cada hora (siendo $t=0$, cuando se alcanza la temperatura de reacción) y se analizaron por cromatografía líquida; se determinó la conversión de glicerol y la selectividad hacia propilenglicol.

3.3 Análisis de los productos de reacción

La técnica HPLC se ha utilizado para el análisis de los productos de esta reacción [12-15], usando detectores de índice de refracción y ultravioleta, y usando como columna Aminex HPX-87H de BioRad. Estas columnas están basadas en resinas y usan mecanismos de separación por: exclusión de iones, intercambio iónico, intercambio de ligandos, exclusión por tamaño, en fase normal y reversa [16]. La carga de la resina proporciona la capacidad de exclusión de los iones, y el soporte de poliestireno permite que se den las interacciones hidrofóbicas.

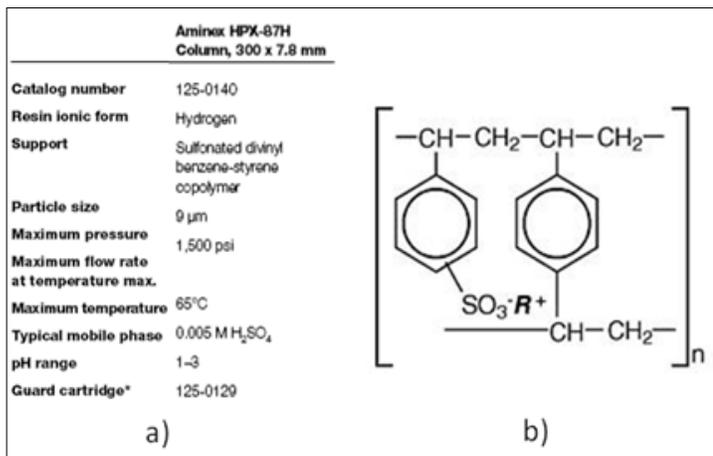
Figura 3-2. Fotografía del equipo HPLC usado para análisis.



La cromatografía HPLC en fase reversa y de intercambio iónico requiere condiciones complejas del eluente para tener separaciones efectivas, y es necesario modificar el compuesto para que sea compatible con la columna. La ventaja de usar columnas Aminex está en que en vez de modificar el analito, el material de relleno de la columna es modificado y se ajustan u optimizan las condiciones cromatográficas de operación para que sean compatibles con los compuestos [16].

Estas columnas permiten el uso de un sistema isocrático de solventes, simplifican los métodos de preparación, y no se requiere derivatización de los analitos.

Figura 3-3. a) Especificaciones y guía de operación para la columna, b) Estructura del soporte de la columna Aminex HPX-87H [16].



La determinación de la conversión de glicerol y la selectividad hacia propilenglicol se realizó por cromatografía líquida, usando un cromatografo Hitachi LaChrom serie L (Figura 3-2), con una columna Aminex HPX-87H de Biorad, donde la fase estacionaria es un copolímero de estireno-divinilbenzeno sulfonado que intercambia protones y de medidas 300 mm x 7,8 mm (Figura 3-3). Se usó un detector ultravioleta.

Tabla 3-1: Curvas de calibración y tiempos de retención para los compuestos a identificar en la mezcla de reacción.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Curva de calibración: Área pico= m(concentración M) + b		
		m (x 10 ⁷)	b (x 10 ³)	R ²
Glicerol	15,30	2,1503	1,7309	0,9914
Propilenglicol	19,40	1,8998	2,7707	0,9894
Acetol	20,30	4,4923	1,5687	0,9745
1-propanol	23,32	2,1438	3,8790	0,9875
2-propanol	27,70	4,4072	5,8231	0,9905
Etilenglicol	18,60	3,8765	2,4682	0,9898
Metanol	22,15	5,0068	4,9632	0,9925
Etanol	24,95	1,5462	0,8764	0,9852
Acetaldehído	16,95	3,8754	6,7523	0,9766
Ácido acético	17,80	2,5021	3,2451	0,9806

Las muestras se diluyeron en un factor de 5 con la fase móvil (H₂SO₄ 5 mM), luego se filtraron por una membrana hidrofóbica de 0,2 µm para su análisis.

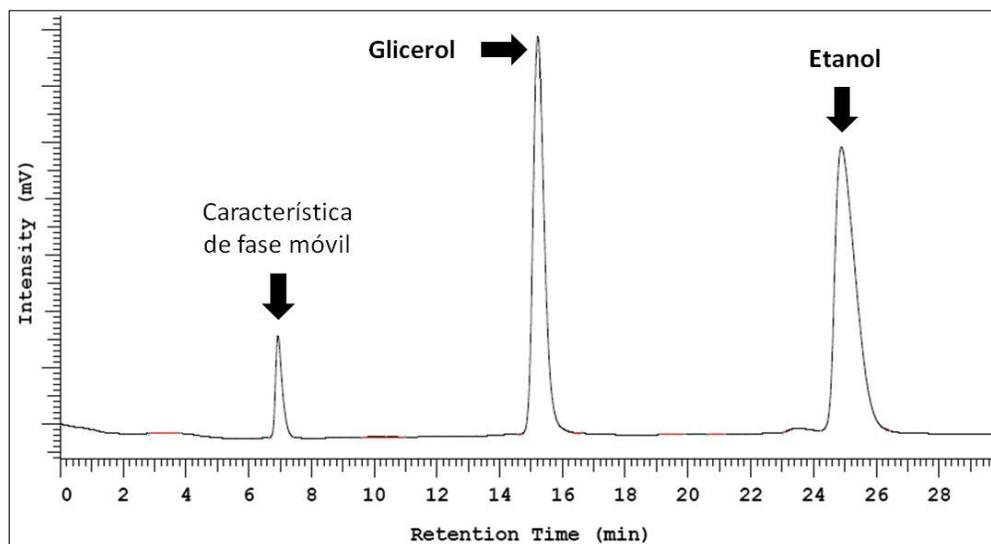
Las condiciones en las que se corrieron los análisis, basados en estas referencias [12-15], fueron las siguientes: volumen de inyección de 10 μL , modelo de elución isocrático con H_2SO_4 5 mM como fase móvil, a una velocidad de flujo de 0,500 mL/min, temperatura de 60 $^\circ\text{C}$ en el horno de la columna, 190 nm como la longitud de onda del detector UV, tiempo de análisis: 30 min.

Se crearon curvas de calibración de concentración (dada en concentración molar) contra el área del respectivo pico en el cromatograma (calculada con el software del equipo) para los distintos compuestos que pudieran estar presentes en la mezcla de reacción, los datos se muestran en la Tabla 3-1.

Un ejemplo de los cálculos llevados a cabo en el análisis de los catalizadores es el siguiente:

En el cromatograma de la Figura 3-4 se muestra el curso de reacción de una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa a un tiempo de reacción de 0 h.

Figura 3-4. Cromatograma típico para las muestras obtenidas de reacción, y la posición de los picos de interés a ser analizados. (Ejemplo: reacción a las 0 h con una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa).



Las áreas de los picos encontradas son:

Glicerol = 8511707

Etanol = 9573886

Usando la curva de calibración para el glicerol calculamos la concentración:

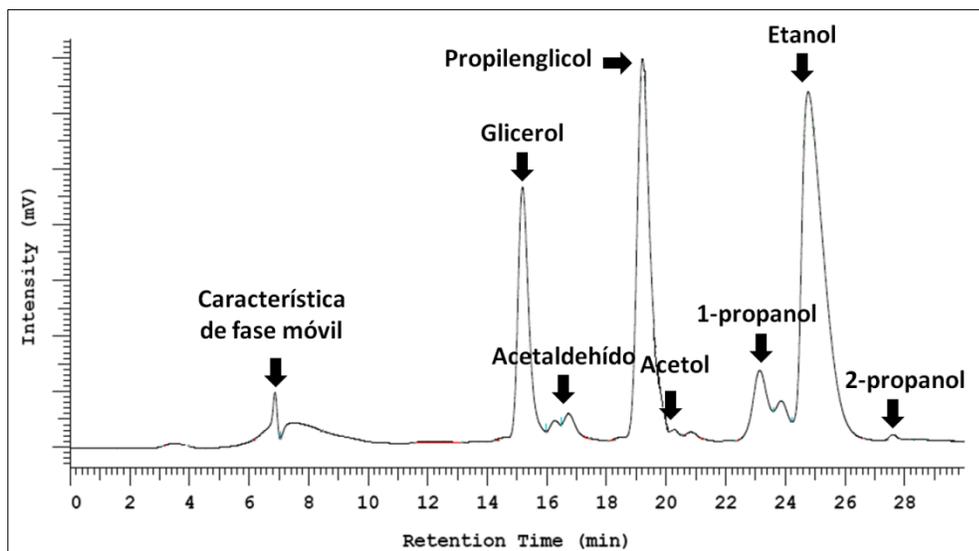
$$8511707 = (2,1503 \times 10^7)M + (1,7309 \times 10^3)$$

$$M = \frac{8511707 - (1,7309 \times 10^3)}{(2,1503 \times 10^7)} = 0,39576 M$$

El número de moles que se tiene para cada uno de los compuestos es el valor de molaridad encontrado con la curva de calibración, multiplicado por el volumen de la solución preparada para cada una de las muestras (2,5 mL) y serían iguales a los moles que se encuentran en cada uno de los 0,5 mL de la muestra original de reacción usados para la preparación de las muestras. Luego los moles iniciales de glicerol son:

$$\text{Número de moles} = 0,39576 M \times 2,500 mL = 0,9894 \text{ mmol de glicerol iniciales}$$

Figura 3-5. Cromatograma típico para las muestras obtenidas de reacción, y la posición de los picos de interés a ser analizados. (Ejemplo: reacción a las 12 h con una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa).



Ahora para el mismo sistema, pero con 12 h de reacción (Figura 3-5) se tienen las siguientes áreas para los compuestos encontrados:

Glicerol = 2452610

Propilenglicol = 4167604

Acetol = 90066

1-propanol = 867840

2-propanol = 30944

De igual forma que en el caso anterior, para el glicerol se tiene:

$$M = \frac{2452610 - (1,7309 \times 10^3)}{(2,1503 \times 10^7)} = 0,11398 M \times 2,500 mL = 0,2850 \text{ mmol glicerol}$$

Esto indica que quedaron 0,2850 mmol de glicerol sin reaccionar, quiere decir que los moles que reaccionaron son $0,9894 - 0,2850 = 0,7044$ mmol de glicerol reaccionaron a las 12 h, luego la conversión estaría dada por:

$$X_{GO} = \frac{\text{moles de glicerol que reaccionaron (a } t = t)}{\text{moles de glicerol a } t = 0} \times 100$$

$$X_{GO} = \frac{0,7044 \text{ mmol (a } t = 12 \text{ h)}}{0,9894 \text{ mmol a } t = 0} \times 100 = 71,2 \%$$

71,2% es la conversión de glicerol a las 12 h usando el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y a las condiciones de reacción.

Tabla 3-2: Área de pico, moles y selectividad a los productos encontrados a las 12 h de reacción de una solución de 10 % p/p de glicerol en etanol, con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en una relación de glicerol/catalizador de 10 en masa.

Compuesto	Área del pico	mmol	Selectividad (%)
Propilenglicol	4167604	0,5480	77,8
Acetol	90066	$4,925 \times 10^{-3}$	0,7
1-propanol	867840	0,1008	14,3
2-propanol	30944	$1,425 \times 10^{-3}$	0,2
	Total	0,6552	93,0
	Moles de glicerol convertidos	0,7044	100
	Otros productos	0,0492	7,0

Para determinar la selectividad a cualquiera de los productos, con las áreas de los cromatogramas y los datos de las curvas de calibración (Tabla 3-1) determinamos los moles producidos, por ejemplo para el propilenglicol se tiene:

$$M = \frac{4167604 - (2,7707 \times 10^3)}{(1,8998 \times 10^7)} = 0,21922 \text{ M} \times 2,500 \text{ mL} = 0,5480 \text{ mmol propilenglicol}$$

La relación de los productos identificados es de 1 mol de glicerol = 1 mol del producto. Entonces la selectividad está dada por:

$$S_P = \frac{\text{moles del producto definido (a } t = t)}{\text{moles de glicerol que reaccionaron (a } t = t)} \times 100$$

$$S_{PG} = \frac{0,5480 \text{ mmol PG (a } t = 12 \text{ h)}}{0,7044 \text{ mmol GO (a } t = 12 \text{ h)}} \times 100 = 77,8\%$$

De igual forma se hacen los cálculos para los otros productos identificados, los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 3-2.

También hay otro parámetro que se usó y es el rendimiento a propilenglicol, este viene dado por:

$$Y_{PG} = (X_{GO} \times S_{PG}) / 100 \quad (a t = t)$$

Luego el rendimiento hacia propilenglicol con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y después de 12 h de reacción es:

$$Y_{PG(12h)} = (71,2 \times 77,8) / 100 = 55,4 \%$$

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio [17]. El haz incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de los átomos, y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal; aplicando la ley de Bragg. Esta ley proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares y paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde: n: Orden de la reflexión; λ : Longitud de la onda de rayos X; d: Distancia entre los planos; θ : Ángulo de difracción.

El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y para estimar el tamaño de partículas.

Los patrones de difracción de rayos X se tomaron en un equipo PANalytical X'Pert Pro MPD, dotado con un detector Ultra Fast X'Celerator, en disposición Bragg - Brentano, utilizando la radiación Cu K α ($\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas se corrieron entre 8 y 80 grados 2θ , con pasos de 0,02 grados 2θ e irradiaciones de 60 segundos por cada paso. Los resultados se analizaron y se refinaron empleando el programa X'Pert High Score[®].

3.4.2 Sortimetría de adsorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de gases es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y calores de adsorción. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que generalmente se encuentran en el rango 1 a 5 kJmol⁻¹ [18].

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la

temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción [18].

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [19]. La teoría de BET se fundamenta en la desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas, la cual presume que el calor de adsorción liberado a partir de la segunda capa son todas iguales.

La determinación del área superficial del sólido se hizo mediante el método BET, a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando un equipo comercial de adsorción-desorción Autosorb 1-C de Quantachrome. Todas las superficies se limpiaron durante 4h a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El diámetro y el tamaño de poro se determinaron aplicando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [20].

3.4.3 TPR

La reducción a temperatura programada, TPR (siglas por su nombre en inglés, *Temperature Programmed Reduction*), se ha usado ampliamente para caracterizar catalizadores metálicos soportados [21]; tiene la ventaja de que depende únicamente de la presencia de especies reducibles [22]. La técnica permite detectar los intercambios de materia y/o energía con los alrededores.

El H_2 -TPR fue realizado en un equipo CHEMBET 3000 QUANTACHROME con un detector de conductividad térmica. Las muestras fueron previamente tratadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de Ar durante 1 h y fueron reducidas bajo un flujo de 10 % H_2 en Ar (% v/v) de 30 mL/min. La temperatura se incrementó de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.5 Referencias

1. Wise, E. M., *Palladium - Recovery, properties, and uses*, ed. Inc, A. P. 1968, New York and London.
2. Brauer, G., ed. *Química Inorgánica Preparativa*. ed. Reverté. 1958.
3. Drew, H. D. K.; Pinkard, F. W.; Preston, G. H.; Wardlaw, W. ... *Journal of Chemical Society*. 1932. 1895-.
4. Calderón, C.; Rebollar, M.; Valenzuela, M. A.; Salmenes, J. Catalizadores de Pd soportados en óxidos mixtos Al-Mg: síntesis, caracterización y actividad. *Revista de la sociedad Química de México*. 2001. **45**(1): 6-12.
5. Rakap, M.; Özkar, S. Zeolite confined palladium(0) nanoclusters as effective and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. **35**: 1305-1312.
6. Pergher, S. B. C.; Dallago, R. M.; Cataluña, R.; Gigola, C. E.; Baibich, I. M. Pd/NaY-zeolite and Pd-W/NaY-zeolite catalysts: preparation, characterization and NO decomposition activity. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2004. **209**: 107-115.
7. Ayres, G.; Berg, E. Separation of palladium from platinum, iridium, and rhodium with dimethylglyoxime. *Anal. Chem*. 1953. **25**(6): 980-981.
8. Dulski, T. R., *A manual for the chemical analysis of metals*, ed. Series, A. M. 1996, Ann Arbor, MI.

9. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.;Pietropaolo, R. Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. *Green Chem.* 2009. **11**: 1511-1513.
10. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.;Pietropaolo, R. Glycerol hydrogenolysis promoted by supported palladium catalysts. *ChemSusChem.* 2011. **4**: 1143-1150.
11. Liu, J.; Sun, B.; Hu, J.; Pei, Y.; Li, H.;Qiao, M. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol to hydrogen on Pd/Fe₃O₄ catalyst prepared by co-precipitation: Metal–support interaction and excellent intrinsic activity. *J. Catal.* 2010. **274**: 287-295.
12. Bolado, S.; Treviño, R. E.; García, M. T.;González, G. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Ru/C catalyst. *Catalysis Communications.* 2010. **12**: 122-126.
13. Maris, E. P.;Davis, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis.* 2007. **249**: 328-337.
14. Maris, E. P.; Ketchie, W. C.; Murayama, M.;Davis, R. J. Glycerol hydrogenolysis on carbon-supported PtRu and AuRu bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis.* 2007. **251**: 281-294.
15. Bienholz, A.; Hofmann, H.;Claus, P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: correlation between the copper surface area and the catalyst's activity. *Applied Catalysis A: General.* 2011. **391**: 153-157.
16. *Guidelines for use and care of aminex[®] resin-based columns - Instruction manual.* Disponible en: <http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/LIT42D.PDF>. 2012 [cited Consultada el 29/01/13 a las 11:11 am.
17. Dinnebier, R. E.;Billinge, S. J. L., *Powder Diffraction, Theory and Practice*, ed. Chemistry, T. R. S. o. 2008, Cambridge, UK.
18. Gregg, S. J.;Sing, K. S. W., *Adsorption, surface area and porosity*, ed. Press, A. 1982, London - New York.
19. Brunauer, S.; Emmett, P. H.;E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society.* 1938. **60**(2): 309-319.
20. Barret, E. P.; Joyner, L. G.;Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society.* 1951. **73**(1): 373-380.
21. Bayraktar, O.;Kugler, E. L. Temperature-programmed reduction of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts. *Applied Catalysis A: General.*, 2004. **260**(1): 125-132.
22. Hurst, N. W.; Gentry, S. J.;Jones, A. Temperature programmed reduction. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1982. **24**(2): 233-309.

4. Evaluación de actividad I

4.1 Catalizadores de paladio sobre diferentes soportes para la reacción de CTH

En la tabla 4-1 se resumen los resultados obtenidos de la reacción de transferencia de hidrógeno para algunos de los catalizadores de paladio usados en estos ensayos. Como observamos en los capítulos anteriores el uso de un cocatalizador ácido o básico en la reacción, aumenta la conversión del glicerol y la selectividad hacia propilenglicol.

Tabla 4-1: Conversión selectiva de glicerol sobre diferentes catalizadores a base de paladio con etanol como solvente donador de hidrógeno en atmósfera inerte de 5 bar, temperatura de 180 ° C y tiempo de reacción de 12 h.

Catalizador	Cantidades ^a	X (%) ^b	Selectividad a productos líquidos (%) ^c				
			PG	AC	1-P	EG	OP
Sin catalizador	GO 10% p/p	0,2	-	-	-	-	-
1% Pd/C	GO 10% p/p	2,1	19,0	-	81,0	-	-
	GO/Cat = 5						
0,86%Pd/CVB600	GO 10% p/p	3,4	10,7	-	89,3	-	-
	GO/Cat = 10						
5,3%Pd/CVB600	GO 10% p/p	5,4	64,6	2,0	33,4	-	-
	GO/Cat = 5						
2,6%Pd/CVB760	GO 10% p/p	3,6	72,1	-	27,9	-	-
	GO/Cat = 5						
0,67%Pd/ MgAl ₂ O ₄	GO 10% p/p	1,4	64,0	-	36,0	-	-
	GO/Cat = 5						
10%Pd/ hidrotalcita	GO 10% p/p	4,5	11,6	-	35,8	10,8	41,8
	GO/Cat = 10						
10%Pd/Fe _x O _y	GO 10% p/p	71,2	77,8	0,7	14,3	-	7,2
	GO/Cat = 10						

a) GO= Glicerol, diluido en etanol en la concentración indicada, GO/Cat= Relación glicerol/catalizador en masa.

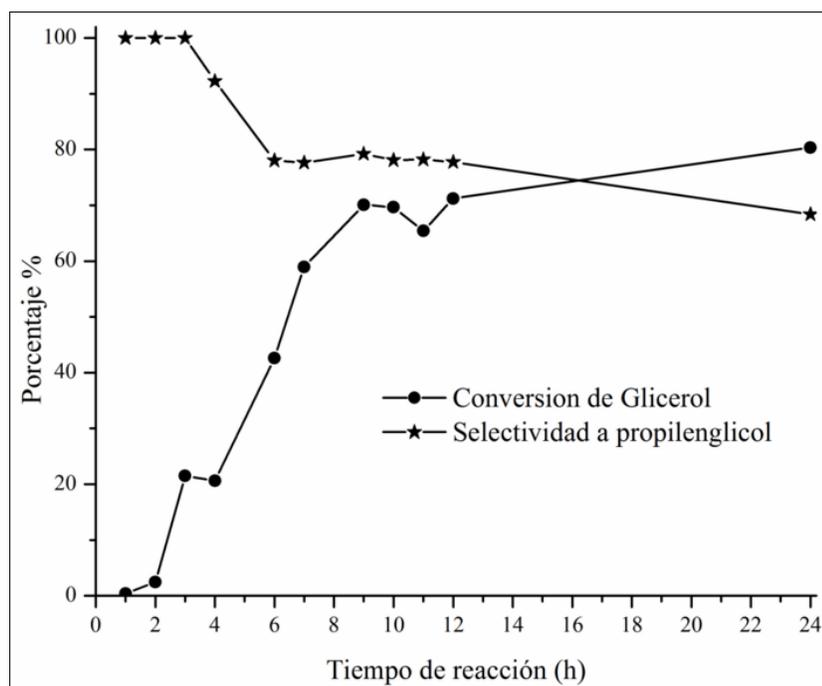
b) X es conversión de glicerol a 12 h de reacción.

c) PG= Propilenglicol, AC= Acetol, 1-P= 1-propanol, EG= Etilenglicol, OP= Otros productos.

Los principales productos detectados fueron: 1,2-propanodiol (propilenglicol, PG, $t_R \approx 19,40$ min), acetol (hidroxiacetona, AC, $t_R \approx 20,30$ min), 1-propanol (1-P, $t_R \approx 23,32$ min) y en algunos casos 2-propanol (2-P, $t_R \approx 27,70$ min). Otros compuestos observados fueron: Glicerol (GO, $t_R \approx 15,30$ min), acetaldehído (como resultado de la oxidación del etanol, $t_R \approx 17,05$ min), ácido acético ($t_R \approx 17,80$ min), etilenglicol ($t_R \approx 18,60$ min), metanol ($t_R \approx 22,15$ min) y etanol (usado como solvente-donor de hidrógeno, $t_R \approx 24,95$ min).

Para efectos de la reacción se establecieron algunas condiciones *a priori* y basados en algunas referencias [1,2], para reducir el número de experimentos y tener en cuenta solo algunas variables. La temperatura se fijó en 180 °C, ya que se ha reportado que es la que permite alcanzar la mejor conversión con algunos catalizadores de paladio, por ejemplo con el sistema Pd-Fe y Pd-Co [2], aunque en esos trabajos el donador de hidrógeno y solvente fue el 2-propanol y se utilizó una presión inicial de hidrógeno de 5 bar en el sistema; los investigadores alcanzaron conversiones del 100% y selectividades a propilenglicol de más del 70% [2].

Figura 4-1: Resultados de la reacción usando el catalizador de 10%Pd/Fe_xO_y. Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar.



La presión inicial del sistema con un gas inerte se estableció en 5 bar, como se describe en la referencia de Musolino y colaboradores [1]. El tiempo adecuado de reacción se estableció experimentalmente para el sistema 10% Pd/Fe_xO_y [1,2], con una solución de glicerol al 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar.

Los resultados se presentan en la Figura 4-1, y como se puede observar a 12 y 24 h, el rendimiento hacia propilenglicol es casi el mismo a los dos tiempos de reacción. Puesto que a 24 h la conversión es mayor (80,4% contra 71,2%), pero se tiene una menor selectividad (68,4% contra 77,8%), lo que indica que la selectividad a nuestro producto de interés decrece a tiempos de reacción excesivos. Se decidió escoger el tiempo de 12 h en todos los ensayos, ya que en términos de consumo de energía y otros gastos, es preferible usar un tiempo de reacción más corto.

Con el catalizador de Pd-Fe se obtuvieron otros subproductos que no fueron identificados, que pueden ser derivados de reacciones de craqueo del glicerol o del propilenglicol, o pueden ser debidos también a un proceso de oxidación, ya que es posible que tanto el glicerol o el propilenglicol puedan convertirse en donores de hidrógeno bajo las condiciones de reacción [3].

De la tabla 4-1 se puede observar, que la naturaleza química del soporte afecta profundamente la actividad y selectividad de paladio en la reacción. Bajo las condiciones de reacción, el Pd/Fe_xO_y exhibe la mayor actividad, y se puede observar cómo para catalizadores con soportes como carbón activado, MgAl₂O₄ con estructura tipo espinela, o inclusive con los soportes de zeolita o hidrotalcita, la actividad es muy baja.

El blanco de reacción (sin catalizador) muestra que en medio inerte y en ausencia de catalizador, 0,2 % del glicerol inicial reaccionan y/o se convierten en otro subproducto. Claramente el aumento de la temperatura hasta 180 °C, y las 12 h que permanece el sistema a esta temperatura no influyen en la reacción de glicerol y etanol, es necesaria la presencia de un catalizador para que se dé la reacción de CTH entre estos dos compuesto. El bajo valor de conversión se puede deber también a incertidumbre o errores en la medida.

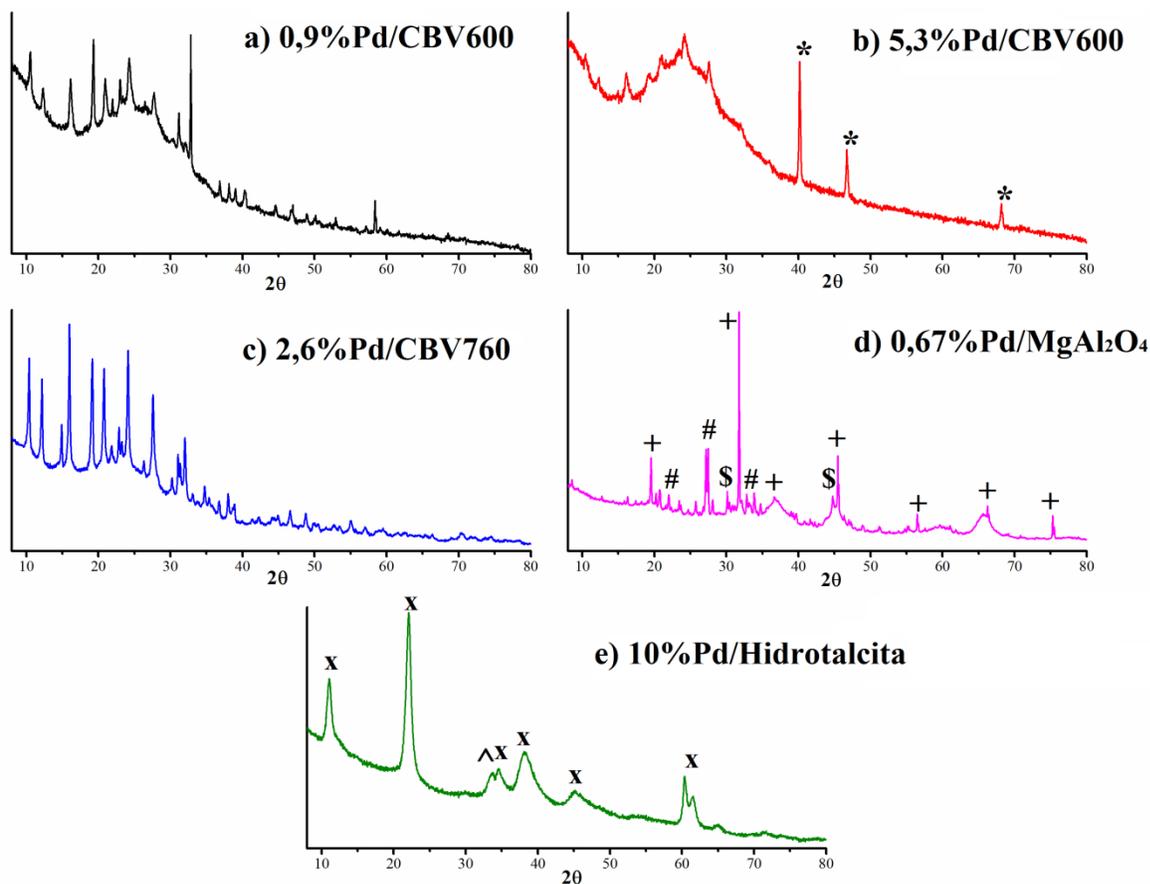
Los valores de conversión obtenidos con estos catalizadores son menores al 10%; esto se puede deber a que la reacción de hidrogenólisis es favorecida por catalizadores ácidos o básicos [4-15]. La alta actividad observada sobre el catalizador 10% Pd/Fe_xO_y se debe, probablemente, a la mayor acidez Lewis de este sistema catalítico con respecto a los otros. Por ejemplo, se sabe que el catalizador de Pd/C -aunque la carga de paladio no es la misma usada en este trabajo- es muy efectivo para procesos de transferencia de hidrógeno [16-18], sobre todo usando ácido fórmico como donador de hidrógeno. En este caso, la carga de Pd sobre el soporte es baja (1 %), y es posible que no sea suficiente para deshidrogenar al etanol (no se puede comparar con el sistema de Pd-Fe, con una carga de 10% de paladio).

Al parecer el catalizador Pd/C usado en este trabajo tiene una densidad de sitios ácidos moderada [19] para que ocurra la reacción, por ende la baja conversión de glicerol; pero es interesante observar la gran cantidad de 1-propanol que se forma bajo estas condiciones. Esto sugiere que los sitios activos de esos catalizadores están localizados en microporos donde el transporte de masa controla el proceso; una molécula atrapada en poros de tamaño similar al tamaño de las moléculas reaccionantes no detendría su reducción en propilenglicol y continuaría el proceso hasta el 1-propanol.

El soporte con estructura tipo espinela MgAl₂O₄, según informa la literatura, tiene gran estabilidad térmica y al vapor, y gran resistencia al desgaste [20], pero en las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, como catalizador tiene una actividad muy baja; 1,4% de conversión con una carga de 0,67% de Pd. Si la cantidad de paladio aumentara hasta alrededor del 10% p/p, similar a la del catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y, tal vez la actividad pueda aumentar en la misma proporción (cosa que no se estudio en este trabajo), pero no se alcanzarían las conversiones que se

alcanzan con el sistema Pd-Fe, además el soporte posee una desventaja, tiene una superficie poco ácida [20], cualidad que aparentemente no favorece la reacción como se mencionó anteriormente. Las zeolitas tipo Y usadas como soportes en los catalizadores empleados en este trabajo son bien conocidas por sus características ácidas y su estabilidad térmica [21,22], es por eso que se examinó su potencial catalítico para esta reacción. Sin embargo, se puede observar que las conversiones que se alcanzan son muy bajas, por ejemplo para el catalizador Pd/CBV600 (0,86 % p/p de Pd) la conversión es de solo el 3,4%, pero la selectividad hacia el 1-propanol es de casi el 90%. Para el mismo sistema, pero con una carga de paladio del 5,3% y duplicando la cantidad de catalizador en la reacción, la selectividad hacia propilenglicol es del 64,6%, indicando que una mayor cantidad de paladio es obviamente efectiva para aumentar la selectividad hacia el producto de interés, y refleja mejor el efecto sinérgico entre el metal y el soporte necesario para la reacción; pero la conversión solo aumenta un poco. Estos datos sugieren, de manera similar que con el catalizador Pd/C, que los microporos (poros con diámetros inferiores a 2 nm), abundantes en las zeolitas, no son buenos para la conversión del glicerol, tampoco para la selectividad de la reacción hacia el propilenglicol.

Figura 4-2: Patrones de DRX para algunos de los catalizadores de paladio investigados. a) 0,9%Pd/CBV600, b) 5,3%Pd/CBV600, c) 2,6%Pd/CBV760, d) 0,67%Pd/MgAl₂O₄, e) 10%Pd/hidrotalcita (Mg:Al 3:1). * Pd, ^ PdO, + MgAl₂O₄ espinela, # Al₂O₃, \$ MgO, X hidrotalcita (Mg:Al 3:1).



De igual forma si cambiamos el soporte, por la zeolita CBV760, en la que la relación Si/Al es más alta (zeolita obtenida comercialmente retirando gran parte del aluminio extrared de la zeolita CBV600), donde la acidez general del material disminuye pero los sitios ácidos asociados a los aluminios son más fuertes, con una carga de 2,6% de Pd, se ve que la conversión es casi la misma que en los anteriores casos y aumenta un poco la selectividad hacia propilenglicol.

Los resultados sugieren que cuando se utilizan zeolitas como soportes se presentan problemas de transporte de masa que limitan la reacción, probablemente porque la zeolita retiene muy bien las moléculas polares como el glicerol y esto disminuye su movilidad al interior de las cavidades. De igual manera los productos de interés también son polares lo que hace que no puedan salir fácilmente de las cajas de la zeolita y queden retenidos por las mismas, limitando la actividad del catalizador en conjunto. El catalizador ideal para esta reacción debe ser muy selectivo hacia propilenglicol, por lo tanto no debe presentar limitaciones al transporte de masa.

La hidrotalcita posee sitios básicos que también contribuyen en la hidrogenólisis de glicerol [15]. Este sistema Pd/hidrotalcita se usó como catalizador de hidrogenación [23-25], pero vemos que su actividad es muy baja y conlleva a la formación de otros productos, presentando una selectividad muy baja a propilenglicol.

La figura 4-2 muestra los patrones de difracción de algunos de los catalizadores usados en la tabla 4-1. La figura 4-2a y 4-2b se refieren al paladio sobre la zeolita CBV600 después de reacción, en ellos se ve que la estructura cristalina de la zeolita posiblemente se destruye y colapsa parcialmente durante la reacción produciendo una estructura amorfa en el sólido. La figura 4-2c en que se usa una zeolita CBV760 más estable no presenta estos cambios que se presentan sobre la CBV600, y mantiene su estructura después de reacción. Los incisos d) y e) de la misma figura muestran los catalizadores a base de los otros soportes, en el caso de 4-2d) se observa que la fase espinela de $MgAl_2O_4$ se produce, aunque también se pueden observar fases de alúmina y óxido de magnesio. Y en la 4-2e) se muestra que la fase obtenida si corresponde al soporte básico de hidrotalcita, y se pueden observar los picos debidos a la fase de PdO.

4.2 Paladio soportado sobre óxido de hierro

Se decidió estudiar entonces el soporte de óxido de hierro, conocido por ser un óxido de carácter ácido, y que ya había sido usado para esta reacción en referencias anteriores [1,2], pero con 2-propanol como solvente donador de hidrógeno. La tabla 4-2 resume los resultados obtenidos para la conversión de glicerol en etanol bajo las condiciones mencionadas para los catalizadores soportados en hierro.

Los resultados de este trabajo indican que el efecto del soporte en la actividad del paladio es muy importante, corroborando lo afirmado en los trabajos de Musolino *et al.* [1,2]. Los datos (entradas 1-4) sugieren que en nuestras condiciones experimentales la división de los enlaces C-O se ve favorecida frente a la de los enlaces C-C del glicerol de manera similar a lo obtenido por Musolino *et al.* [1,2], pero se discrepa un poco de ellos, porque en este trabajo hay ausencia de etilenglicol.

Los productos que pudieron ser identificados son consistentes con el mecanismo aceptado para la hidrogenólisis [4], i.e. deshidratación de glicerol, deshidrogenación de etanol e hidrogenación de acetol. El acetol, por ejemplo, es producido por la deshidratación del glicerol; el acetaldehído es generado como consecuencia de la deshidrogenación del etanol. 1-Propanol y 2-propanol son

creados por ciclos de reacción posteriores donde el propilenglicol es deshidratado e hidrogenado. La existencia de estos productos puede ser explicada como consecuencia de las dos reacciones ya mencionadas. Basado en esto se adoptó que las reacciones más importantes que ocurren en el sistema son la deshidratación de polioles y la (des)hidrogenación de otras moléculas. La deshidratación ocurre preferiblemente en la molécula con el más grande número de grupos hidroxilo, i.e. el glicerol. La deshidrogenación puede ocurrir sobre varias especies dada la alta habilidad que tiene el paladio para abstraer y retener hidrógeno, por lo tanto, se espera que esta reacción proceda más fácilmente sobre la molécula más abundante, en este caso, el etanol.

Tabla 4-2: Conversión selectiva de glicerol sobre el sistema catalítico Pd/Fe con variaciones en el sistema de reacción. Atmósfera inerte de 5 bar, temperatura de 180 ° C y tiempo de reacción de 12 h.

	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad a productos líquidos (%) ^a					
			PG	AC	1-P	2-P	EG	OP
1	5%Pd/Fe _x O _y ^b	41,8	80,5	2,1	10,7	-	-	6,7
2	10%Pd/Fe _x O _y ^b	71,2	77,8	0,7	14,3	0,2	-	7,0
3	10%Pd/Fe _x O _y ^c	73,8	51,0	10,0	25,8	1,2	-	12,0
4	10%Pd/Fe _x O _y ^d	98,2	10,3	23,8	39,0	7,8	-	19,1

a) PG = Propilenglicol, AC = Acetol, 1-P= 1-propanol, 2-P = 2-propanol, EG = Etilenglicol, OP = Otros productos.

b) 50 g de una solución al 10 % p/p de glicerol en etanol y 0,5 g de catalizador

c) Solución de glicerol al 20 % p/p en etanol y 0,5 g de catalizador

d) Solución de glicerol al 20 % p/p en etanol y 2,5 g de catalizador.

Los resultados generales del desempeño del proceso cuando el óxido de hierro es usado como soporte se presentan en la tabla 4-2. La entrada 1 muestra que este sistema catalítico es muy activo y selectivo hacia la producción de propilenglicol. Las otras entradas corresponden a ensayos adicionales con este catalizador en un intento de entender los cambios que ocurren en la distribución de los productos y en la conversión general cuando las condiciones experimentales cambian. La segunda entrada presenta que un incremento en la carga de paladio al doble, con respecto a lo expuesto en la entrada 1, resulta en un incremento del 30% en la conversión de glicerol sin un cambio significativo en la selectividad a propilenglicol u otros subproductos. Este resultado remarca el rol del paladio en la conversión general del reactante. También se observa que la selectividad a los distintos productos no cambia con la carga de paladio sobre el soporte, lo que sugiere que el metal noble no controla la distribución de los productos, al menos bajo las condiciones de reacción estudiadas.

De acuerdo al mecanismo aceptado [4-14], el glicerol es primero deshidratado a propenediol, que tautomeriza espontáneamente a acetol. También se puede producir el aldehído equivalente al acetol (hidroxipropanal), pero como el glicerol tiene dos grupos hidroxilo en posiciones terminales contra solo uno en el centro, hay una tendencia estadística a producir acetol. Además los intermediarios son más estables cuando la deshidratación ocurre en los hidroxilos terminales que en el del centro [26]. Este equilibrio es alterado por una subsecuente conversión del acetol en propilenglicol, que ocurre en los sitios del paladio. Una carga más alta del paladio envuelve una velocidad más alta de hidrogenación del acetol, que modifica el equilibrio hacia el consumo de glicerol. De hecho, el

segundo paso de la reacción (deshidrogenación del etanol/hidrogenación del acetol) debe ser el paso lento de la reacción, de otro modo el acetol no se acumularía y su detección sería difícil. Este argumento llega a ser más claro en las otras entradas de la tabla 4-2.

Se realizaron otros ensayos con el catalizador 10% Pd/Fe_xO_y, variando la relación glicerol/catalizador, y la concentración de glicerol en la solución etanólica con el fin de establecer en qué dirección sería pertinente variar las condiciones de reacción para obtener el mejor desempeño en la obtención de propilenglicol (entradas 3 y 4 de la tabla 4-2).

Para este propósito, se realizó un experimento donde la concentración de glicerol se aumentó de 10 %p/p a 20 %p/p manteniendo la misma relación referida a el catalizador (entrada 3), y otro, donde la concentración de glicerol se dobló, pero la cantidad de catalizador se incrementó de 0,50 a 2,50 g, reduciendo la relación en masa de glicerol/catalizador de 10 a 2 (entrada 4). El incremento en la concentración de glicerol con la misma cantidad relativa de catalizador disminuye la selectividad a propilenglicol aunque la conversión de glicerol es escasamente afectada. Los propanoles y otros subproductos se derivan probablemente del craqueo o deshidrogenación del glicerol [27], y aumentan a expensas de la producción de propilenglicol.

Cuando la relación en masa se disminuye (i.e. la cantidad de catalizador aumenta y la de glicerol se mantiene constante, entrada 4) la conversión incrementa a prácticamente 100 %, pero la selectividad a propilenglicol se deteriora. Estos resultados sugieren que la relación glicerol/catalizador controla la conversión de glicerol, aunque no es claro cómo interpretar la distribución de los productos.

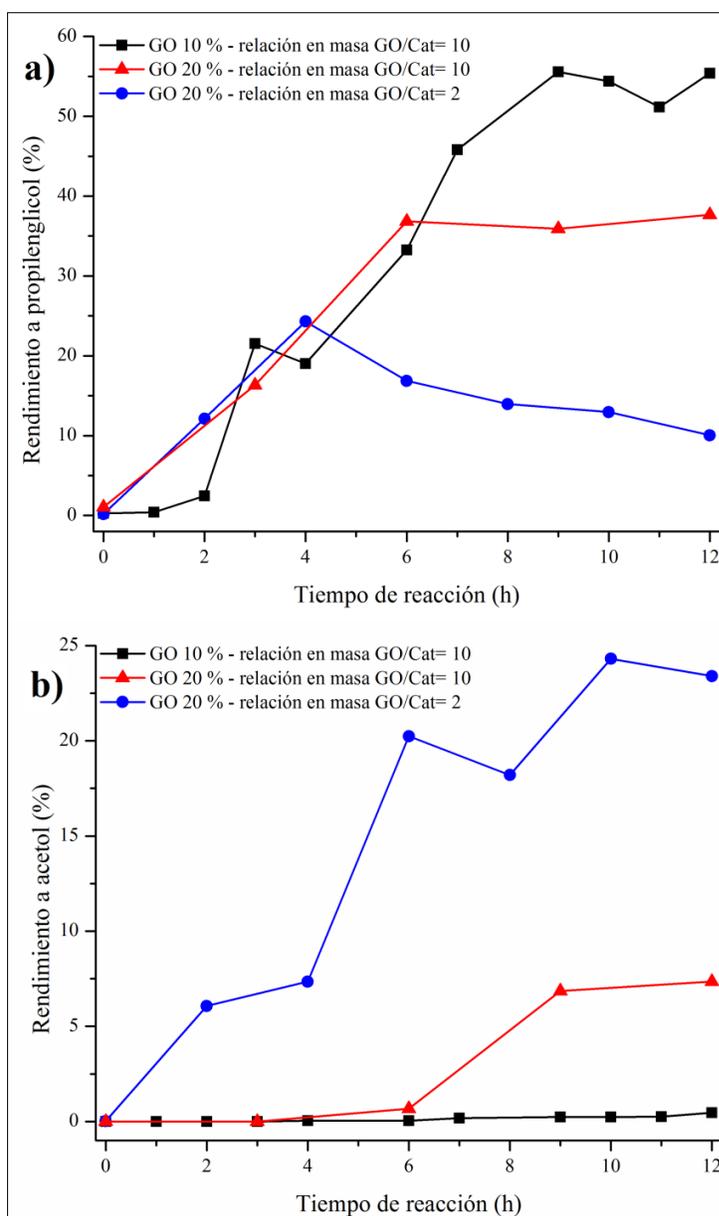
Esta evidencia experimental soporta el mecanismo general, en el que el propilenglicol se obtiene de dos reacciones consecutivas. El glicerol es deshidratado para producir acetol; mientras tanto, el etanol es deshidrogenado a acetaldehído. El hidrógeno creado reacciona con el acetol en los sitios metálicos del paladio para dar propilenglicol. La efectividad de la segunda reacción depende de la interacción entre el etanol y los sitios catalíticos del paladio. Un incremento en la concentración de glicerol aumenta la producción de acetol y reduce la velocidad de deshidrogenación del acetol porque hay menos etanol para la reacción. El glicerol por si mismo puede experimentar deshidrogenación en vez de deshidratación [27], reduciendo de este modo la selectividad del proceso.

La distribución de los productos a un cierto tiempo de reacción depende de las velocidades de reacción relativas que producen cada producto. Cuando la cantidad de catalizador aumenta, todas las reacciones catalizadas ocurren a mayores velocidades, incrementando la conversión. Sin embargo, estas reacciones no se producen al mismo ritmo y no necesariamente se ven igualmente afectadas por los cambios en la configuración experimental. Como ya se mencionó, la deshidratación de glicerol debe ocurrir a una velocidad más alta que las otras reacciones; un aumento en la concentración de glicerol y/o cantidad de catalizador aumenta la velocidad de producción del acetol, que cambia a valores más bajos la selectividad a propilenglicol.

Esto se presenta gráficamente en la figura 4-3a. El rendimiento más alto a propilenglicol después de 12 h de reacción se alcanza cuando se tiene la solución más diluida de glicerol en etanol (que favorece la reacción de deshidrogenación porque el etanol actúa como donador de hidrógeno y en este caso se encuentra en mayor cantidad) y la cantidad de catalizador es baja (porque disminuye la velocidad de reacción de deshidratación). A diferentes tiempos de reacción, por ejemplo 6 h, el comportamiento es diferente; a este tiempo de reacción la mezcla concentrada de glicerol da un

mejor rendimiento a propilenglicol que la diluida. Como las velocidades de reacción son más grandes en esta mezcla, se alcanzan altos rendimientos en tiempos de reacción cortos. Sin embargo, la figura 4-3b muestra que después de 12 h una cantidad apreciable de acetol se acumula en el reactor cuando la mezcla tiene una concentración de glicerol más alta. A estas condiciones, el acetol se produce a una velocidad tal que supera la tasa de consumo, y resulta en una acumulación excesiva de este intermediario en el medio de reacción. Por otra parte, hay menos etanol disponible para la deshidrogenación, lo que resulta en la acumulación del acetol que no puede reaccionar.

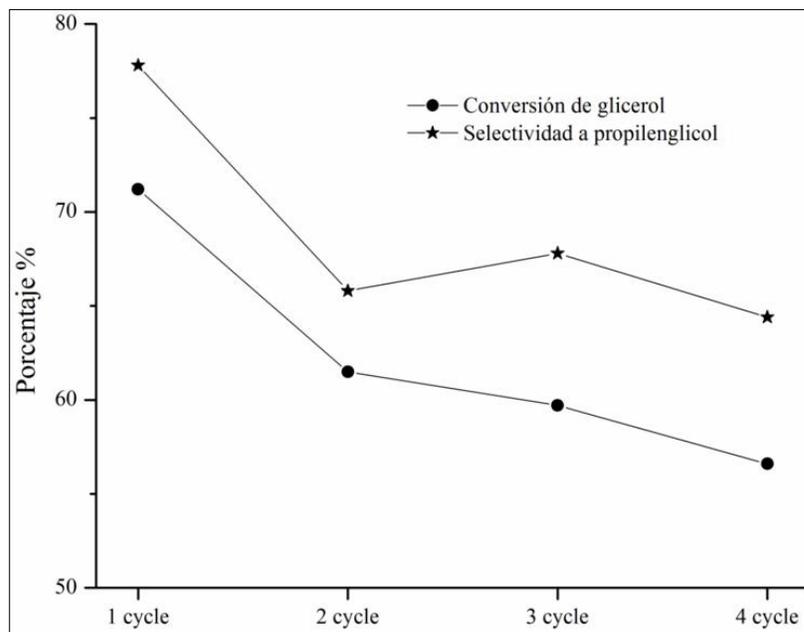
Figura 4-3: a) Rendimiento hacia propilenglicol y b) rendimiento a acetol, usando el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en diferentes relaciones en masa de glicerol/catalizador y de concentración de glicerol en etanol. (GO = Glicerol; Cat = Catalizador).



Esto apoya la hipótesis en la que la reacción de deshidratación se produce a mayor velocidad que la segunda (deshidrogenación/hidrogenación) bajo estas condiciones experimentales. Además es bien conocido que la hidrogenación se desfavorece al aumentar la temperatura, caso contrario ocurre con la deshidratación [28]. Los datos sugieren que la temperatura es un parámetro a optimizar (junto con la concentración de glicerol en etanol y la relación glicerol/catalizador) ya que favorece la deshidratación pero desfavorece la hidrogenación. La optimización de la temperatura no podía ser objetivo de este trabajo que fue concebido como exploratorio, pues es el primero que se realiza en el grupo de investigación sobre la reacción de interés. .

Cuando aumenta la cantidad de catalizador, el acetol se acumula en grandes cantidades. El contenido de propanoles también es más grande; estos probablemente derivados de la degradación o deshidratación del propilenglicol seguida por su hidrogenación. Por lo tanto, un alto rendimiento a propilenglicol no depende del control termodinámico de la reacción, es un problema cinético, ya que el propilenglicol puede transformarse por el mismo sistema catalítico que lo produce. De acuerdo con esto, tiempos largos de reacción deben evitarse. Se propone que las condiciones óptimas de reacción a la temperatura estudiada consisten de una concentración de glicerol baja y una cantidad de solvente donador de hidrógeno alta (tal vez con un suministro de H_2 adicional); los tiempos de reacción adecuados deben determinarse ya que la segunda reacción es la más lenta, y es necesario darle el tiempo suficiente para que se acumule el propilenglicol, pero en tiempos largos el producto deseado sería transformado. El catalizador es más activo hacia la deshidratación, quizás porque la fase de óxido está presente en grandes cantidades; por lo tanto, el catalizador debe ser dosificado en una relación másica baja con el sustrato, para evitar la acumulación de intermediarios como el acetol y la degradación del producto deseado.

Figura 4-4: Re-utilización del catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y en la conversión de glicerol a propilenglicol. Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 4 bar, tiempo de reacción = 12 h.



Los resultados de la reutilización del catalizador (10 % Pd soportado sobre óxido de hierro) se midieron en términos de la actividad residual y la selectividad a propilenglicol después de varios ciclos de reacción de 12 h. Los resultados se presentan en la figura 4-4. El primer ciclo presenta que tanto la actividad y la selectividad son muy altas (sobre el 70%), pero en los siguientes ciclos ambos disminuyen, especialmente la actividad. Las muestras de los ciclos más grandes son amarillentas, lo que puede estar relacionado a una degradación parcial del catalizador con la disolución de hierro(III). El soporte empieza a disolverse en el medio de reacción como consecuencia de la conversión de glicerol, y por lo tanto las especies de hierro pueden estar actuando tanto como catalizador y/o como reactivo, porque el sólido se consume en el proceso. También es posible que el hierro disuelto sea de hecho el responsable de la actividad del catalizador.

Para lograr claridad sobre este tema se diseñaron experimentos adicionales, en un intento de simular lo que podría estar ocurriendo después de varios ciclos de reacción; los resultados de éstos se pueden ver en la tabla 4-3.

Tabla 4-3: Conversión selectiva de glicerol sobre el sistema catalítico Pd/Fe con variaciones en el sistema de reacción (continuación). Atmósfera inerte de 5 bar, una temperatura de 180 °C y tiempo de reacción de 12h.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad a productos líquidos (%) ^a					
		PG	AC	1-P	2-P	EG	OP
1 Pd ^b	6,2	46,9	-	15,8	-	23,0	14,3
2 Fe _x O _y ^c	6,8	46,0	28,8	11,2	-	7,2	6,8
3 10%Pd/Fe (como Fe(NO ₃) ₃) ^d	9,3	45,4	15,0	6,2	-	20,8	12,6
4 10%Pd/Fe _x O _y ^e	12,4	16,8	6,5	25,7	13,6	15,4	22,0

a) PG = Propilenglicol, AC = Acetol, 1-P= 1-propanol, 2-P = 2-propanol, EG = Etilenglicol, OP = Otros productos.

b) 0,05 g de paladio metálico en polvo.

c) 0,5 g de óxido de hierro.

d) 0,05g de paladio metálico en polvo y 0,45 g de Fe como Fe(NO₃)₃.

e) Solución de glicerol al 10 % p/p, etanol en un 70 % p/p y 20 % p/p de agua.

El primer ensayo consistió en una mezcla de reacción con glicerol diluido (10 % p/p) y paladio metálico no soportado usado como catalizador. La conversión de glicerol fue muy baja porque este catalizador no tiene actividad deshidratante y solamente puede transformar las moléculas de reactante por pasos de (des)hidrogenación. El propilenglicol y el etilenglicol son los principales productos, además el acetol no pudo ser detectado. Como el etilenglicol sólo puede producirse por hidrogenólisis de los enlaces C-C originalmente pertenecientes a las moléculas de glicerol, este ensayo confirma que el paladio es activo hacia el rompimiento de ambos enlaces C-C y C-O, pero cuando el metal es soportado, se afecta principalmente este último. La presencia del soporte parece inhibir su actividad intrínseca a la hidrogenólisis y baja selectividad y hace que ocurra principalmente sobre los enlaces C-O, quizás, esto es una causa de la abundancia de acetol como el principal producto de deshidratación.

En el segundo experimento se usó el soporte de hierro sin paladio, resultando en una gran acumulación de acetol en el medio (28,8%). Esto muestra que el óxido de hierro es el responsable de la deshidratación del glicerol. Propilenglicol y etilenglicol también se detectaron en las muestras, producidos probablemente por caminos similares de (des)hidrogenación a los relacionados cuando se tiene la presencia de paladio: el hierro es activo hacia este tipo de reacciones aunque no es tan efectivo como el paladio. Esto es evidente porque tanto el rendimiento hacia propilenglicol o etilenglicol son muy bajos con respecto a la cantidad de óxido de hierro utilizado comparada con la cantidad de paladio en el ensayo anterior.

El tercer ensayo consistió en un test de reacción donde el catalizador era una mezcla de paladio metálico dispersado y una solución de nitrato férrico. La conversión fue baja comparada a la conversión del sistema con el soporte de óxido de hierro sólido. Los productos de este test corresponden a la actividad de los metales si se comparan por separado; el catalizador soportado es bastante superior en este aspecto, porque el hierro en solución exhibe una actividad deshidratante muy pobre.

Se realizó un experimento adicional con el catalizador soportado original. Pero se adicionó agua (20 % p/p) a la mezcla de reacción (en el proceso de producción de biodiesel, el glicerol obtenido como subproducto se encuentra mezclado con el catalizador, alcohol, agua y otras impurezas, haciendo que su concentración final en esa solución sea de alrededor del 80 % p/p; la cantidad de agua del 20 % p/p usada es para simular ese contenido extra de impurezas que contiene este glicerol crudo obtenido del proceso de transesterificación). El resultado de este experimento presenta que la conversión del glicerol es inhibida por la adición de agua; las selectividades a alcoholes propílicos y etilenglicol se aumentan a expensas de la producción de acetol y propilenglicol. Se cree que esto ocurre como una consecuencia del “apagado” del proceso de deshidratación; el exceso de agua modifica el equilibrio hacia el glicerol, y poco acetol es producido. La superficie del soporte puede también saturarse con el agua, probablemente produciendo hidróxidos en la superficie que no permiten que la primera reacción proceda ya que no se puede abstraer agua adicional del glicerol.

Con estos resultados se hace más claro que el hierro es activo hacia la deshidratación de glicerol principalmente como hidróxido de hierro; en solución su actividad se ve fuertemente disminuida. Estos resultados remarcan el rol tan importante del soporte en el desempeño catalítico, como ya se mencionó en estudios previos [1,2]. Como el agua es removida del glicerol para formar acetol, la superficie del catalizador se satura, probablemente produciendo hidróxido férrico, que puede lixiviarse cuando la reacción transcurre, lo que conduce al color amarillo de la solución sometida a reacción. En este sentido el soporte actúa más como reactivo que como catalizador, ya que se consume durante la reacción.

4.3 Paladio soportado sobre óxido de manganeso

Se decidió explorar el desempeño de un catalizador para CTH que consiste de paladio soportado sobre un metal con características fisicoquímicas similares al hierro. Se eligió el manganeso, el catalizador se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para preparar el basado en hierro; los resultados generales se reportan en la tabla 4-4, donde se establece una comparación entre los soportes de manganeso y de hierro para las diferentes condiciones de reacción.

Los resultados en la tabla 4-4 corresponden a la relación entre los catalizadores basado en hierro/basado en manganeso; las tres entradas de la tabla muestran que el soporte de hierro es mucho más activo hacia la conversión de glicerol. El acetol se produce escasamente en presencia del manganeso, que evidencia que el soporte basado en este metal no es un catalizador (o reactivo) efectivo en la deshidratación del glicerol. Esto a su vez da como resultado la escasa actividad de este soporte. La selectividad relativa a propilenglicol es muy baja, incluso para las condiciones donde el catalizador basado en hierro no es tan efectivo. En general, el manganeso no es un buen soporte para ser usado en esta reacción, porque tiene una actividad deshidratante pequeña.

El óxido de manganeso no puede retener las moléculas de agua producidas; es conocido que el hidróxido de manganeso se forma muy poco incluso en presencia de agua, a favor de su forma de óxido. La incapacidad para remover agua “apaga” la reacción, porque cuando más agua se produce el equilibrio se cambia en la dirección del glicerol.

La selectividad a propilenglicol llega a ser más grande en este soporte comparado con el basado en hierro, cuando tanto la cantidad de glicerol y/o catalizador se incrementan. Esto refuerza la interpretación de que la deshidratación no se produce a altas tasas sobre el óxido de manganeso, de hecho, la producción de propilenglicol es mayor, probablemente debido a que en este sistema la primera reacción es tan lenta que permite que el acetol sea hidrogenado y no se acumule en la reacción.

Tabla 4-4: Relación de desempeños en la CTH de glicerol entre los catalizadores consistentes de 10 % de Pd soportado en óxido de hierro y óxido de manganeso. (Los resultados son expresados como propiedad medida con el soporte de hierro/propiedad medida con el soporte de manganeso). Las condiciones de reacción fueron las usadas en las tablas 4-1, 4-2 y 4-3. PG = propilenglicol, AC = acetol y 1-P = 1-propanol.

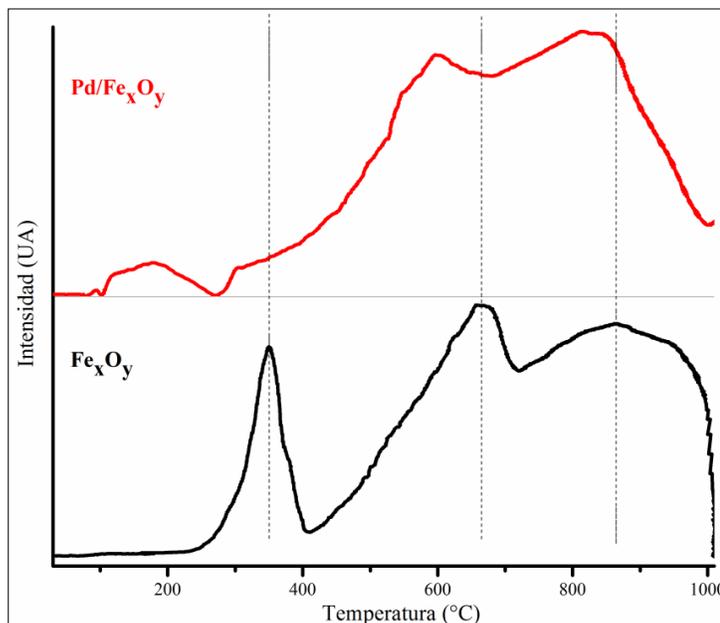
Condiciones de reacción	Conversión	Selectividad a productos líquidos		
		PG	AC	1-P
Glicerol 10% p/p Glicerol/Catalizador = 10	7,27	1,02	0,14	0,76
Glicerol 20% p/p Glicerol/Catalizador = 10	5,35	0,68	1,72	1,32
Glicerol 20% p/p Glicerol/Catalizador = 2	2,99	0,18	2,18	1,18

4.4 Caracterización de catalizadores

La Figura 4-5 muestra los perfiles de TPR del soporte de óxido de hierro y del catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y. Se evidencia en el primer caso un perfil similar a las referencias [29,30], consistente en tres picos, a 350 °C, 663 °C y 868 °C; estos picos corresponden a los pasos de reducción Fe₂O₃ a Fe₃O₄, Fe₃O₄ a FeO y FeO a Fe(0), respectivamente. En el perfil del catalizador con paladio se observa un pico ancho entre 110 °C y 270 °C, muchas veces asociado a la reducción del Pd(II) a Pd(0) [2,29,31] y a Fe(III) a Fe₃O₄. Ya que se ve una reducción y un corrimiento a temperaturas

menores del pico presente en 350 °C en presencia de paladio, es posible que la reducción de los iones paladio(II) catalicen la reducción del Fe(III) a magnetita a temperaturas menores que en ausencia del metal noble [29]; los otros picos presentes en el soporte de hierro también se corren a temperaturas menores en presencia de paladio, confirmando el efecto promotor de éste sobre la reducción del óxido metálico [31].

Figura 4-5: Perfiles de H₂-TPR de los catalizadores Fe_xO_y y 10% Pd/Fe_xO_y usados en la reacción.



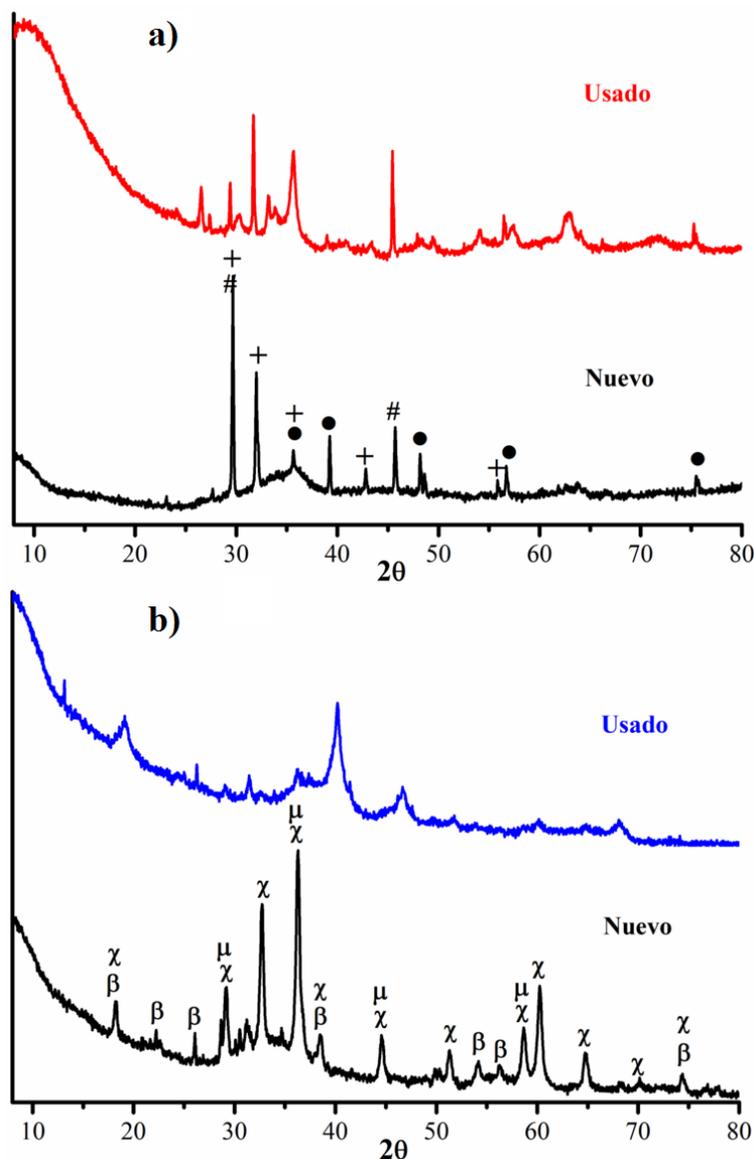
La temperatura a la que se da el proceso de reducción de los iones paladio(II), hace pensar que no es necesaria la reducción del catalizador de Pd-Fe antes de ser usado en la reacción. A la temperatura usada en los ensayos (180 °C), se puede dar este proceso de reducción *in situ* del paladio en presencia del etanol, debido tal vez, a la fácil reducibilidad que tiene este metal y a su alta eficiencia en el proceso de deshidrogenación, de acuerdo con lo expuesto por Musolino *et al.* [1].

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores se presentan en la figura 4-6a y 4-6b. Estos sólidos consisten de varias fases; se identificó la presencia de diferentes óxidos (Fe₃O₄ y Fe₂O₃ para el hierro y Mn₃O₄, MnO₂, Mn₂O₃ para el manganeso) que son reconocidos por sus propiedades ácidas. Existe un contacto íntimo alcanzado por los metales por el método de coprecipitación, que dispersa fácilmente las partículas de paladio de manera uniforme sobre el soporte y evita la nucleación y cristalización del metal [2,29,31].

Los patrones de difracción del soporte de hierro, antes y después de dos ciclos de reacción se muestran para entender las transformaciones que ocurren en este soporte (Figura 4-6a). En este se evidencia que las fases de óxidos experimentan cambios irreversibles cuando la reacción se da. La cristalinidad decrece y más picos de difracción se detectan, confirmando que el catalizador se transforma en otra fase durante la reacción, probablemente como una consecuencia de la disolución del hierro durante el proceso. Los picos también son más anchos y la línea base es menos definida, mostrando la transformación del sólido en un material amorfo. La figura 4-6b

muestra que con el catalizador de 10 % Pd/Mn_xO_y ocurre algo similar, aunque este soporte presenta menor actividad deshidratante que el hierro, también sufre cambios drásticos en su estructura durante la reacción.

Figure 4-6: Patrones de DRX para los catalizadores de paladio investigados. a) 10 % Pd sobre el soporte de hierro, b) 10 % Pd sobre el soporte de manganeso. # PdO, + Fe₃O₄, • Fe₂O₃, χ Mn₃O₄, β MnO₂, μ Mn₂O₃.



En la figura 4-7 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a condiciones criogénicas, se observa claramente que para los dos catalizadores de 10 % Pd/Fe_xO_y y 10 % Pd/Mn_xO_y las características superficiales de los sólidos son diferentes. Mientras en el sistema Pd/Fe la forma de la adsorción se puede clasificar siguiendo los parámetros de Leofanti *et al.* [32] en una isoterma

tipo IV con una histéresis tipo H2, correspondiente a un material mesoporoso, con poros de forma cilíndrica o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones no uniformes. En el caso del manganeso, la adsorción puede acoplarse a una isoterma tipo II, y el pequeño bucle de histéresis es más difícil de describir, siendo posiblemente del tipo H1 o H3. De todas maneras, estas diferencias en las formas de adsorción encontradas sobre estos soportes, en teoría similares, puede ser clave en las diferencias de actividad encontradas y descritas anteriormente.

Figura 4-7: Isotermas de adsorción de nitrógeno para algunos de los catalizadores de paladio investigados a) 10 % Pd/Fe_xO_y, b) 10 % Pd/Mn_xO_y.

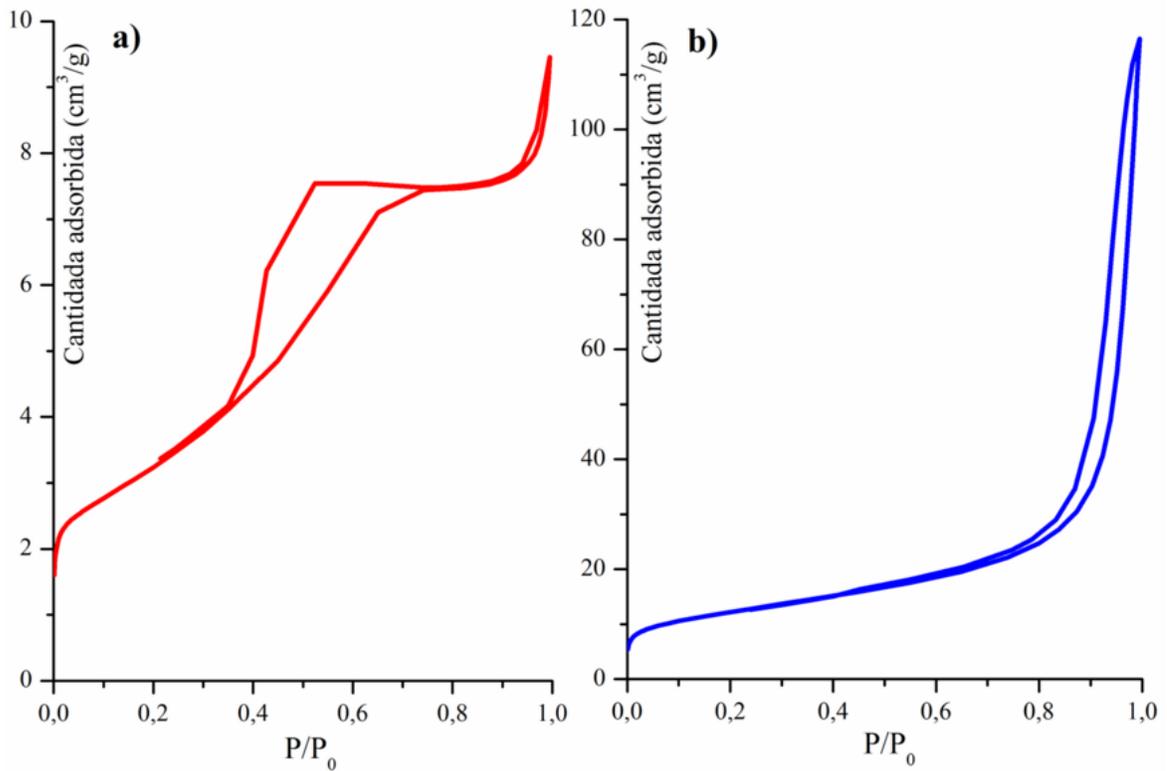


Tabla 4-5. Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_P = volumen de poro, D_P = diámetro de poro).

Catalizador	A_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)	D_P (nm)
10 % Pd sobre el soporte de hierro	12	0,0146	4
10 % Pd sobre el soporte de manganeso	42	0,1802	18

En la tabla 4-5 se resumen las propiedades texturales calculadas. Se puede ver que las áreas BET calculadas de estos catalizadores son bajas, inclusive el más activo de PdFe tiene el área menor, especialmente cuando se compara a otros materiales preparados por el mismo procedimiento

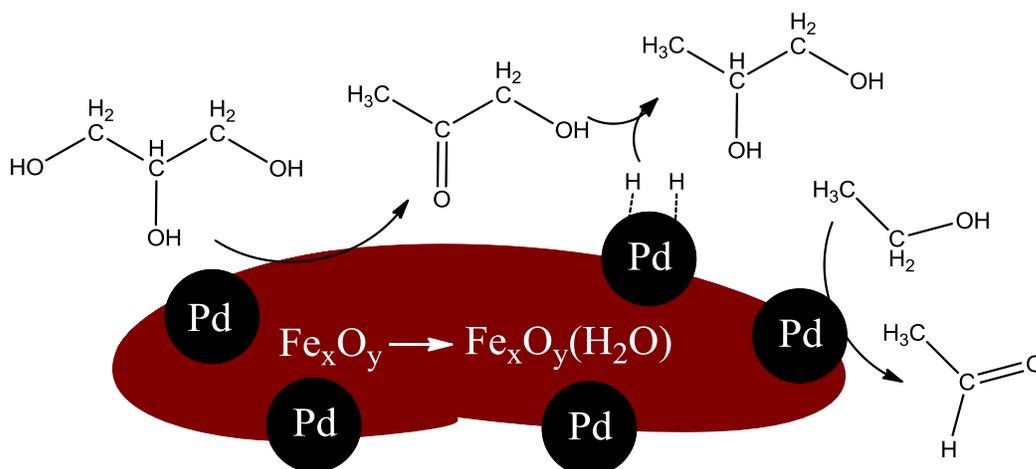
[2,29]. Es intrigante que este catalizador sea activo a la CTH del glicerol por su pequeña área superficial; es también de notar que el catalizador a base de manganeso presenta un área superficial más grande que el basado en hierro pero aún así, exhibe una actividad menor. Los poros en este catalizador de manganeso son más anchos y el volumen de poro que presenta es un orden de magnitud más grande que en el del catalizador soportado sobre óxido de hierro; estas características podrían contribuir a superar las limitaciones difusionales y ayudarían a incrementar las velocidades de reacción. Sin embargo, el efecto de la composición es tan fuerte que el soporte de hierro constituye un mejor catalizador, incluso cuando no tiene esas ventajas.

La principal diferencia entre estos catalizadores parece depender de su capacidad de abstraer y retener agua. Los soportes para la reacción de CTH deben exhibir una alta capacidad de deshidratación. El óxido de hierro parece ser muy eficaz en este sentido, pero desafortunadamente, se disuelve durante el proceso; esto reduce el tiempo de vida del catalizador y resulta en productos contaminados con hierro.

4.5 Mecanismo de reacción tentativo

Con las herramientas anteriormente expuestas, un posible mecanismo involucrado para la reacción con el catalizador de Pd/Fe₂O₃ es el siguiente: El óxido de hierro(III) reacciona con el glicerol produciendo acetol e hidróxido de hierro (que se lixivia parcial o totalmente en el medio de reacción). El paladio deshidrogena el etanol produciendo acetaldehído, los átomos de hidrógeno migran sobre la superficie del metal noble. El acetol es hidrogenado sobre la superficie del paladio para producir el propilenglicol. El esquema del mecanismo propuesto es presentado en la Figura 4-8.

Figura 4-8: Posible esquema de reacción para la reacción de transferencia de hidrógeno de etanol a glicerol con el fin de obtener propilenglicol con los catalizadores basados en paladio estudiados.



La reacción por transferencia de hidrógeno es un método interesante para obtener propilenglicol pero el mecanismo descrito y los resultados obtenidos en este trabajo muestran que este método no sería aplicable a la glicerina cruda (glicerina con agua, que se obtiene del proceso de

transesterificación de triglicéridos) lo cual es una desventaja. No obstante, el método tiene posibilidades por las altas selectividades que se pueden lograr.

4.6 Referencias

1. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.;Pietropaolo, R. Selective transfer hydrogenolysis of glycerol promoted by palladium catalysts in absence of hydrogen. *Green Chem.* 2009. **11**: 1511-1513.
2. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.;Pietropaolo, R. Glycerol hydrogenolysis promoted by supported palladium catalysts. *ChemSusChem.* 2011. **4**: 1143-1150.
3. Wolfson, A.; Litvak, G.; Dlugy, C.; Shotland, Y.;Tavor, D. Employing crude glycerol from biodiesel production as an alternative green reaction medium. *Industrial Crops and Products.* 2009. **30**: 78-81.
4. Dasari, M. A.; Kiatsimkul, P.-P.; Sutterlin, W. R.;Suppes, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Appl. Catal., A.* 2005. **281**: 225-231.
5. Vasiliadou, E. S.; Heracleous, E.; Vasalos, I. A.;Lemonidou, A. A. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis - effect of support and metal precursor. *Appl. Catal., B.* 2009. **92**: 90-99.
6. Miyazawa, T.; Kusunoki, Y.; Kunimori, K.;Tomishige, K. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C + an ion-exchange resin and its reaction mechanism. *J. Catal.* 2006. **240**: 213-221.
7. Kusunoki, Y.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.;Tomishige, K. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions. *Catal. Commun.* 2005. **6**: 645-649.
8. Balaraju, M.; Rekha, V.; Prasad, P. S. S.; Prabhavathi, B. L. A.; Prasad, R. B. N.;Lingaiah, N. Influence of solid acids as co-catalysts on glycerol hydrogenolysis to propylene glycol over Ru/C catalysts. *Appl. Catal., A.* 2009. **354**: 82-87.
9. Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.;Tomishige, K. Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin. *Appl. Catal., A.* 2007. **318**: 244-251.
10. Bolado, S.; Treviño, R. E.; García, M. T.;González, G. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol over Ru/C catalyst. *Catal. Commun.* 2010. **12**: 122-126.
11. Miyazawa, T.; Koso, S.; Kunimori, K.;Tomishige, K. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistant ion-exchange resin combined with Ru/C. *Appl. Catal., A.* 2007. **329**: 30-35.
12. Lee, S.-H.;Moon, D. J. Studies on the conversion of glycerol to 1,2-propanediol over Ru-based catalyst under mild conditions. *Catal. Today.* 2011. **174**: 10-16.
13. Balaraju, M.; Rekha, V.; Prabhavathi, B. L. A.; Prasad, R. B. N.; Sai, P. S.;Lingaiah, N. Surface and structural properties of titanic-supported Ru catalysts for hydrogenolysis of glycerol. *Appl. Catal., A.* 2010. **384**: 107-114.
14. Alhanash, A.; Kozhevnikova, E. F.;Kozhevnikov, I. V. Hydrogenolysis of glycerol to propanediol over Ru: Polyoxometalate bifunctional catalyst. *Catal. Lett.* 2008. **120**: 307-311.
15. Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.;Zheng, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010. **101**: 7088-7092.

16. Quinn, J. F.; Razzano, D. A.; Golden, K. C.; Gregg, B. T. 1,4-Cyclohexadiene with Pd/C as a rapid, safe transfer hydrogenation system with microwave heating. *Tetrahedron Lett.* 2008. **49**: 6137-6140.
17. Liu, X.; Lu, G.; Guo, Y.; Guo, Y.; Wang, Y.; Wang, X. Catalytic transfer hydrogenolysis of 2-phenyl-2-propanol over palladium supported on activated carbon. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. **252**: 176-180.
18. Wiener, H.; Blum, J.; Sasson, Y. Studies on the mechanism of transfer hydrogenation of nitroarenes by formate salts catalyzed by Pd/C. *J. Org. Chem.* 1991. **56**: 4481-4486.
19. Feng, J.; Yang, C.; Zhang, D.; Wang, J.; Fu, H.; H.Chen; Li, X. Catalytic transfer hydrogenolysis of α -methylbenzyl alcohol using palladium catalysts and formic acid. *Appl. Catal., A.* 2009. **354**: 38-43.
20. Hua, N.; Wang, H.; Du, Y.; Shen, M.; Yang, P. Ultrafine Ru and γ -Fe₂O₃ particles supported on MgAl₂O₄ spinel for water-gas shift reaction. *Catal. Commun.* 2005. **6**: 491-496.
21. Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics.* 2000. **131**: 175-188.
22. Osorio, Y.; Palomeque, L. A.; Cristiano, D. V.; Trujillo, C. A. Brønsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC-TGA analyzer. *Thermochim. Acta.* 2008. **470**: 36-39.
23. Chen, Y. Z.; Liaw, C. W.; Lee, L. I. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium supported on calcined Mg/Al hydrotalcite. *Applied Catalysis A: General.* 1999. **177**: 1-8.
24. Narayanan, S.; Krishna, K. Hydrotalcite-supported palladium catalysts Part II. Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation. *Applied Catalysis A: General.* 2000. **198**: 13-21.
25. Narayanan, S.; Krishna, K. Hydrotalcite-supported palladium catalysts Part I: Preparation, characterization of hydrotalcites and palladium on uncalcined hydrotalcites for CO chemisorption and phenol hydrogenation. *Applied Catalysis A: General.* 1998. **174**: 221-229.
26. Coll, D.; Delbecq, F.; Aray, Y.; Sautet, P. Stability of intermediates in the glycerol hydrogenolysis on transition metal catalysts from first principles. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2011. **13**: 1448-1456.
27. Wolfson, A.; Dlugy, C.; Shotland, Y.; Tavor, D. Glycerol as solvent and hydrogen donor in transfer hydrogenation-dehydrogenation reactions. *Tetrahedron Letters.* 2009. **50**: 5951-5953.
28. Akiyama, M.; Sato, S.; Takahashi, R.; Inui, K.; Yokota, M. Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure. *Appl. Catal., A.* 2009. **371**: 60-66.
29. Musolino, M. G.; Busacca, C.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R. Aliphatic carbonyl reduction promoted by palladium catalysts under mild conditions. *Applied Catalysis A: General.* 2010. **379**: 77-86.
30. Jozwiak, W. K.; Kaczmarek, E.; Maniecki, T. P.; Ignaczak, W.; Maniukiewicz, W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. *Applied Catalysis A: General.* 2007. **326**: 17-27.
31. Neri, G.; Rizzo, G.; Luca, L. D.; Donato, A.; Musolino, M. G.; Pietropaolo, R. Supported Pd catalysts for the hydrogenation of campholenic aldehyde: Influence of support and preparation method. *Applied Catalysis A: General.* 2009. **356**: 113-120.
32. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today.* 1998. **41**: 207-219.

5. Evaluación de actividad II

5.1 Paladio soportado en óxidos de metales alcalinotérreos

Para corroborar el comportamiento de abstracción de agua por el óxido de hierro en la reacción. Se exploraron otros soportes basados en óxidos de metales alcalinotérreos, estos poseen actividad desecante y pueden ser buenos deshidratantes del glicerol, además no exhiben actividad redox (deshidrogenación/hidrogenación) como si la posee el hierro, cuyo comportamiento se describió en el capítulo anterior. El propósito de estos experimentos era entender las bases del sistema catalítico en el proceso, en donde los efectos del soporte y el metal noble están bien diferenciados, como se detalló en el capítulo 4.

Los resultados de los sistemas estudiados en la reacción de una solución diluida de glicerol en etanol (10 % p/p) para la obtención de propilenglicol se presentan en la Tabla 5-1, en donde se incluye para comparación, lo obtenido en reacción para los sistemas Pd-Fe y Pd-Mn.

Tabla 5-1: Resultados de la reacción usando diferentes catalizadores (10 % p/p nominal de paladio en todos). Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. X es la conversión de glicerol, PG = propilenglicol, AC = acetol, 1-P = 1-propanol, 2-P = 2-propanol, OP = otros productos.

Catalizador	X (%)	Selectividad a productos líquidos (%)					Rendimiento a PG (%)
		PG	AC	1-P	2-P	OP	
10% Pd/Fe _x O _y	71,2	77,8	0,7	14,3	0,2	7,0	55,4
10% Pd/Mn _x O _y	9,8	76,2	4,9	18,9	-	-	7,5
10% Pd/MgO	17,8	90,3	-	6,6	-	3,1	16,1
10% Pd/CaO	55,6	19,3	-	26,4	-	54,3	10,7
10% Pd/SrO	64,7	65,3	5,3	11,6	1,1	16,7	42,2
10% Pd/BaO	71,8	73,7	5,3	9,3	5,0	6,7	52,9
10% Pd/BaO*	19,9	85,6	4,2	3,9	-	6,3	17,0

* 10% Pd/BaO preparado a partir de la impregnación de paladio sobre Ba(OH)₂.8H₂O, y calcinado a 900 °C durante 8 h.

En la literatura se encuentran pocas referencias que hagan alusión al uso de soportes básicos para la reacción de hidrogenólisis de glicerol a propanodiol [1-4]. Es aún más limitada esta información

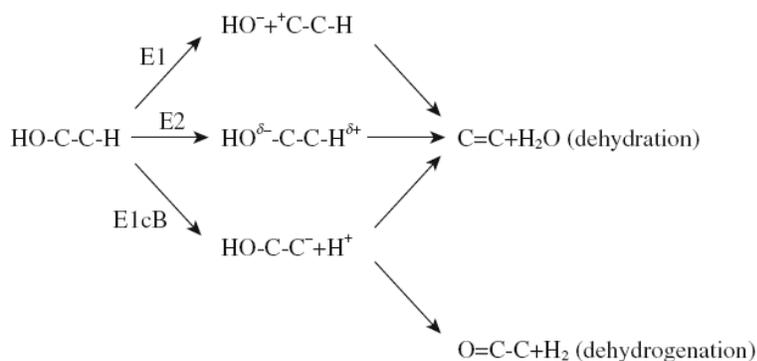
en reacciones de transferencia de hidrógeno con el mismo objetivo, la obtención de propanodiolos. Los óxidos de metales alcalinotérreos son bien conocidos por su capacidad como desecantes, además reaccionan con el agua liberando una gran cantidad de energía.

Los resultados de la tabla 5-1 son muy interesantes porque muestran que los soportes con una basicidad alta son activos a la producción de propilenglicol (principalmente SrO y BaO). El acetol y los propanoles también se detectaron en el medio, lo que sugiere que el mecanismo de la reacción sobre estos soportes envuelve un paso de deshidratación, resultado similar a lo obtenido con el soporte de Fe_xO_y . Es de notar que no se detectó etilenglicol en ninguno de los análisis, lo que significa que el paladio soportado en óxidos de metales alcalinotérreos y los soportes por sí mismos, no tienen habilidad de hidrogenólisis de los enlaces C-C, caso contrario a algunos de los análisis llevados a cabo con el sistema Pd-Fe.

La actividad obtenida con el catalizador de Pd/BaO por coprecipitación es mayor al preparado por impregnación. De acuerdo con lo que describe Musolino *et al.* [5] existe una mejor interacción metal-soporte por el método de coprecipitación, además estaría de acuerdo con lo expuesto en el capítulo 4, si el soporte actúa como reactivo, un catalizador en bulk es más efectivo que uno en donde el metal noble cubre la superficie, ya que este dificultaría la reacción entre el soporte y el glicerol.

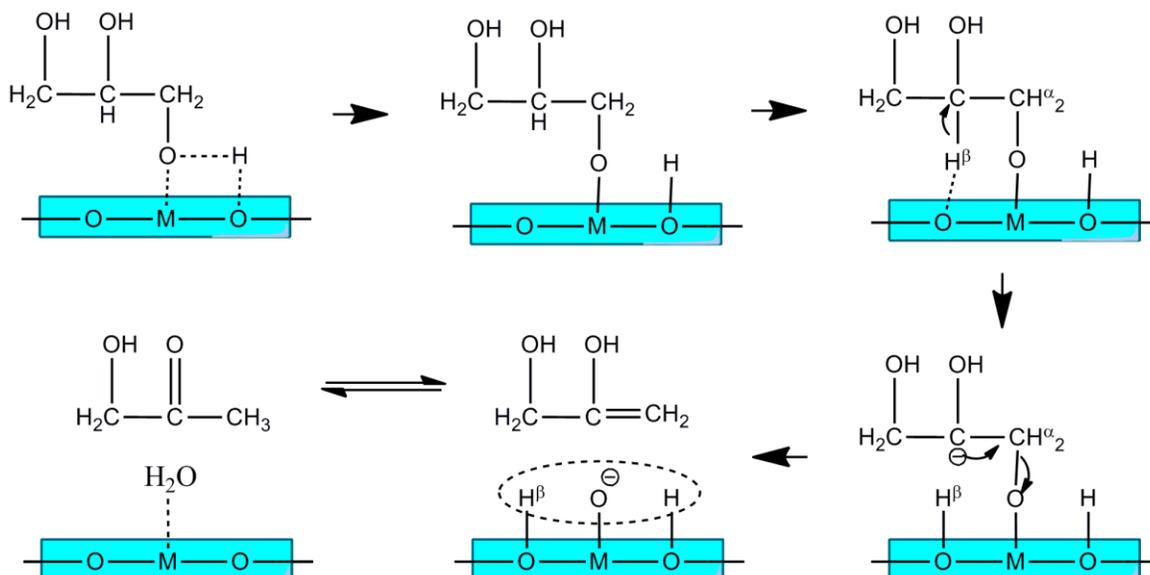
Ya que se acumula acetol en el sistema de reacción (especialmente cuando se usan los soportes de SrO y BaO), se propuso un mecanismo simple, similar al descrito cuando se usó el óxido de hierro como soporte. Sobre soportes muy básicos, el glicerol puede ser deshidratado inicialmente a través de un mecanismo E_1cB [6,7], que envuelve la formación de un alcóxido del metal sobre la superficie sólida del soporte, a diferencia de otros mecanismos como el $E1$ o $E2$. Un esquema de los distintos mecanismos de descomposición de alcoholes sobre soportes básicos se muestra en la figura 5-1.

Figura 5-1: Mecanismos de descomposición de alcoholes [6]



La figura 5-2 presenta una descripción gráfica de este proceso. La fuerte polarización del alcóxido induce la abstracción de un protón en la posición β a él, y la formación de un carbanión, que rápidamente forma un doble enlace y desorbe la molécula deshidratada de la superficie. La estructura enólica resultante isomeriza para dar acetol, mientras que el agua formada probablemente se mantenga en la superficie sólida del soporte [6,7]. La orientación Hoffmann es la preferida a la hora de formar la olefina.

Figura 5-2: Posible mecanismo de reacción para producir acetol desde glicerol sobre catalizadores sólidos básicos. Basado en [6,7].



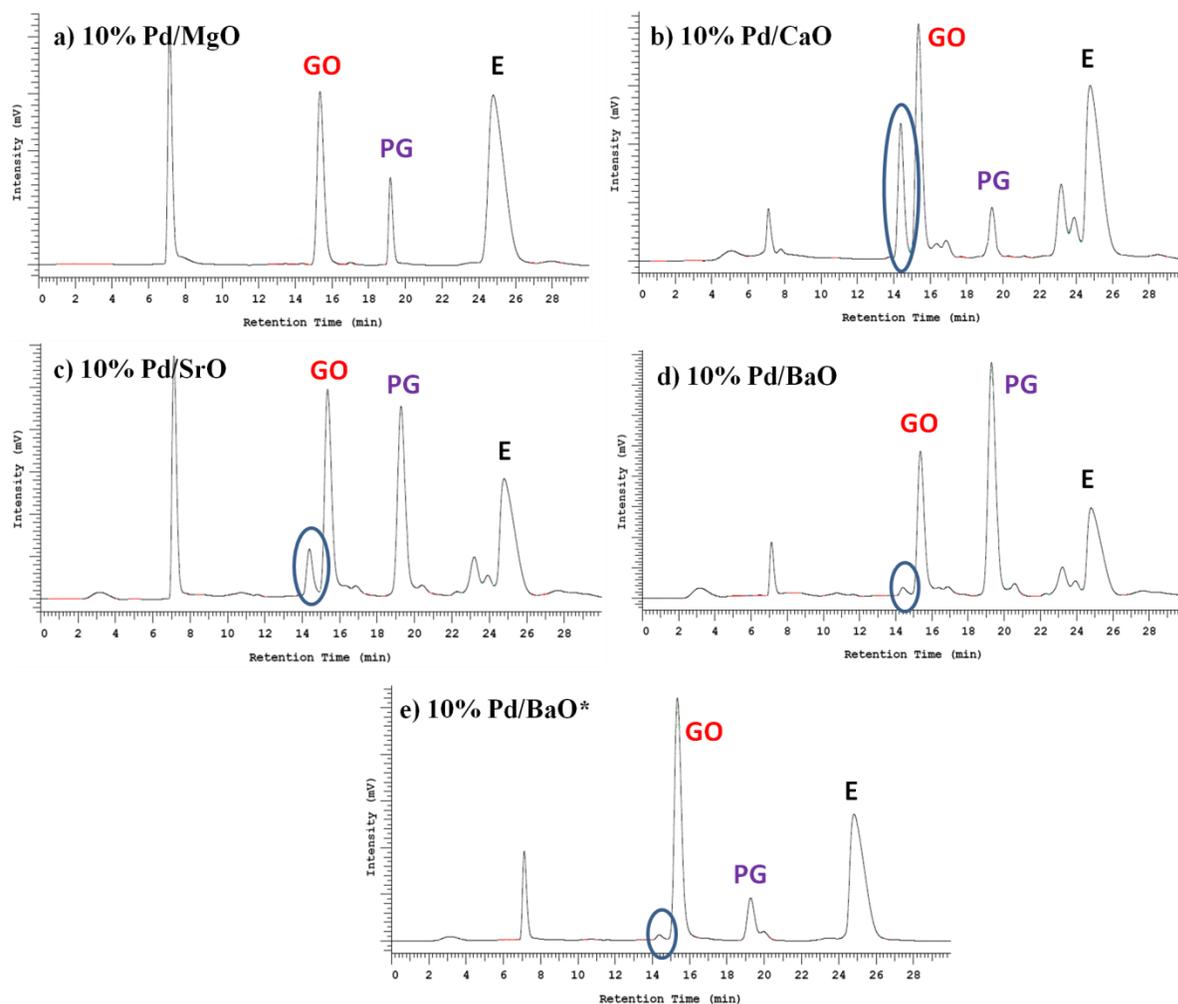
Con la Figura 5-2 se puede explicar la producción de acetol en la reacción; de manera similar, se puede dar la reacción sobre el soporte para producir 1 y 2-propanol a partir de 1,2-propanodiol.

De la tabla 5-1, se puede ver que la actividad (% conversión) de los óxidos de los metales alcalinotérreos aumenta cuando se desciende en el grupo, esto es que la actividad sigue el orden: MgO < CaO < SrO < BaO. La selectividad a propilenglicol sobre los catalizadores es más difícil de describir, con el MgO es de más del 90%, pero es baja con el CaO y de nuevo aumenta al usar SrO y BaO. Además, es clara la formación de otro subproducto en gran cantidad sobre el CaO, y que es menos notable con el SrO y el BaO, como se demuestra en los cromatogramas obtenidos de las muestras a 12 h de reacción (Figura 5-3). El compuesto desconocido, es el que se ve encerrado en una elipse en las respectivas figuras.

En la literatura se encuentra (como se describió en el capítulo 1) que con cocatalizadores básicos es posible tener otro mecanismo de reacción para la hidrogenólisis de glicerol. El mecanismo, que se puede observar en las figuras 1-11 y 1-13, procede por la deshidrogenación de glicerol para producir gliceraldehído, que es subsecuentemente deshidratado e hidrogenado para dar propilenglicol [1,2].

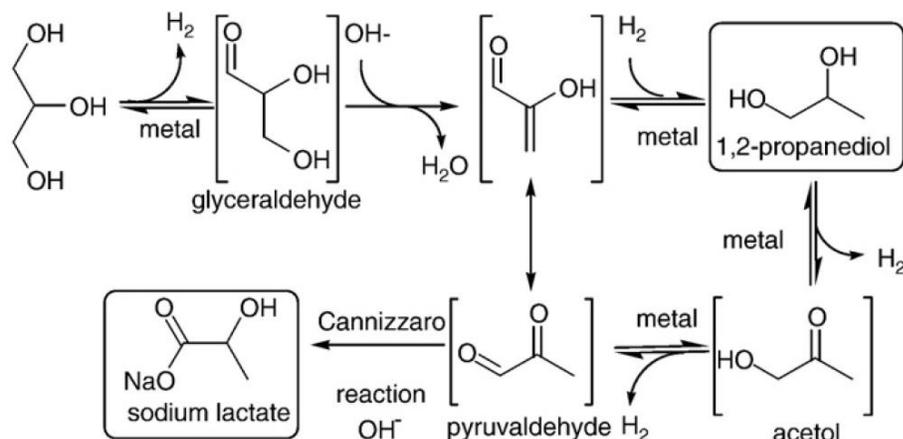
Si el mecanismo a través del gliceraldehído se da en la reacción de CTH, con el mismo se puede obtener ácido láctico como otro de los subproductos de reacción [1,8,9], y es posible que este sea el producto desconocido que se está obteniendo en este caso. Tal como se describe en el esquema de la figura 5-4 (en el que se puede ver una ruta alterna para producir acetol, a través de la deshidrogenación de propilenglicol) se puede producir ácido láctico por catálisis básica.

Figura 5-3: Cromatogramas obtenidos de las muestras de reacción a 12 h de los catalizadores de paladio sobre los óxidos de los metales alcalinotérreos. Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. GO = glicerol, PG = propilenglicol, E = etanol. El compuesto señalado por la elipse es desconocido. (*10% Pd/BaO preparado a partir de la impregnación de paladio sobre Ba(OH)₂·8H₂O, y calcinado a 900 °C durante 8 h).



El soporte de MgO se usó como cocatalizador para la hidrogenólisis de glicerol usando hidrógeno molecular [2-4], y los valores obtenidos para la selectividad a propilenglicol son bastante altos (>90 %). El MgO es el que tiene la basicidad más baja [6,10], y es posible que no sea suficiente para producir ácido láctico u otro subproducto en ausencia de hidrógeno a las condiciones de reacción, por eso es el que presenta la actividad más baja.

Figura 5-4: Rutas para la transformación de glicerol a propilenglicol y ácido láctico descritas por Auneau y colaboradores [8].



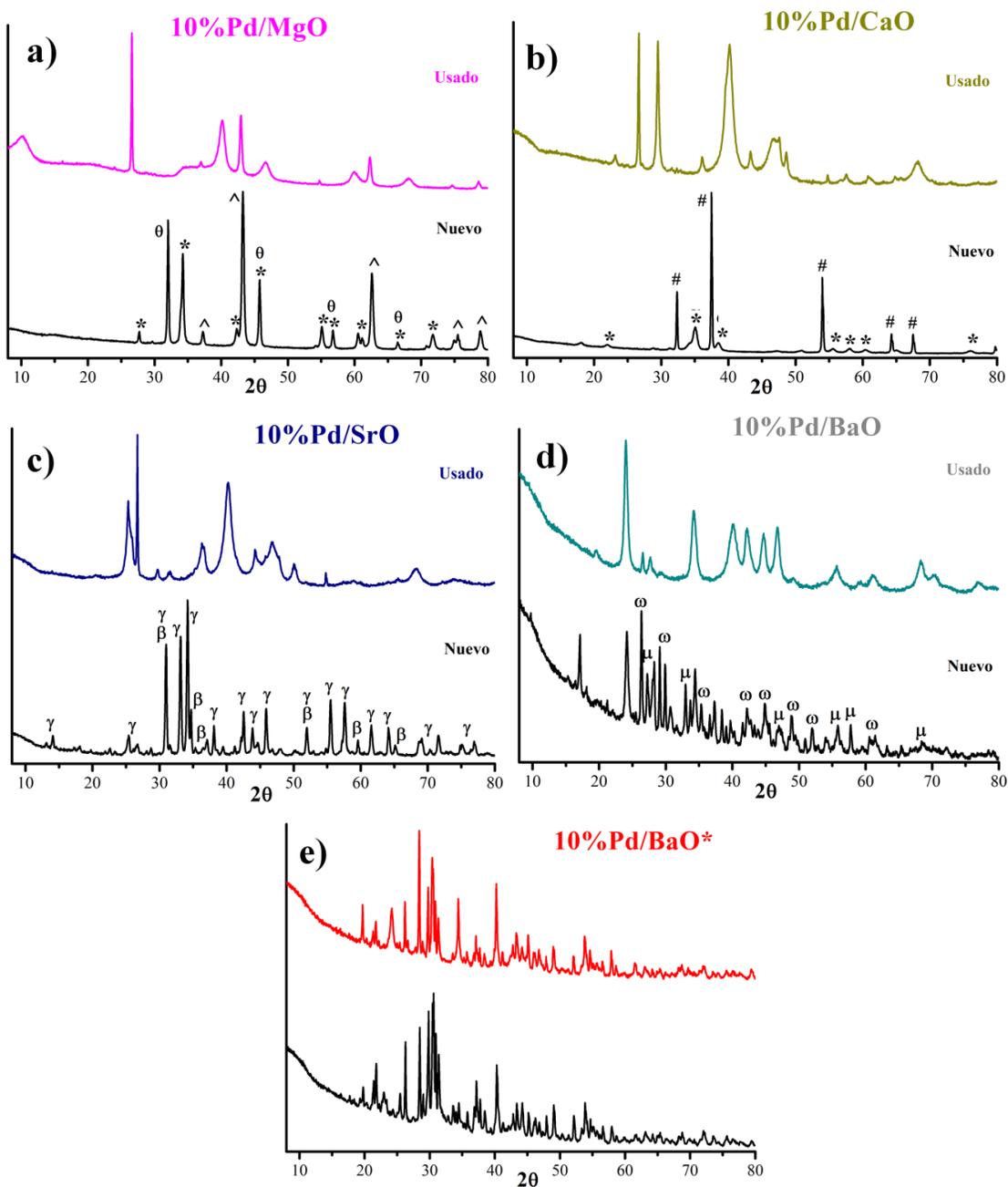
Con el CaO es posible obtener selectividades iguales o mayores a ácido láctico que a propilenglicol en la hidrogenólisis de glicerol, tal como lo describe Maris y Davis [1], además, en ausencia de hidrógeno se incrementa la selectividad a ácido láctico [8,9]. Luego en la CTH de glicerol sobre CaO puede que la cantidad de propilenglicol sea menor a la de otros subproductos, caso que ocurre en este caso. En cualquier caso es recomendable la identificación de este producto mediante cromatografía líquida con detector de masas u otra técnica. Dicha identificación no fue posible hacerla en este trabajo.

En la literatura no se encontraron referencias que usarán el SrO y el BaO como cocatalizadores en la hidrogenólisis del glicerol, pero, al igual que sucedió con el CaO, presentan este otro subproducto (que se cree es ácido láctico) pero en menor cantidad. En estos soportes el rendimiento a propilenglicol es mayor al presentado sobre el CaO, y con valores similares a lo obtenido con el catalizador de 10% Pd/Fe_xO_y (ver tabla 5-1). Teniendo en cuenta que estos sólidos de Sr y Ba tienen una basicidad mayor que la del CaO, deberían catalizar más fácilmente la formación de ácido láctico, pero se encuentra acetol en el medio de reacción. Como se describe en la figura 5-2, soportes muy básicos catalizan la deshidratación de glicerol, y puede que esta reacción predomine sobre estos soportes.

La figura 5-5 presenta los difractogramas de los catalizadores mostrados en la tabla 5-1. En los incisos a) y b) se muestra que las fases encontradas corresponden claramente a óxido de magnesio y óxido de calcio, con los que no se tuvieron problemas en la preparación (ver capítulo 3, pág 52). Los sólidos obtenidos a partir de estroncio y bario son mucho más solubles, lo que hace que su recuperación sea complicada como hidróxidos. Después del envejecimiento se concentraron las soluciones antes de filtrar, para recuperar la mayor cantidad de sólidos posible. Esto hace que la carga de paladio esperada sea más alta en estos sólidos, y que posiblemente estén contaminados con NaOH que fue el agente precipitante utilizado. Luego, con estos sólidos, se observa en los incisos c), d) de la figura 5-5 que además de los óxidos de Sr y Ba, se encuentran fases de óxidos mixtos de Pd-metal alcalinotérreo y posiblemente de NaOH. Tal vez estas características contribuyen de alguna forma a que la selectividad al subproducto no conocido sea más baja con estos soportes (y por ende más alta a propilenglicol), siendo estos poseedores de una basicidad más

alta que la del CaO y que podrían dar de igual forma ácido láctico según el mecanismo presentado en la figura 5-4.

Figura 5-5: Patrones de difracción de rayos X para algunos de los catalizadores de paladio investigados. * PdO, ^ MgO, θ MgO₂, # CaO, β SrO, γ óxidos de estroncio y paladio (SrPdO₂, Sr₂PdO₃, SrPd₃O₄), μ BaO, ω óxidos de bario y paladio (BaPdO₂, Ba₂PdO₃). (* 10% Pd/BaO preparado a partir de la impregnación de paladio sobre Ba(OH)₂·8H₂O, y calcinado a 900 °C durante 8 h).



También es claro en la figura 5-5 que hay cambio en las fases de los catalizadores nuevos y usados. Comportamiento similar al Pd/Fe_xO_y, evidencia que las fases de óxidos experimentan cambios irreversibles cuando la reacción se da. La cristalinidad decrece y más picos de difracción son detectados, confirmando que el catalizador se transforma en otra fase durante la reacción. Cosa que presenta Guo *et al.* [4] con el MgO, que se transforma en el hidróxido durante la hidrogenólisis del glicerol.

Tabla 5-2: Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_{p} = volumen de poro, D_{p} = diámetro de poro).

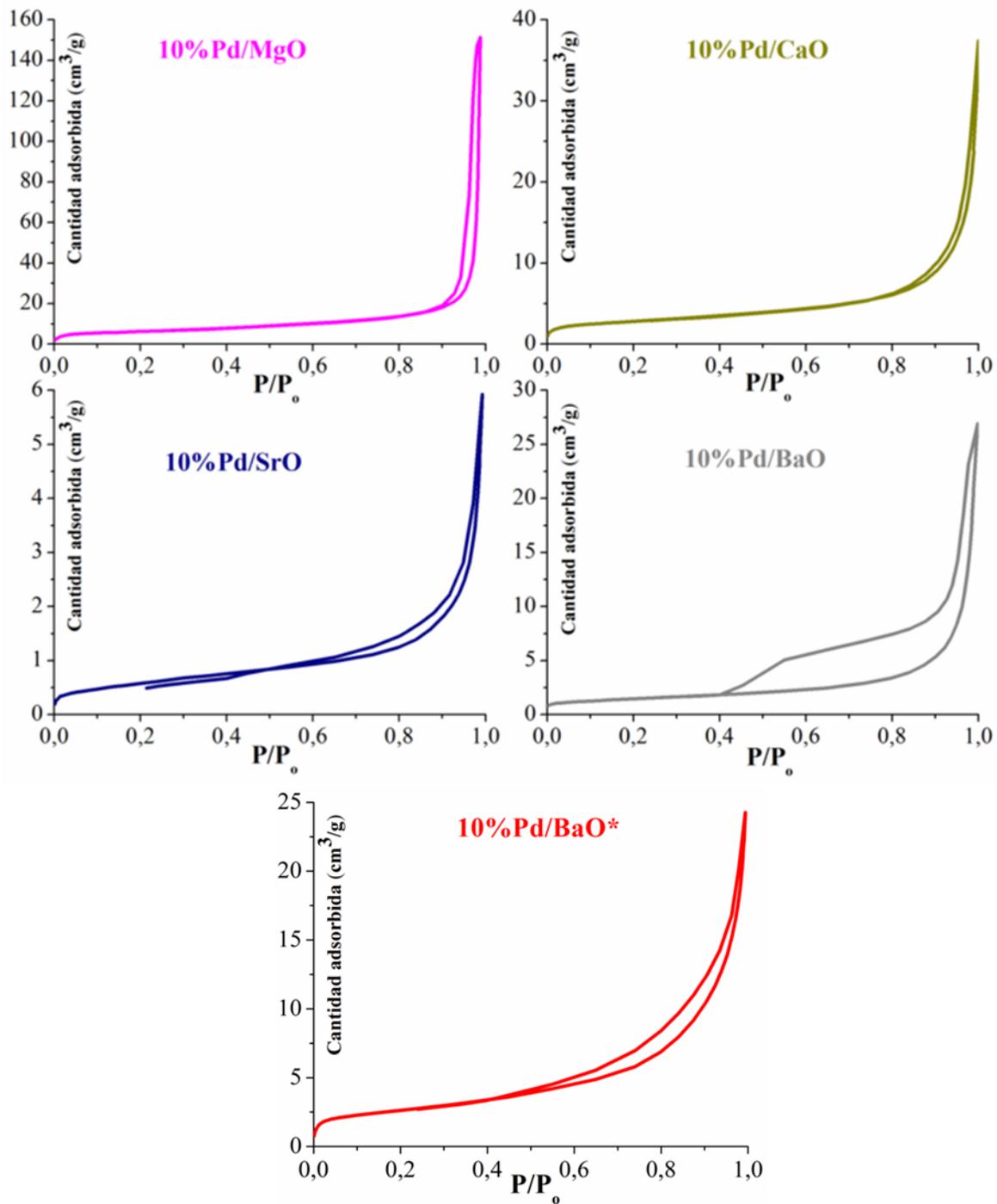
Catalizador	A_{BET} (m ² /g)	V_{p} (cm ³ /g)	D_{p} (nm)
10 % Pd /MgO	21	0,2342	39
10 % Pd/CaO	10	0,0578	19
10 % Pd/SrO	2	0,0092	10
10 % Pd/BaO	5	0,0416	11
10 % Pd/BaO*	3	0,0113	17

En la tabla 5-2 se encuentran las características texturales encontradas para estos catalizadores. Los valores de área son bajos, comparados al obtenido con el catalizador de Pd/Fe_xO_y, se puede decir que se comportan de manera similar (también de acuerdo a su actividad en la reacción) ya que también se consumen durante la reacción.

En la figura 5-6 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno, la forma de la adsorción se puede clasificar siguiendo los parámetros de Leofanti *et al.* [11] en isotermas del tipo II, y el bucle de histéresis se puede describir posiblemente como H1 o H3. Poros de formas diferentes al sistema Pd-Fe, pero igual de activos a la reacción de CTH del glicerol.

Estos sólidos (junto con el Pd/Fe_xO_y) se hidratan de forma sencilla y rápida, y en este caso obtienen el agua de los grupos OH del glicerol, generando acetol que se encuentra presente como subproducto en los test catalíticos.

Estos resultados y los de actividad sugieren que los soportes del paladio no actúan como catalizadores sino como reactivos, puesto que terminan convertidos en hidróxidos. Los hidróxidos son más solubles en el medio de reacción y se solubilizan o dispersan dejando expuesto el paladio para hidrogenar el acetol intermediario. El hidrógeno es principalmente obtenido de la deshidrogenación del etanol (el cual se encuentra en mayor proporción) para dar acetaldehído. El etanol es menos reactivo que el glicerol para deshidratarse ya que contiene menos grupos OH que puedan interactuar con los enlaces M-O-M del soporte.

Figura 5-6: Isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores basados en paladio y óxidos de metales alcalinotérreos.

5.2 Paladio soportado en carbonatos de metales alcalinotérreos

Dado que los óxidos expuestos al aire, pueden formar los carbonatos respectivos. Se prepararon los catalizadores soportados sobre los carbonatos, que son insolubles en agua y también tienen algún carácter básico. Los resultados usando estos catalizadores se muestran en la tabla 5-3.

Tabla 5-3: Resultados de la reacción usando diferentes catalizadores (10% nominal de paladio en todos). Condiciones de reacción: glicerol 10% p/p en etanol, relación glicerol/catalizador = 10 en masa, temperatura = 180 °C, presión de Argón = 5 bar, tiempo de reacción 12 h. X es la conversión de glicerol, PG = propilenglicol, AC = acetol, 1-P = 1-propanol, 2-P = 2-propanol, OP = otros productos.

Catalizador	X (%)	Selectividad a productos líquidos (%)					Rendimiento a PG (%)
		PG	AC	1-P	2-P	OP	
10% Pd/MgCO ₃	47,9	89,9	5,2	4,3	-	0,6	43,1
10% Pd/CaCO ₃	9,6	88,0	-	11,2	-	0,8	8,5
10% Pd/SrCO ₃	64,1	85,4	7,4	6,5	-	0,7	54,7
10% Pd/BaCO ₃	46,3	88,0	5,4	6,2	-	0,4	40,7

Los catalizadores de paladio soportado sobre los carbonatos de los metales alcalinotérreos también presentan actividad para la reacción de transferencia de hidrógeno de etanol a glicerol. Estos catalizadores presentan una alta selectividad al producto deseado en este trabajo, y las conversiones son similares a la alcanzada sobre el soporte de hierro.

No es claro el mecanismo por el que se da la deshidratación sobre este tipo de soportes, ya que se encuentra acetol como uno de los subproductos en el medio de reacción. Aunque podría darse de forma similar a la del óxido de hierro, y no tanto como se observó con los óxidos de metales alcalinotérreos, ya que no presentan grupos básicos fuertes. Los carbonatos, conocidos por su gran capacidad adsorbente, pueden comportarse como tal, y adsorber las moléculas de glicerol y por efecto de la temperatura de reacción, con el Pd producir acetol y propilenglicol. Una posibilidad es que dadas las temperaturas de calcinación, la superficie de los sólidos haya sufrido descomposición de la fase carbonato para dar el óxido, el cual actuaría como agente deshidratante. Aún así, se desconoce el camino que toma la reacción para dar estos productos.

Aunque los carbonatos son activos en reacción, el calcio parece ser una excepción en esta serie, quizás debido a la posible formación de glicolatos de calcio que son muy estables [12] y hacen disminuir su actividad como agente deshidratante.

La figura 5-7 muestra los patrones de difracción de los catalizadores nuevos y usados. En el caso del SrCO₃ y BaCO₃ los difractogramas antes y después de reacción no cambian mucho y no muestran cambios de cristalinidad apreciables. Caso contrario ocurre con los soportes de magnesio y calcio, en el primero de estos, aunque presenta una gran amorficidad, se evidencia la formación de otros picos, indicando cambio de fase en la estructura del carbonato de magnesio. Con el soporte de calcio, se evidencia un gran cambio en la estructura, posiblemente a la formación de una estructura de glicolato/glicerolato de calcio [12,13] como se indicó anteriormente, y que también se

presenta con el catalizador de Pd/CaO usado, como se puede ver en la figura 5-5 b). Tal vez esto pueda contribuir en los cambios de actividad y/o selectividad observadas con estos catalizadores de Pd/CaO y Pd/CaCO₃.

Figura 5-7: Patrones de difracción de rayos X para algunos de los catalizadores de paladio investigados. \wedge MgO, τ MgCO₃, ε Mg₃O(CO₃)₂, # CaO, π CaCO₃, ϕ SrCO₃, φ BaCO₃.

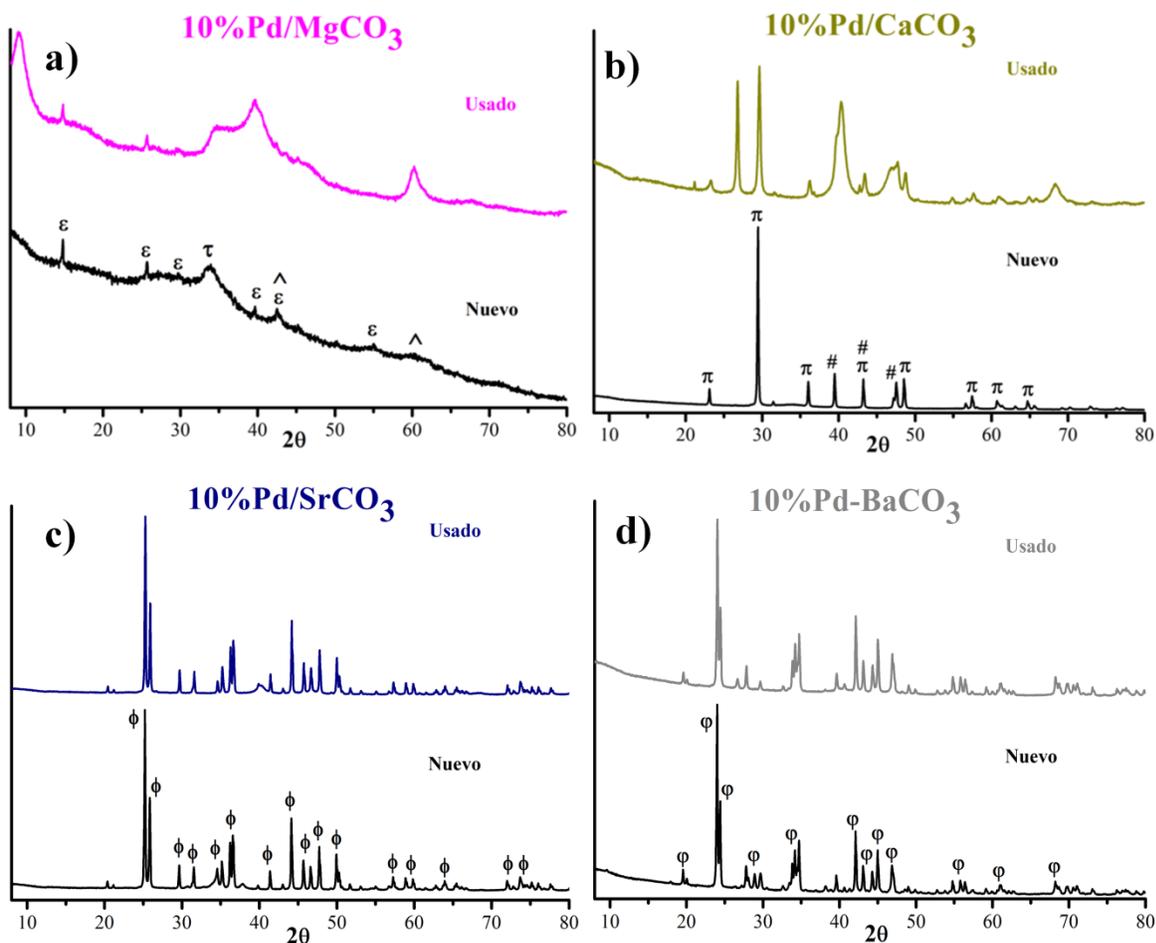
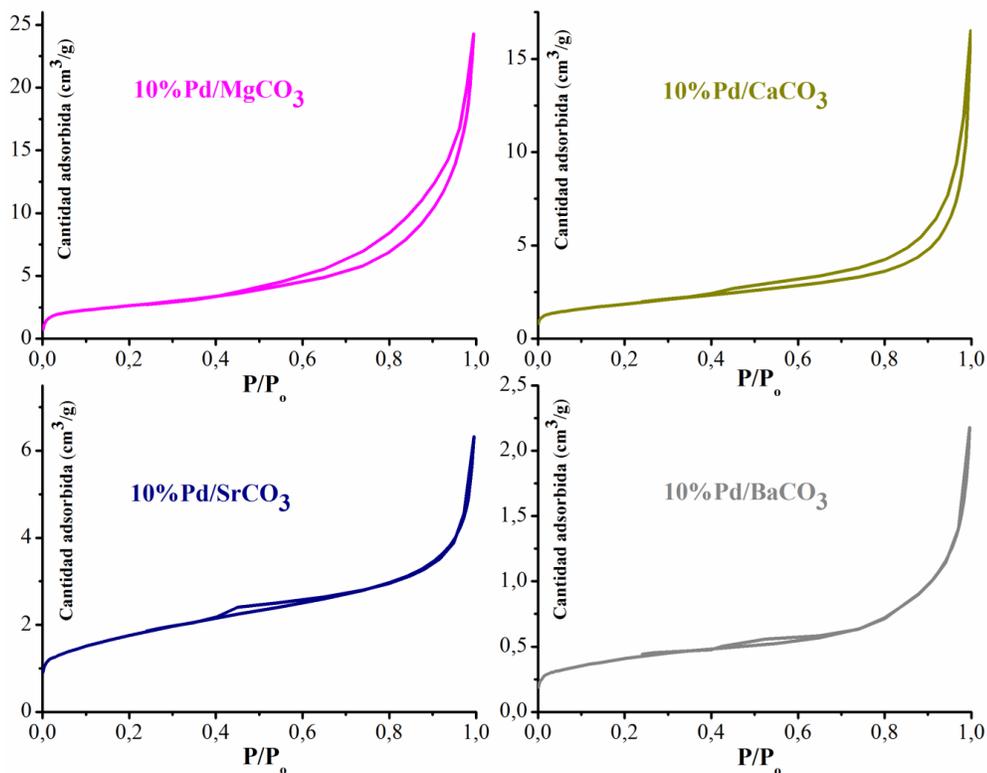


Tabla 5-4: Características de textura de los catalizadores determinadas por adsorción de nitrógeno. (A_{BET} = área superficial calculada por el método BET, V_{P} = volumen de poro, D_{P} = diámetro de poro).

Catalizador	A_{BET} (m ² /g)	V_{P} (cm ³ /g)	D_{P} (nm)
10 % Pd /MgCO ₃	9	0,0375	11
10 % Pd/CaCO ₃	7	0,0255	12
10 % Pd/SrCO ₃	6	0,0098	7
10 % Pd/BaCO ₃	2	0,0034	10

Las características texturales y las isotermas de adsorción (Tabla 5-4 y Figura 5-8) son similares a las obtenidas anteriormente con los otros catalizadores.

Figura 5-8: Isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores basados en paladio y carbonatos de metales alcalinotérreos.



5.3 Referencias

1. Maris, E. P.; Davis, R. J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts. *Journal of Catalysis*. 2007. **249**: 328-337.
2. Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. *Bioresour. Technol.* 2010. **101**: 7088-7092.
3. Balaraju, M.; Jagadeeswaraiyah, K.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. Catalytic hydrogenolysis of biodiesel derived glycerol to 1,2-propanediol over Cu-MgO catalysts. *Catalysis Science & Technology*. 2012. **2**: 1967-1976.
4. Guo, X.; Li, Y.; Shi, R.; Liu, Q.; Zhan, E.; Shen, W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **371**: 108-113.
5. Musolino, M. G.; Scarpino, L. A.; Mauriello, F.; Pietropaolo, R. Glycerol hydrogenolysis promoted by supported palladium catalysts. *Chemistry & Sustainability - Energy & Materials*. 2011. **4**: 1143-1150.
6. Ono, Y.; Hideshi, H., *Solid Base Catalysis*. Springer Series in Chemical Physics, ed. Physics, S. S. i. C. Vol. 101. 2011, Tokio: Springer Series in Chemical Physics.

7. Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Cosimo, J. I. D. Effect of the chemical composition on the catalytic performance of Mg_yAlO_x catalysts for alcohol elimination reactions. *Journal of Catalysis*. 2003. **215**: 220-233.
8. Auneau, F.; Noël, S.; Aubert, G.; Besson, M.; Djakovitch, L.; Pinel, C. On the role of the atmosphere in the catalytic glycerol transformation over iridium-based catalysts. *Catalysis Communications*. 2011. **16**: 144-149.
9. Dam, J.; Kapteijn, F.; Djanashvili, K.; Hanefeld, U. Tuning selectivity of $Pt/CaCO_3$ in glycerol hydrogenolysis - A design of experiments approach. *Catalysis Communications*. 2011. **13**: 1-5.
10. Zhang, G.; Hattori, H.; Tanabe, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Applied Catalysis*. 1988. **36**: 189-197.
11. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 1998. **41**: 207-219.
12. Weng, W.; Huan, L.; Han, G. The alkoxide sol-gel process in the calcium phosphate system and its applications. *Applied Organometallic Chemistry*. 1999. **13**: 555-564.
13. Taylor, R. M.; Slade, P. G.; Aldous, G. L.; Wilding, I. R.; Siddiqui, O.; Whitehouse, M. W. Preparation and properties of a glycerolatocalcium complex. *Australian Journal Chemistry*. 1992. **45**: 1179-1185.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

La producción de propilenglicol usando etanol como agente donador de hidrógeno es posible usando catalizadores de paladio soportado. Entre los sólidos estudiados (carbón activado, MgAl_2O_4 , zeolitas Y, hidrotalcita, óxido de manganeso, óxido de hierro, óxidos y carbonatos de metales alcalinotérreos) el mejor soporte fue el Fe_xO_y .

Los datos sugieren que debe haber un efecto sinérgico entre el soporte y el metal, en el que debe existir un medio para que se dé la deshidratación del glicerol y un centro metálico donde se lleve a cabo la hidrogenación, ya que se encontró la presencia de acetol en los subproductos de reacción.

Soportes como el carbón activado y el MgAl_2O_4 , no parecen contener la suficiente cantidad de sitios ácidos necesarios para la deshidratación de glicerol en esta reacción. La hidrotalcita, un soporte básico (sitios que también contribuyen en la hidrogenólisis de glicerol) conlleva a la formación de otros productos, presentando una selectividad muy baja a propilenglicol.

Las zeolitas Y usadas como soportes son bien conocidas por sus características ácidas, pero presentan baja actividad, tal vez debido a problemas difusionales (transporte de masa) que limitan la reacción, probablemente porque la zeolita retiene muy bien las moléculas polares y esto disminuye su movilidad al interior de sus cavidades. La exploración realizada en este trabajo muestra que el catalizador ideal no debe tener microporos, pues allí la selectividad hacia propilenglicol es pobre y el producto principal es 1-propanol.

El mejor desempeño fue dado por el catalizador de $\text{Pd/Fe}_x\text{O}_y$, con una carga nominal del 10% en Pd, usando una solución de glicerol al 10% p/p en etanol, y una relación glicerol/catalizador de 10 en masa, una presión inicial de 5 bar de argón y temperatura de 180 °C. Con esas condiciones se obtuvo una conversión de 71,2% y una selectividad del 77,8% hacia propilenglicol a 12 h de reacción.

La deshidratación ocurre a velocidades más altas que la (des)hidrogenación bajo las condiciones experimentales de este estudio, cuando el óxido de hierro se usa como soporte para el paladio, ya que un incremento en la cantidad de glicerol o catalizador aumenta la producción de acetol.

La relación glicerol/catalizador controla la conversión general, y la selectividad de los productos se puede adaptar para un resultado particular: una alta concentración de glicerol aumenta la producción de acetol, el catalizador en alta cantidad induce la degradación de propilenglicol en propanoles, y una gran cantidad de donador de hidrógeno (etanol) resulta en una mayor productividad hacia propilenglicol.

La hidrogenólisis de enlaces C-C no se evidencia bajo las condiciones experimentales con el paladio soportado sobre Fe_xO_y , quizás porque el acetol que se produce por el soporte cubre la superficie del paladio e inhibe la actividad de craqueo del mismo.

El hierro es activó hacia la deshidratación solo en su fase de óxido; sin embargo, este soporte se disuelve durante la reacción, lo que limita la vida útil y la reutilización del catalizador. Como el agua es removida del glicerol para dar acetol en la superficie del catalizador este se satura, probablemente produciendo hidróxidos de hierro. La presencia de agua inicialmente hace que la reacción se “apague” ya que el equilibrio de deshidratación es alterado y la superficie del soporte se inactiva. En este sentido el óxido de hierro actúa más como reactivo que como catalizador.

Los patrones de DRX presentan que las fases de óxido sufren cambios irreversibles durante la reacción. El óxido de manganeso presenta algunas ventajas texturales interesantes comparadas al óxido de hierro, pero no es un buen soporte para este proceso porque posee poca capacidad deshidratante.

Los hidróxidos de metales alcalinotérreos (junto con el Pd-Fe) se hidratan de forma sencilla y rápida, y en este caso obtienen el agua de los grupos OH del glicerol, generando acetol que se encuentra presente como subproducto en los test catalíticos. Los resultados sugieren que los soportes del paladio no actúan como catalizadores sino como reactivos.

Los óxidos de metales alcalinotérreos presentan otro subproducto no identificado, posiblemente ácido láctico, ya que se puede producir en la hidrogenólisis de glicerol por catálisis básica.

Los catalizadores de paladio sobre carbonatos de los metales alcalinotérreos son activos en la reacción y se encuentra acetol como subproducto, pero no es claro el mecanismo por el cual proceden.

6.2 Recomendaciones

En el catalizador de Pd/ Fe_xO_y hay una mezcla de fases entre hematita y magnetita, luego se puede direccionar la síntesis a obtener solo uno de ellos, y ver que fase es más activa en la reacción de CTH.

Los datos sugieren que la temperatura es un parámetro a optimizar (junto con la concentración de glicerol en etanol y la relación glicerol/catalizador) ya que favorece la deshidratación pero desfavorece la hidrogenación. Se puede hacer un estudio variando estos parámetros y ver si es posible bajo esas condiciones obtener buen rendimiento hacia propilenglicol.

Es opcional el uso de otros donores de hidrógeno de mejor desempeño según la literatura como el formiato de sodio, ya que es posible que la deshidrogenación del etanol sea el paso limitante en la reacción. Luego, también es viable usar una pequeña cantidad de hidrógeno inicial en la reacción junto con el etanol y hacer el estudio.

Otras técnicas de caracterización se pueden usar para corroborar el comportamiento de este tipo de soportes como reactivos en la reacción.

Complementar con HPLC–MS los análisis para conocer los otros subproductos de esta reacción que no fueron identificados, especialmente con los óxidos de metales alcalinotérreos.

Complementar el estudio con los carbonatos de metales alcalinotérreos, para identificar el mecanismo con el que actúan en la reacción.

Explorar otros soportes que puedan actuar como deshidratantes del glicerol y observar su potencial aplicación.