

# Estudio del efecto del método de preparación, composición y contenido metálico en la deshidratación catalítica de glicerina

Francisco Maldonado-Martín<sup>1</sup>, Lucía García<sup>1</sup>, Joaquín Ruíz<sup>1</sup>, Miriam Oliva<sup>1</sup>, Jude A Onwudili<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT), Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, España.

<sup>2</sup>Energy and Bioproducts Research Institute, College of Engineering and Physical Sciences, Aston University, Aston Triangle, Birmingham B4 7ET, United Kingdom  
Tel. +34-976762194, e-mail: [fmaldonado@unizar.es](mailto:fmaldonado@unizar.es)

## Resumen

En este trabajo se estudia el efecto del método de preparación de los catalizadores, así como la composición de la fase activa y su contenido para favorecer la deshidratación selectiva de glicerina a acetol.

## Introducción y Objetivos

Aproximadamente el 2–3 % de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> provienen del sector aeronáutico. Ante la dependencia de combustibles fósiles, se promueve el uso de biomasa para obtener combustibles sostenibles de aviación [1]. La glicerina, principal subproducto de la producción de biodiésel por transesterificación [2], puede transformarse en compuestos valiosos como el acetol, útil como plataforma química y precursor de combustibles. En este contexto, se estudiará la conversión catalítica de glicerina a acetol mediante catalizadores Cu:Al y Cu:Ni:Al, evaluando el efecto del método de síntesis (coprecipitación - CP y precursor polimérico - PP), la fase activa y el contenido metálico.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Los materiales empleados han sido los siguientes: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich), ácido cítrico (AC), etilenglicol (EG), etanol (Labkem) y agua miliQ.

### Preparación de catalizadores

En la preparación de los catalizadores CP se empleó NH<sub>4</sub>OH como agente precipitante. Se disolvieron los nitratos metálicos precursores en agua miliQ, la disolución se calentó a 40 °C bajo agitación, y se añadió gota a gota el agente precipitante hasta un pH

de 6.2. El sólido resultante se secó a 105 °C y se calcinó a 650 °C durante 3 h [3]. En la síntesis de los catalizadores por el método PP se prepararon dos disoluciones. Una acuosa que contiene los nitratos metálicos precursores y otra con etanol y AC (relación molar AC/metal de 2:1). Estas dos disoluciones se mezclaron y agitaron a 60 °C durante una hora. Posteriormente, se añadió EG, (relación másica AC:EG de 2:3) y se calentó a 100 °C durante 12 horas hasta formar una resina viscosa. Finalmente esta resina viscosa se secó y calcinó a 650 °C durante 3 h [3]. Los catalizadores estudiados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores preparados en el estudio

Catalizador	Método de preparación	Relaciones molares Cu/Ni/Al
CuAl-CP	Coprecipitación	1:0:1
CuAl-PP	Precursor polimérico	1:0:1
CuNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> -CP	Coprecipitación	1:2:3
CuNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> -PP	Precursor polimérico	1:2:3
(CuNi <sub>2</sub> ) <sub>28</sub> Al-CP	Coprecipitación	1:2:7.71

## Experimentos Catalíticos

Los experimentos se realizaron en un reactor discontinuo Parr de 100 mL de capacidad en la Universidad de Aston. Se introdujeron 20 mL de una disolución acuosa con un 10% (m/m) de glicerina y 0.3 g de catalizador. El reactor se presurizó a 5.9 bar de N<sub>2</sub> iniciales y se calentó hasta 227 °C. La duración del experimento fue de 2 h. Una vez transcurrida la reacción, se enfrió rápidamente el reactor y se analizaron los gases por GC empleando el N<sub>2</sub> como

patrón interno. Los productos líquidos obtenidos y la glicerina sin reaccionar se analizaron por HPLC.

## Resultados y Discusión

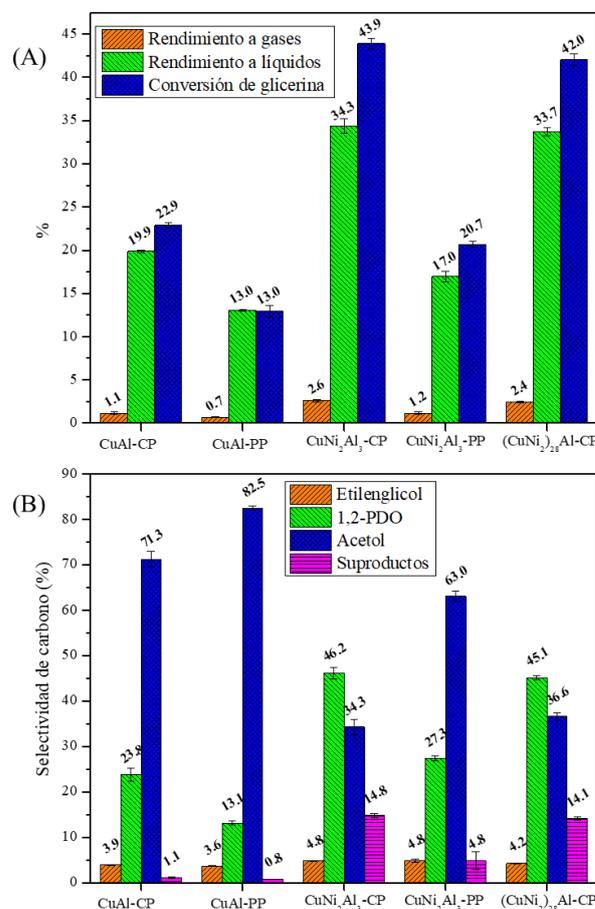
Los resultados de la Figura 1A muestran como los catalizadores CP, especialmente  $\text{CuNi}_2\text{Al}_3\text{-CP}$  y  $(\text{CuNi}_2)_{28}\text{Al-CP}$ , presentan mayores valores de conversión de glicerina (43.9 y 42.1% respectivamente) y de rendimiento a líquidos (34.3 y 33.7% respectivamente). Los catalizadores PP mostraron resultados de conversión y rendimiento a líquidos inferiores, especialmente el catalizador  $\text{CuAl-PP}$ , con un valor de conversión de glicerina del 13.0%. La Figura 1B muestra los resultados de selectividad de carbono a productos líquidos. Los mayores valores de selectividad a acetol se alcanzaron por los catalizadores  $\text{CuAl-CP}$  y  $\text{CuAl-PP}$  (71.3 y 82.5% respectivamente), mientras que los menores valores fueron obtenidos con los catalizadores  $\text{CuNi}_2\text{Al}_3\text{-CP}$  y  $(\text{CuNi}_2)_{28}\text{Al-CP}$  (34.3 y 36.6% respectivamente).

La tendencia observada con los catalizadores  $\text{CuAl}$  de mayor rendimiento a productos líquidos y menor selectividad a acetol cuando se utilizaron catalizadores preparados por CP frente a los preparados por PP utilizando un reactor discontinuo son consistentes con los obtenidos en un reactor de lecho fijo [3]. Lo que demuestra la influencia del método de preparación de los catalizadores. Se requiere una caracterización minuciosa para explicar el comportamiento catalítico. El Ni tiene actividad para romper los enlaces C-C lo que conlleva una mayor generación de  $\text{H}_2$  que favorece la hidrogenación de acetol a 1,2-propanodiol (1,2-PDO), lo que explica la disminución de la selectividad a acetol observada en los catalizadores  $\text{CuNiAl}$ .

## Conclusiones

El método de preparación influye significativamente en el comportamiento catalítico. Así, los catalizadores preparados por PP muestran menor conversión de glicerina, menor rendimiento a líquidos y mayor selectividad a acetol. La incorporación de Ni en los catalizadores  $\text{CuAl}$  aumenta la conversión de glicerina y el rendimiento a líquidos, pero disminuye notablemente la selectividad a acetol aumentando la selectividad a 1,2-PDO. Esto es consecuencia de la actividad del Ni para romper enlaces C-C, lo que favorece la producción de hidrógeno y la hidrogenación de acetol a 1,2-PDO. Los mayores rendimientos a acetol se obtuvieron con los catalizadores  $\text{CuAl-CP}$  y

$(\text{CuNi}_2)_{28}\text{Al-CP}$  con valores de 114.02 y 99.28  $\text{mg}_{\text{acetol}}/\text{g}_{\text{glicerina}}$ . Por otro lado, se comprueba como el contenido de fase activa  $\text{CuNi}_2$  en los catalizadores CP no tiene efectos notables en los resultados.



**Figura 1.** Rendimiento de carbono a productos y conversión de glicerina (A). Selectividad de carbono a productos líquidos (B).

## Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al proyecto PID2020-114985RB-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y la ayuda predoctoral concedida a Francisco Maldonado Martín PRE2021-100578 financiada por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FSE+. Los autores también agradecen la ayuda del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI-Universidad de Zaragoza, así como al Gobierno de Aragón (Ref. T22\_23R). Agradecer a la Universidad de Aston la acogida durante la estancia doctoral. Agradecer a la ayuda de movilidad de la estancia.

## REFERENCIAS

- [1] DÍAZ CORDERO, GERALDA. El cambio climático. *Ciencia y sociedad*, 2012.
- [2] Betancourt-Aguilar, Carmen, Mello-Prado, Prado, Castellanos, Leónides, Campos, Cid. Características de la glicerina generada en la producción de biodiesel, aplicaciones generales y su uso en el suelo. *Cultivos Tropicales*, 2016, vol. 37, no 3, p. 7-14.
- [3] F. Maldonado-Martín, L. García, J. Ruiz, M. Oliva, and J. Arauzo, "Selective Conversion of Glycerol to Acetol: Effect of the Preparation Method of  $\text{CuAl}$  Catalysts and Reaction Phase," *Catalysts*, 15 (4), 348, 2025, doi: 10.3390/catal15040348.

