

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Cu/ γ -Al₂O₃ EN LA HIDROGENÓLISIS
DEL GLICEROL**

**JOSÉ DAVID APARICIO VÁSQUEZ
JAVIER ADOLFO BERMÚDEZ ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA**

2015

**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Cu/ γ -Al₂O₃ EN LA HIDROGENÓLISIS
DEL GLICEROL**

**JOSÉ DAVID APARICIO VÁSQUEZ
JAVIER ADOLFO BERMÚDEZ ROJAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico**

**Directora
SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE
Ingeniera Química, PhD**

**Codirectores
GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD
CAMILO ANDRÉS CORONADO DELGADO
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA**

2015

***A mi madre Yolima, a mis hermanas Diana y Tani y a mi abuela
Cecilia por estar en cada momento de mi vida.***

José.

*A mis padres María Concepción y Jaime, por su paciencia y guía en mi camino
para contribuir en mi formación como persona.*

*A mis hermanos Jaime, Alejandro y María Carolina, por su compañía y apoyo
en todo momento.*

Javier.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A la profesora Sonia Giraldo, gracias por darnos la oportunidad de trabajar bajo su dirección en nuestra última etapa como estudiantes y por su apoyo y guía para la realización de este trabajo.

Al profesor Gustavo Ramírez y al ingeniero Camilo Coronado por su constante ayuda y aportes, sin ellos no hubiera sido posible terminar esta investigación.

A todos los miembros del CICAT por su compañía y ayuda en cada jornada en el laboratorio.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química y a sus profesores por la formación profesional brindada.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por el apoyo financiero en el marco del proyecto 1319.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	16
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	20
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	20
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	21
1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	21
1.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)	22
1.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	23
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	23
2. RESULTADOS.....	26
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	26
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	26
2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	28
2.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	29
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	32
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
3.1 INFLUENCIA DEL PRECURSOR.....	35
3.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COBRE.....	36

4. CONCLUSIONES38
REFERENCIAS39
BIBLIOGRAFÍA44
ANEXOS.....46

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Esquema de productos de valorización de glicerol.....	17
Figura 2. Esquema de la reacción de hidrogenólisis del glicerol.	18
Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	26
Figura 4. Distribución de tamaño de poros (DP) obtenido por análisis DFT de los catalizadores.....	28
Figura 5. Patrones DRX de catalizadores de CuO soportados en alúmina.	29
Figura 6. Imágenes SEM de los catalizadores a) Izquierda: morfología y topografía CuO _{N-HI} (15)/A. Derecha: Vista en detalle de la morfología; b) Izquierda: morfología y topografía CuO _{S-H} (15)/A. Derecha: Vista en detalle.....	30
Figura 7. Análisis químico CuO _{N-HI} (15)/A parte a) blanca brillante, b) parte negra y c) parte gris.....	31
Figura 8. Análisis químico CuO _{S-H} (15)/A parte a) blanca brillante, b) parte negra y c) parte gris.....	32
Figura 9. Conversión y selectividad promedio de catalizadores preparados con nitrato (%).	33

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y de algunos catalizadores no reducidos.	27
---	----

ANEXOS

pág.

Anexo A. Determinación de limitaciones difusionales de masa (Ref)	46
Anexo B. Balance de Masa de Carbono	49

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE CATALIZADORES Cu/ γ -Al₂O₃ EN LA HIDROGENÓLISIS DEL GLICEROL¹

AUTORES: José David Aparicio Vásquez, Javier Adolfo Bermúdez Rojas²

PALABRAS CLAVES: glicerol, hidrogenólisis, Cu/ γ -Al₂O₃, 1,2-propanodiol, Nitrato de cobre, Sulfato de cobre.

Debido al exceso de producción de glicerol como subproducto en la producción de biodiesel, se ha estudiado su transformación a compuestos de mayor valor agregado. Uno de estos compuestos es el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) que se obtiene a partir de hidrogenólisis de glicerol a través de la deshidratación a hidroxiacetona o acetol seguido de una hidrogenación hacia 1,2-PDO usando catalizadores con cobre metálico.

En este trabajo se estudió la reacción de hidrogenólisis del glicerol con catalizadores de cobre metálico a los que se les varió el contenido de Cu de 5, 10 y 15% con base a CuO. Estos catalizadores se sintetizaron por impregnación de γ -Al₂O₃ con soluciones de nitrato o sulfato de cobre. Con el fin de analizar su comportamiento catalítico se realizaron reacciones en un reactor *batch* a 180°C, presión de H₂ de 0,4 MPa, 1000 rpm, 6 h de reacción, 2 g de catalizador y 40 g de glicerol. Para la caracterización de los catalizadores se realizaron pruebas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Los catalizadores preparados con sulfato de cobre no mostraron actividad catalítica alguna mientras que los catalizadores preparados con nitrato de cobre mostraron que su actividad catalítica es mayor cuando el contenido de Cu esta alrededor de 10%.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Sonia Giraldo

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF Cu/ γ -Al₂O₃ IN GLYCEROL HYDROGENOLYSIS³

AUTHOR: José David Aparicio Vásquez, Javier Adolfo Bermúdez Rojas⁴

KEYWORDS: Glycerol, hydrogenolysis, Cu/ γ -Al₂O₃, 1,2-propanediol, copper (II) nitrate, copper(II) sulfate.

Due of the excessive production of glycerol as byproduct of manufactured biodiesel fuel, ways to transform it into a high value compounds are studied. One of these compounds is 1,2-propanediol (1,2-PDO), it is obtained from glycerol hydrogenolysis through the dehydration into hydroxyacetone or acetol, followed by the hydrogenation into 1,2-PDO over copper metal catalysts.

In this work was studied the glycerol hydrogenolysis reaction with metal copper catalysts with different loading of Cu (5, 10 and 15% based to CuO). These catalysts were synthesized by impregnation of γ -Al₂O₃ using copper (II) nitrate or copper sulfate (II) solutions. With the purpose of analyzing the catalytic behavior of the catalysts, reactions were carried out on a *batch* reactor at 180°C temperature, 0,4 MPa hydrogen pressure, 1000 rpm stirring speed, 6 h reaction time, 2 g catalyst and 40 g glycerol weight. The CuO catalysts have been characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and nitrogen adsorption-desorption isotherms.

Sulfate catalysts didn't show any catalytic activity at all, meanwhile nitrate catalysts showed that their catalytic activity is the highest when the Cu content is around 10%.

³ Work Degree

⁴ Physical-Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Director Prof. Sonia Giraldo

INTRODUCCIÓN

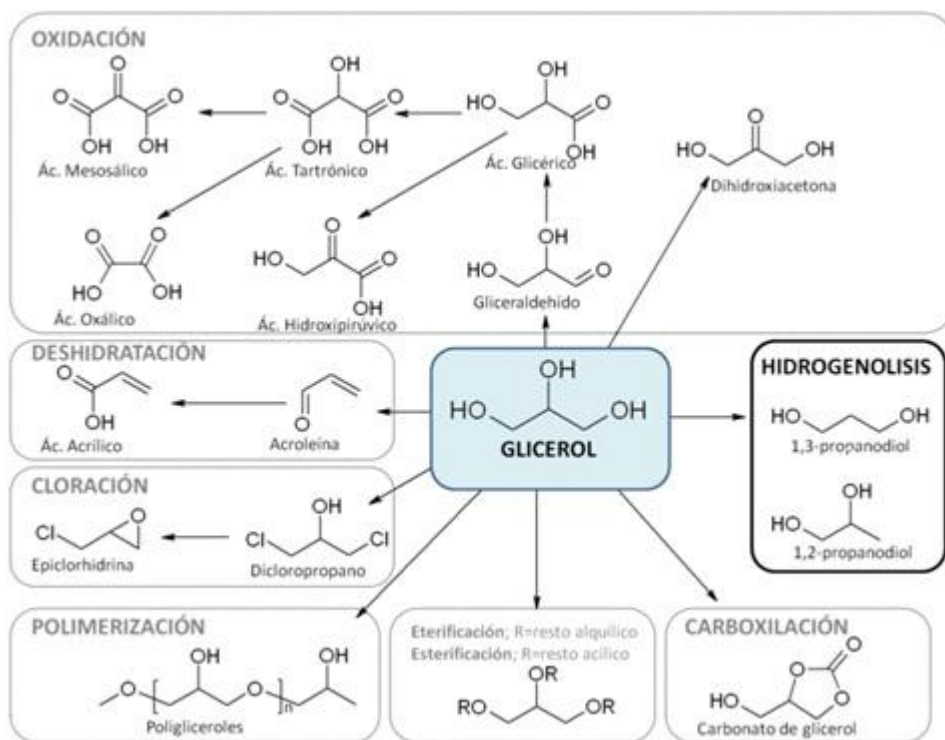
El crecimiento de la industria del biodiesel ha tenido como consecuencia la sobreproducción de glicerol. De cada 9 kg de biodiesel producido cerca de 1 kg de glicerol crudo se forma como subproducto [1, 2], lo que hace necesario buscar alternativas para convertir este glicerol en productos químicos valiosos, tales como propanodiolos, acroleína, etilenglicol, acetol o hidroxiacetona -HA- a través de reacciones de deshidratación e hidrogenólisis. Algunas de las transformaciones químicas del glicerol son mostradas en la Figura 1, en donde se puede observar la diversidad de procesos para la valorización del glicerol [3].

De los productos derivados del glicerol, los propanodiolos, el 1,2-propanodiol (1,2-PDO) y 1,3-propanodiol (1,3-PDO) pueden ser usados en la producción de cosméticos, humectantes, detergentes líquidos, fármacos, poliésteres y poliuretanos [4-6], además al no ser tóxicos, los propanodiolos se emplean en la industria de alimentos como aditivos en fragancias y sabores, detergentes líquidos, humectantes de tabaco, cuidado personal y pinturas [7]. Otra aplicación de los propanodiolos es su uso como agente coligativo debido a su alto punto de ebullición (188°C) y bajo punto de congelación (-56°C) en adición a esto, su capacidad calorífica hace que pueda utilizarse como fluido de transferencia de calor, con la ventaja de ser biodegradable [8]. Actualmente los propanodiolos se obtienen en procesos de oxidación selectiva de olefinas (derivados del petróleo) seguidos de hidratación [4]. Por lo que el desarrollo de nuevos procesos económicamente competitivos que utilicen recursos renovables o subproductos son necesarios para depender menos del petróleo [9].

En los últimos años se ha propuesto un método que propone la deshidratación del glicerol a hidroxiacetona -HA- en los sitios ácidos de un catalizador (aportados por el soporte) y la posterior hidrogenación del acetol o HA a 1,2-PDO en el cobre metálico (Cu^0) [4, 10]. De igual forma ocurre con la deshidratación a

3-hidroxiopropanal y su consecuente hidratación a 1,3-PDO [4]. Dos tipos de catalizadores han sido reportados en la literatura para la hidrogenólisis de glicerol: los primeros son catalizadores soportados con metales nobles Ru, Rh, Pd y Pt que han sido empleados bajo muy variadas condiciones de operación (concentración de glicerol en la disolución acuosa, carga de catalizador, temperatura, presión y tiempo de reacción) [11-13]; por otro lado están los catalizadores másicos basados en metales de transición como Ni Raney, cobalto, manganeso, Cu, cromita de cobre o Cu-ZnO los cuales han mostrado un comportamiento muy selectivo hacia la formación de 1,2-PDO [14, 15].

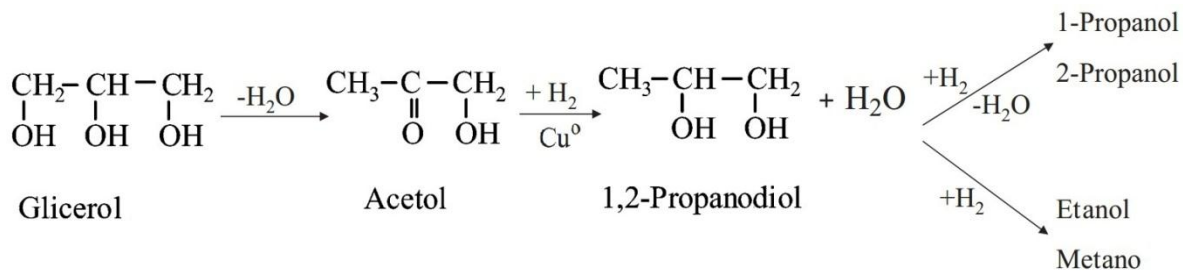
Figura 1. Esquema de productos de valorización de glicerol.



Los catalizadores soportados de metales nobles como Ru, Rh, Pd y Pt son bien conocidos por ser activos en la hidrogenólisis de glicerol, pero desafortunadamente promueven una excesiva ruptura en los enlaces C-C, resultando en una baja selectividad a propanodiolos [16]. Como alternativa a los metales nobles se han preparado catalizadores cuya fase activa es cobre, debido

a su menor costo y además que es eficiente en la ruptura de enlaces C-O y su nula actividad frente a enlaces C-C que es esencial para la selectividad al 1,2-PDO [5, 7, 16]. Los catalizadores con Cu también presentan actividad de hidrogenación para el enlace C=O y C=C. Por lo tanto los catalizadores basados en Cu deberían ser adecuados porque el Cu cataliza la deshidratación del glicerol al igual que la hidrogenación de cetonas [10]. En la Figura 2 se muestra el esquema de la reacción de hidrogenólisis del glicerol hacia 1,2-propanodiol en donde esta se divide en dos partes, una deshidratación a un producto intermedio que es el acetol seguida de una hidrogenación con ayuda del Cu⁰ a 1,2-PDO [17-19]. La continua hidrogenación produce etanol, metano y propanoles (1-propanol y 2-propanol).

Figura 2. Esquema de la reacción de hidrogenólisis del glicerol.



En un estudio elaborado por Guo *et al.* [20] evidencian que el catalizador Cu/ γ -Al₂O₃ presentó una conversión de glicerol y selectividad a propanodiolos relativamente alta en comparación con otros catalizadores con diferentes soportes de zeolitas como HY, 13X, HZSM-5 y H β . Estos soportes de zeolitas mostraron un rendimiento inferior que la alúmina debido a que presentan una mayor acidez, lo que conlleva a formación de acroleína en lugar de -HA- como producto intermedio [5].

Otros estudios han mostrado que la deshidratación necesita altas temperaturas de reacción, mientras que la hidrogenación se favorece a bajas temperaturas y altas concentraciones de H₂ [10]. La conversión de glicerol aumenta de manera uniforme entre los 150-260°C; sin embargo entre 220-240°C la selectividad hacia

propanodiol disminuye debido a que por encima de estas temperaturas ocurre una excesiva hidrogenólisis convirtiendo el propanodiol en alcoholes como metanol y etanol. En cuanto al efecto de la presión la conversión se ve favorecida con el aumento de ésta y la selectividad muestra pocos cambios [7, 20].

Con el desarrollo del presente trabajo se pretende analizar el efecto del contenido de cobre, y la influencia del método de preparación de catalizadores $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, evaluando su actividad y la selectividad en las reacciones de deshidratación e hidrogenación del glicerol.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento de preparación de los catalizadores Cu/ γ -Al₂O₃ con diferentes contenido en peso de cobre. Se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización de estos materiales y el procedimiento para las pruebas catalíticas.

1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se empleó como soporte γ -Al₂O₃ comercial *Procatalyse* que fue triturada y tamizada hasta un tamaño de partícula de 180 μ m. La alúmina se sometió a secado de 120°C por 4 h y calcinación a 400°C por 2 h, usando un flujo de aire sintético (Linde, 20% O₂ y 1,5 μ mol H₂O/mol aire seco) de 100 ml/min. Las rampas de calentamiento fueron 2 y 4°C/min, respectivamente.

Se prepararon tres catalizadores utilizando nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂·3H₂O, Baker 98.9%) como precursor, con contenido de CuO de 5, 10 y 15%, por el método de impregnación húmeda incipiente y un catalizador con contenido de Cu de 5% con base a CuO por el método de impregnación húmeda. Para los catalizadores preparados el método de impregnación húmeda incipiente se preparó una solución acuosa con el precursor equivalente al 120% del volumen de poro del soporte que se vertió sobre γ -Al₂O₃ previamente pesada y se agitó durante 0,5 h con una espátula para lograr su homogenización. Luego los sólidos fueron sometidos a reposo a temperatura ambiente durante 72 h con el objeto de lograr la difusión de los iones metálicos a través de los poros del soporte y garantizar la evaporación del exceso de solvente.

Se escogió sulfato de cobre (CuSO₄·5H₂O, Carlo Erba 98%) como un segundo precursor ya que puede ser una fuente posible de Cu que se encuentra fácilmente en el mercado. Se prepararon tres catalizadores con contenido de CuO de 5, 10 y 15% por el método de impregnación húmeda y uno con contenido de Cu de 5%

con base a CuO por el método de impregnación húmeda incipiente. Para los catalizadores preparados con el método de impregnación húmeda se preparó un volumen de solución acuosa con el precursor equivalente al 400% del volumen de poro del soporte, para garantizar que este se disolviera completamente. Esta solución se vertió sobre la γ -Al₂O₃ previamente pesada y se agitó durante 0,5 h. Luego se les retiró el exceso de agua mediante rotoevaporación (Heidolph Instruments) a 0,009 MPa (90mbar) de vacío, 80°C y 80 rpm.

Después de cada impregnación los sólidos se secaron con un flujo de aire sintético seco (Linde, 20% O₂ y 1,5 μ mol H₂O /mol aire seco) de 100 ml/min a 120°C por 12 h y se calcinaron a 400°C por 4 h. Las rampas de calentamiento utilizadas fueron de 2°C/min para el secado y 4°C/min para la calcinación.

Los catalizadores preparados se rotularon como **CuO_{N-HI(x)/A}** y **CuO_{S-H(x)/A}** donde **N** o **S** representa la fuente de Cu sea el nitrato o el sulfato respectivamente, **HI** representa que el catalizador fue preparado por el método de impregnación húmeda incipiente, **H** que el catalizador se preparó por el método de impregnación húmeda y **x** representa el porcentaje en peso nominal de CuO.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno. La determinación de las propiedades texturales de todos los catalizadores preparados se realizó mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Linde, grado 5,0) a 77 K, que se obtuvieron empleando el equipo The 3FlexTM Surface Characterization Analyzer (Micromeritics). El área superficial específica (ABET) se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen de poro (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se calcularon utilizando el método DFT. Las muestras (0,13 g) fueron desgasificadas antes de cada prueba a 95°C durante 12 h en un sistema de vacío que permite la eliminación de moléculas fisisorbidas.

El parámetro C de la ecuación BET es un indicador de la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato, su valor se encuentra entre 50 y 300 cuando se utiliza nitrógeno a 77 K como adsorbato. Valores de C superiores a 100 indican una atracción muy fuerte entre las moléculas de gas y la superficie sólida. En el rango $100 < C < 200$, la formación completa de la monocapa está claramente evidenciada por la aparición de una curva en torno a $P/P_0 \approx 0,1$ y el método BET es adecuado. Los valores de $C > 200$ pueden ser indicativos de la presencia de microporos. Un valor negativo de C también es un indicativo de microporos y que el método BET sin modificaciones no es adecuado para la caracterización [21].

1.2.2 Difracción de Rayos X (XRD). Se empleó la técnica de Difracción de Rayos X para identificar las fases cristalinas. Esta técnica fue aplicada a 3 catalizadores sin reducir: $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(5)/\text{A}$; $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$; $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$. Las fases cristalinas de Cu^0 y CuO de los catalizadores activados y sin activar aparecen en los mismos ángulo 2θ ($35,6^\circ$ y $38,7^\circ$), tal como lo reportan Guo *et al.* [20] y Vila *et al.* [22].

Para la obtención de los patrones de difracción se usó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci, que emplea la radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0,15418$ nm) seleccionada con un filtro de níquel y un detector Lineal LynxEye. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 30 mA. El procedimiento experimental consistió en la molturación de los catalizadores sin activar en un mortero de ágata. La muestra de cada catalizador fue puesta en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Los difractogramas fueron registrados en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg (2θ) entre los 4 y 70° , muestreo de $0,015^\circ$ y un tiempo de muestreo de $0,4$ s. El límite de detección del equipo es de $0,1\%$ de la fase cristalina de la muestra, las cuales no fueron sometidas a ningún tratamiento químico ni térmico durante el análisis.

1.2.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM). Se realizó Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para analizar la morfología y composición de los catalizadores $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$; $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$. Las imágenes fueron detectadas con un microscopio Quanta FEG 650 que utiliza la tecnología de emisión de campo (Schottky Field Emission Gun) para la generación del haz de electrones. Éste tiene una baja dispersión angular, produciendo imágenes de mayor resolución en comparación a otros emisores convencionales. El equipo trabajó en modo de bajo vacío que hace posible el análisis de muestras sin necesidad de recubrimiento.

A los catalizadores se les realizó la detección de electrones secundarios (SE) y la detección de electrones retrodispersados (BSE). La primera permite obtener imágenes de alta resolución y contraste obteniendo detalles de morfología y topografía de la muestra, haciendo posible identificar características como tamaño y forma de grano, defectos microscópicos, entre otros. La BSE proporciona diferentes tipos de imágenes como contraste en número atómico (Z). También mediante la sonda EDAX serie SDD Apollo X, fue posible realizar un análisis químico de las muestras identificando los elementos presentes en la muestra evaluando los porcentajes en peso atómico, número atómico y su distribución mediante puntos de interés, perfiles o mapas.

1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Todos los catalizadores se evaluaron en la hidrogenólisis de glicerol. Las reacciones se realizaron en un reactor *batch* de vidrio de 250 ml con una chaqueta de calentamiento con control de temperatura y una termocupla tipo J para la medición de la temperatura en el interior del reactor. Previamente se pesaron 2 g de catalizador con tamaño de partícula entre 75 y 180 μm , se pusieron en un reactor en U de vidrio (pirex) y se secaron con un flujo de 100 ml/min de N_2 (Linde, grado 5.0) a 120°C por 1 h, luego se redujeron con un flujo de 100 ml/min de H_2 (Linde, Grado 5.0) a 250°C durante 2 h [22]. El reactor *batch* se cargó con 40 g de

glicerol (Varela, 99.5%), luego el catalizador ya reducido se transfirió a este reactor, evitando el contacto con el aire y se le agregó el agitador magnético en forma de cruz. El reactor fue sellado con un tapón de silicona y colocado en una plancha con agitación magnética de 1000 rpm. Se realizó una purga llenando y vaciando con H₂ el reactor con una presión de 0,14 MPa cinco veces para sacar el aire del reactor; luego fue presurizado con H₂ y calentado con una rampa de 3°C/min desde 0,14 MPa a 30°C hasta 0,4 MPa a 180°C [23] para garantizar una atmósfera hidrogenante. Una vez se alcanzaron estas condiciones se empezó a contar el tiempo de reacción (6 h). La ausencia de limitaciones difusionales fue verificada de forma experimental a las condiciones de reacción, usando el método que propone Fogler [28] y que también es explicado por Perego y Peratello [29] (Ver Anexo A para más detalles).

Al finalizar las 6 h de reacción, el reactor se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la agitación constante y se tomó 1,5 ml de muestra del *slurry* en un vial para análisis con GC. Por cada catalizador se realizaron dos reacciones para verificar la reproducibilidad de los resultados.

Para la identificación de los productos se empleó GC para lo cual se realizó el siguiente procedimiento para la preparación de la muestra: primero se tomaron 0,1 g de *slurry* que se mezcló con 0,1 g de n-butanol (estándar interno) y luego se añadieron 4,8 g de etanol (solvente), la mezcla fue agitada hasta homogenizarse, luego se pasó con una jeringa a través de un filtro de PTFE para HPLC de 0,25 μm . Luego del tratamiento descrito anteriormente, la muestra filtrada fue colocada en un vial de 1,5 ml e inyectada en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna de polietilenglicol HP INNOWax 19091N-113 (30m x 320 μm x 0,25 μm).

La cuantificación de los productos de reacción se realizó empleando el método del estándar interno el cual relaciona el cociente entre las cantidades de un analito de interés (w_i) y un estándar interno (w_{ei}) con el cociente entre las áreas del analito

(A_i) y el área de un estándar interno (A_{ei}) a través de un factor de respuesta (f) (Ec.1).

$$\frac{A_i}{A_{ei}} = f \frac{w_i}{w_{ei}} \quad (1)$$

Los factores de respuesta se determinaron mediante la realización de una curva de calibración.

Luego de la cuantificación de los productos se hallaron las moles de cada compuesto para calcular la conversión y selectividad usando las ecuaciones 2 y 3 respectivamente.

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{\text{moles de productos}}{\text{moles de glicerol sin reaccionar} + \text{moles de productos}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Selectividad}(\%) = \frac{\text{moles de 1,2PDO}}{\text{moles de productos}} \times 100 \quad (3)$$

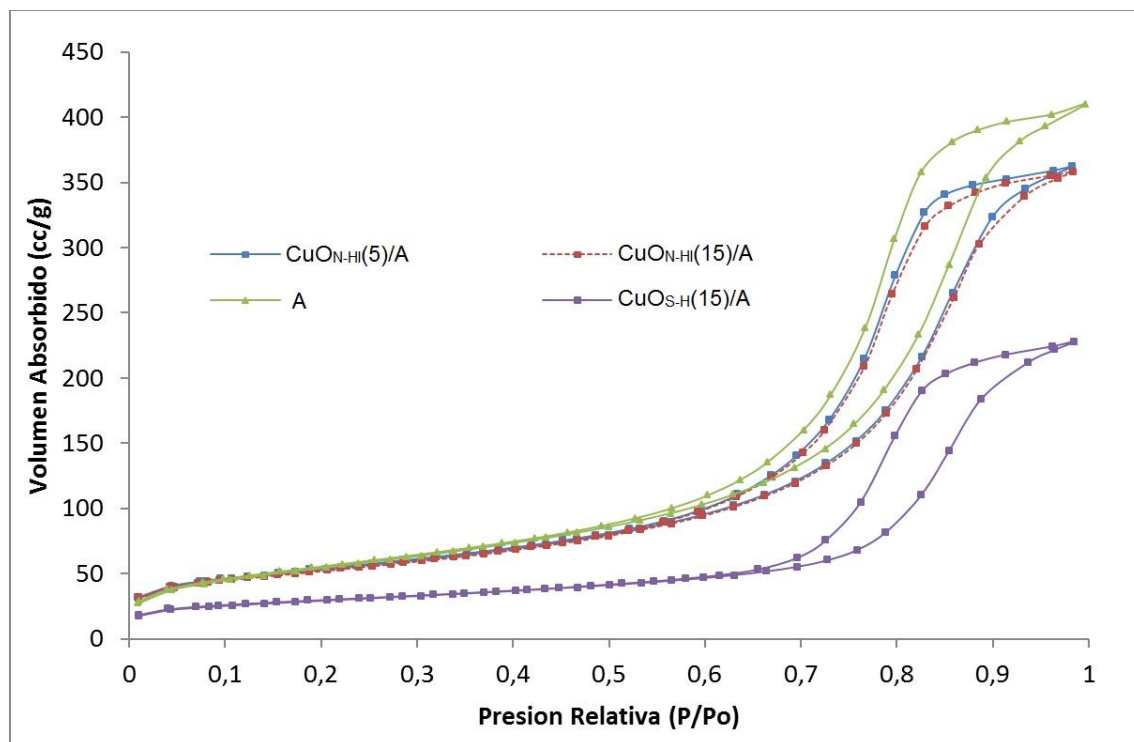
Finalmente se realizó un balance molar de carbono para asegurar que los productos que se detectan con el análisis de CG corresponden a la misma cantidad de C en el glicerol que se usó para la reacción y que no existen productos que queden sin identificar (Ver Anexo B).

2. RESULTADOS

2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 .



En la Figura 3 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la alúmina (A) y de los materiales $CuO_{N-HI}(5)/A$; $CuO_{N-HI}(15)/A$; $CuO_{S-H}(15)/A$, se realizó la prueba solo a estas muestras porque estas representan los casos donde el catalizador contiene el máximo y mínimo contenido de Cu. Con base en la clasificación adoptada por la Unión Internacional de Química Aplicada (IUPAC) para los tipos de isotermas de adsorción e histéresis, de la Figura 3 se deduce que los sólidos evaluados poseen isotermas tipo IV, que corresponde a materiales mesoporosos (20-500 Å), e histéresis tipo H1, correspondiente a poros cilíndricos abiertos a ambos lados.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales del soporte y de los catalizadores sintetizados.

Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y de algunos catalizadores no reducidos.

Catalizador*	$A_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{p}}(\text{cm}^3/\text{g})$	$D_{\text{p}}(\text{nm})$	C
A	200,07	0,62	9,31	67,77
$\text{CuO}_{\text{N-HI}}(5)/\text{A}$	189,60	0,54	9,31	142,74
$\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$	185,19	0,54	9,31	153,14
$\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$	104,13	0,34	10,06	178,36

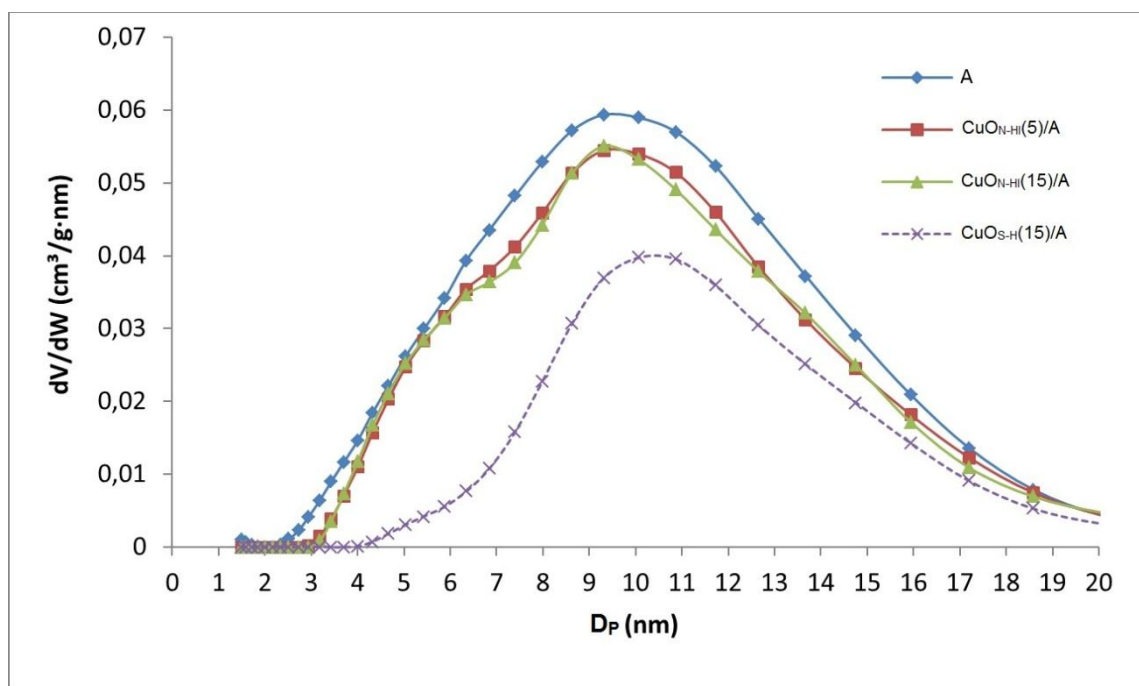
*El número entre paréntesis indica el porcentaje en peso nominal de CuO. A_{BET} = área superficial específica; V_{p} = volumen de poro; D_{p} = diámetro promedio de poro; C= constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas; A= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tomando como referencia la alúmina se observa que el área superficial disminuye al incrementar el contenido de Cu y que esta disminución es considerable cuando el precursor usado para la impregnación es sulfato de cobre.

Se evidencia una disminución en el volumen adsorbido de N_2 al incorporar la fase metálica al soporte, lo cual indica una disminución en el volumen del poro a medida que se aumenta el contenido de Cu en el catalizador y que cuando el sulfato de cobre es usado como precursor existe una disminución drástica de casi la mitad del tamaño del volumen de poro.

También se observa en la Tabla 1 que el diámetro de poro (D_{p}) permanece constante cuando la alúmina se impregna con nitrato de cobre, sin embargo cuando la alúmina se impregna con sulfato de cobre el diámetro de poro aumenta de 9,31 a 10,06 nm. Según los datos arrojados en el análisis DFT (Fig. 4) se puede ver que este aumento se debe a que el sulfato de Cu tapona los mesoporos con tamaños menores a 4 nm presentes en el soporte para el catalizador $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$ haciendo que la distribución de tamaño de poro se desplace hacia valores más grandes que el diámetro de poro de la alúmina. Adicionalmente, la disminución del área específica y del volumen de poro sugiere que el sulfato se deposita en la superficie externa del material y a la vez ocupa los poros de forma no homogénea ya que no se distribuyó en las paredes.

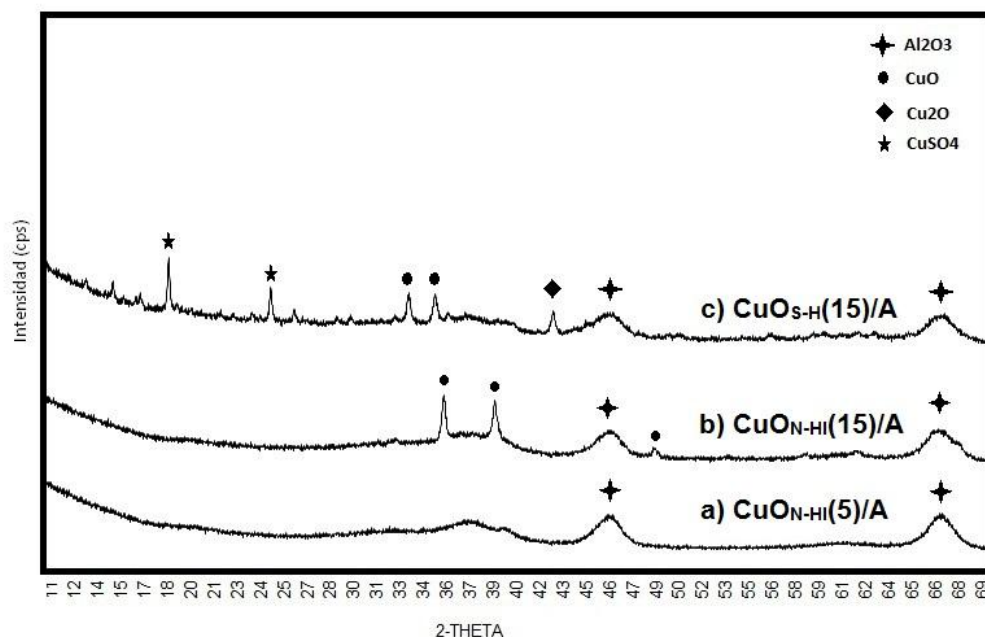
Figura 4. Distribución de tamaño de poros (D_p) obtenido por análisis DFT de los catalizadores.



El valor del parámetro C está entre 60 y 180 lo que indica que el método BET es adecuado para analizar las propiedades texturales de los materiales.

2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX). En la Figura 5 se presentan los patrones de DRX de los catalizadores (a) $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(5)/\text{A}$; (b) $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$ y (c) $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$. Se puede observar en los catalizadores impregnados con la solución de nitrato de cobre que cuando el contenido de Cu es 5% Fig. 5(a) no se observan picos que correspondan a cristales de cobre, lo que significa que éste está bien disperso en el soporte y que los cristales de Cu probablemente son muy pequeños para ser detectados con DRX [20, 22]. En cambio cuando la carga de CuO es 15% Fig. 5(b) se pueden distinguir picos de CuO (35.7° , 38.6° y 48.9°) [20]. En la Fig. 5(c) se puede observar que el catalizador $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$ presenta picos de CuO (32.8° y 35.6°), Cu_2O ($42,5^\circ$) [24] y de CuSO_4 (18.2° y 24.2°) [25, 26]. La intensidad de los picos

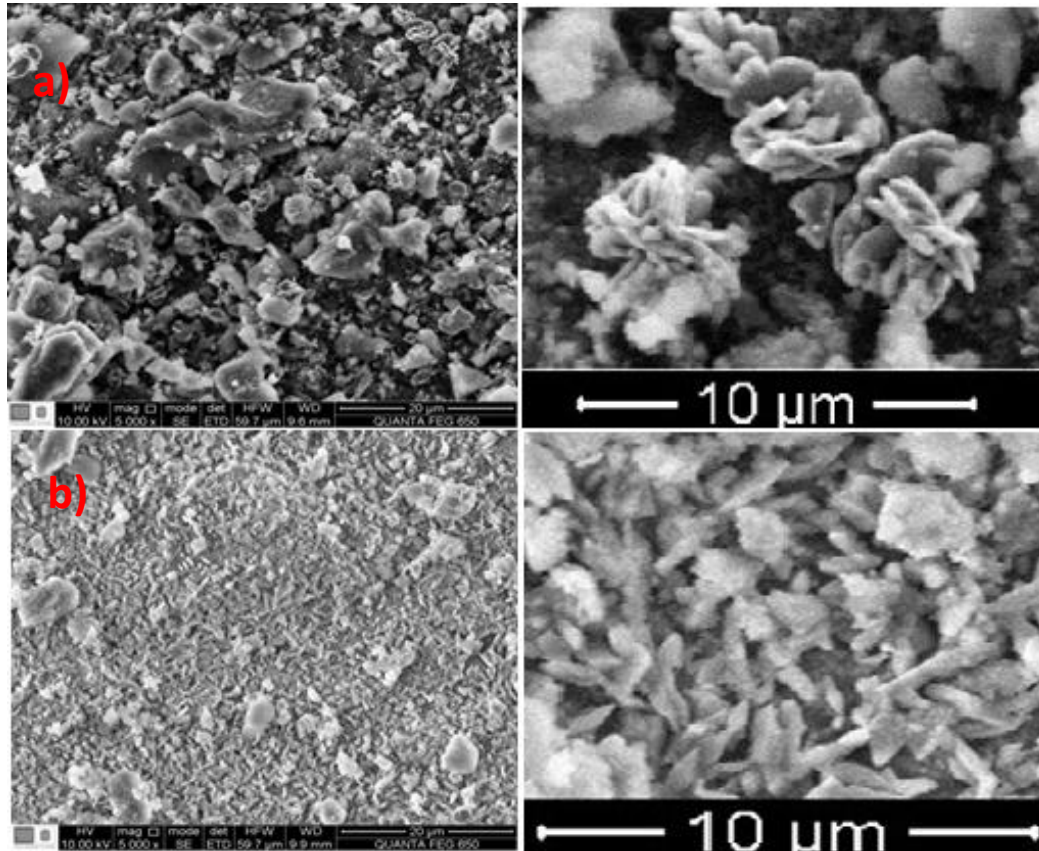
Figura 5. Patrones DRX de catalizadores de CuO soportados en alúmina.



de CuO en el catalizador CuO_{S-H}(15)/A es menor que en el de CuO_{N-HI}(15)/A. El CuSO₄ aparece en el catalizador porque el sulfato de Cu al parecer no se disuelve por completo en el agua al momento de preparar la solución para impregnar el catalizador, pese a haber usado un exceso de agua de más del 400%. Por otra parte en los catalizadores sintetizados a partir de nitrato no hay rastros del precursor.

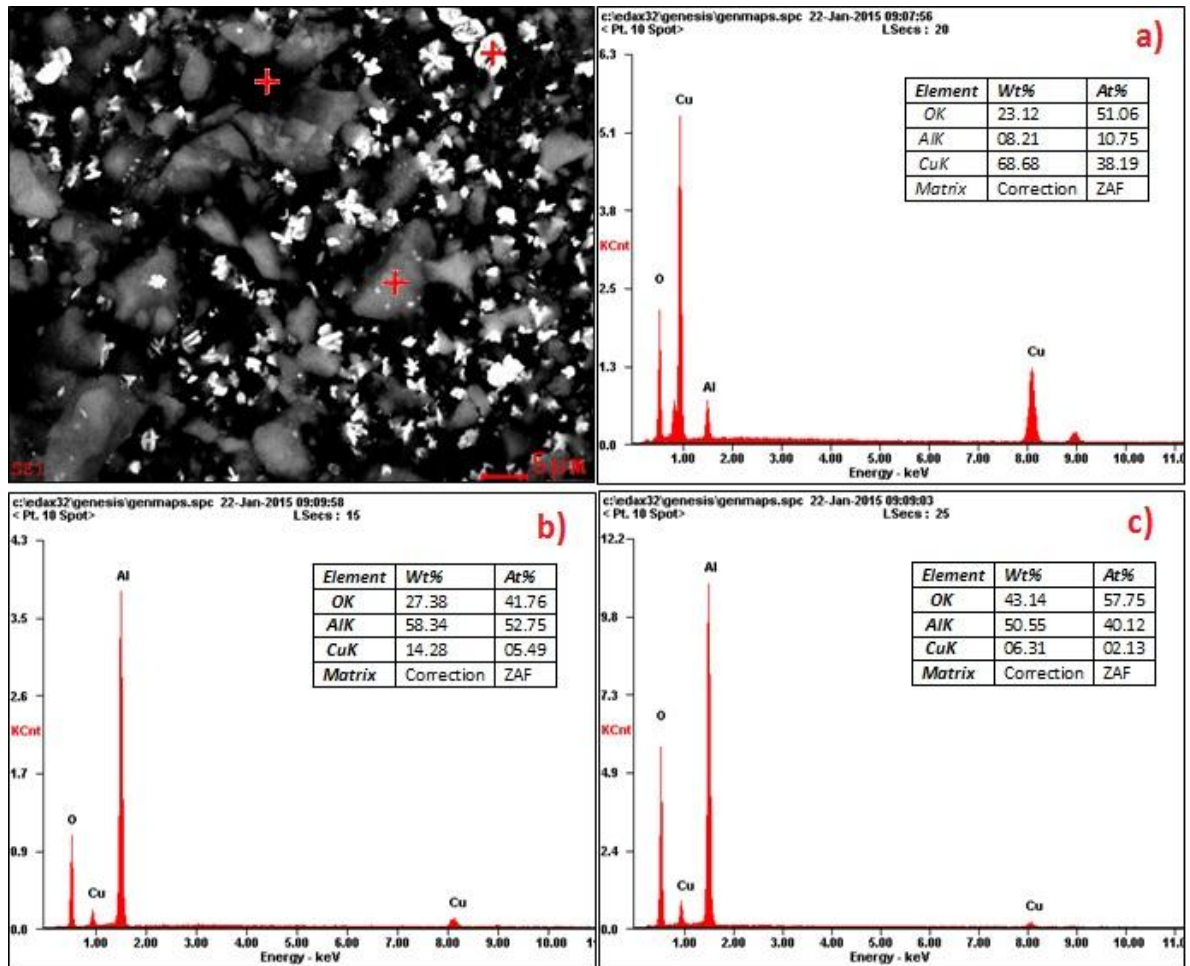
2.1.3 Microscopia electrónica de Barrido (SEM). En la Figura 6 se muestran las imágenes SEM que se realizaron a los catalizadores, en donde muestra la morfología y topografía de los catalizadores (a) CuO_{N-HI}(15)/A y (b) CuO_{S-H}(15)/A. Cuando comparamos la morfología en (a) y (b), puede observarse que en su mayoría el material (a) es amorfo debido a la alumina para el catalizador CuO_{N-HI}(15)/A, mientras que en (b) muestra una mayor cantidad de formaciones cristalinas en forma de agujas principalmente para el CuO_{S-H}(15)/A.

Figura 6. Imágenes SEM de los catalizadores a) Izquierda: morfología y topografía $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$. Derecha: Vista en detalle de la morfología; b) Izquierda: morfología y topografía $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$. Derecha: Vista en detalle.



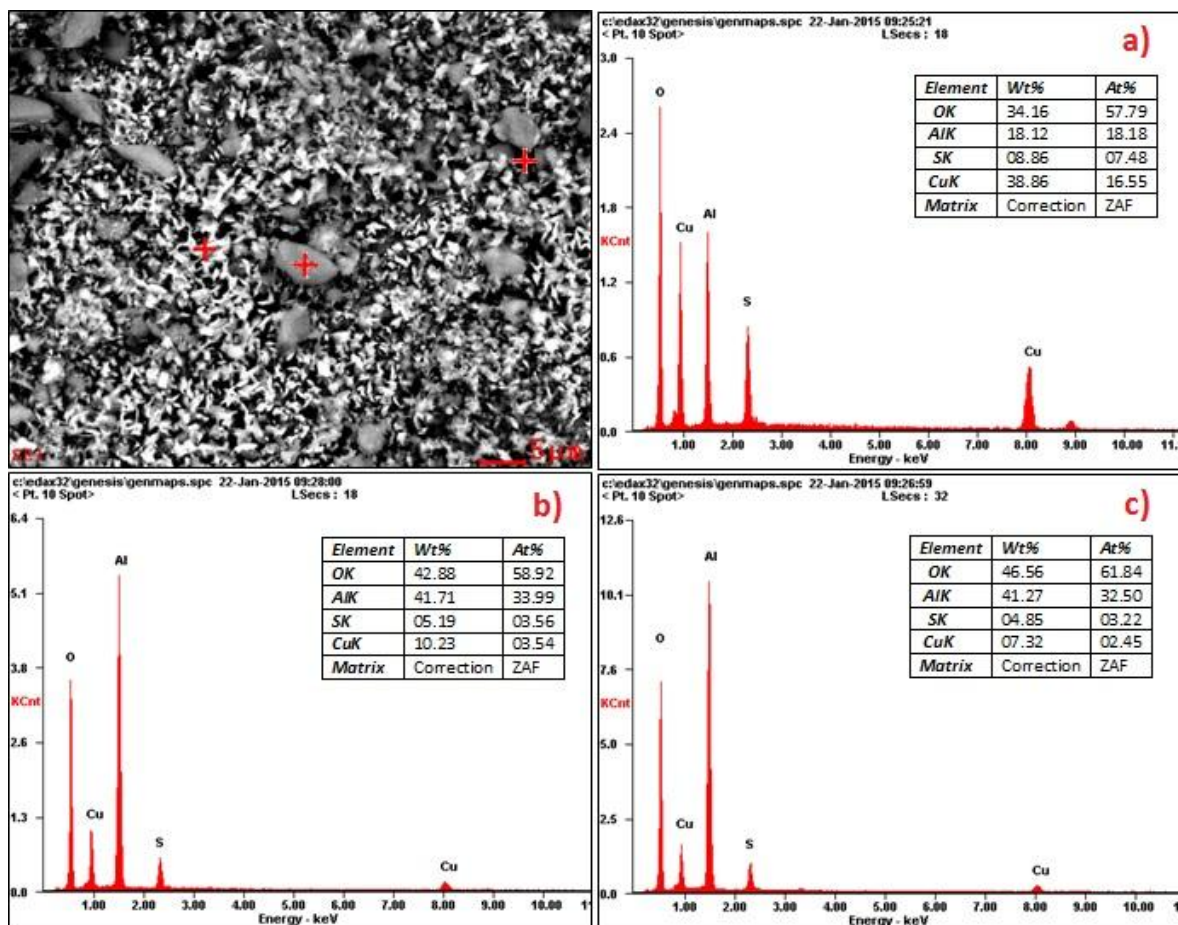
Según el análisis químico mostrado en la Figura 7 realizado para identificar los elementos en las formas de color blanco brillante a), negro b) y gris c) del catalizador $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$. En a) contiene los elementos O y Cu en mayor porcentaje de átomos seguido de Al con un porcentaje mucho menor, lo que indica que estos podrían corresponder a CuO en forma cristalina, lo que coincide con el patrón de DRX. En las zonas b) y c) también están presentes estos elementos pero predominan el aluminio y el oxígeno en mayor porcentaje de átomos y el cobre se encuentra en un porcentaje mucho menor, esto indica que hay pocas especies de cobre. Debido a que no se encuentran átomos de nitrógeno, se verifica que todo el nitrato fue retirado al terminar la etapa de calcinación para los catalizadores preparados con nitrato de cobre.

Figura 7. Análisis químico CuO_{N-HI}(15)/A parte a) blanca brillante, b) parte negra y c) parte gris.



En el análisis químico para el catalizador CuO_{S-H}(15)/A, Figura 8, las partes blancas brillantes a) contiene los elementos Cu, Al, O y S en donde los mayores porcentajes de átomos corresponden a O, Cu y S respectivamente y el oxígeno está en un porcentaje mucho mayor. En relación al patrón de DRX estos pueden ser las formas cristalinas de CuO, Cu₂O y CuSO₄. Para las zonas b) y c) los elementos en mayor porcentaje son el Al y O lo que sugiere que la alúmina es la predominante, pero también presenta Cu y S con menores porcentajes. La presencia de S en el análisis químico sugiere que la disociación del CuSO₄ del precursor en sus iones no sucede de manera efectiva durante la preparación del catalizador.

Figura 8. Análisis químico CuO_{S-H}(15)/A parte a) blanca brillante, b) parte negra y c) parte gris.



2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La conversión de glicerol en ausencia de catalizador realizada a las condiciones de operación establecidas fue de 0%. Esto indica que la temperatura por sí sola no logra transformar el glicerol. La repetición del experimento usando sólo alúmina como catalizador también resultó en conversión 0%. Por lo tanto, se constata así, que la transformación de glicerol es debida a la presencia de las fases de Cu que tenga el catalizador que son en su mayoría Cu⁰.

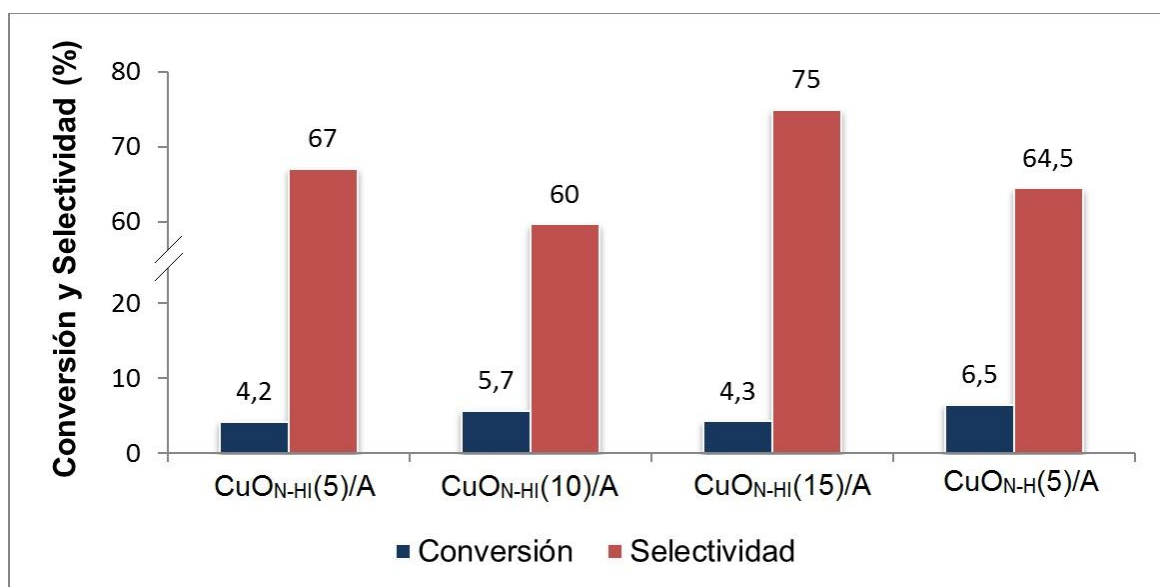
Por otro lado, el balance molar de carbono cerró entre ±90 y 95% (Anexo B) para los productos de las reacciones en las que se usaron los catalizadores

CuO_{N-HI}(x)/A lo que indica que no hay formación de productos diferentes a los que se detectan en el cromatógrafo.

Actividad catalítica

En la Figura 9 se muestran los porcentajes de conversión de glicerol y de selectividad al 1,2-PDO de los catalizadores preparados a partir de nitrato de cobre, los cuales corresponden a los valores promedio de la reacción y su réplica.

Figura 9. Conversión y selectividad promedio de catalizadores preparados con nitrato de cobre(%).



Se puede observar que estos catalizadores tienen valores de conversión alrededor del 5% y que para los catalizadores preparados por el método de impregnación húmeda incipiente, la conversión es mayor para el catalizador preparado con contenido de CuO de 10%, mientras que para los catalizadores preparados con contenido de CuO de 5 y 15% la conversión es casi la misma. Por otro lado el catalizador de CuO_{N-H}(5)/A el cual fue preparado por el método de impregnación húmeda presenta la mayor conversión en comparación con los preparados por el método de impregnación húmeda incipiente (CuO_{N-HI}(5)/A). Con respecto a los catalizadores preparados a partir de sulfato de cobre se encontró que su conversión es 0% para todos ellos sin importar el método de preparación.

La selectividad hacia el 1,2-PDO los catalizadores preparados con nitrato de cobre es mayor cuando el contenido de CuO en el catalizador es de 5 y 15% en peso y no guarda relación con el contenido de cobre. Según el análisis del cromatógrafo a través del método de detección utilizado, sólo se logró detectar 1,2-PDO e hidroxiacetona –HA- como productos de reacción, los cuales corresponden a una misma ruta catalítica, la –HA- formada corresponde a un producto intermedio que no se termina de hidrogenar hacia el 1,2-PDO. Además, no se detectó formación de propanoles ni etanol lo que evidencia que no hubo disminución en la cantidad del 1,2-PDO producido debido a un exceso de hidrogenación. Tampoco se detectó etilenglicol, metanol o 3-hidroxipropanal, por lo que la producción de 1,3-propanodiol queda descartada usando este catalizador a las condiciones de reacción establecidas.

Cuando se preparó el catalizador con nitrato de Cu por el método de impregnación húmeda la conversión fue mayor que el del catalizador preparado por el método de impregnación húmeda incipiente.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se discuten los resultados obtenidos. Se presenta la discusión con respecto a la influencia del precursor y el contenido de cobre en los catalizadores usados durante la hidrogenólisis del glicerol.

3.1 INFLUENCIA DEL PRECURSOR

Los catalizadores $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados con sulfato de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor, exhiben una nula actividad catalítica en la hidrogenólisis del glicerol. Tal actividad se debe a la presencia de CuSO_4 según el análisis DRX (Fig. 5), esto se puede comparar con los resultados del trabajo de Sun *et al.* [26] donde sintetizan catalizadores de CuO/CeO_2 por impregnación para la oxidación de CO a bajas temperaturas utilizando varios precursores de Cu como $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , y CuSO_4 , estos son calcinados con aire a 500°C y en todos ellos la especie dominante de Cu es el CuO excepto cuando el precursor usado es el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en donde la especie dominante es el CuSO_4 . De hecho al evaluar la actividad catalítica del catalizador impregnado con sulfato de cobre, éste mostró tener la menor actividad respecto a los demás catalizadores.

Por otro lado, el CuSO_4 forma cristales que bloquean gran parte de los poros del catalizador ocasionando una reducción del volumen de poro a casi la mitad (de $0,62$ a $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$) para el catalizador $\text{CuO}_{\text{S-H}}(15)/\text{A}$. El taponamiento de los poros también puede ser responsable de que el área superficial específica se reduzca a casi la mitad (de $200,07$ a $104,13 \text{ m}^2/\text{g}$).

Los catalizadores $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a diferencia de los catalizadores preparados con el sulfato si presentan actividad catalítica con conversiones alrededor del 5% y selectividades entre 59-75%. Estos catalizadores presentaron poco cambio en sus propiedades texturales respecto a la alúmina, el área calculada BET sufrió una pequeña disminución a medida que

se incrementaba la cantidad de Cu incorporado en el soporte, de la misma forma el volumen promedio de poros fueron sensiblemente reducidos con la incorporación de cobre, lo que indica una distribución homogénea de las partículas de Cu y un menor taponamiento de poros y cavidades, debido a que el precursor de nitrato se descompone por completo para formar CuO [26, 27].

De acuerdo a los resultados de la Figura 9 se encuentra que los catalizadores preparados con nitrato de cobre son selectivos hacia la formación 1,2-PDO y como subproducto solamente se forma hidroxiacetona -HA-, debido a que estos catalizadores no permiten una excesiva hidrogenación del 1,2-PDO a propanoles. Esto concuerda con lo reportado por Vasiliadou *et al.* [18] en sus estudios sobre el efecto del soporte y el precursor metálico para la hidrogenólisis del glicerol puro (120 ml de glicerol, 0,9 g de catalizador, 240°C, 8 MPa de H₂ y 5 h de reacción), usando catalizadores soportados de Ru, los autores utilizan precursores de RuCl₃·xH₂O y RuNO(NO₃)₃ para sintetizar sus catalizadores. El catalizador sintetizado con RuCl₃·xH₂O promueve una reacción secundaria de hidrogenólisis del 1,2-PDO hacia propanoles debido a la alta actividad que presenta este catalizador por la presencia de iones Cl⁻. Por el contrario, los catalizadores preparados con RuNO(NO₃)₃ previene la excesiva hidrogenólisis del 1,2-PDO y en consecuencia es más selectivo hacia el 1,2-PDO.

3.2 INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE COBRE

Los resultados de las reacciones con los catalizadores CuO_{N-HI(x)}/A se muestran en la Fig. 9, se puede observar que la conversión de glicerol crece con el contenido de cobre en el catalizador hasta alcanzar 10% en peso de Cu pero disminuye cuando su contenido llega al 15% en peso de Cu, esto puede deberse a que cuando se aumenta el contenido de Cu de 5 a 10% hay una mayor cantidad de Cu que se encuentra bien disperso en la alúmina, pero cuando el contenido de Cu se sigue incrementando hasta 15%, éste se sinteriza formando cristales de Cu

entre 1 y 5 μm como se ve en las imágenes SEM (Fig. 6-a) y que también son detectados por la aparición de picos pronunciados de CuO en el análisis de DRX del catalizador $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$ (Fig 5-b). Esto concuerda con el análisis planteado por Vila [3] en donde sus reacciones de hidrogenólisis fueron llevadas a cabo en un reactor marca Parr de acero inoxidable de 100 ml por 8 h, usando 25 g una solución acuosa de glicerol (80% en peso de glicerol, 220°C y 3 MPa) y 0,4 g de catalizador activado, en donde sugiere que la conversión del glicerol no parece estar asociada exclusivamente a la acidez superficial, responsable del mecanismo deshidratación-hidrogenación, sino que también debe estar asociada a la dispersión de las especies de cobre en la alúmina soporte, y en donde la conversión crece con el contenido de Cu hasta la muestra de 10% y a partir de este valor la conversión disminuye hasta un valor que se mantiene prácticamente constante a mayores concentraciones, sugiriendo que se alcanza la monocapa experimental.

Al comparar el volumen de poro del catalizador $\text{CuO}_{\text{N-HI}}(15)/\text{A}$ y el soporte, se observa que hay poca variación en su volumen, pues éste cambia de 0,62 a 0,54 cm^3/g , por lo que se puede suponer que los cristales que se forman no están tapando los poros [3].

Los catalizadores preparados con nitrato de cobre mostraron ser selectivos hacia la formación de 1,2-PDO con valores superiores al 59%. Esto puede deberse a que el CuO que se detecta con el análisis DRX (Fig. 5-b) al reducirse forma las especies de Cu^0 que contribuyen a la formación del 1,2-PDO, lo que puede compararse con el trabajo de Vila [3] donde él asocia la selectividad con la presencia de especies Cu^0 en la superficie del catalizador.

4. CONCLUSIONES

El precursor nitrato de cobre resultó ser adecuado para preparar catalizadores de cobre soportados para la hidrogenólisis de glicerol, ya que las propiedades texturales (área superficial específica y volumen de poro) de los catalizadores presentan poca variación respecto al soporte después de la impregnación, además mostraron ser selectivos hacia el 1,2-PDO sin que ocurra una excesiva hidrogenación de este hacia otros productos.

Los catalizadores preparados con nitrato de cobre con un contenido de 10% de CuO presentan la más alta conversión de glicerol, esto puede atribuirse a una mejor distribución de los sitios activos de Cu⁰.

Cuando los catalizadores son preparados con nitrato de cobre y un contenido de CuO de 15% no ocurre una mejora en la conversión del glicerol debido a que se forman cristales de Cu por sinterización, lo que ocasiona que la cantidad de sitios activos en los que ocurre la hidrogenólisis del glicerol no se incrementen de forma proporcional con el aumento del contenido de Cu.

El precursor de sulfato de cobre no es adecuado para la síntesis de catalizadores de cobre por los métodos propuestos de impregnación húmeda incipiente e impregnación húmeda ya que no mostraron actividad a las condiciones medidas debido a que gran parte del sulfato permanece en el soporte y además taponan los poros.

REFERENCIAS

- [1] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, and J. A. Carvalho Jr, "Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 475-493, 2013.
- [2] H. W. Tan, A. R. Abdul Aziz, and M. K. Aroua, "Glycerol production and its applications as a raw material: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 118-127, 2013.
- [3] F. Vila, "Catalizadores Soportados de Cobre Activos y Selectivos en Hidrogenólisis de Glicerol a 1,2-Propanodiol," Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, 2012.
- [4] Y. Feng, H. Yin, A. Wang, L. Shen, L. Yu, and T. Jiang, "Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x=Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 403-412, 2011.
- [5] R. B. Mane, S. E. Kondawar, P. S. Niphadkar, P. N. Joshi, K. R. Patil, and C. V. Rode, "Effect of preparation parameters of Cu catalysts on their physico-chemical properties and activities for glycerol hydrogenolysis," *Catalysis Today*, vol. 198, no. 1, pp. 321-329, 2012.
- [6] C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, and G. Q. Lu, "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals," *Chem Soc Rev*, vol. 37, no. 3, pp. 527-49, Mar, 2008.

- [7] M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, and G. J. Suppes, "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol," *Applied Catalysis A: General*, vol. 281, no. 1-2, pp. 225-231, 2005.
- [8] W. H. Boon, E. R. Eaton, and C. J. Smith, *Chemical Base for Engine Coolant/Antifreeze With Improved Thermal Stability Properties*, US, to Shell Oil Company, 2004.
- [9] G. A. Kraus, "Synthetic Methods for the Preparation of 1,3-Propanediol," *CLEAN - Soil, Air, Water*, vol. 36, no. 8, pp. 648-651, 2008.
- [10] M. Akiyama, S. Sato, R. Takahashi, K. Inui, and M. Yokota, "Dehydration-hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure," *Applied Catalysis A: General*, vol. 371, no. 1-2, pp. 60-66, 2009.
- [11] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, and K. Tomishige, "Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions," *Catalysis Communications*, vol. 6, no. 10, pp. 645-649, 2005.
- [12] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, and K. Tomishige, "Development of a Ru/C catalyst for glycerol hydrogenolysis in combination with an ion-exchange resin," *Applied Catalysis A: General*, vol. 318, pp. 244-251, 2007.
- [13] J. Feng, H. Fu, J. Wang, R. Li, H. Chen, and X. Li, "Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature," *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 6, pp. 1458-1464, 2008.

- [14] L. Schuster, and M. Eggersdorfer, *Preparation Of 1,2-Propanediol*, Germany, to BASF Aktiengesellschaft, 1997.
- [15] J. Oh, S. Dash, and H. Lee, "Selective conversion of glycerol to 1,3-propanediol using Pt-sulfated zirconia," *Green Chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 2004, 2011.
- [16] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, and C. Xia, "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*, vol. 366, no. 2, pp. 288-298, 2009.
- [17] Z. Xiao, C. Li, J. Xiu, X. Wang, C. T. Williams, and C. Liang, "Insights into the reaction pathways of glycerol hydrogenolysis over Cu–Cr catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 365, pp. 24-31, 2012.
- [18] E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, and A. A. Lemonidou, "Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, no. 1-2, pp. 90-99, 2009.
- [19] E. S. Vasiliadou, and A. A. Lemonidou, "Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst," *Chemical Engineering Journal*, vol. 231, pp. 103-112, 2013.
- [20] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, and S. Zhang, "Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols," *Applied Catalysis A: General*, vol. 367, no. 1-2, pp. 93-98, 2009.

- [21] "ISO 9277, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method," 2010.
- [22] F. Vila, M. López Granados, M. Ojeda, J. L. G. Fierro, and R. Mariscal, "Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/ γ -Al₂O₃: Effect of the activation process," *Catalysis Today*, vol. 187, no. 1, pp. 122-128, 2012.
- [23] G. Shi, L. Su, and K. Jin, "New bulk nickel phosphide catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol," *Catalysis Communications*, vol. 59, pp. 180-183, 2015.
- [24] H. Pang, F. Gao, and Q. Lu, "Morphology Effect on Antibacterial Activity of Cuprous Oxide ", 2008.
- [25] X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, O. Chimal, M. Asomoza, and R. Gómez, "Effect of Copper Precursor on the Stabilization of Titania Phases, and the Optical Properties of Cu/TiO₂ Prepared with the Sol-Gel Technique," 1997
- [26] S. Sun, D. Mao, J. Yu, Z. Yang, G. Lu, and Z. Ma, "Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO₂ catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature," *Catal. Sci. Technol.*, 2015.
- [27] C. Liang, Z. Ma, L. Ding, and J. Qiu, "Template Preparation of Highly Active and Selective Cu–Cr Catalysts with High Surface Area for Glycerol Hydrogenolysis," *Catalysis Letters*, vol. 130, no. 1-2, pp. 169-176, 2009.
- [28] Fogler, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, India, (2004), pp. 769-779.

- [29] C. Perego, S. Peratello, "Experimental methods in catalytic kinetics," *Catalysis Today*, vol. 52, pp. 133-145, 1999.

BIBLIOGRAFÍA

Akiyama, M., Sato, S., Takahashi, R., Inui, K. and Yokota, M., Dehydration–hydrogenation of glycerol into 1,2-propanediol at ambient hydrogen pressure, *Applied Catalysis A: General*, vol. 371, no. 1-2, pp. 60-66, 2009.

Dasari, M. A., Kiatsimkul, P.-P., Sutterlin, W. R. and Suppes, G. J., Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General*, vol. 281, no. 1-2, pp. 225-231, 2005.

Feng, J., Fu, H., Wang, J., Li, R., Chen, H. and Li, X., Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature, *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 6, pp. 1458-1464, 2008.

Feng, Y., Yin, H., Wang, A., Shen, L., Yu, L. and Jiang, T., Gas phase hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Cu/ZnO/MO_x (MO_x=Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂) catalysts, *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 403-412, 2011.

Guo, L., Zhou, J., Mao, J., Guo, X. and Zhang, S., Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols, *Applied Catalysis A: General*, vol. 367, no. 1-2, pp. 93-98, 2009.

Mane, R. B., Kondawar, S. E., Niphadkar, P. S., Joshi, P. N., Patil, K. R. and Rode, C. V., Effect of preparation parameters of Cu catalysts on their physico-chemical

properties and activities for glycerol hydrogenolysis, *Catalysis Today*, vol. 198, no. 1, pp. 321-329, 2012.

Vila, F., Catalizadores Soportados de Cobre Activos y Selectivos en Hidrogenólisis de Glicerol a 1,2-Propanodiol, Tesis Doctoral, Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, 2012.

Vila, F., López Granados, M., Ojeda, M., Fierro, J. L. G. and Mariscal, R., Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/ γ -Al₂O₃: Effect of the activation process, *Catalysis Today*, vol. 187, no. 1, pp. 122-128, 2012.

ANEXOS

Anexo A. Determinación de limitaciones difusionales de la reacción de hidrogenólisis de glicerol. [28, 29].

Para la reacción de hidrogenólisis de glicerol que se llevó a cabo a las condiciones de temperatura, presión y agitación evaluadas (180°C, 0,4 MPa de H₂ y 1000 rpm) se pueden apreciar tres fases presentes en el reactor: líquida (glicerol), gaseosa (hidrogeno) y sólida (catalizador). Cuando una reacción de este tipo ocurre en un reactor discontinuo, el reactor se conoce como reactor *slurry*. Para hallar limitaciones difusionales en este tipo de reactores, cuando la reacción es de primer orden como sucede en este caso, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m}(r_c + r_r) \quad \text{Ec. A1}$$

Donde C_i es la concentración del reactivo A en la fase líquida, R_A es la velocidad de consumo observado de A (mol cm⁻³ s⁻¹), m es la masa de catalizador en el *slurry* (g cm⁻³), r_b es la resistencia a la absorción del gas a través de la capa líquida de la interfaz gas-líquido, r_c es la resistencia a la transferencia de masa a través de la película de líquido en la interfaz líquido-sólido y r_r es la resistencia a la difusión y reacción dentro de la partícula de catalizador.

Dividiendo a ambos lados de la ecuación A1 por C_i obtenemos y haciendo r_b/C_i = r'_b, r_c/C_i=r'_c y r_r/C_i=r'_r:

$$\frac{1}{R_A} = r'_b + \frac{1}{m}(r'_c + r'_r) \quad \text{Ec. A2}$$

De acuerdo a la ecuación 2, medir la velocidad de reacción bajo un conjunto de condiciones dadas y diferentes cantidades de catalizador permite graficar 1/R_A vs. 1/m, encontrando que estos dos tienen una relación lineal. Esta gráfica permite comparar la resistencia a la absorción r'_b (intercepto) y la resistencia combinada r'_c+r'_r (pendiente r'_{cr}), para saber cuál de las dos es la porción más significativa del

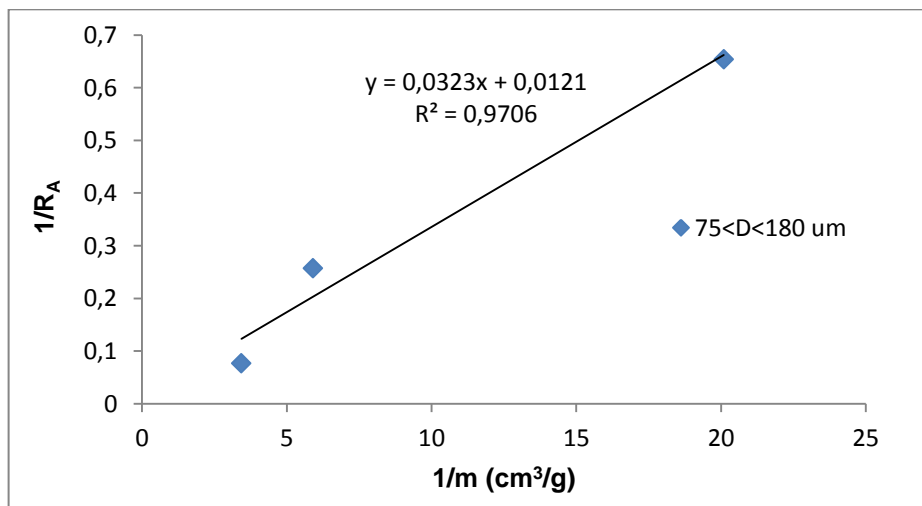
total de la resistencia a un valor de masa de catalizador m determinado, usando la siguiente relación:

$$\frac{\text{resistencia a la absorción del gas}}{\text{resistencia a la difusión}} = \frac{r'_b}{r'_{cr}(1/m)} = \frac{\text{intercepto} \times m}{\text{pendiente}} \quad \text{Ec. A3}$$

Una vez se ha encontrado la contribución de r'_b , debe determinarse si existe resistencia a la difusión interna, esto puede hacerse comparando el valor de la pendiente combinada r'_{cr} antes y después de variar el tamaño de partícula (D) del catalizador. Si la pendiente combinada r'_{cr} no varía la reacción se encuentra controlada por la cinética. Si la pendiente r'_{cr} varía, deben hacerse un mayor número de pruebas variando nuevamente el diámetro de partícula.

Dicho esto, para determinar si existe resistencia a la absorción del gas a las condiciones de reacción (180°C, 0,4 MPa de H₂ y 1000 rpm) se hicieron 3 reacciones usando el catalizador Cu_{N-HI}(10)/A con diferentes cantidades de catalizador (2, 3 y 6 g.) respectivamente y 20 cm³ de glicerol, usando un tamaño de partícula de catalizador en polvo entre 75 y 180 μm. Al graficar 1/R_A vs. 1/m para las reacciones anteriores se obtiene una relación lineal y se muestra en la Figura A1.

Figura A1. Efecto de la cantidad de catalizador en la resistencia controlante.



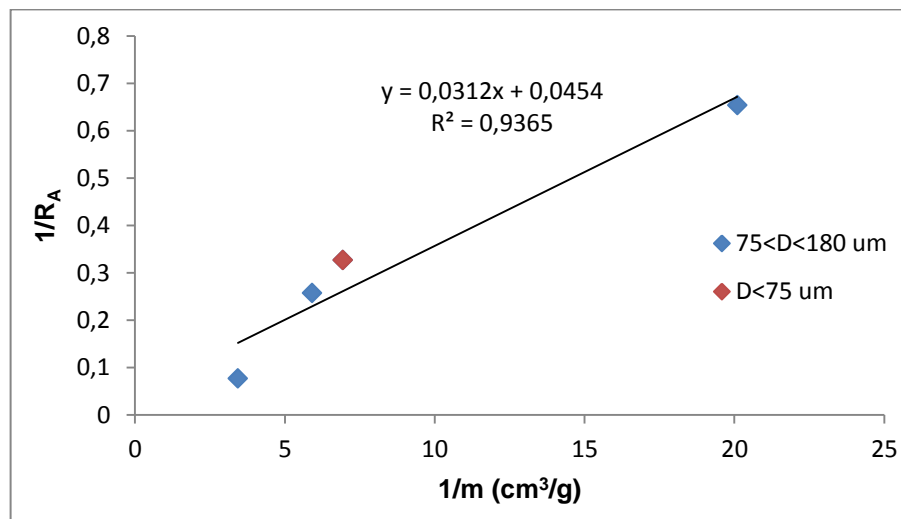
Se encuentra que el valor de r'_b es 0,0121 y el valor de r'_{cr} es 0,0323. Al comparar las resistencias cuando la masa de catalizador usada son 2 g. y la cantidad de glicerol son 40 g. ($31,7 \text{ cm}^3$), entonces $1/m=31,7 \text{ cm}^3 / 2 \text{ g} = 15,9 \text{ cm}^3/\text{g}$, reemplazando estos valores en la ecuación A3 se tiene:

$$\frac{\text{resistencia a la absorción del gas}}{\text{resistencia a la difusión}} = \frac{\text{intercepto}}{\text{pendiente} \times (1/m)} = \frac{0,0121}{0,0323 \times 15,9} = 0,023$$

Se observa que la resistencia a la absorción de gas es una pequeña porción de la resistencia total (2,3%) y por lo tanto se desprecia la resistencia a la absorción del gas a través de la capa líquida de la interfaz gas-líquido.

Para determinar el efecto las limitaciones difusionales internas, se varió el tamaño de partícula a menos de $75 \mu\text{m}$. La gráfica de $1/R_A$ vs $1/m$ para este caso se muestra en la Figura A2.

Figura A2. Efecto del diámetro de partícula del catalizador en la resistencia controlante



Se puede observar que al disminuir el diámetro de partícula a $75 \mu\text{m}$, la pendiente combinada r'_{cr} no se ve afectada significativamente, pues su valor solo cambia de 0,0323 a 0,0312, por tanto la resistencia a difusión interna tampoco limita la velocidad de reacción.

Anexo B. Balance de molar de Carbono

Luego de hacer la preparación de la muestra para análisis de productos de la reacción y su posterior inyección al cromatógrafo de gases, se realizó el siguiente procedimiento:

- 1) Estimar las moles de C en el *slurry* suponiendo que toda la masa (restando un 5% de catalizador) utilizada (en la preparación de muestra) corresponde únicamente a glicerol.
- 2) Calcular las moles de C de los compuestos identificados por cromatografía de gases (sin tener en cuenta el solvente, ni el estándar interno).
- 3) Determinar el error como el porcentaje de diferencia relativa entre los valores calculados en las dos etapas anteriores.
- 4) En caso que el error sea mayor al 10% se debe verificar la existencia de compuestos que no fueron identificados.

Balance molar de Carbono para reacción con catalizador Cu_{N-HI}(15)/A		
Compuesto	Moles de C en <i>slurry</i>	Moles de C en comp. CG
Glicerol	0,0904	0.0918
HA	0	0.0010
1,2-PDO	0	0.0034
Total:	0,0904	0,0962
% Error :	6,42	

Balance molar de Carbono para reacción con catalizador Cu_{N-HI}(5)/A		
Compuesto	Moles de C en <i>slurry</i>	Moles de C en comp. de CG
Glicerol	0,1123	0.1137
HA	0	0.0025
1,2-PDO	0	0.0034
Total	0,1123	0,1196
% Error:	6,53	