

Catalizadores de cobre soportado para reducción selectiva de glicerol

Copper-supported catalysts for the selective reduction of glycerol

Lisandro Roberto Ferrari¹, Raúl Alberto Comelli¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE (FIQ-UNL, CONICET). Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina.
e-mail: lferrari@fiq.unl.edu.ar; rcomelli@fiq.unl.edu.ar

RESUMEN

La industria del biodiesel ha traído aparejada una oferta creciente de glicerol, el cual es el subproducto del proceso, generando una caída de su precio. La transformación del glicerol en compuestos con valor agregado interesa pues mejoraría la ecuación económica global de la producción del biocombustible permitiendo un desarrollo ambiental sustentable al utilizar materia prima renovable. En Argentina, la provincia de Santa Fe tiene una capacidad instalada de 2,5 millones de toneladas/año de biodiesel, con las consiguientes 250.000 tn/año de glicerol, por lo que la temática es de sumo interés para el medio socio-productivo regional. Una ruta para valorizar el glicerol es a través de la reacción catalítica de hidrogenólisis, mejor llamada reducción selectiva, para obtener propanodiolos. Catalizadores del tipo metal soportado fueron reportados como activos para conducir la hidrogenólisis en fase líquida, encontrando escasa información para la reacción en fase gas. Por este motivo, se prepararon catalizadores del tipo Metal/Soporte por impregnación por humedad incipiente, siendo evaluados en fase líquida en un sistema con reactor de acero inoxidable y operación semicontinua y en fase gas en un sistema continuo con reactor de lecho fijo y flujo descendente. La reacción se siguió por cromatografía de gases, siendo en línea para la fase no condensada. El rango de condiciones de operación evaluado fue 170-240°C y presiones 1-30 kg cm⁻². Para fase líquida, los niveles de actividad y selectividad a 1,2-propanodiol alcanzados fueron similares a los reportados, mejorando la conversión con el incremento de temperatura y presión. Para fase gas, conversión y selectividad fueron fuertemente influenciadas por las condiciones de reacción, siendo el principal co-producto el acetol, indicado como intermediario de la reacción. Los materiales que presentaron mejor comportamiento fueron caracterizados por RTP, DRX y FTIR para determinar sus características, relacionar la actividad catalítica y optimizar la preparación.

Palabras clave: Glicerol, Propanodiolos, Cu/Alúmina, Cu/Ferrierita, Cromita de cobre.

ABSTRACT

The biodiesel industry has brought with it an oversupply of glycerol, which is the byproduct of the process, generating a fall in its price. The transformation of glycerol into value-added compounds interest as it would improve the overall economic balance of biofuel production enabling environmentally sustainable development by using renewable raw material. In Argentina, the province of Santa Fe has an installed capacity of 2.5 million TM/year of biodiesel, with consequent 250,000 TM/year of glycerol, so the topic is of great interest to the regional socio-productive means. One route to valorize glycerol is the catalytic hydrogenolysis reaction, better called selective reduction, to obtain propanediols. Metal supported catalysts were reported as assets to drive the liquid phase hydrogenolysis, finding little information for the gas phase reaction. For this reason, Metal/Support type catalysts were prepared by impregnation following the incipient wetness technique, being evaluated in liquid phase in a system with a stainless steel reactor and semi-continuous operation and in gas phase in a continuous system with a fixed bed down-flow reactor. The reaction was followed by gas chromatography, being on line to the non-condensed phase. The range of operating conditions evaluated was 170-240°C and 1-30 kg cm⁻² pressures. For liquid phase, activity and selectivity to 1,2-propanediol were similar to those previously reported, improving conversion by increasing temperature and pressure. For gas phase, conversion and selectivity were strongly influenced by reaction conditions, being acetol the main co-product,

which is indicated as the reaction intermediate. Materials displaying better behavior were characterized by TPR, XRD, and FTIR to determine their characteristics, relating catalytic activity, and optimizing preparation.

Keywords: Glycerol, Propanediols, Cu/Alumina, Cu/Ferrierite, Copper chromite.

1. INTRODUCCIÓN

La tendencia a escala mundial de sustitución progresiva del petróleo debido a su fluctuante precio en el mercado, su característica de fuente no renovable de energía y su impacto medioambiental, impulsa el desarrollo de energías alternativas. Por tal motivo, la producción de biocombustibles aumenta en forma sostenida. Al producir biodiesel, se obtiene como subproducto glicerol, 10% en peso del producto total. La creciente producción de biodiesel provoca una caída progresiva en el precio del glicerol, haciendo atractivo investigar su transformación en compuestos químicos con valor agregado y/o energético, mejorando así el balance económico global del proceso del biodiesel y reduciendo el impacto ambiental. Diversas rutas catalíticas se proponen para convertir glicerol en productos químicos con valor agregado, mejorando la economía del proceso del biodiesel [1]. Algunos productos con alto valor agregado obtenidos a partir de glicerol y las reacciones que los forman, son: 1,2-propanodiol (1,2-PD) y 1,3-propanodiol (1,3-PD) por hidrogenólisis o mejor llamada reducción selectiva; dihidroxiacetona y ácidos glicérico, hidroxipirúvico y succínico por oxidación selectiva; acetol y acroleína por deshidratación; carbonato de glicerol por transesterificación; mono-, di- y poligliceroles por eterificación selectiva y polimerización, respectivamente [2].

Entre los procesos mencionados se destaca la reducción selectiva de glicerol a 1,2-PD o propilenglicol (PG) y etilenglicol (EG) [3-8]. Ambos glicoles actualmente se obtienen de derivados del petróleo como propileno y etileno y son materias primas importantes utilizadas sobre todo en la producción de intermediarios como resinas no saturadas y epoxi; el 1,2-PD es además empleado en humectantes, anticongelantes y resinas de poliéster. La reducción selectiva de glicerol para producir 1,2-PD ha sido reportada utilizando Ni Raney a 200°C y 10 atm de hidrógeno [8]. Esta reacción también ha sido estudiada utilizando catalizadores, como Ru/C, Pt/C, Ni/C, cromita de cobre, Ni/Sílice-Alúmina [9]. Catalizadores de metales nobles como Ru, Rh y Pt se emplean para dicha reacción de reducción selectiva en fase líquida [3-6]. Pt soportado sobre sílice-alúmina amorfa alcanzó 19% de conversión de glicerol y 32% de selectividad a PG, luego de 24 horas de reacción a 220°C y 45 bars de presión de H₂ [5]. Con Ru sobre carbón activado se alcanzó 15,6 y 62,2% de conversión y selectividad a 1,2-PD, respectivamente, tras 8 horas de reacción a 200°C y 15 bars [6]. En 2008, la producción de 1,3-PD fue reportada empleando Pt/WO₃/ZrO₂ [10]. En general, los materiales aptos para la reducción selectiva a 1,2-PD no producen 1,3-PD. La mayor cantidad de resultados de la reducción selectiva se reportan en fase líquida; sin embargo, resultados interesantes se obtuvieron en fase gas.

El objetivo del trabajo es evaluar el comportamiento catalítico de materiales conteniendo Cu, por su menor costo respecto de los que tienen metales nobles, y seleccionar condiciones adecuadas que favorezcan la reducción selectiva del glicerol a 1,2-PD y/o permitir la producción de 1,3-PD, evaluando los procesos en fase líquida y en fase gas. Los catalizadores se caracterizan por reducción a temperatura programada (RTP), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Catalizadores

Se prepararon catalizadores con distintas concentraciones de Cu soportado sobre γ -alúmina (Akzo-Nobel, Al₂O₃, 199 m² g⁻¹ y 0,51 cm³ g⁻¹) y zeolita ferrierita (TOSOH, Japón; H-Fer y K-Fer, formas ácida y potásica, respectivamente). La técnica de preparación utilizada fue impregnación por humedad incipiente, utilizando una solución de acetato de cobre monohidratado (Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Cicarelli, 98%). Se prepararon los siguientes materiales: Cu/H-Fer, Cu/K-Fer y Cu/Al₂O₃ con cargas entre 2,2 y 40% de Cu. También se preparó Pt/WO₃/ZrO₂ con 2% de Pt y 16% de WO₃, utilizando como materiales de partida cloruro de tetraamínplatino(II) monohidratado (Pt(NH₃)₄Cl₂·H₂O, Sigma, 98%), ácido túngstico (H₂WO₄, Sigma, 98%) e hidróxido de circonio (Zr(OH)₄, Aldrich, 97%). Se empleó también un catalizador comercial de cromita de cobre (Harshaw, 43% CuO y 39% de Cr₂O₃, 49 m² g⁻¹ y 0,21 cm³ g⁻¹), identificado como Cr-Cu.

2.2. Caracterización

La reducibilidad de las especies impregnadas en el soporte fue determinada por reducción a temperatura programada (RTP) en un equipo (TP2002S, Ohkura), disponible en el Centro Nacional de Catálisis (CENACA), provisto con detector de conductividad térmica. Las muestras calcinadas se trataron en corriente de H₂ al 2,5% en Ar (INDURA), aumentando la temperatura desde 40 hasta 900°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

La estructura cristalina de los materiales fue caracterizada por difracción de rayos X (DRX) en un difractor Shimadzu XD-D1, en CENACA. Las muestras fueron molidas en mortero de ágata y colocadas en un portamuestra de vidrio; se utilizó la radiación $K\alpha$ del Cu.

Los catalizadores también fueron caracterizados por FTIR con un espectrómetro Shimadzu IR Prestige-21, para determinar grupos funcionales. Las muestras fueron diluidas al 1% con bromuro de potasio (KBr, Merck), molidas en mortero de ágata y prensadas formando un disco fino, que se coloca en una celda que tiene ventanas de fluoruro de calcio (CaF_2), opera bajo vacío y fue diseñada para esta caracterización.

2.3. Evaluación Catalítica

La reducción selectiva del glicerol fue evaluada en fase líquida y en fase gas. Las experiencias en fase líquida se realizaron empleando un sistema de reacción constituido por un reactor de acero inoxidable (Thorbell), que opera en forma discontinua, tiene agitación electromagnética y sistemas de control de temperatura (horno eléctrico, sensor termocupla tipo J y controlador-programador de temperatura Omega) y de presión de hidrógeno (backpressure MQC-5343, en línea de salida). El procedimiento típico consistió en cargar el glicerol (Cicarelli, 99,5%) con el catalizador finamente dividido, eliminar el aire con pasaje de nitrógeno, elevar la temperatura hasta la de reacción y finalmente alimentar hidrógeno a la presión de operación, burbujeándolo en el seno del líquido. Las condiciones de operación fueron 200-240°C, 18-30 kg cm^{-2} de hidrógeno, 60 ml de glicerol, 500 mg de catalizador y 4 horas de reacción.

Las experiencias en fase gas se realizaron en un reactor tubular de cuarzo de 1,2 cm de diámetro y 40 cm de largo (construido en Taller de vidrio de FIQ), de lecho fijo y flujo continuo descendente, calefaccionado con un horno eléctrico (Dalvo Instruments) con sistema de control-programación de temperatura (sensor termocupla tipo K y controlador-programador de temperatura Eurotherm). Previo al reactor, se tiene un vaporizador al que llegan dos corrientes: la solución acuosa de glicerol y una corriente de hidrógeno. La alimentación líquida se realiza con una bomba de jeringa (Cole Parmer, 74900 series). La corriente de hidrógeno se alimenta con un controlador de flujo másico (Aalborg, GFC-171) a la parte superior del vaporizador. El vaporizador está relleno con vidrio molido, para disminuir el volumen muerto y aumentar la superficie de contacto del líquido, y se encuentra en un módulo calefaccionado que favorece la vaporización del líquido alimentado. Posterior al reactor se dispone de un condensador, que tiene en su parte inferior un sistema para retirar la fracción condensada, mientras que los gases no condensables eluyen por una salida superior, pasando por dos válvulas de muestreo previo a ir a venteo. Las condiciones de operación fueron: 170-220°C, presión atmosférica, 200-500 mg de catalizador, flujo de hidrógeno 70 ml min^{-1} , caudal de 1 ml h⁻¹ de solución acuosa de glicerol al 20% y 3 horas de reacción.

El seguimiento de la reacción y la determinación cuali y cuantitativa de reactivo y productos se realizó por cromatografía de gases, con dos cromatógrafos (Varian Serie 3400x y Shimadzu GC-2014), utilizando dos columnas megabore, GS-Alumina y DB-20, respectivamente, y detectores de ionización de llama; detalles de las condiciones de análisis fueron previamente reportados [11]. Para la cuantificación se utilizaron curvas de calibrado con estándar interno 1-butanol (BDH Laboratory Reagents, 99%) para independizarse de los productos no identificados; se utilizó una solución acuosa madre de 1,5% p/v de n-butanol, agregando 200 μ l de esta solución en el volumen final de 1 ml para realizar los análisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 1 presenta perfiles de RTP de materiales preparados. $Cu(14\%)/Al_2O_3$ muestra dos picos de consumo de H_2 indicando la presencia de dos fases de Cu, una α y otra β , lo cual está de acuerdo con datos previos reportados [12]. Las especies de Cu incorporadas comienzan a reducirse a 170°C, presentando el pico principal su máximo centrado a 200-250°C, según el soporte. La adición de Pt luego de impregnar WO_x sobre zirconia provoca la aparición de especies WO_x que reducen entre 300 y 400°C y adelanta a 660 y 670°C la reducción de las especies que reducen a alta temperatura. Cristales de WO_3 calcinado a 700°C exhiben un hombro que comienza a 630°C con máximo a 650°C relacionado con la reducción parcial de WO_3 a $WO_{2,9}$; a 685°C comienza la reducción de este último y continúa la del WO_3 remanente, el máximo alcanza 748°C y la especie formada es WO_2 , la que comienza a reducirse a W_0 , alcanzando el máximo a 870°C [13-14].

La Figura 2 presenta patrones de DRX. Cu/Al_2O_3 muestran un pico a 43° asignado a especies Cu, mientras que la disminución de intensidad de las bandas asignadas al soporte puede asociarse a la alta carga de Cu. $Pt/WO_3/ZrO_2$ preparado a partir de $Zr(OH)_4$ amorfo presenta las fases tetragonal y monoclinica de zirconia, con picos característicos a 28,3° y 31,4°, y picos entre 23° y 25° asociados a WO_3 [13-14].

La Figura 3 presenta espectros FTIR de Cu/Al_2O_3 , que exhiben en la región de alta frecuencia una banda intensa centrada en 3500 cm^{-1} , debida a interacciones de OH del soporte y/o agua quimisorbida al soporte [15], y una banda débil a 3780 cm^{-1} , atribuida a grupos OH ácidos, neutros y básicos [16]; la banda a 1300 cm^{-1} se asigna a especies Cu. $Pt/WO_3/ZrO_2$ presenta la banda centrada a 3400 cm^{-1} , asignada a grupos

OH con enlaces hidrógeno; la calcinación provoca pérdida de OH generando una disminución de la intensidad de dicha banda [17].

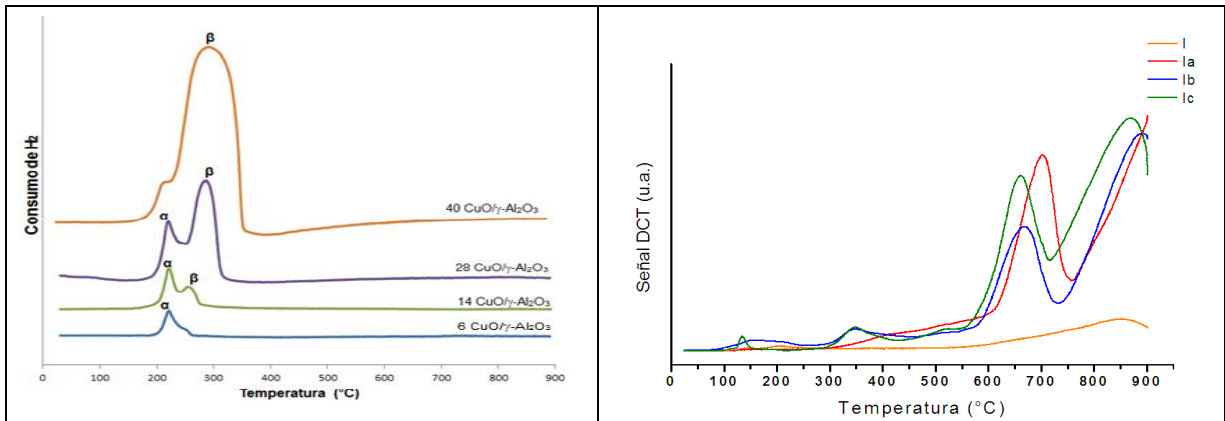


Figura 1a: Perfiles de RTP de Cu/Al₂O₃, con distintas cargas de Cu

Figura 1a: Perfiles RTP Pt/WO_x-Zr(OH)₄. I: Zr(OH)₄; Ia: WO_x-Zr(OH)₄, Ib: Pt/WO_x-Zr(OH)₄ y Id: Pt/WO_x-Zr(OH)₄

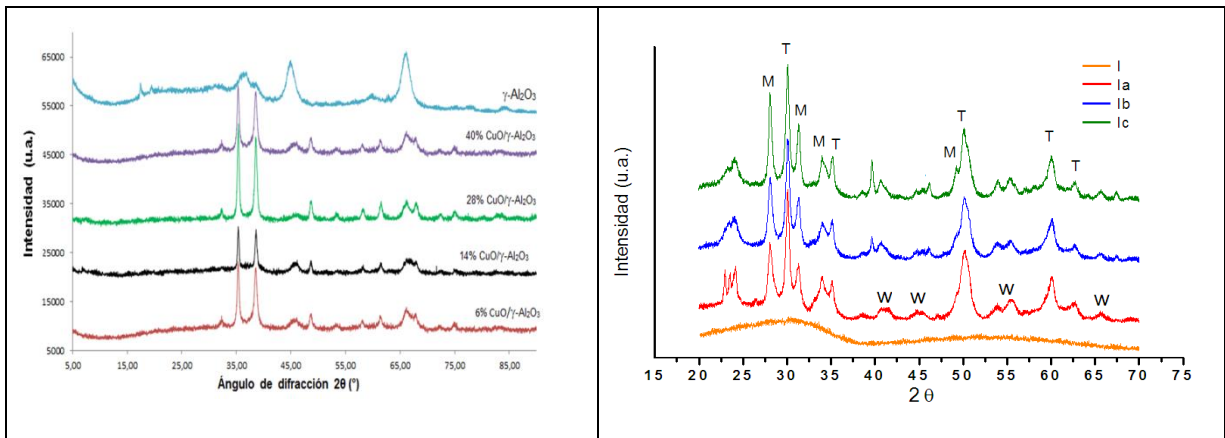


Figura 2a: Patrones de DRX de Cu/Al₂O₃

Figura 2b: Patrones de DRX de Pt/WO_x-Zr(OH)₄. T-M: fases tetragonal y monoclinica ZrO₂; W: tetragonal WO₃.

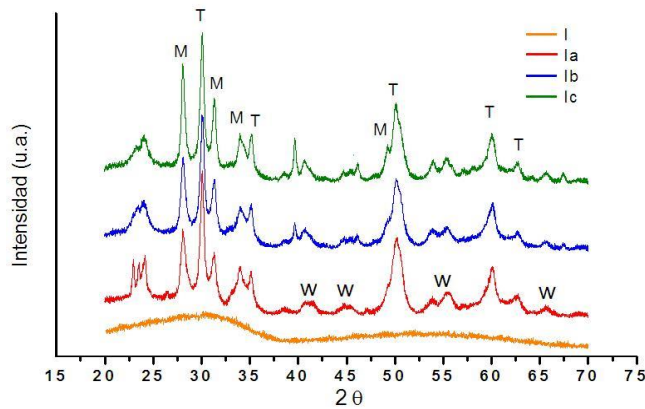


Figura 3: Espectros de FTIR para Cu/Al₂O₃.

La Tabla 1 presenta el comportamiento catalítico de los materiales durante la reducción selectiva de glicerol en fase líquida, expresando conversión del triol y selectividad a los productos de interés. Para las condiciones de reacción, los niveles de conversión son bajos para analizar las diferencias en selectividades. Cromita de cobre y Cu/Al₂O₃ presentan las mayores selectividades a 1,2-PD significativamente superiores a los otros materiales, mientras que Cu/Al₂O₃ alcanza la mayor selectividad a acetol, un orden mayor al de la cromita de cobre. Considerando la reducción selectiva a 1,3-PD, Cu/K-Fer mejoró la performance de Pt/WO₃/ZrO₂, alcanzando mayor conversión (13,8 frente a 3,0%) y mejorando la selectividad a 1,3-PD (6,6 frente a 5,2%), indicando que el Cu puede resultar una alternativa interesante al uso del Pt. Cu/H-Fer presenta similar actividad que Cu/K-Fer pero la selectividad a los productos de interés está desfavorecida, indicando que la adecuada selección de acidez y/o fuerza ácida del soporte es importante para la reacción. Para la reducción selectiva de glicerol a 1,2-PD se ha propuesto un proceso en dos etapas, la primera de deshidratación a presión atmosférica y en ausencia de hidrógeno, y luego la reducción selectiva a presión, con aporte de hidrógeno [9]. El acetol, o monohidroxiacetona, es considerado intermediario en la reacción de glicerol a 1,2-PD, mientras que 3-hidroxi propionaldehído (3-HPA) es intermediario de la reducción selectiva a 1,3-PD [9]. En consecuencia, para analizar la selectividad de un material en la reducción selectiva de glicerol a 1,2-PD resulta interesante considerar la selectividad que contemple la suma de las selectividades a acetol y a 1,2-PD; la Tabla 1 muestra que esta selectividad suma es mayor para Cu/Al₂O₃ (89,7%), siendo 84,4% para Cr-Cu.

Tabla 1: Conversión de glicerol y selectividades a 1,2-PD, acetol, EG, 1,3-PD y 3-HPA durante la reducción selectiva de glicerol en fase líquida.

CATALIZADOR	CONVERSIÓN DE GLICEROL (%)	SELECTIVIDAD (%)				
		1,2-PD	ACETOL	EG	1,3-PD	3-HPA
Cr-Cu	5,8	82,8	1,6	0,1	0,1	0
Cu/K-Fer	3,2	13,8	7,5	8,4	6,6	--
Cu/H-Fer	3,0	3,7	7,1	5,2	1,8	--
Cu/Al ₂ O ₃	3,2	76,3	13,4	1,9	--	--
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	2,2	3,0	6,8	1,2	5,2	6,7

Condiciones de reacción: 230°C, 30 kg cm⁻², 60 ml de glicerol, 500 mg de catalizador y 4 horas de reacción.

La Tabla 2 presenta el comportamiento catalítico de los materiales durante la reducción selectiva de glicerol en fase gas, expresando conversión del triol y selectividad a los productos de interés. Cromita de cobre alcanza la mayor conversión (83,0%) y mayor selectividad a 1,2-PD (29,7%). Los materiales con Cu impregnado sobre la matriz zeolítica de ferrierita o sobre alúmina muestran diferencias en los niveles de actividad y selectividades a 1,2-PD y a acetol, indicando que no sólo el sitio metálico define el comportamiento catalítico sino que el soporte también tiene un rol; Cu/Al₂O₃ presenta el mejor comportamiento, con 32,6% de conversión, indicando que el soporte amorfo favorece la actividad y selectividad en la reducción selectiva del glicerol y que la estructura del soporte zeolítico al retener más tiempo el triol y por su acidez favorece reacciones indeseables. Al conducir la reacción en fase gas, sólo Pt/WO₃/ZrO₂ permite obtener una mínima fracción de 1,3-PD.

Tabla 2: Conversión de glicerol y selectividad a 1,2-PD, acetol, EG y 1,3-PD durante la reducción selectiva de glicerol en fase gas.

CATALIZADOR	CONVERSIÓN DE GLICEROL (%)	SELECTIVIDAD (%)				SELECTIVIDAD
		1,2-PD	ACETOL	EG	1,3-PD	1,2-PD + ACETOL (%)
Cr-Cu	83,0	29,7	43,3	--	--	73,3
Cu/K-Fer	22,2	0,7	4,0	--	--	4,7
Cu/H-Fer	13,0	3,7	37,1	--	--	40,8
Cu/Al ₂ O ₃	32,6	9,2	86,5	0,1	--	95,7
Pt/WO ₃ /ZrO ₂	34,6	0,2	4,0	--	0,3	0,3

Condiciones de reacción: 200°C, 1 kg cm⁻², flujo de H₂ 70 ml min⁻¹, caudal de solución acuosa de glicerol 1 ml h⁻¹, 200 mg de catalizador y 3 horas de operación.

El mecanismo de reacción propuesto para la reducción selectiva de glicerol a 1,2-PD contempla dos etapas, la primera de deshidratación a acetol la cual se conduce a presión atmosférica y en ausencia de hidró-

geno, y la segunda de hidrogenación del acetol a 1,2-PD, a presión y con hidrógeno [9]. Para la deshidratación es necesaria la presencia de sitios ácidos que favorezcan dicha reacción, que tengan la fuerza ácida adecuada para deshidratar el glicerol y que no sea excesiva para catalizar otras reacciones indeseables. Para la hidrogenación es necesaria la presencia de sitios metálicos que permitan la reacción y que no promuevan otras indeseables. Lo anterior destaca lo importante que resulta la selección del material con los sitios activos apropiados, tanto ácidos como metálicos, y el balance de los mismos. Si bien resultados en bibliografía presentan la cromita de cobre como el material activo y selectivo para la reducción selectiva de glicerol a 1,2-PD, los resultados obtenidos con Cu/Al₂O₃ resultan promisorios para avanzar en el estudio del proceso de reducción selectiva en fase gas; los sitios ácidos de la alúmina son activos y selectivos para la deshidratación a acetol y los sitios de Cu son activos y selectivos para la hidrogenación, alcanzado 32,6% de conversión con muy alta selectividad a acetol más 1,2-PD (95,7%). Resultados no presentados, incluyendo un segundo precursor metálico que favorece la dispersión de las especies Cu, tiene un efecto sinérgico en actividad y selectividad alcanzando prácticamente conversión completa del glicerol, con más de 90% de selectividad a 1,2-PD y 98% de selectividad a acetol más 1,2-PD.

4. CONCLUSIONES

La valorización del glicerol interesa pues permite mejorar la ecuación económica del proceso de biodiesel, utilizando el subproducto del mismo. Los catalizadores de Cu evaluados, los cuales resultan significativamente menos costosos que los que emplean metales nobles, permiten conducir la reducción selectiva del glicerol a 1,2-PD. El proceso en fase gas permite alcanzar niveles de actividad un orden mayor que en fase líquida, y si bien la selectividad a 1,2-PD es menor, considerando el acetol presente y su rol de intermediario, se deben buscar las condiciones de reacción que permitan su transformación en 1,2-PD.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia económica de CONICET, UNL (CAI+D) y SECTeI (Gobierno de la Provincia de Santa Fe). También agradecen a JICA por los equipos para caracterización de catalizadores, donados a CENACA.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BAGHERI, S., JULKAPLI, N. M., YEHYE, W.A. "Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, pp. 113–127, 2015.
- [2] CORMA, A. IBORRA, S., VELTY, A., "Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals", *Chemical Reviews*, v. 107, pp. 2411-2502, 2007.
- [3] FENG, J., FU, H., WANG, J., *et al.*, "Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature", *Catalysis Communications*, v. 9, n.6, pp. 1458-1464, 2008.
- [4] MA, L., HE, D., LI, Z., "Promoting effect of rhenium on catalytic performance of Ru catalysts in hydrogenolysis of glycerol to propanediol", *Catalysis Communications*, v. 9, n.15, pp. 2489–2495, 2008.
- [5] GANDARIAS, I., ARIAS, P.L., REQUIES, J., *et al.*, "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*, v. 97, n.1-2, pp. 248–256, 2010.
- [6] MARINOIU, A., IONITA, G., GÁSPÁR, C.L., *et al.*, "Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol using heterogeneous catalysts", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 99, n.1, pp. 111-118, 2010.
- [7] YUAN, Z., WANG, L., WANG, J., *et al.*, "Hydrogenolysis of glycerol over homogeneously dispersed copper on solid base catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, n.3-4, pp. 431-440, 2011.
- [8] PEROSA, A., TUNDO, P., "Selective Hydrogenolysis of Glycerol with Raney Nickel", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, pp. 8535-8537, 2005.
- [9] DASARI, M., KIATSIMKUL, P., STTERLIN, W., *et al.*, "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glicol", *Applied Catalysis A: General*, v. 281, n.1-2, pp. 225-231, 2005.
- [10] KUROSAKA, T., MARUYAMA, H., NARIBAYASHI, I., *et al.*, "Production of 1,3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO₃/ZrO₂", *Catalysis Communications*, v. 9, n.6, pp. 1360-1363, 2008.
- [11] COMELLI, R.A. "Glycerol, the co-product of biodiesel: One key for the future bio-refinery", In: (eds.) "Biodiesel – Book 2", chapter 16, pp. 257-282, Croatia, InTech, 2011.

- [12] YU, W., ZHAO, J., MA, H., *et al.*, “Aqueous hydrogenolysis of glycerol over Ni–Ce/AC catalyst: Promoting effect of Ce on catalytic performance”, *Applied Catalysis A: General*, v. 383, n.1-2, pp. 73-78, 2010.
- [13] VAUDAGNA, S.R., COMELLI, R.A., FÍGOLI, N.S., “Influence of the tungsten oxide precursor on WO_x-ZrO₂ and Pt/WO_x-ZrO₂ properties”, *Applied Catalysis A: General*, v. 164, pp. 265-280, 1997.
- [14] VAUDAGNA, S.R., CANAVESE, S.A., COMELLI, R.A., *et al.*, “Platinum supported WO_x/ZrO₂: Effect of calcination temperature and tungsten loading”, *Applied Catalysis A: General*, v. 168, n.1, pp. 93-111, 1998.
- [15] STOILOVA, D.G., KOLEVA, V.G., CHESHKOVA, K.T., “Infrared spectroscopic study of NO and NH₃ adsorption on alumina-supported nickel oxide catalysts”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 216, pp. 737-747, 2002.
- [16] KNÖZINGER, H., RATNASAMY, P., “Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites”, *Catalysis Reviews, Science and Engineering*, v. 17, pp. 31-70, 1978.
- [17] SANCHEZ, E., COMELLI, R., "Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel/alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, pp.14740-14746, 2012.