

**TRABAJO DE FIN DE MÁSTER  
MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA****AVANCES Y PROBLEMAS EN EL DESARROLLO DE  
PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE DERIVADOS DEL  
GLICEROL: REVISIÓN CRÍTICA EN EL MARCO DE LAS  
BIORREFINERÍAS DE GLICEROL****Autor/a: LEANDRO DOMÍNGUEZ DÉNIZ****Tutor/a: MARÍA LUISA ROJAS CERVANTES****FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y QUÍMICA TÉCNICA****Junio de 2022**



---

## RESUMEN

*Durante la producción de biodiésel se obtiene glicerol como subproducto. En los últimos años, el glicerol se ha convertido en un residuo de escaso valor debido al crecimiento exponencial de la producción de biodiésel, generando consecuencias negativas, tanto económicas como ambientales. A raíz de este problema, muchos autores han propuesto utilizar el glicerol como materia prima para producir diferentes productos de valor añadido. En la literatura se ha acuñado el término de «biorrefinería de glicerol» para englobar al conjunto de procesos en los que se elaboran derivados del glicerol de interés comercial. En este Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo una revisión sistemática de los avances realizados y de los problemas detectados en la última década (periodo 2012-2022) en la producción de derivados del glicerol. Se utilizaron diferentes bases de datos y se aplicaron distintos términos y filtros para reducir el sesgo de información.*

*Entre los avances, se han realizado diferentes análisis tecno-económicos y ambientales que demuestran la viabilidad industrial de transformar el glicerol; se ha logrado su bioconversión utilizando distintas clases de microorganismos; y se ha estudiado una extensa variedad de catalizadores heterogéneos, incluyendo electrocatalizadores, que han demostrado ser prometedores. Si bien existe una amplia cantidad de productos que se pueden producir por rutas químicas, el carbonato de glicerol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol y el hidrógeno son algunos de los más estudiados. Sin embargo, se han encontrado diferentes problemas, que principalmente tienen que ver con las impurezas presentes en el glicerol crudo, la desactivación de catalizadores, y limitaciones en los procesos de separación y en la bioconversión del glicerol. También existen inconvenientes en la síntesis de hidrógeno.*

*De acuerdo con la información recogida en la literatura, a pesar de los numerosos avances realizados, cuya contribución es de gran relevancia, la mayor parte de los trabajos han sido llevados a cabo con un escaso enfoque industrial. Además de realizar más estudios con este enfoque, para que el desarrollo a gran escala sea posible es necesario solucionar los problemas detectados. Por todo ello, no se prevé que las biorrefinerías de glicerol sean una realidad a corto plazo. En cualquier caso, aunque las rutas químicas y termoquímicas serán parte fundamental de estas industrias, la bioconversión se postula como una de las vías de síntesis más atractivas.*

---

## ABSTRACT

*Glycerol is obtained as a by-product during biodiesel production. In the last decades, glycerol has become an industrial waste of scarce value due to the exponential growth of biodiesel production, giving rise to negative consequences, both economic and environmental. As a result of this problem, many authors have proposed using glycerol as a raw material to produce different added-value products. The concept "glycerol biorefinery" has been proposed in the literature to encompass those processes in which commercially valuable glycerol derivatives are produced. In this Master Thesis, a systematic review of the advances made and the problems detected in the last decade (from 2012 to 2022) during the production of glycerol derivatives has been carried out. Different databases were used and different terms and filters were applied in order to reduce information bias.*

*Among the advances, different techno-economic and environmental analyses have been carried out that demonstrate the industrial feasibility of transforming glycerol; its bioconversion has been achieved using different kinds of microorganisms; and a wide variety of heterogeneous catalysts, including electrocatalysts, have been studied and shown to be promising. While there is a wide range of products that can be produced by chemical routes, glycerol carbonate, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol and hydrogen are some of the most studied. However, different problems have been identified, mainly related to impurities present in crude glycerol, catalyst deactivation, and limitations during separation processes and bioconversion of glycerol. There are also some drawbacks in hydrogen synthesis.*

*According to the literature, despite the many advances that have been achieved, whose contribution is of great importance, most of the studies have been carried out with limited industrial focus. In addition, the problems identified need to be solved for large-scale development to be possible. Therefore, glycerol biorefineries are not expected to become a reality in the short term. In any case, although chemical and thermochemical routes will be a fundamental part of these industries, bioconversion is one of the most attractive synthesis routes.*

---

## ÍNDICE

<b>ABREVIATURAS</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>ix</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Contextualización .....	1
1.2. Propiedades del glicerol, aplicaciones y aumento de la producción .....	3
1.3. Biorrefinerías de glicerol .....	4
1.4. Principales derivados del glicerol de interés comercial .....	5
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>9</b>
<b>3. METODOLOGÍA</b>	<b>11</b>
3.1. Bases de datos .....	11
3.2. Estrategia de búsqueda: palabras clave, operadores y filtros .....	12
3.3. Análisis bibliométrico .....	12
3.4. Criterios de inclusión y exclusión de trabajos .....	13
<b>4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>15</b>
4.1. Resultados del análisis bibliométrico .....	15
4.2. Avances en la producción de derivados del glicerol .....	19
4.2.1. Análisis tecno-económico y ambiental de la producción de derivados del glicerol	19
4.2.2. Desarrollo de catalizadores .....	22
4.2.3. Electrocatálisis .....	24
4.2.4. Bioconversión del glicerol .....	25
4.2.5. Producción de carbonato de glicerol, glicoles e hidrógeno por rutas químicas .....	26
4.2.6. Otros avances .....	30
4.3. Problemas en la producción de derivados del glicerol .....	31
4.3.1. Impurezas del glicerol crudo .....	32
4.3.2. Desactivación de catalizadores heterogéneos .....	34
4.3.3. Problemas de separación .....	35
4.3.4. Limitaciones de la bioconversión del glicerol .....	38
4.3.5. Inconvenientes en la producción de hidrógeno .....	39
4.3.6. Otros problemas .....	41
<b>5. CONCLUSIONES Y LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS</b>	<b>43</b>
5.1. Conclusiones del trabajo realizado .....	43
5.2. Líneas de trabajo futuras .....	45
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>47</b>



---

## ABREVIATURAS

GA	Ácido glicólico
HPA	Ácido hidroxipirúvico
TA	Ácido tartrónico
ACCE	<i>Aspen Capital Cost Estimator</i>
DMC	Carbonato de dimetilo
CGL	Carbonato de glicerol
DHA	Dihidroxiacetona
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
GAD	Gliceraldehído
WoS	<i>Web of Science</i>



---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Reacción genérica de transesterificación para la obtención de biodiésel.....	2
<b>Figura 1.2.</b> Diferentes propiedades y aplicaciones del glicerol .....	3
<b>Figura 1.3.</b> Diferentes derivados del glicerol de interés comercial .....	6
<b>Figura 3.1.</b> Metodología seguida en la búsqueda bibliográfica .....	13
<b>Figura 4.1.</b> Número de publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática aborda (a) los avances en la producción de derivados del glicerol (búsqueda ①) y (b) los problemas encontrados en estos procesos (búsqueda ②).....	16
<b>Figura 4.2.</b> Características de las publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática está relacionada con los avances llevados a cabo en la producción de derivados del glicerol .....	17
<b>Figura 4.3.</b> Características de las publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática está relacionada con los problemas encontrados en la producción de derivados del glicerol .....	18
<b>Figura 4.4.</b> Esquema de una hipotética biorrefinería de glicerol .....	20
<b>Figura 4.5.</b> Ejemplos de productos de valor añadido que se pueden producir mediante bioconversión del glicerol .....	25
<b>Figura 4.6.</b> Síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de carbonato de dimetilo con glicerol .....	27
<b>Figura 4.7.</b> Estructura hipotética del poli(succinato de glicerol) obtenido empleando glicerol crudo (a) y glicerol puro (b) .....	33
<b>Figura 4.8.</b> Equilibrio líquido-vapor de la binaria metanol(1)+DMC(2). (a) Diagrama $T$ vs $x,y$ , (b) diagrama $y-x$ vs $x$ . En rojo se señala la composición del azeótropo ( $x_1 = y_1 \approx 0,85$ ).....	36
<b>Figura 4.9.</b> Diagramas de flujo de los procesos más estudiados de producción de ácido glicérico a partir del glicerol. (a) Oxidación del glicerol en medio alcalino, (b) oxidación del glicerol en medio no alcalino. GLA = ácido glicérico .....	37
<b>Figura 4.10.</b> Diagrama de flujo del proceso propuesto para la síntesis de ácido glicérico por oxidación selectiva del glicerol utilizando columnas de destilación de pared dividida. GLA = ácido glicérico.....	38
<b>Figura 4.11.</b> Nanotubos de carbono formados durante la producción de hidrógeno por reformado del glicerol. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión .....	40

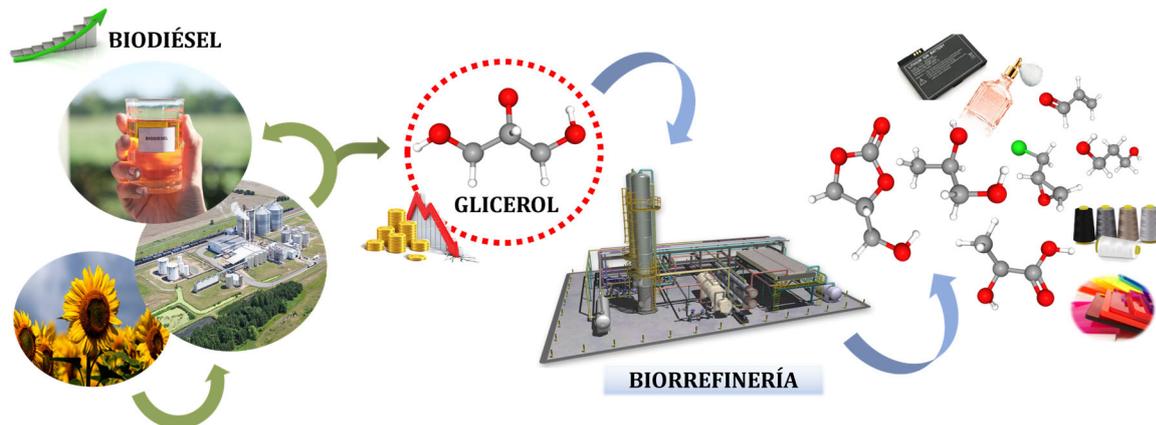


---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 4.1.</b> Selección de catalizadores heterogéneos propuestos para la conversión del glicerol en derivados de interés comercial.....	23
<b>Tabla 4.2.</b> Selección de catalizadores que han proporcionado mejores resultados en la síntesis de CGL por transesterificación de DMC con glicerol .....	28
<b>Tabla 4.3.</b> Selección de catalizadores que han proporcionado mejores resultados en la síntesis de hidrógeno a partir de glicerol.....	29





# 1. Introducción

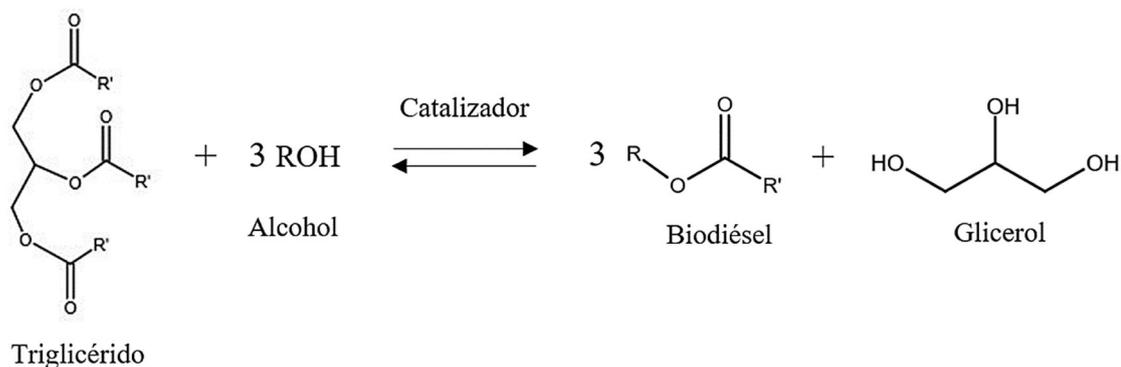
## 1.1. Contextualización

El agotamiento de las fuentes de energía tradicionales, entre las que destaca el petróleo, el gas natural y el carbón; su encarecimiento y su elevado impacto medioambiental, es indiscutible. Por suerte, cada vez existe mayor concienciación sobre la necesidad de apostar por recursos renovables y reducir el consumo de las fuentes de energía de origen fósil. Aunque se han comenzado a tomar medidas, todavía queda un largo camino por recorrer hasta lograr una transición energética plena.

El biodiésel representa una de las fuentes de energía alternativas más prometedoras y benignas para el medioambiente, posicionándose como un biocombustible con el potencial suficiente para competir frente a su homólogo fósil.<sup>1</sup> Algunos autores consideran, incluso, que es el único biocombustible capaz de sustituir al diésel.<sup>2</sup> Son muchos los motivos que sustentan estas afirmaciones: es biodegradable,<sup>3</sup> no es tóxico,<sup>3</sup> se puede utilizar en los motores diésel sin apenas realizar modificaciones,<sup>2,3</sup> emite menor cantidad de  $\text{SO}_x$ , CO e hidrocarburos, y genera hasta un 70% menos de  $\text{CO}_2$ .<sup>1,3</sup> Además, se sintetiza a temperaturas y presiones moderadas,<sup>2</sup> y a partir de materias primas completamente renovables, entre las que se encuentran los aceites vegetales, las grasas animales y los aceites de fritura usados.<sup>4</sup>

Químicamente, el biodiésel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos. Aunque

existen diversas rutas para su producción,<sup>4</sup> la transesterificación de triglicéridos (componentes principales de los aceites y grasas) es la vía más extendida<sup>5</sup> y económica.<sup>3</sup> Haciendo reaccionar los triglicéridos con un alcohol de cadena corta (normalmente metanol o etanol) en presencia de un catalizador ácido o básico se obtiene el biodiésel (**Figura 1.1**). Durante la reacción se obtiene también glicerol como subproducto, en una relación 1:10 (glicerol:biodiésel) en peso, de forma que se produce 1 kg de glicerol por cada 10 kg de biodiésel.<sup>6</sup>



**Figura 1.1.** Reacción genérica de transesterificación para la obtención de biodiésel. Fuente: elaboración propia.

En las últimas dos décadas la producción de este biocombustible ha experimentado un notable crecimiento,<sup>7,8</sup> y se espera que continúe así en los próximos años. Se estima que en el periodo 2017-2027 la producción aumentará hasta alcanzar los 39 millones de litros en 2027, lo que supone un incremento de 3 millones de litros con respecto a 2017.<sup>9</sup> Sin embargo, al mismo tiempo que ha ido aumentando la cantidad de biodiésel también lo ha hecho la cantidad de glicerol. En 2020, el 66% del glicerol producido a nivel mundial procedía de la industria del biodiésel.<sup>10</sup> Como consecuencia, se ha producido una sobreoferta de este subproducto que ha provocado que pierda valor comercial y se haya terminado convirtiendo en un residuo de la industria del biodiésel,<sup>5,6,11</sup> con las repercusiones económicas y medioambientales que ello conlleva: eliminar el glicerol supone una serie de costes que perjudican la rentabilidad de la producción de biodiésel<sup>11</sup>, y suele contener sales e impurezas que pueden contaminar el terreno en el que se desecha<sup>12</sup>.

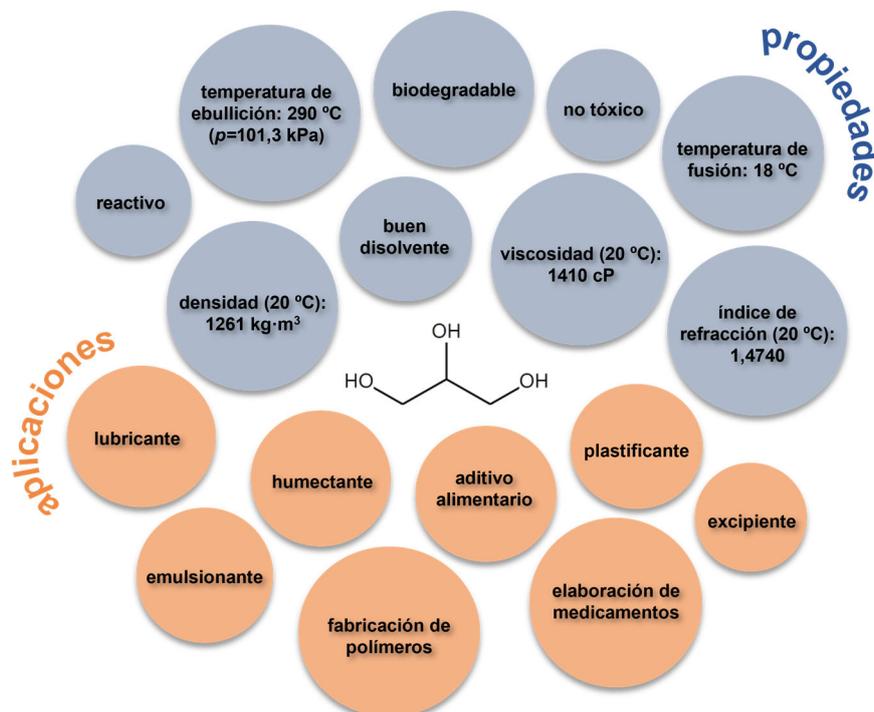
El glicerol reúne propiedades que lo convierten en un compuesto con un elevado potencial para producir toda clase de productos. Por ello, desde hace varios años se investiga la posibilidad de utilizarlo como materia prima para producir derivados de valor comercial,<sup>13</sup> lo que permitiría combatir la problemática causada por el exceso de glicerol. En este sentido, la comunidad científica ha desarrollado el concepto de *biorrefinería de glicerol*,<sup>5,6,14-18</sup> como analogía a las refinerías de petróleo. Bajo este término se agrupan todos aquellos procesos en los que se elaboran derivados de interés del glicerol con aplicaciones en diferentes ámbitos de la industria. Además de contribuir a la gestión de este residuo y reducir los problemas

medioambientales, promover este tipo de biorrefinerías permitiría, por un lado, mejorar la viabilidad económica de la industria del biodiésel, y por otro, desarrollar una Industria Química más sostenible y menos dependiente de las materias primas de origen fósil, obteniendo los mismos productos que las refinerías pero utilizando fuentes renovables.

## 1.2. Propiedades del glicerol, aplicaciones y aumento de la producción

En la **Figura 1.2** se presenta la fórmula química del glicerol, junto con sus principales propiedades y aplicaciones. El glicerol, también conocido como glicerina o 1,2,3-propanotriol, es un alcohol alifático de tres carbonos, cada uno de ellos unidos a un grupo hidroxilo, -OH. Se presenta como líquido a temperatura ambiente y es biodegradable, no-tóxico y muy poco volátil.<sup>19</sup> Además, es soluble en agua, en alcoholes de cadena corta y en compuestos nitrogenados como aminas y piridinas. En cambio, es poco miscible en alcanos, en alcoholes alifáticos de cadena larga, en acetona y en compuestos halogenados. Aunque es viscoso, es buen disolvente de líquidos y sólidos, tanto orgánicos como inorgánicos. De hecho, sus propiedades como disolvente son comparables a las del agua debido a sus tres grupos hidroxilo, que le confieren una alta capacidad para formar puentes de hidrógeno.<sup>19</sup>

Sus aplicaciones son extensas. En la década de los 90 se utilizaba en la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria, donde se empleaba como humectante, excipiente o aditivo, entre otros usos.<sup>18</sup> Actualmente se estiman más de 2.000 aplicaciones diferentes, no solo en los sectores mencionados, sino también en otros como el del plástico o el del tabaco.<sup>19</sup>



**Figura 1.2.** Diferentes propiedades y aplicaciones del glicerol. Fuente: elaboración propia.

Sin embargo, a pesar de su versatilidad y de sus incontables aplicaciones, como ya se adelantaba en el **apartado 1.1** la oferta de glicerol ha terminado superando su demanda como consecuencia del rápido incremento en los últimos veinte años por el auge del biodiésel. La cantidad de glicerol producida a nivel mundial pasó de ser inferior a las 800.000 toneladas en 2001,<sup>16</sup> a estimarse en unos 3 millones de toneladas en 2020.<sup>20</sup> Si bien en los próximos años se prevé una ligera estabilización de la producción,<sup>21</sup> igualmente continuará existiendo una fuente constante de glicerol inasumible por la demanda del mercado, que es necesario remediar. Todo esto ha tenido una clara repercusión en su precio, que ha experimentado una drástica disminución estos años, sobre todo a partir de 2003.<sup>22</sup> En el año 2000, el precio del glicerol refinado (con una concentración del 99,5%) rondaba los 4.000 €/t en Estados Unidos y los 2.000 €/t en la Unión Europea.<sup>22</sup> Sin embargo, en 2009 rondaba ya los 500 €/t en ambos lugares,<sup>22</sup> lo que supuso una disminución del precio del 87,5% y del 75%, respectivamente. En 2009, el precio del glicerol sin refinar era prácticamente nulo.<sup>22</sup> Aunque a partir de 2009 el precio comenzó a recuperarse, todavía en 2014 no había alcanzado, al menos en Estados Unidos, los niveles previstos.<sup>22</sup>

### 1.3. Biorrefinerías de glicerol

Para entender el significado de biorrefinería de glicerol, antes es necesario describir el concepto de biorrefinería. Al igual que una refinería convencional, las biorrefinerías son instalaciones industriales en las que se producen combustibles, productos químicos y energía, pero a diferencia de las primeras, utilizan biomasa o sus derivados como materia prima y no petróleo.<sup>23</sup> Se pueden llevar a cabo tres clases de procesos en las biorrefinerías<sup>23</sup>:

- **Térmicos:** transformación de naturaleza termoquímica, como la gasificación o la pirólisis.
- **Químicos:** transformación por reacción química, catalizada o no, como la hidrogenación o la transesterificación.
- **Biológicos o bioconversión:** transformación de las materias primas por acción de microorganismos, como la fermentación o la hidrólisis enzimática.

Partiendo de esta base, una biorrefinería de glicerol sería aquella que emplea glicerol para producir diferentes clases de productos siguiendo alguna de las tres vías mencionadas. Por medio de procesos térmicos se podría obtener, por ejemplo, gas de síntesis; con procesos químicos se podría producir acroleína, y a través de procesos biológicos se podría sintetizar ácido láctico.<sup>16</sup> Actualmente existen algunas plantas donde se elaboran productos a partir del glicerol, como el 1,2-propanodiol o la epíclorhidrina.<sup>24</sup> Sin embargo, el concepto de biorrefinería de glicerol es relativamente reciente y se encuentra poco extendido en la práctica

industrial, debido probablemente a una falta de conocimiento sobre los procesos.

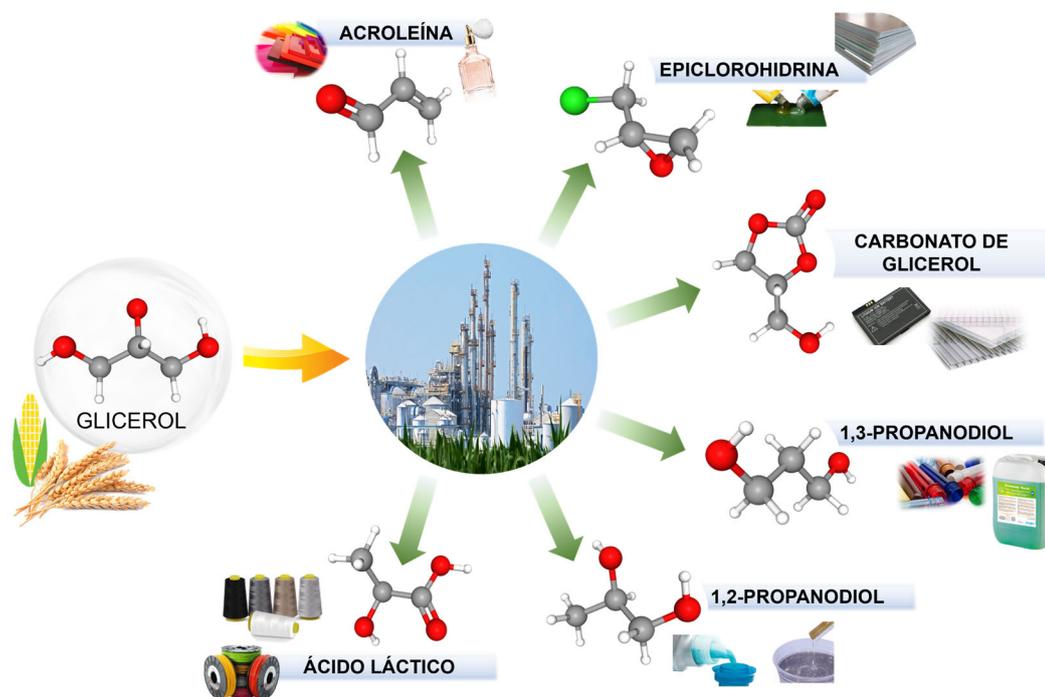
Ante las perspectivas de futuro del sector del biodiésel y, en consecuencia, el interés por la revalorización del glicerol, en la Unión Europea se han llevado a cabo diferentes proyectos relacionados con la producción de derivados del glicerol de valor comercial, todos ellos dentro del contexto de las biorrefinerías. Entre 2008 y 2011, Alemania coordinó un proyecto denominado PROPANERGY<sup>25</sup> en el que se estudiaron y desarrollaron procesos biológicos (tanto a nivel de laboratorio como en planta piloto) que fueran capaces de producir biogás, 1,3-propanodiol y fertilizantes a partir de glicerol. Paralelamente, entre 2008 y 2012, Dinamarca coordinó también otro proyecto, llamado GLYFINERY,<sup>26</sup> de naturaleza similar al anterior: se identificaron los mejores microorganismos y procesos de fermentación para transformar el glicerol, se optimizaron estos últimos y se desarrollaron y optimizaron también los procesos de separación y purificación. Más tarde, entre 2013 y 2017, España coordinó un proyecto denominado GRAIL<sup>27</sup> en el que se desarrollaron tecnologías relacionadas principalmente con el campo de la biotecnología, para convertir el glicerol en diferentes productos, como el ácido butírico, el hidrógeno o el disacárido trehalosa, entre muchos otros.

#### 1.4. Principales derivados del glicerol de interés comercial

En la literatura se puede encontrar una amplia lista de productos de interés comercial que se pueden producir a partir del glicerol, ver **Figura 1.3**.<sup>14,15,18,28,29</sup> No obstante, no todos tienen el mismo valor, ni el mismo tamaño de mercado, ni permiten valorizar por igual el glicerol. Asimismo, la producción puede resultar más o menos costosa, dependiendo de factores como las condiciones de reacción o la complejidad de la separación, que también conviene tener en cuenta. Incluso la huella hídrica o de carbono y, por tanto, el impacto medioambiental, puede ser diferente. A continuación, se presentan algunos de los derivados del glicerol más estudiados y relevantes a nivel comercial:

- **Acroleína.** Aldehído insaturado utilizado como intermedio de muchos productos: ácido acrílico (empleado para la fabricación de polímeros y pinturas), aromas, fragancias, etc.<sup>19</sup> También es importante su uso como biocida.<sup>19</sup> Habitualmente se obtiene a partir del propileno, pero producirlo a partir del glicerol presenta dos ventajas: es más sostenible (el propileno es un derivado del petróleo) y económico (debido al aumento del precio del propileno).<sup>30</sup>
- **Ácido láctico.** En los últimos años ha aumentado el interés por este ácido y se espera que su mercado continúe creciendo debido a sus numerosas aplicaciones. Una de las más destacadas es su utilización como monómero para la producción de poli(ácido láctico), el cual se emplea para producir plásticos biodegradables.<sup>18</sup> Se suele producir

industrialmente a partir de la fermentación enzimática de azúcares, pero esta vía presenta desventajas, como una baja productividad. Se ha observado que la utilización de glicerol como materia prima resulta una alternativa apropiada.<sup>18</sup>



**Figura 1.3.** Diferentes derivados del glicerol de interés comercial. Fuente: elaboración propia.

- **Epíclorhidrina.** Epóxido de gran interés industrial que se utiliza para la producción de resinas epóxicas (utilizadas como adhesivo, aislante, material de recubrimiento, etc.) y de elastómeros.<sup>19</sup> Se suele producir a partir de propileno y cloro, pero los inconvenientes que conlleva esta ruta (encarecimiento del propileno, bajo rendimiento, toxicidad del cloro y producción elevada de residuos) ha intensificado la búsqueda de materias primas más baratas y renovables, como es el caso del glicerol.<sup>31</sup>
- **1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol.** Ambos son dioles con una amplia variedad de aplicaciones. Se usan como aditivos alimentarios, reactivos en la producción de polímeros, en detergentes, en productos cosméticos y medicinas, etc.<sup>32,33</sup> En la actualidad se producen a partir del petróleo, pero el glicerol se ha convertido en una alternativa atractiva a su origen fósil.<sup>33,34</sup>
- **Carbonato de glicerol (CGL).** Es uno de los derivados del glicerol más prometedores y actualmente se produce a escala industrial a partir de él.<sup>18,35</sup> Se trata de un éster con múltiples aplicaciones, entre las que se encuentra la síntesis de polímeros, producción de cosméticos, su utilización como aditivo de biocombustibles, etc.<sup>35,36</sup> Es considerado uno de los compuestos que permite alcanzar mayor beneficio económico y ambiental por kilogramo de glicerol utilizado.<sup>5</sup> Aunque existen diversas rutas para su síntesis, las

más seguras y sostenibles, y al mismo tiempo las más apoyadas por la comunidad científica, utilizan glicerol como reactivo.<sup>37</sup>

En resumen, en los últimos años ha aumentado el interés de la comunidad científica por la utilización del glicerol como materia prima para la producción industrial de derivados de interés comercial. Se han comenzado a investigar nuevos procesos y a estudiar nuevas tecnologías; incluso se han realizado análisis tecno-económicos. Sin embargo, aunque este planteamiento se presente como una alternativa prometedora, con importantes ventajas económicas y medioambientales, en la literatura se reportan algunos problemas relacionados con varios de los procesos que la comunidad científica plantea llevar a cabo en una hipotética biorrefinería. Por tanto, para que estos procesos sean una realidad, primero será necesario valorar y solucionar los posibles inconvenientes que se puedan encontrar.





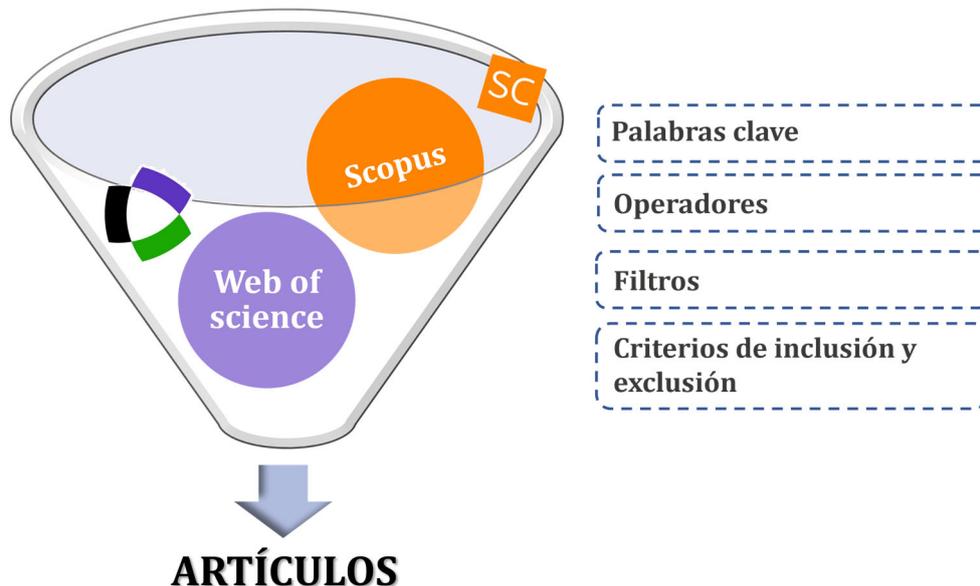
## 2. Objetivos

---

Partiendo del planteamiento anterior, el principal objetivo de este Trabajo Fin de Máster es *realizar una revisión bibliográfica sistemática y objetiva de los avances realizados y de los problemas detectados en la última década (2012-2022) en la producción de derivados del glicerol, enmarcándolo en un contexto industrial*. Como objetivos específicos, se persiguen los siguientes:

- Obtener una visión global de la producción científica existente en la literatura.
  - Clasificar los diferentes avances producidos en la obtención de derivados del glicerol.
  - Revisar los principales inconvenientes asociados a la producción de derivados del glicerol.
  - Detectar potenciales líneas de investigación que deban ser abordadas por la comunidad científica para contribuir al desarrollo de las biorrefinerías de glicerol.
-





## 3. Metodología

En este apartado se presenta la metodología seguida para llevar a cabo la búsqueda y selección de los trabajos que componen esta revisión bibliográfica, que incluye también un breve análisis bibliométrico de la producción científica relacionada. Se comenzará indicando las bases de datos utilizadas, siguiendo con las palabras clave, operadores y filtros empleados, la estrategia seguida para realizar el análisis bibliométrico y, por último, los criterios de inclusión y exclusión de los trabajos encontrados en las bases de datos.

### 3.1. Bases de datos

La utilización de una sola base de datos puede sesgar los resultados de una revisión bibliográfica, ya que el número de publicaciones recogidas por cada plataforma es diferente. Por ello, no es extraño que un determinado trabajo se encuentre incluido en una base de datos pero no en otra. Para evitar este problema, se realizaron rastreos bibliográficos en dos plataformas diferentes: *Web of Science* (WoS)<sup>38</sup> y Scopus,<sup>39</sup> elegidas por su carácter multidisciplinar y por ser bases de datos consolidadas en el ámbito científico.

### 3.2. Estrategia de búsqueda: palabras clave, operadores y filtros

En WoS la búsqueda se realizó mediante tópicos. En Scopus se hizo una búsqueda de documentos, a través de la coincidencia de términos en el título, en el *abstract* y/o en las palabras clave. En todos los casos se emplearon operadores booleanos (AND y OR) y de truncamiento (\*), y se aplicaron los siguientes filtros:

- Mostrar solo artículos y revisiones
- escritos en inglés y/o en español y
- publicados en la última década (periodo 2012-2022).
- Además, debido al elevado número de trabajos encontrados relacionados con medicina, se excluyó la base de datos *MEDLINE*<sup>®</sup> en WoS y el área de estudio *Medicine* en Scopus.

Se realizaron dos clases de búsquedas modificando las palabras clave: ① primero se buscaron trabajos relacionados con los avances en la producción de derivados del glicerol. Las palabras clave introducidas en el buscador de WoS y Scopus fueron:

*(“glycerol biorefinery” OR glycerol) AND (oportunit\* OR progress OR advanc\* OR development\*) AND industr\**

La búsqueda se realizó el 30 de diciembre de 2021. Aplicando los filtros mencionados, se registraron 925 resultados en WoS y 1008 en Scopus. ② En segundo lugar, se buscaron trabajos relacionados con problemas detectados en la producción de los derivados del glicerol. Se utilizaron los siguientes términos clave:

*(“glycerol biorefinery” OR glycerol) AND (problem\* OR drawback\* OR issue\* OR challeng\*) AND analysis*

La búsqueda se llevó a cabo el 30 de diciembre de 2021 y se aplicaron los mismos filtros. Se registraron 803 resultados en WoS y 898 en Scopus.

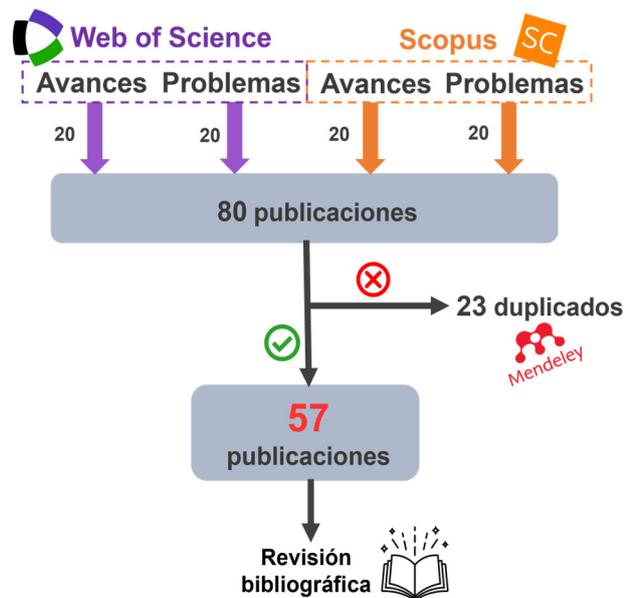
### 3.3. Análisis bibliométrico

Para conocer la tendencia y las características de la producción científica relacionada con la temática de este trabajo, se realizó un análisis bibliométrico entre los años 2012 y 2022 en WoS y Scopus. No se aplicaron más filtros que este y se utilizaron las palabras clave y operadores de las búsquedas ① y ②. A continuación, se anotó, para las dos clases de búsquedas: (a) el número total de publicaciones por año, (b) los tres tipos de documentos con mayor número de resultados, (c) las tres revistas con mayor número de publicaciones relacionadas, (d) las tres áreas de investigación en las que más se publica y (e) los tres

primeros países con más publicaciones. El análisis bibliométrico se realizó el 20 de enero de 2022.

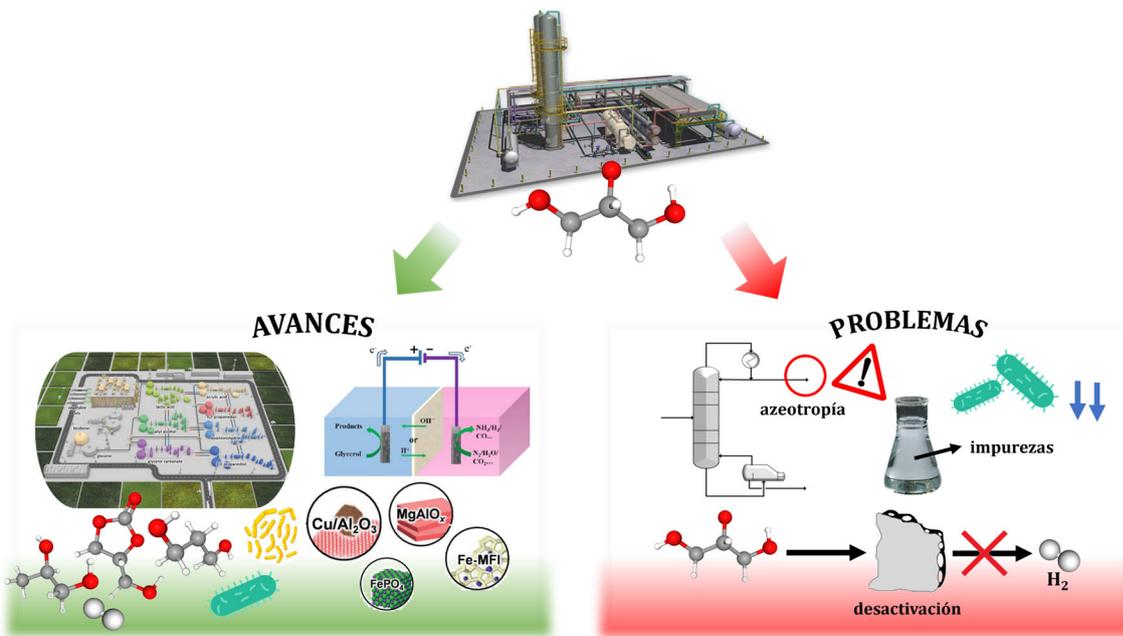
### 3.4. Criterios de inclusión y exclusión de trabajos

Los artículos recuperados por las dos bases de datos al realizar la búsqueda siguiendo la estrategia indicada en el apartado 3.2 se ordenaron de mayor a menor relevancia. A continuación, de todos los artículos encontrados en la búsqueda ①, se seleccionaron los 20 primeros de WoS y de Scopus que se ajustaban a la temática del presente trabajo. Lo mismo se hizo con los artículos encontrados en la búsqueda ②, resultando un total de 80 artículos. Para seleccionar los trabajos y confirmar su adecuación a este trabajo, se revisaron los *abstracts*. En caso de duda, también se realizó una lectura de la introducción y de las conclusiones. Los 80 trabajos seleccionados se almacenaron en el gestor bibliográfico Mendeley y se eliminaron los duplicados. De esta forma, se obtuvo un total de 57 artículos con los que trabajar, datados entre los años 2012 y 2022. En la **Figura 3.1** se muestra un esquema que resume la metodología seguida.



**Figura 3.1.** Metodología seguida en la búsqueda bibliográfica.  
Fuente: elaboración propia.





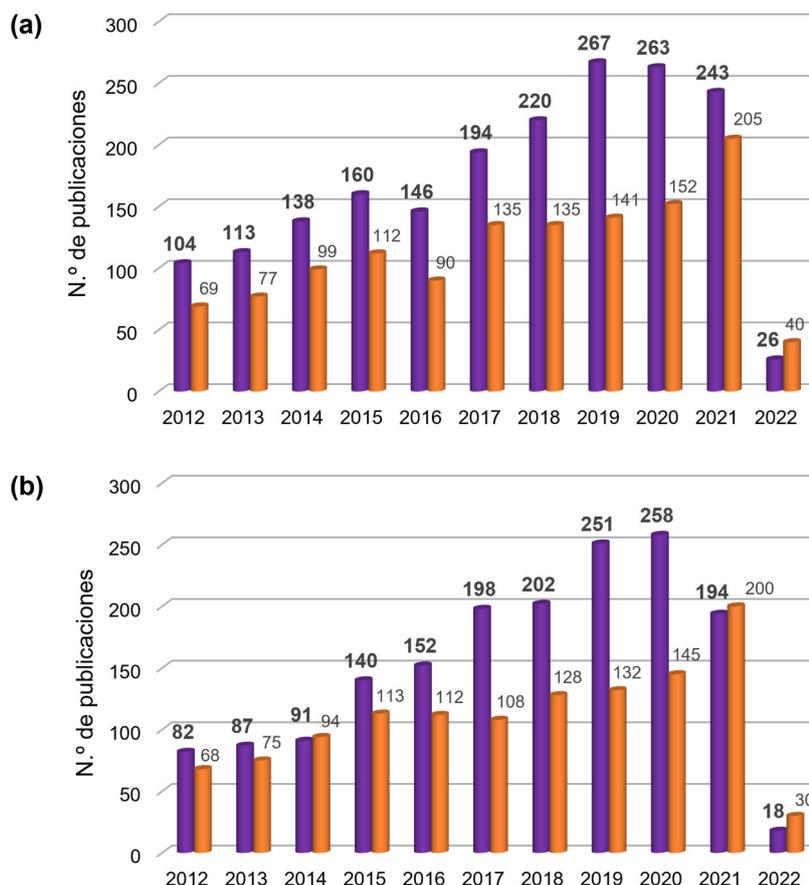
## 4. Presentación y discusión de resultados

### 4.1. Resultados del análisis bibliométrico

En este apartado se presentan y discuten los principales resultados del análisis bibliométrico. Primero se discute la tendencia de la producción científica entre el año 2012 y el 20 de enero de 2022, y posteriormente se analizan las características de los trabajos publicados en dicho periodo de tiempo.

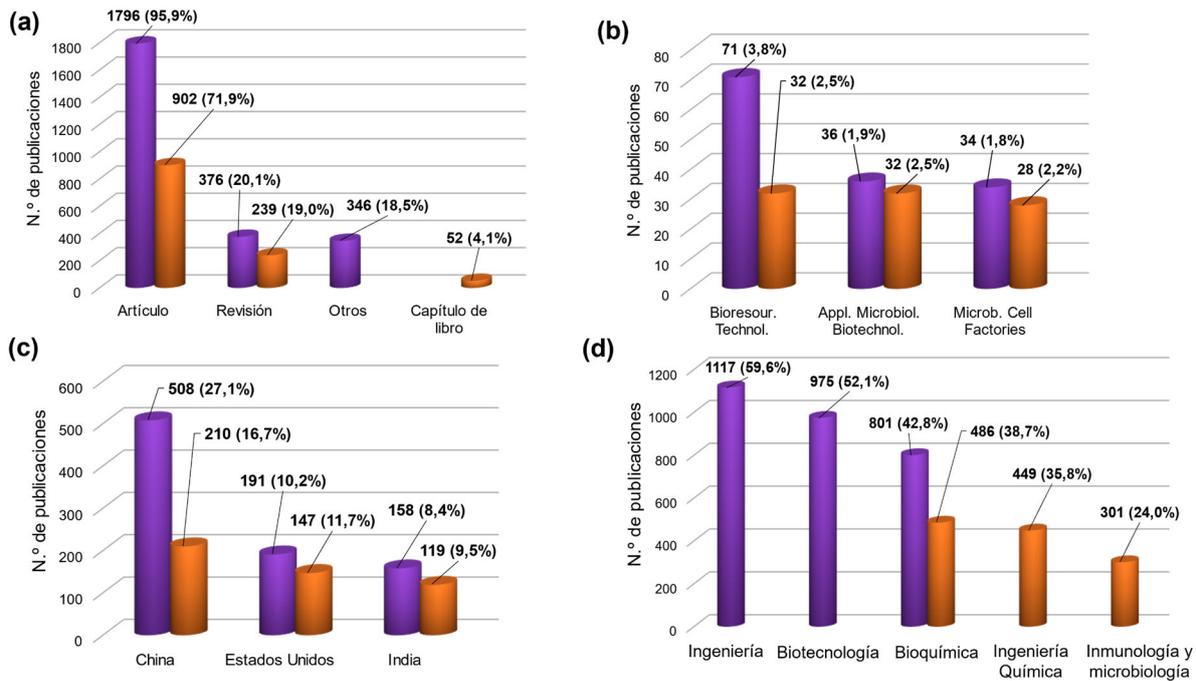
La **Figura 4.1a** recoge la evolución de la producción científica relacionada con los avances en la elaboración de derivados del glicerol y la **Figura 4.1b** la tendencia de la producción científica relacionada con los problemas detectado en estos procesos. Los datos de WoS y Scopus reflejan una tendencia creciente en el número de publicaciones en todo el periodo de tiempo analizado, lo que pone de manifiesto el interés por la utilización de glicerol como materia prima. En todos los casos, WoS describe un ritmo de crecimiento superior a

Scopus y registra un mayor número de publicaciones. Comparando las dos gráficas, se observa que el número de trabajos es similar, aunque es superior en el caso de la **Figura 4.1a**. Es decir, existe más inclinación por el desarrollo de nuevos procesos y tecnologías que por el estudio y solución de posibles problemas.



**Figura 4.1.** Número de publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática aborda (a) los avances en la producción de derivados del glicerol (búsqueda ①) y (b) los problemas encontrados en estos procesos (búsqueda ②). Fuente: elaboración propia.

La **Figura 4.2** muestra las características de las publicaciones relacionadas con los avances en la producción de derivados del glicerol. El artículo es el formato escogido mayoritariamente para publicar estos progresos, seguido por el artículo de revisión (**Figura 4.2a**). La revista preferida para ello es, según WoS, *Bioresources Technology*; aunque, según Scopus, la revista mencionada, *Applied Microbiology and Biotechnology* y *Microbial Cell Factories* se sitúan prácticamente al mismo nivel en cuanto a número de publicaciones (**Figura 4.2b**). China es el país en el que más se investiga, seguido por Estados Unidos (**Figura 4.2c**). Con respecto a las áreas de investigación, existe una diferencia considerable entre las dos bases de datos. Según WoS, los campos principales son *Ingeniería*, *Biología* y *Bioquímica*. Por el contrario, de acuerdo con Scopus, las áreas que mayor número de publicaciones reúnen son *Bioquímica*, *Ingeniería Química* e *Inmunología y microbiología* (**Figura 4.2d**).

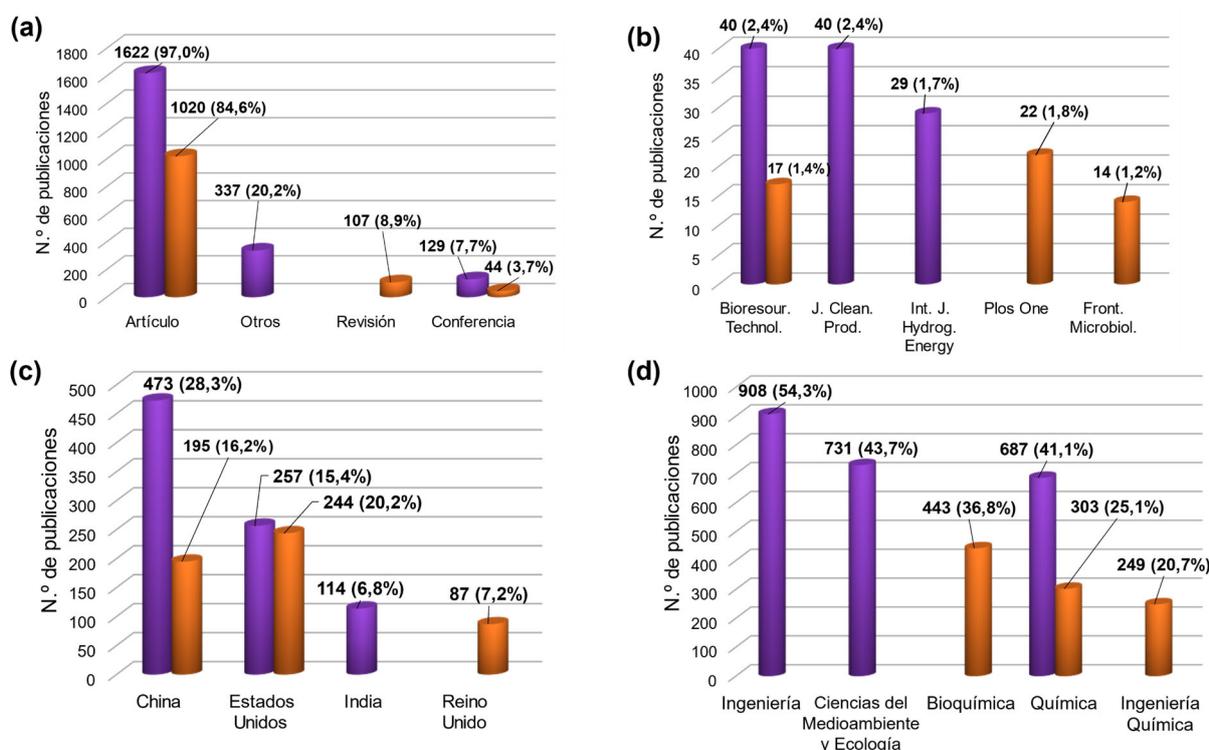


**Figura 4.2.** Características de las publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática está relacionada con los avances llevados a cabo en la producción de derivados del glicerol. (a) Primeros tres tipos de documentos con mayor número de resultados, (b) primeras tres revistas con mayor número de trabajos, (c) primeros tres países con más publicaciones y (d) primeras tres áreas de investigación en las que más se publica. Los porcentajes mostrados entre paréntesis se han calculado con respecto al número total de publicaciones recuperadas por Web of Science (1873) y Scopus (1255) en el periodo de tiempo mencionado. Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta la temática de las revistas y las áreas de investigación con mayor número de trabajos, se evidencia un notable interés por parte de la comunidad científica por la utilización de microorganismos para la conversión del glicerol. Muchos productos de valor comercial, como el ácido láctico y otros no mencionados como el etanol, se pueden obtener por procesos biológicos, como la fermentación de glicerol.<sup>14</sup> Este tipo de procesos ha ganado un gran interés en los últimos años por sus ventajas frente a las rutas convencionales, lo que explicaría los resultados del análisis bibliométrico. No obstante, también debe tenerse en cuenta que existe un número importante de trabajos relacionados con el campo de la medicina entre los resultados, como así lo demuestra Scopus: *Inmunología y microbiología* es el tercer campo de investigación más importante, cuyas investigaciones también tienen cabida en revistas como *Applied Microbiology and Biotechnology*. Además, de los 1873 trabajos recuperados por WoS, 857 se incluyen dentro de la base de datos *MEDLINE*<sup>®</sup>, es decir, cerca de un 46%. Por este motivo, uno de los filtros aplicados para llevar a cabo la selección de los artículos con los que realizar la revisión bibliográfica ha sido excluir *MEDLINE*<sup>®</sup> de la búsqueda (ver apartado 3.2).

La **Figura 4.3** muestra las características de las publicaciones relacionadas con problemas detectados en la producción de derivados del glicerol. Las dos bases de datos

coinciden en que el artículo es también el formato preferido para publicar los estudios (**Figura 4.3a**), pero no hay consenso con las revistas ni con las áreas de publicación en las que más se publica. Según WoS, las revistas principales son *Bioresources Technology* y *Journal of Cleaner Production*. En cambio, para Scopus, la revista con mayor número de publicaciones es *Plos One*, seguida muy de cerca por *Bioresources Technology* y *Frontiers in Microbiology* (**Figura 4.3b**). Al igual que en la **Figura 4.2**, entre los países que más publican se encuentran China, Estados Unidos e India (**Figura 4.3c**). En este caso, se incluye también Reino Unido. Según WoS, el país con mayor número de publicaciones es China, y según Scopus, es Estados Unidos. Entre los campos de investigación que reúnen mayor número de trabajos de nuevo se encuentran *Ingeniería*, *Bioquímica* e *Ingeniería Química*. Se incluye en este caso *Química* y *Ciencias del Medioambiente y Ecología* (**Figura 4.3d**). Según WoS, *Ingeniería* es el área que reúne mayor número de estudios, y según Scopus, es *Bioquímica*.



**Figura 4.3.** Características de las publicaciones registradas por Web of Science (■) y Scopus (■) en el periodo de tiempo 2012-2022, cuya temática está relacionada con los problemas encontrados en la producción de derivados del glicerol. (a) Primeros tres tipos de documentos con mayor número de resultados, (b) primeras tres fuentes con mayor número de trabajos, (c) primeros tres países con más publicaciones y (d) primeras tres áreas de investigación en las que más se publica. Los porcentajes mostrados entre paréntesis se han calculado con respecto al número total de publicaciones recuperadas por Web of Science (1672) y Scopus (1205) en el periodo de tiempo mencionado. Fuente: elaboración propia.

En este caso, no solo hay revistas relacionadas con la microbiología, sino también otras multidisciplinarias, como *Plos One* y *Journal of Cleaner Production*. Destaca también la presencia de la revista *International Journal of Hydrogen Energy*, lo que pone de manifiesto la

existencia de problemas relacionados con la producción de hidrógeno, cuya producción a partir de glicerol ha ganado interés en los últimos años.<sup>40</sup> La temática de las revistas y las áreas de investigación sugiere que también se han detectado problemas en la utilización de microorganismos.

Por otra parte, Estados Unidos es uno de los principales productores de biodiésel del mundo,<sup>41,42</sup> lo que explicaría que sea uno de los países en los que más trabajos se publican sobre el glicerol. China, por el contrario, no es uno de los mayores productores; no obstante, sí que ha aumentado su interés por este biocombustible.<sup>43</sup> De hecho, se considera que, debido a los recursos de los que dispone, tiene un gran potencial como productor.<sup>44</sup> Esto explicaría que sea, junto a Estados Unidos, uno de los países con mayor cantidad de publicaciones.

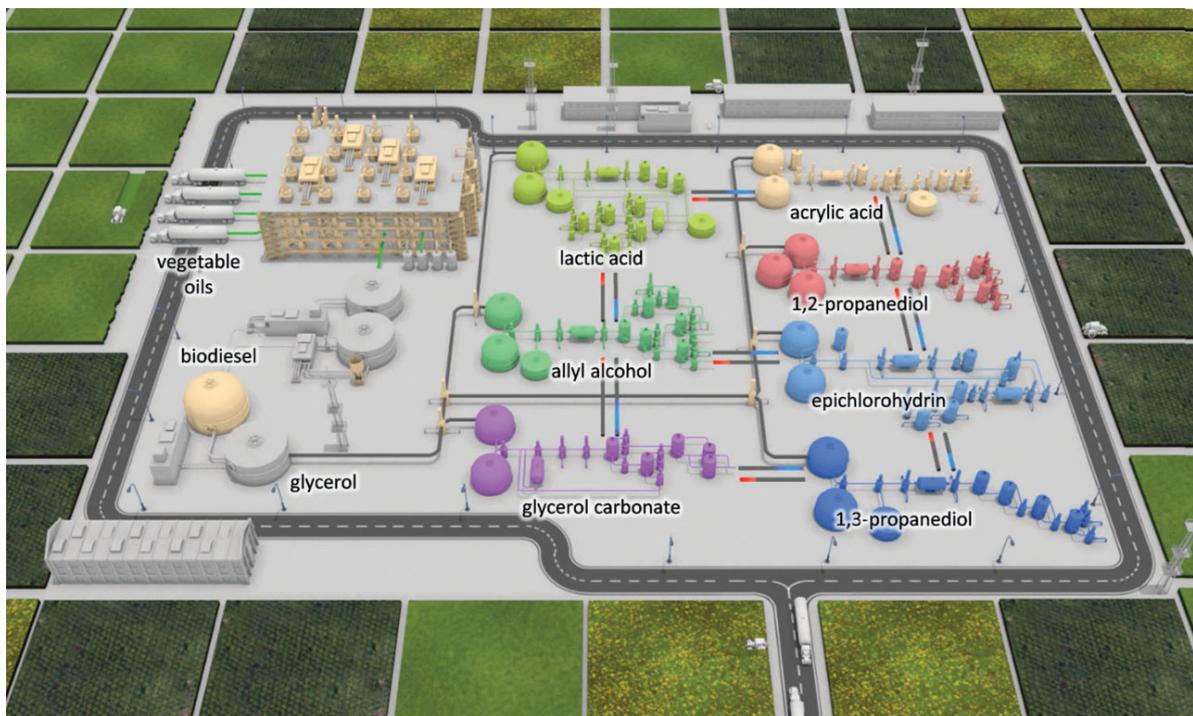
### 4.2. Avances en la producción de derivados del glicerol

De acuerdo con los objetivos de este trabajo, a continuación se presentan y discuten los principales progresos que se han realizado en la producción de derivados del glicerol. Este apartado se divide en un total de seis apartados diferentes atendiendo a la temática de los estudios consultados.

#### 4.2.1. *Análisis tecno-económico y ambiental de la producción de derivados del glicerol*

Antes de proyectar la construcción de una biorrefinería de glicerol, es necesario estudiar cuidadosamente aspectos como su ubicación, el número y la distribución de los procesos que contendrá, su impacto ambiental y la economía de la producción, con el fin de garantizar su viabilidad. En este sentido, recientemente algunos autores<sup>5,18</sup> han propuesto y comparado diferentes alternativas sobre cómo podría estructurarse una biorrefinería de este tipo, basándose fundamentalmente en criterios tecno-económicos y ambientales. No es lo mismo que la biorrefinería esté constituida por una sola línea de producción que por varias, que a su vez pueden estar interconectadas, o pueden operar de forma independiente. También importa la clase de compuestos que se producen en ella porque no todos tienen el mismo valor comercial. Las rutas de síntesis también se deben valorar, ya que no todas son rentables y, además, pueden existir problemas de separación, en cuyo caso será necesario buscar alternativas. En este sentido, **Lari y col.**<sup>18</sup> han propuesto dos modelos de biorrefinería de glicerol. El primero consiste en una biorrefinería que produce simultáneamente diferentes productos, todos de valor añadido (ácido láctico, ácido acrílico, CGL, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, epiclorhidrina y alcohol alílico), donde las líneas de producción están interconectadas de forma física y también energéticamente, de manera que el calor que se genera en una de ellas se pueda utilizar en otras (**Figura 4.4**). Asimismo, cada línea de producción se alimentaría con cantidades iguales de glicerol. Este modelo genera menos

costes de operación y emite menos gases de efecto invernadero que los procesos convencionales; sin embargo, no se obtiene un beneficio relevante. El otro modelo propuesto se basa en que la planta produzca solamente dos compuestos, en concreto, aquellos con mayores perspectivas de futuro, como son el 1,2-propanodiol y el CGL. Ambas líneas de producción también estarían interconectadas física y energéticamente. En este caso, el glicerol no se repartiría en partes iguales entre las dos líneas; en su lugar, se propone que un 80% se emplee para producir 1,2-propanodiol y el 20% restante para sintetizar CGL. Las implicaciones económicas y ambientales de este modelo son mejores que las del anterior, ya que conlleva menos costes de operación, se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> de la planta y se obtienen más beneficios económicos.



**Figura 4.4.** Esquema de una hipotética biorrefinería de glicerol. Fuente: Lari y col.<sup>18</sup>

Asimismo, **D'Angelo y col.**<sup>5</sup> evaluaron la viabilidad económica y medioambiental de los derivados del glicerol contemplados en el trabajo de **Lari y col. (2018)** (exceptuando la epichlorhidrina). En primer lugar, diseñaron un proceso de producción para cada uno de ellos con el software de simulación de procesos *Aspen Plus*® y, a continuación, estimaron los costes capitales y el impacto medioambiental de (a) una biorrefinería en la que se produce un compuesto por planta y (b) una biorrefinería en la que se producen varios compuestos simultáneamente, similar a la propuesta de **Lari y col. (2018)**, ver **Figura 4.4**. Para evaluar los costes capitales, los autores utilizaron tres métodos: Taylor, Guthrie y ACCE (*Aspen Capital Cost Estimator*). La viabilidad de la planta se estudió basándose en el beneficio anual neto (sin considerar impuestos) y el plazo de recuperación de la inversión. El impacto

ambiental se determinó considerando las siguientes tres métricas: la demanda energética acumulada, el potencial de efecto invernadero y el indicador EI99. Además, los estudios se realizaron variando la cantidad de glicerol consumida en el proceso, desde 10.000 t/año hasta 100.000 t/año. Los resultados revelaron que, si bien todos los procesos estudiados son rentables, el CGL es el derivado que proporcionaría mayores beneficios, seguido por el alcohol alílico. Por el contrario, el que menos beneficios aportaría sería el ácido acrílico. No obstante, producir 1,2-propanodiol y alcohol alílico, junto con CGL, pese a disminuir un 20% los beneficios, conseguiría reducir hasta un 100% el impacto ambiental de la biorrefinería por kilogramo de glicerol consumido.

**Posada y col.**<sup>14</sup> hicieron un trabajo similar. Realizaron un análisis económico de los siguientes derivados del glicerol: hidrógeno, acroleína, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etanol, ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico y poli-3-hidroxibutirato. Para realizar el estudio, los autores utilizaron los softwares *Aspen Plus*® y *Aspen Icarus Process Evaluator*®. De acuerdo con los resultados, todos los procesos son viables, aunque algunos de ellos son más rentables que otros. Concretamente, los que mayores beneficios aportan son el 1,2-propanodiol y el 1,3-propanodiol, mientras que los que menos ingresos aportan son el hidrógeno y el ácido succínico.

Como se puede observar, dependiendo de los compuestos contemplados en el estudio, así como de la metodología y herramientas utilizadas para llevar a cabo el análisis económico y ambiental, se pueden obtener resultados contradictorios entre diferentes trabajos. Según **D'Angelo y col. (2018)**, el CGL y el alcohol alílico son los derivados que aportarían mayores beneficios económicos. Sin embargo, **Posada y col. (2012)** determinaron que son el 1,2-propanodiol y el 1,3-propanodiol, ya que estos últimos no incluyeron en su análisis ni el CGL ni el alcohol alílico. En cualquier caso, los estudios coinciden en que la producción de derivados del glicerol es rentable, ya sea por rutas químicas o biológicas.

De acuerdo con la literatura,<sup>45</sup> las primeras fases de diseño de una planta o de un proceso cualquiera están sujetas a incertidumbre, debido a motivos como la ausencia, imprecisión o variación de datos con el tiempo. Si a esto se suma la amplia variedad de derivados del glicerol y de rutas existentes, y que la utilización de glicerol como materia prima es un concepto relativamente nuevo, la concepción de un proceso de este tipo que resulte rentable puede ser una labor ardua. Para tratar esta problemática, se han desarrollado metodologías<sup>45,46</sup> para ayudar a determinar, entre varios derivados del glicerol y con la incertidumbre que ello implica, aquellos compuestos cuya producción proporcionaría más ventajas económicas y, además, sería más sostenible. Estas metodologías se presentan

como herramientas para ser utilizadas en las primeras fases del diseño de un proceso, para facilitar la evaluación de las diferentes posibilidades que existen y la toma de decisiones.

#### 4.2.2. Desarrollo de catalizadores

La catálisis constituye uno de los pilares fundamentales de la Química Verde,<sup>47</sup> y es imprescindible para lograr una Industria Química más sostenible. Sobre todo, destaca la catálisis heterogénea, por las ventajas que supone frente a la catálisis homogénea: facilidad de separación del medio de reacción, posibilidad de reutilización, menor toxicidad y generación de residuos, mayor robustez, etc. El interés por los catalizadores heterogéneos se extiende a todos los ámbitos de la Tecnología Química, y ello incluye también a las biorrefinerías y a la producción de derivados del glicerol. Sin ir más lejos, la mayor parte de los procesos de producción estudiados en los trabajos de **Lari y col. (2018)**, **D'Angelo y col. (2018)** y **Posada y col. (2012)** (apartado 4.2.1) utilizan esta clase de catalizadores.

La cantidad de catalizadores heterogéneos propuestos en la literatura para la conversión del glicerol es extensa, como demuestran algunas revisiones bibliográficas realizadas al respecto.<sup>48-50</sup> Entre los catalizadores encontrados en la revisión realizada por **Zakaria y col.**<sup>50</sup> se incluyen sólidos bimetálicos o trimetálicos; óxidos y metales soportados sobre zeolitas, hidrotalcita o carbón activado; óxidos mixtos, etc.

**Wang y col.**<sup>48</sup> estudiaron la deshidratación, oxidación e hidrogenólisis del glicerol para la obtención de compuestos de tres átomos de carbono, entre los que se encuentran la acroleína, el ácido láctico y el 1,2-propanodiol. Entre los catalizadores empleados para la deshidratación del glicerol se incluyen óxidos como el  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y sólidos mesoporosos como el SBA-15 o el MCM-41. Para la oxidación se utilizan metales nobles, como el Pt; metales de transición, como el Fe o el Nb; y metales soportados sobre óxidos, como el  $\text{Cu/ZrO}_2$ . En la hidrogenólisis se emplean metales soportados sobre zeolitas, como el Pt/ZSM-5, y sobre óxidos, como el  $\text{Pt/WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  o el  $\text{Pt/WO}_x$ .

En la revisión de **Yang y col.**<sup>49</sup> se recogen también catalizadores heterogéneos empleados en la síntesis de otros compuestos, concretamente, dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido tartrónico y ácido hidroxipirúvico.

En la **Tabla 4.1** se muestra una selección de catalizadores propuestos en la literatura para la conversión del glicerol.

**Tabla 4.1.** Selección de catalizadores heterogéneos propuestos para la conversión del glicerol en derivados de interés comercial.

Producto	Reacción	Catalizador	Ref.
Carbonato de glicerol	Sustitución nucleofílica	MgAlO <sub>x</sub>	5,18
	Transesterificación	CaO	50
Dihidroxiacetona	Oxidación	Fe-MFI	5,18
		Au	50
	Deshidratación	PtSb/MWCNT	49
		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48
Pirualdehído	Deshidratación+oxidación	Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18
Gliceraldehído	Oxidación	Pt/NCNT	49
Acroleína	Deshidratación	FePO <sub>4</sub>	5,18
		HZSM-5	50
		MCM-41	48
1,2-propanodiol	Deshidratación+hidrogenación	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18
	Hidrogenólisis	Cu-Ni	50
		Cu-Pt/SiO <sub>2</sub>	48
1,3-propanodiol	Deshidratación+hidrogenación	Pt/WO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,18
	Hidrogenólisis	Pt/WO <sub>x</sub>	48
Alcohol alílico	Deshidratación+hidrogenación	Ag/ZSM-5	5,18
Ácido láctico	Oxidación	Cu-Pt/AC	50
		Cu/ZrO <sub>2</sub>	48
Aromáticos (benceno, tolueno, xileno)	Desoxigenación+deshidratación	0,3 M NaOH/HZSM-5	50
Olefinas (etileno, propileno, butileno)	Deshidratación+deshidrogenación	Cu/ZSM-5	50
Solquetal	Acetalización	HR/Y-W20	50
Hidrógeno	Reformado	TiO <sub>2</sub> /rGO(3%)/Pt(3,8%)	50
	Reformado con vapor	Rh/NiMg/AC	50
Ácido glicérico	Oxidación	Pt <sub>9</sub> Sn <sub>1</sub> /C	48
		Pt/MWCNT	49
Ácido tartárico	Oxidación	AuPt	49
Ácido hidroxipirúvico	Oxidación	Bi-Pt	50

### 4.2.3. Electrocatalisis

La electrocatalisis es una técnica prometedora para la producción de derivados del glicerol, sobre todo de dos y tres átomos de carbono. Aunque todavía está en desarrollo, se han obtenido buenos resultados produciendo ácido glicérico y gliceraldehído,<sup>51</sup> demostrando su potencial como técnica de oxidación.<sup>52</sup> Al igual que otras técnicas electrocatalíticas, el sistema consiste en un cátodo y un ánodo sumergidos en un electrolito, ambos conectados a una fuente de corriente. El glicerol se oxida en el ánodo, donde se obtiene el compuesto de interés y se generan protones y electrones. En el cátodo, estos protones y electrones forman hidrógeno, que se puede utilizar para producir calor, electricidad o como agente reductor.<sup>51</sup>

Los reactores electrocatalíticos utilizados para la oxidación del glicerol son, en comparación con los reactores catalíticos tradicionales, más baratos, ya que el proceso de reacción es relativamente más sencillo y son más fáciles de diseñar.<sup>51</sup> Sin embargo, uno de los aspectos clave de la oxidación electrocatalítica del glicerol, del que depende su aplicación a escala industrial, es el electrocatalizador. Entre otros aspectos, el material elegido debe ser sostenible, eficaz, económicamente asequible y resistente a la desactivación. Un electrocatalizador frecuente es el de Pt/C; sin embargo, presenta varias desventajas, como el elevado coste del Pt y la facilidad de desactivación en presencia de monóxido de carbono y otras especies carbonáceas.<sup>51</sup> Por tanto, existe un gran interés en la comunidad científica por la búsqueda de electrocatalizadores alternativos. **Fan y col.**<sup>52</sup> revisaron los electrocatalizadores propuestos en la literatura para llevar a cabo la oxidación del glicerol y los clasificaron en tres categorías:

- (i) Metales nobles, entre los que se encuentran los siguientes: Ag, Pt, Au, Pd y Ru. También se han estudiado combinaciones de algunos de ellos, como el Pt<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>@Ag, o catalizadores formados por Au y Pd soportados sobre nanotubos de carbono.
- (ii) Catalizadores constituidos por metales de transición básicos, como Ni, Co y Cu; y sus combinaciones, como NiCoO<sub>2</sub> o MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).
- (iii) Catalizadores híbridos que contienen ambas clases de metales. Se ha estudiado, por ejemplo, la adición de Fe, Co, Ni o Cu a metales nobles como el Pd o el Pt.

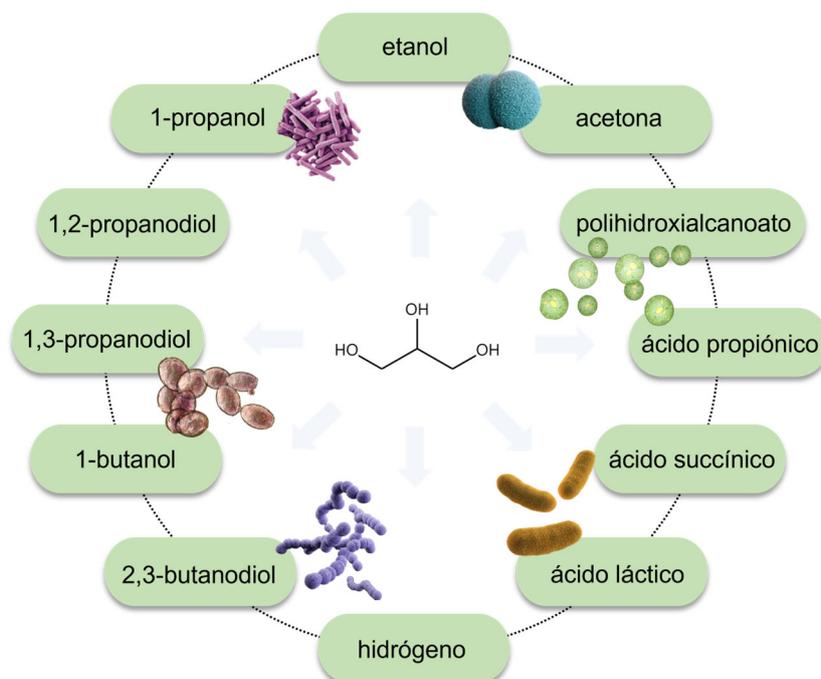
Por otra parte, **Alaba y col.**<sup>51</sup> hicieron una revisión sobre posibles electrocatalizadores capaces de sustituir el Pt/C, que fueran baratos, sostenibles y tuvieran buena actividad catalítica. Los autores clasificaron las alternativas encontradas en tres grupos:

- (i) Catalizadores de Pd, Au, Ag o Ni.
- (ii) Catalizadores bimetalicos y trimetalicos que combinan, respectivamente, dos o tres de los metales anteriores. Entre los bimetalicos se encuentran, por ejemplo, las nanopartículas de Pd-Ni, y entre los trimetalicos el Pd-Co(III)/Au.

- (iii) Materiales carbonáceos (grafeno, carbón activado, grafito) dopados con heteroátomos, como N, B o F, a los que se les puede incorporar también metales de transición para mejorar sus propiedades, como Mn, Fe o Co.

#### 4.2.4. Bioconversión del glicerol

Son muchos los productos de interés comercial que se pueden producir a partir del glicerol utilizando microorganismos<sup>53-56</sup> (**Figura 4.5**). En comparación con otras materias primas de origen renovable, como los azúcares procedentes de biomasa lignocelulósica (por ejemplo, la glucosa), el glicerol tiene mayor capacidad de reducción; lo que significa que a partir de él se puede obtener más diversidad de productos y con mayor rendimiento.<sup>53</sup> Aunque la mayor parte de los estudios se han realizado con bacterias, las microalgas<sup>57</sup> o las levaduras<sup>58</sup> también son capaces de transformar el glicerol. Existe un gran interés en la comunidad científica por este tema, y prueba de ello es el elevado número de artículos relacionados disponibles en la literatura. Sin embargo, aunque los resultados son prometedores, hasta la fecha no parece que ninguna de estas investigaciones se haya materializado en un proceso industrial real que pueda formar parte de una biorrefinería. **Westbrook y col.**<sup>53</sup> hicieron una extensa revisión sobre los microorganismos capaces de transformar el glicerol. *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium*, *Lactobacillus* y *Escherichia coli* son algunas de las especies bacterianas más importantes y con mayores perspectivas desde un punto de vista industrial. Sin embargo, las cantidades producidas y la selectividad hacia los productos deseados no siempre alcanzan los niveles previstos.



**Figura 4.5.** Ejemplos de productos de valor añadido que se pueden producir mediante bioconversión del glicerol. Fuente: elaboración propia.

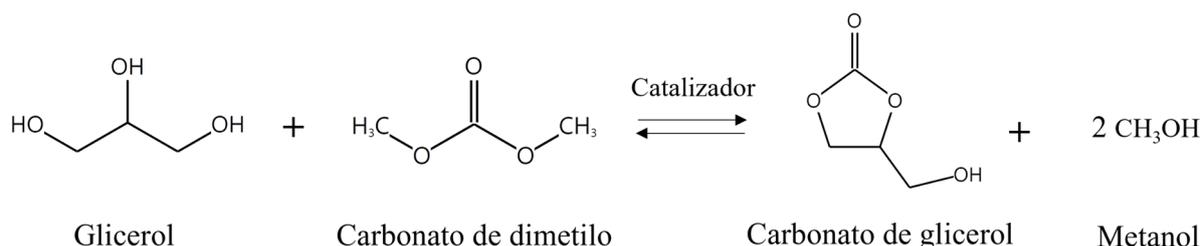
De acuerdo con la información recogida en la literatura, dos de los productos más estudiados en la comunidad científica para ser producidos por bioconversión son el 1,3-propanodiol y el hidrógeno. Existe una extensa variedad de bacterias capaces de transformar, al menos a escala de laboratorio, el glicerol en 1,3-propanodiol por fermentación. Según **Zhu y col.**,<sup>59</sup> de todas las bacterias estudiadas, las que mayores perspectivas presentan de cara a utilizarse en la industria son las especies *Klebsiella pneumoniae* y *Clostridium butyricum*. Aunque la producción de este compuesto cuenta con numerosos inconvenientes que ralentiza su desarrollo industrial (ver **apartados 4.3.3 y 4.3.4**), se han desarrollado diferentes métodos<sup>59</sup> para incrementar la eficacia de los procesos, como la mutagénesis (esto es, inducir mutaciones en los microorganismos) o la inmovilización celular (es decir, adhesión de las bacterias a la superficie de un sólido). En el trabajo de **Sun y col.**<sup>60</sup> se presenta también la electrosíntesis microbiana, una tecnología innovadora que permite modificar el ritmo y las condiciones de fermentación de las bacterias para producir 1,3-propanodiol (y otros productos de interés comercial) con mayor eficacia que la fermentación convencional.

Con respecto al hidrógeno, son cuatro las rutas posibles para su obtención a partir de glicerol: biofotólisis, fotofermentación, fermentación oscura y proceso híbrido.<sup>57</sup> La biofotólisis se basa en la utilización de microorganismos fotosintéticos, como las algas, que producen hidrógeno mediante la ruptura de moléculas de agua en presencia de luz solar. El glicerol actúa como una fuente externa de carbono, contribuyendo a aumentar la producción. La fotofermentación utiliza bacterias fotosintéticas para convertir, en condiciones aerobias o anaerobias y en presencia de luz solar, el glicerol en hidrógeno. En cambio, la fermentación oscura emplea bacterias capaces de transformar el glicerol sin recurrir a la luz solar y en condiciones anaerobias. El proceso híbrido consiste en la combinación de las dos clases de fermentación mencionadas. De acuerdo con la información recogida por **Haron y col.**,<sup>57</sup> el rendimiento varía según la ruta de síntesis, el microorganismo empleado (existen diferentes especies, entre los que se encuentra *Escherichia coli*, *Bacillus* y *Clostridia*), el reactor utilizado (los tipo *batch* son los más estudiados) y las condiciones de reacción (pH, temperatura, concentración de nutrientes...). No obstante, los valores generalmente oscilan entre 0,50 y 6,69 mol de H<sub>2</sub> por mol de glicerol.<sup>57</sup>

#### **4.2.5. Producción de carbonato de glicerol, glicoles e hidrógeno por rutas químicas**

En apartados anteriores se han presentado diferentes derivados de valor añadido. No obstante, en la literatura se refleja un especial interés por la producción de los siguientes cuatro compuestos: CGL, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e hidrógeno; especialmente, a través de rutas químicas o termoquímicas. Por tanto, conviene hacer una breve mención a cada uno de ellos.

Existen diferentes rutas para sintetizar el CGL.<sup>61</sup> Una de ellas consiste en hacer reaccionar el glicerol con CO<sub>2</sub>, pero la reacción no está favorecida termodinámicamente, aunque se ha logrado sintetizar CGL por esta vía tanto con catalizadores homogéneos como heterogéneos, alcanzando conversiones de hasta el 86% y el 78,9%, respectivamente. Otra posibilidad consiste en utilizar CO en lugar de CO<sub>2</sub>, pero debido a su toxicidad, no es una opción relevante, si bien se ha podido producir CGL con una conversión del 92% y una selectividad del 93%. Una vía de gran interés es la glicerólisis de urea. Una de sus ventajas, además de la inocuidad de este compuesto, es que durante la reacción se obtiene NH<sub>3</sub> como subproducto, que se puede hacer reaccionar con CO<sub>2</sub> para obtener más urea y utilizarlo como reactivo. **Zhang y col.**<sup>62</sup> llevaron a cabo una revisión sobre los catalizadores, tanto homogéneos como heterogéneos, propuestos para la producción de CGL por esta vía. Estos se pueden clasificar en cuatro grupos: catalizadores basados en Zn, en Mg, en W y líquidos iónicos. También se han estudiado otros materiales, como resinas de intercambio iónico o incluso cenizas. La última vía de producción de CGL es la transesterificación de carbonatos de alqueno (por ejemplo, el carbonato de etileno) o de alquilo (como el carbonato de dimetilo, DMC) con glicerol. A pesar de que se ha logrado producir CGL con carbonato de etileno a 140 °C y sin catalizador con un rendimiento de casi el 97%, la transesterificación de DMC (**Figura 4.6**) se postula como una de las rutas más prometedoras.<sup>37</sup> El motivo radica en que el DMC es biodegradable, no es tóxico y se puede producir de forma sostenible a partir de urea y metanol.<sup>63</sup> Además, se han logrado excelentes resultados en la producción de CGL con catalizadores sólidos y bajo condiciones de operación moderadas. También se han hecho importantes avances en síntesis enzimática. En la **Tabla 4.2** se recoge una selección de algunos de los mejores catalizadores propuestos para la producción de CGL a partir de DMC y glicerol. Los resultados son prometedores de cara a una futura implantación a escala industrial.



**Figura 4.6.** Síntesis de carbonato de glicerol por transesterificación de carbonato de dimetilo con glicerol. Fuente: elaboración propia.

Con respecto a los dos glicoles y el hidrógeno, **Monteiro y col.**<sup>64</sup> revisaron la temática de las patentes publicadas entre 1993 y 2015 relacionadas con el glicerol, y observaron que de un total de 1716 patentes, 827 (48,19%) tenían que ver con la producción de diferentes productos químicos, entre los que se encontraban el 1,2-propanodiol y el 1,3-propanodiol. La

tercera temática más repetida, con 175 patentes (10,20%), estaba relacionada con la producción de biocombustibles y biogás a partir de glicerol. Concretamente, el biocombustible al que más referencia se hacía era el hidrógeno. Como se ha expuesto en el **apartado 4.2.4**, el 1,2-propanodiol y, sobre todo, el 1,3-propanodiol son glicoles que se pueden producir por bioconversión, al igual que el hidrógeno. No obstante, también existe interés por su producción mediante procesos químicos o termocatalíticos.

**Tabla 4.2.** Selección de catalizadores que han proporcionado mejores resultados en la síntesis de CGL por transesterificación de DMC con glicerol.

Catalizador	Resultados	Condiciones de reacción	Ref.
<i>Heterogéneo</i>			
Mg <sub>1+x</sub> Ca <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	x=100%, Y=100%	T=70 °C, t=1,5 h	65
LiNO <sub>3</sub> /Mg <sub>4</sub> AlO <sub>5,5</sub>	x=100,00%, Y=96,28%	T=80 °C, t=1,5 h	65
K-zeolita obtenida a partir de ceniza de carbón	x > 99%, Y=96%	T=75 °C, t=90 min	61
Li/TiO <sub>2</sub>	x=95,5%, Y=95,9%	T=90 °C, t=2 h	66
<i>Homogéneo</i>			
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	x=100%, Y=100%	T=75 °C, t=1,5 h	67
KOH	x=100%, Y=100%	T=75 °C, t=1,5 h	67
Trietilamina	x=99%, Y=98%	T=68-88 °C, t=2,5 h	67
NaOH	x=98,9%, Y=98,5%	T=75 °C, t=1,5 h	67
<i>Enzimas</i>			
Lipasa B de C.A. inmovilizada en Novozym 435	x≈100%, Y=95%	T=50 °C, t=12 h	67
Lipasa de A.N. inmovilizada en nanopartículas magnéticas	x=45%, Y=92%	T=60 °C, t=6 h	65

**Nota:** x=conversión de glicerol, Y=rendimiento de CGL, C.A.=*candida antarctica*, A.N.=*aspergillus niger*.

En el caso del 1,2-propanodiol, los catalizadores de Cu soportados son los que despiertan mayor interés para llevar a cabo su síntesis por hidrogenólisis de glicerol.<sup>68</sup> **Nanda y col.**<sup>68</sup> sintetizaron y caracterizaron un catalizador de cobre soportado sobre alúmina (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) al que añadieron B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotor. Los autores observaron que la adición del promotor incrementa la actividad catalítica y permite alcanzar excelentes resultados: una conversión de glicerol y una selectividad del 98%. Para la producción de 1,3-propanodiol, también por hidrogenólisis, los catalizadores que más interés suscitan están formados por Pt y WO<sub>x</sub>, ya que tienen una gran estabilidad térmica y permiten lograr una alta selectividad.<sup>69</sup> **Zhao y col.**<sup>69</sup> sintetizaron y caracterizaron diferentes catalizadores de Pt-WO<sub>x</sub> soportados sobre α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El que mejores resultados proporcionó fue el 2Pt/WO<sub>x</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: en 12 h de reacción, se obtiene una conversión de glicerol del 51,66% y una selectividad del 45,65%. El

segundo producto obtenido en mayor cantidad fue el 1-propanol, con una selectividad del 28,91%.

El hidrógeno se puede producir a partir del glicerol por diferentes rutas termocatalíticas, de acuerdo con los trabajos de **Schwengber y col.**<sup>70</sup> y **Ayodele y col.**<sup>71</sup>. En total, se distinguen ocho procesos,<sup>70,71</sup> de los cuales el reformado con vapor es el que más interés ha levantado en los últimos años debido a su elevada eficacia.<sup>72</sup> Además, es la técnica utilizada actualmente en la industria para obtener hidrógeno a partir de gas natural, por lo que una ventaja adicional del reformado del glicerol con vapor es que la tecnología actual se puede adaptar para llevar el proceso a escala industrial.<sup>71</sup> Son muchos los catalizadores propuestos en la comunidad científica para convertir el glicerol en hidrógeno por procesos termocatalíticos. En la **Tabla 4.3** se recogen los procesos más importantes y una selección de los catalizadores que han proporcionado mejores resultados.

**Tabla 4.3.** Selección de catalizadores que han proporcionado mejores resultados en la síntesis de hidrógeno a partir de glicerol.

Catalizador	Resultados	Condiciones de reacción	Ref.
<i>Reformado con vapor</i>			
Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	x=98%, Y=98%	T=600 °C, p=1 bar	71
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=98,00%, Y=99,80%	T=750 °C, p=1 bar	71
<i>Reformado en seco</i>			
3%La-20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=98,00%, Y=97,25%	T=850 °C, p=1 bar	71
20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=93%, Y=83%	T=750 °C, p=1 bar	71
<i>Reformado en fase acuosa</i>			
1%Pt-3%Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=96%, Y=86%	T=240 °C, p=40 bar	71
10%Ni/Ce <sub>0,3</sub> Zr <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	x=90%, Y=49%	T=250 °C, p=20 bar	71
<i>Pirólisis</i>			
3%Ce-20%NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=30,17%, Y=28,52%	T=700-800 °C, p=0,045-0,225 <sup>a</sup>	71
3%La-20%NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=27,30%, Y=26,21%	T=700-800 °C, p=0,045-0,225 <sup>a</sup>	71
<i>Reformado autotérmico</i>			
Pt BASF y monolito de doble capa de Rh/Pt	x=100%, Y=75%	T=600-700 °C, p=1,01 bar	70
RhCe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=100%, Y=79%	T=900-1200 °C, p=1,01 bar	70
<i>Reformado de oxidación parcial</i>			
Ni/CeZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=40-70%, Y=69-67%	T=550-650 °C, p=1,01 bar	70
RhCe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x=100%, Y=79%	T=700 °C, p=1,01 bar	71

**Nota:** x=conversión de glicerol, Y=rendimiento de H<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> Presión parcial de glicerol.

#### 4.2.6. Otros avances

Además de los progresos comentados en apartados anteriores, existen muchos otros que conviene mencionar brevemente debido a su interés. **Estahbanati y col.**<sup>73</sup> publicaron una extensa revisión dedicada a la fotoconversión del glicerol en diferentes clases de productos. Los autores concluyeron que la fotocatalisis tiene el potencial suficiente para valorizar el glicerol. Con esta técnica se pueden obtener compuestos gaseosos (como el hidrógeno o el etano) y líquidos (como el metanol o el etanol) simultáneamente, o bien producir exclusivamente compuestos líquidos. Sin embargo, para que el proceso sea viable a escala industrial, consideran que es necesario seguir investigando.

**Li y col.**<sup>74</sup> estudiaron la destilación reactiva a escala piloto para la producción de triacetinas (ésteres obtenidos a partir de ácido acético y glicerol con una extensa variedad de aplicaciones en la industria alimentaria o la farmacéutica) mediante experimentación, modelización y simulación, alcanzando resultados excelentes: no solo se consigue la conversión completa del glicerol, sino que las triacetinas se obtienen con una pureza muy elevada ( $\approx 81\%$ ).

**Valerio y col.**<sup>75</sup> realizaron una revisión sobre las propiedades y aplicaciones de los poliésteres obtenidos a partir del glicerol y su producción en una hipotética biorrefinería. El trabajo se centró en el poli-sebacato de glicerol (polímero biodegradable y biocompatible), que se elabora utilizando ácido sebácico.

**Nanda y col.**<sup>76</sup> realizaron un trabajo sobre los avances en la producción de solquetal (utilizado como aditivo de combustibles), y observaron que se puede obtener de forma eficaz empleando catalizadores homogéneos o heterogéneos, y en reactores continuos o discontinuos. No obstante, de cara a una futura implantación industrial, los autores afirman que es preferible llevar a cabo la reacción en un reactor continuo con un catalizador sólido de carácter ácido, como pueden ser las resinas de intercambio iónico (tipo *amberlyst*) o las zeolitas. Con el Amberlyst-36, por ejemplo, es posible lograr un rendimiento del 94% a 25 °C.

**França y col.**<sup>77</sup> estudiaron la posibilidad de producir metanol utilizando gas natural y glicerol simultáneamente, ya que de esta forma disminuiría el consumo de gas y aumentaría el margen de beneficios, sobre todo en lugares en los que no existe fácil acceso a este recurso fósil o su precio es muy elevado. De acuerdo con los resultados obtenidos, si se emplea glicerol, disminuye un 11% el consumo de gas natural y el proceso resulta económicamente más viable que el proceso convencional. Sin embargo, el precio del glicerol debe ser inferior a 78,5 \$/t, o de lo contrario, el proceso no sería rentable y sería mejor optar por la vía convencional.

**Tavera-Ruiz y col.**<sup>78</sup> determinaron las condiciones de reacción que optimizan la producción de ácido glicólico (producto con numerosas aplicaciones en la industria cosmética). Utilizaron un catalizador de  $\text{Ag/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  y observaron que es posible conseguir una conversión del 100% del glicerol y una selectividad de ácido glicólico próxima al 70%.

**Samudrala y col.**<sup>79</sup> investigaron la obtención de 1,3-dioxalano (utilizado como aditivo de gasolina) por reacción entre glicerol y fenol, utilizando un catalizador sólido de  $\text{FeCl}_3/\text{MCM-41}$  preparado por ellos. Los autores consiguieron una conversión del 92% y una selectividad del 75% a 100 °C y en 60 minutos. Durante el proceso se forma 1,3-dioxano como subproducto, que también se emplea como aditivo de combustibles. Atendiendo a los resultados, los autores consideran que este proceso tiene potencial suficiente para ser desarrollado, en un futuro, a escala industrial.

Por último, cabe presentar el trabajo de **Ye y Ren**,<sup>80</sup> que consiste en un estudio económico de una hipotética planta de producción de ácido acrílico a partir de glicerol, que estaría acoplada a una planta de biodiésel de tamaño medio, de forma que el glicerol producido se utilizaría como materia prima del proceso. En la planta primero se produciría acroleína por deshidratación del glicerol en fase líquida, utilizando  $\text{CO}_2$  como medio de reacción y ZSM-5 como catalizador. A continuación, la acroleína se oxidaría a ácido acrílico en fase gaseosa en presencia de un catalizador de Mo y V. La planta operaría de forma continua durante 350 días al año, utilizaría 3810 toneladas de glicerol al 80%, y produciría 1700 toneladas de ácido acrílico. Para llevar a cabo el análisis, los autores utilizaron el software *SuperPro Designer*® y emplearon datos experimentales propios obtenidos a escala de laboratorio. En los costes de producción incluyeron los costes de las materias primas, los costes capitales y de operación de los equipos, y el coste de los servicios auxiliares, entre otros. Asumieron una amortización de 10 años y calcularon los costes de producción correspondientes al año 2017 considerando una inflación anual del 2%. Los autores determinaron que sería necesaria una inversión total de 7,5 millones de dólares y que la planta sería económicamente viable. Además, afirman que si se pudiera incrementar la conversión del ácido acrílico desde el 65% hasta el 80%, el margen de beneficios aumentaría en un 74%; y si se redujera en un 50% la cantidad de  $\text{CO}_2$  utilizado en el proceso, el margen de beneficios se incrementaría en un 140%.

### 4.3. Problemas en la producción de derivados del glicerol

Los estudios realizados en los últimos años sobre la conversión del glicerol han permitido a la comunidad científica detectar diferentes problemas, los cuales constituyen un

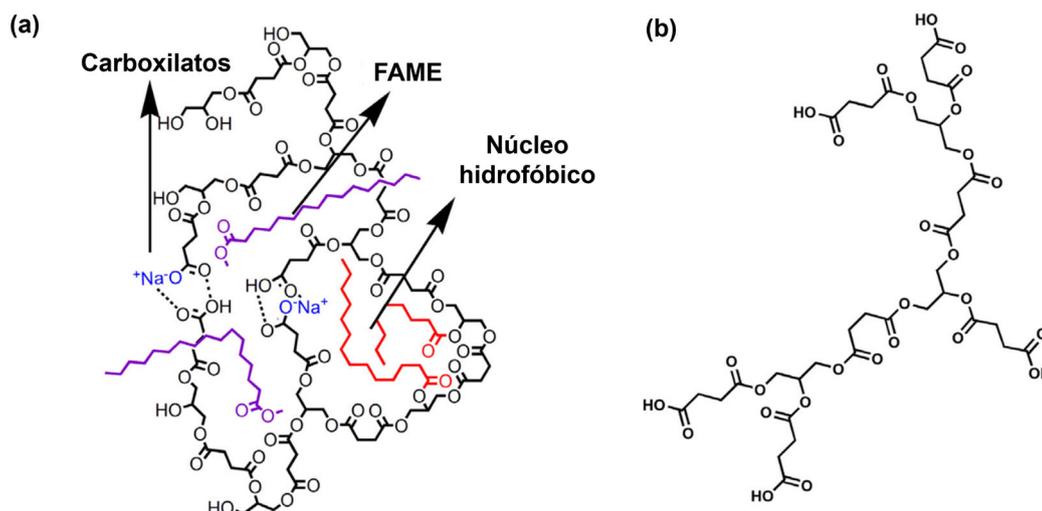
reto para las biorrefinerías de glicerol. Aunque se han propuesto posibles soluciones a algunos de ellos, otros todavía no han sido abordados en profundidad. En este apartado se presentan y comentan varios problemas reportados en la literatura, clasificados en seis apartados distintos.

#### 4.3.1. Impurezas del glicerol crudo

El glicerol que se genera durante la producción de biodiésel contiene, además de agua, otras impurezas como metanol, jabón, ácidos grasos, sales (fosfatos, sulfatos) y metales (Na, K, Ca, Mg).<sup>13,67</sup> Es lo que se denomina glicerol crudo. Dependiendo de la materia prima utilizada, del catalizador y del proceso de producción, la composición del glicerol crudo será diferente. En el trabajo de **Luo y col.**<sup>13</sup> se recogen varios ejemplos: el glicerol obtenido a partir de aceite de girasol, utilizando NaOH como catalizador y tratado con ácido fosfórico, puede alcanzar una pureza de hasta el 90% (w/w). En cambio, la concentración del glicerol elaborado a partir de aceite de soja y con KOH disminuye hasta el 62% (w/w), siendo un 12,8% metanol y 25,2% jabón. En otros casos (por ejemplo, a partir de aceite de jatrofa), se puede obtener glicerol con una pureza de solo el 18-22% (w/w), donde un 14,5% es metanol, un 29% es jabón y un 11,21% es materia orgánica. En algunos casos las impurezas pueden tener un efecto positivo en la conversión del glicerol; por ejemplo, los restos de NaOH o KOH permitirían acelerar las reacciones químicas que tienen lugar en presencia de catalizadores básicos<sup>13</sup> (por ejemplo, la transesterificación de DMC, ver **Tabla 4.2**), evitando así tener que añadir un catalizador adicional. Sin embargo, en muchos otros casos, las impurezas (incluyendo el agua) tienen efectos negativos importantes.

Uno de ellos es la inhibición del crecimiento de los microorganismos utilizados para la bioconversión del glicerol y la consiguiente pérdida de productividad.<sup>13,81,82</sup> Este fenómeno se ha observado, por ejemplo, con el NaOH, el metanol y los jabones.<sup>81</sup> No obstante, de acuerdo con **Sivasankaran y col.**,<sup>81</sup> existen algunos microorganismos capaces de transformar el glicerol crudo sin que sufran inhibición, por ejemplo, *Klebsiella pneumoniae*, *Clostridium butyricum* y *Yarrowia lipolytica*.

Las impurezas también pueden generar problemas de polimerización. **Valerio y col.**<sup>75</sup> han reportado que la presencia de impurezas en el glicerol repercute negativamente en la síntesis del poli(succinato de glicerol). Como se observa en la **Figura 4.7a**, los iones Na<sup>+</sup> y los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés) alteran la estructura del polímero, provocando que el material resultante tenga peores propiedades mecánicas que las que se esperaría de un poliéster como el mostrado en la **Figura 4.7b**. Según los autores, se podría evitar este problema empleando glicerol con una pureza del 95% (w/w), pero purificar el producto hasta este valor incrementaría los costes del polímero.



**Figura 4.7.** Estructura hipotética del poli(succinato de glicerol) obtenido empleando glicerol crudo (a) y glicerol puro (b). Adaptado de Valerio y col.<sup>75</sup>

La disminución de la productividad y de la eficacia de la reacción como consecuencia de las impurezas presentes no es un problema exclusivo de la bioconversión de glicerol. También se ha observado este problema durante la producción de derivados mediante rutas químicas.<sup>13,67</sup> Las impurezas tienen efectos considerables, por ejemplo, en la producción de CGL. Según **Teng y col.**,<sup>67</sup> la síntesis de CGL por transesterificación de DMC con  $CaO/Al_2O_3$  permite alcanzar una conversión del 92,1% de glicerol y un rendimiento del 97,7% en presencia de un 0,4% (w/w) de agua. Sin embargo, cuando la cantidad de agua alcanza el 2%, la conversión disminuye hasta el 50%, probablemente debido a la desactivación del catalizador. La presencia de agua también disminuye el rendimiento cuando se utilizan enzimas como catalizador debido a un efecto de inhibición: en el caso de las lipasas, el rendimiento disminuye un 11% si la concentración de agua es del 17%. Por otra parte, los iones  $Mn^{2+}$  tienen un efecto negativo en la reacción de síntesis y se ha observado que, durante la producción de CGL con DMC supercrítico, el carbonato puede reaccionar con las impurezas presentes y descomponerse en glicidol.

Aunque existen diferentes métodos para eliminar las impurezas, muchos de ellos solo se emplean a escala de laboratorio. Es el caso de la utilización de autoclaves para eliminar el metanol y la precipitación o la modificación del pH para retirar los jabones.<sup>81</sup> El procedimiento habitual para eliminar las impurezas del glicerol en la industria consta de varias etapas: primero se neutraliza con ácido para eliminar los restos de catalizador, de jabón y otras sustancias presentes, a continuación se elimina el metanol mediante evaporación, y finalmente se refina con uno o varios procesos.

**Ardi y col.**<sup>82</sup> hicieron una revisión sobre las tecnologías existentes para refinar el glicerol. La destilación a vacío es una de las más frecuentes, ya que permite purificar el

producto sin que se produzca su degradación, se oxide o se deshidrate. Sin embargo, su coste energético es elevado y requiere mucho mantenimiento. Otra posibilidad es el intercambio iónico, que tiene un coste más bajo, pero si la concentración de sales en el glicerol es alta, la técnica no es rentable. También se utiliza la adsorción sobre carbón activado, pero se suele reservar a las etapas finales del proceso para eliminar el color y ciertas impurezas remanentes, ya que no es capaz de eliminar todo tipo de residuos. Una tecnología que ha ganado interés recientemente para purificar el glicerol son las membranas, debido a su bajo coste, simplicidad de operación, compatibilidad medioambiental, flexibilidad de operación y facilidad para escalar y controlar.<sup>82</sup> Se han hecho estudios con membranas de todo tipo: cerámicas, poliméricas, orgánicas, etc. Los procesos estudiados han sido la micro, ultra y nanofiltración, la ósmosis inversa y la electrodiálisis-nanofiltración de alta eficiencia, entre otros. Sin embargo, esta tecnología todavía no está lo suficientemente desarrollada para ser incorporada a la industria.<sup>82</sup>

### 4.3.2. Desactivación de catalizadores heterogéneos

Otro problema observado con frecuencia durante la conversión del glicerol es la desactivación de algunos catalizadores sólidos. Este fenómeno se ha observado durante la transesterificación de DMC para producir CGL. Como se explicó en el **apartado 4.3.1**, el agua es responsable de la desactivación del  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero también es capaz de causar desactivación en el  $\text{CaO}$ .<sup>65</sup> Otros catalizadores empleados para esta reacción son el  $\text{BaCO}_3/\text{C}-2$  y las zeolitas-K. El primero pierde su actividad catalítica debido a la deposición de coque y el segundo a cuestiones relacionadas con la estructura porosa del material.<sup>65</sup>

La esterificación del glicerol con ácido acético para obtener mono, di y triacetilglicerol es otra reacción donde se observa desactivación. Ocurre con ciertas resinas de intercambio iónico debido a su degradación térmica.<sup>65</sup>

Otra reacción que tiene esta limitación es la deshidratación del glicerol para dar acroleína.<sup>83,84</sup> Las zeolitas son catalizadores de interés para la producción de este compuesto debido a que tienen bajo coste, presentan buena estabilidad térmica y se puede modificar su acidez superficial y la estructura de sus poros. Sin embargo, algunas de ellas se desactivan durante la reacción, debido también a la deposición de coque. Mediante difracción de rayos X, adsorción física de  $\text{N}_2$  y termogravimetría, **Pala-Rosas y col.**<sup>84</sup> comprobaron que el coque produce un bloqueo parcial de los mesoporos y un bloqueo total de los microporos de las zeolitas HY. Según los autores, el coque tiene su origen en poliglicoles y compuestos aromáticos formados durante la reacción, pero también contribuye a su formación la existencia de reacciones secundarias de policondensación y ciclación del glicerol. Comprobaron que

aumentando la mesoporosidad y el área superficial de la zeolita disminuía la cantidad de coque y, por tanto, la pérdida de actividad catalítica.

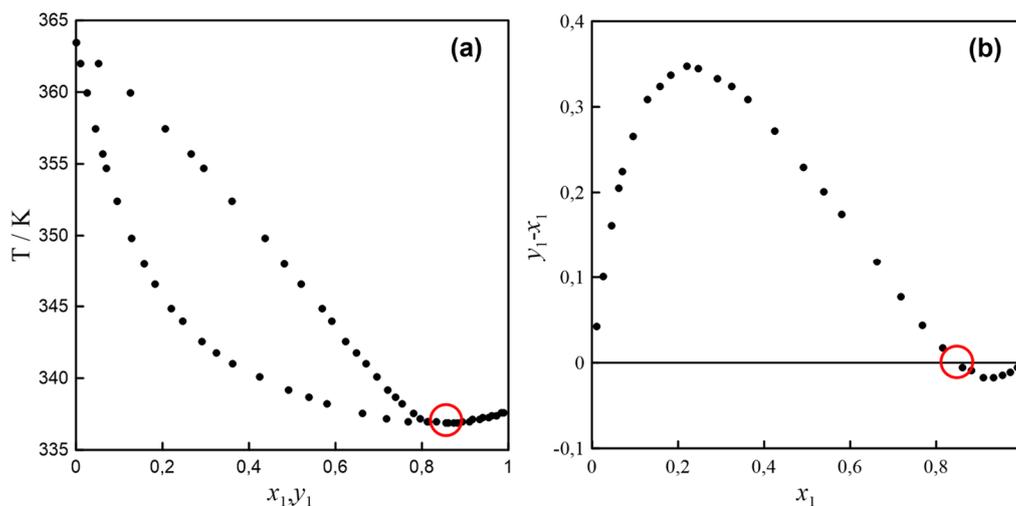
Otros autores<sup>85,86</sup> también han estudiado la desactivación de las zeolitas HZSM-5. **Catuzo y col.**<sup>85</sup> determinaron que la deposición se produce principalmente en los primeros minutos de reacción y observaron que los poliglicoles son responsables del 2% del coque y los compuestos aromáticos del 98% restante. Los primeros se depositan sobre la superficie externa y los segundos se acumulan en el interior de los poros, dificultando el acceso de las moléculas de glicerol a los centros activos. Los autores también observaron que el catalizador tiende a sufrir envejecimiento, contribuyendo también a su desactivación. Asimismo, **Fernandes y col.**<sup>86</sup> comprobaron que aumentar la concentración de glicerol en el medio de reacción y la velocidad espacial, y disminuir la temperatura y la concentración de oxígeno, favorece la desactivación del catalizador HZSM-5 durante la síntesis de acroleína. Determinaron que la mayor actividad catalítica (93% de conversión de glicerol y 79% de selectividad) se obtiene a 350 °C, con un 20% de O<sub>2</sub> (v/v), una concentración de glicerol en el medio del 10% y una velocidad espacial de 1091 h<sup>-1</sup>.

Por otra parte, la desactivación durante la producción de acroleína no solo se ha observado en zeolitas. De acuerdo con **Folliard y col.**,<sup>87</sup> este problema se da también en otros catalizadores ácidos, en los que la pérdida de actividad catalítica se puede llegar a producir en cuestión de horas, obligando a regenerar el material. La desactivación también es el problema principal de la producción de hidrógeno por rutas termocatalíticas; en el **apartado 4.3.5** se aborda en profundidad.

#### **4.3.3. Problemas de separación**

Los procesos de producción de un gran número de derivados del glicerol de valor comercial presentan problemas de separación relacionados con la existencia de azeótropos, los cuales constituyen uno de los principales inconvenientes de las biorrefinerías de glicerol, ya que impiden la separación por rectificación simple. Explicado de forma intuitiva, el término «azeótropo»<sup>88</sup> hace referencia a la composición de una disolución que, en ebullición, produce un vapor de igual composición que la fase líquida. El sistema se comporta como si se tratara de un compuesto puro, por lo que no se pueden separar los compuestos que forman la disolución. La mayor parte de los compuestos presentados en el **apartado 1.4** forman azeótropos durante su producción a partir del glicerol. Se ha planteado solución a la acroleína,<sup>30</sup> al ácido D-láctico<sup>89</sup> y a la epíclorhidrina.<sup>31</sup> Sin embargo, la producción de CGL todavía es objeto de estudio, en concreto, su síntesis mediante transesterificación de DMC (**Figura 4.6**). En dicha reacción, el metanol y el DMC forman un azeótropo, señalado con un círculo en la **Figura 4.8**. Para favorecer el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia

los productos, el metanol debe retirarse del medio a medida que se forma. Sin embargo, debido a la existencia de este azeótropo, al eliminar el metanol también se elimina DMC, lo que perjudica la reacción.<sup>37</sup> Por el mismo problema, el DMC no se puede separar posteriormente del metanol con rectificación simple para recircularlo al reactor. De acuerdo con la información recogida en la literatura, hasta la fecha se han estudiado diferentes tecnologías para la separación de este azeótropo, principalmente destilaciones avanzadas (extractiva,<sup>90-93</sup> con oscilación de presión,<sup>94</sup> reactiva<sup>95</sup> y azeotrópica<sup>96</sup>) o combinaciones de estas,<sup>97</sup> pervaporación<sup>98-100</sup> y extracción líquido-líquido.<sup>101</sup>

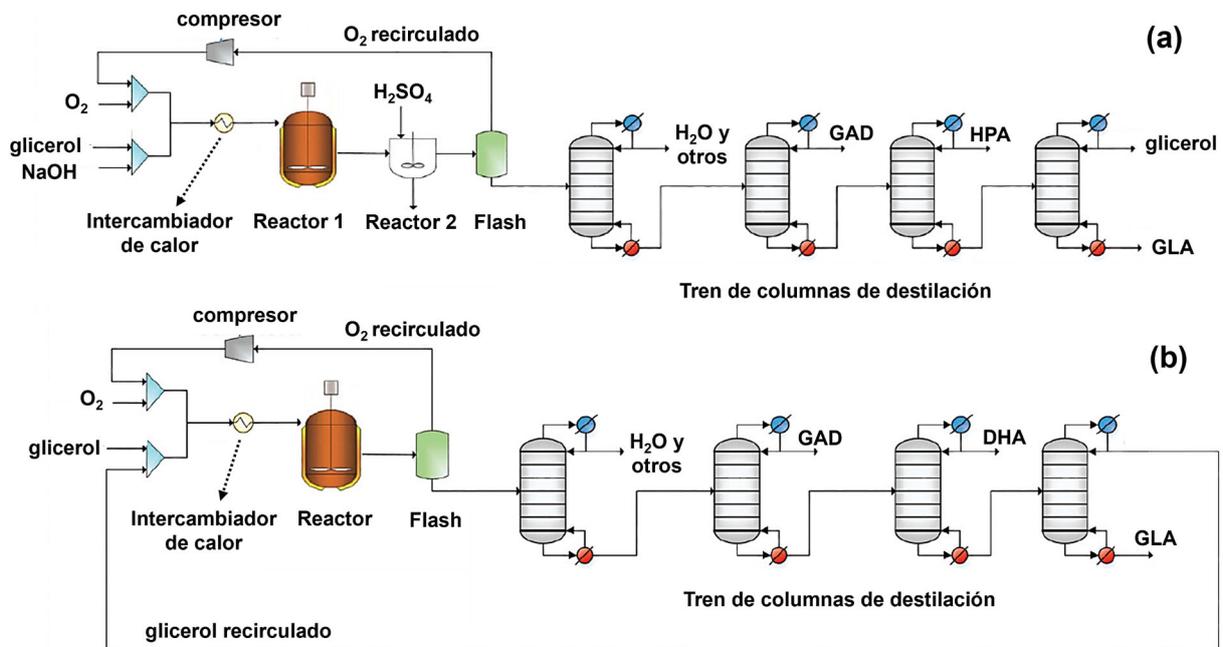


**Figura 4.8.** Equilibrio líquido-vapor de la binaria metanol(1)+DMC(2). (a) Diagrama  $T$  vs  $x, y$ , (b) diagrama  $y-x$  vs  $x$ . En rojo se señala la composición del azeótropo ( $x_1 = y_1 \approx 0,85$ ). Fuente: elaboración propia (datos experimentales extraídos de Rodríguez y col.<sup>102</sup>).

Sin embargo, la azeotropía no es el único fenómeno que dificulta las operaciones de separación. En muchos casos no existen azeótropos y la separación también es complicada. Es el caso, por ejemplo, de la producción de 1,3-propanodiol por bioconversión. Según **Sun y col.**,<sup>60</sup> la dificultad para separarlo y purificarlo es el cuello de botella que impide que su producción por esta vía tenga éxito. Entre los motivos que complican la separación se encuentra su baja concentración en el medio de reacción (5-15%), su alta temperatura de ebullición y su elevada solubilidad en agua, que suele estar presente en este tipo de procesos. Algunas de las sustancias que acompañan al 1,3-propanodiol, además del agua, son sales, glicerol sin reaccionar, subproductos como el etanol o el 2,3-butanodiol y biomoléculas como proteínas o polisacáridos. Los métodos más estudiados para lograr la separación son la destilación, la evaporación, la filtración de membrana, la extracción líquido-líquido, la extracción reactiva, la cromatografía de intercambio iónico y la pervaporación.<sup>60</sup> Sin embargo, todos ellos tienen inconvenientes.<sup>60</sup> Por ejemplo, la capacidad de separación de la cromatografía no es suficiente para que sea rentable a escala industrial, no se han encontrado agentes de extracción eficaces para separar el glicol por extracción líquido-líquido, y la

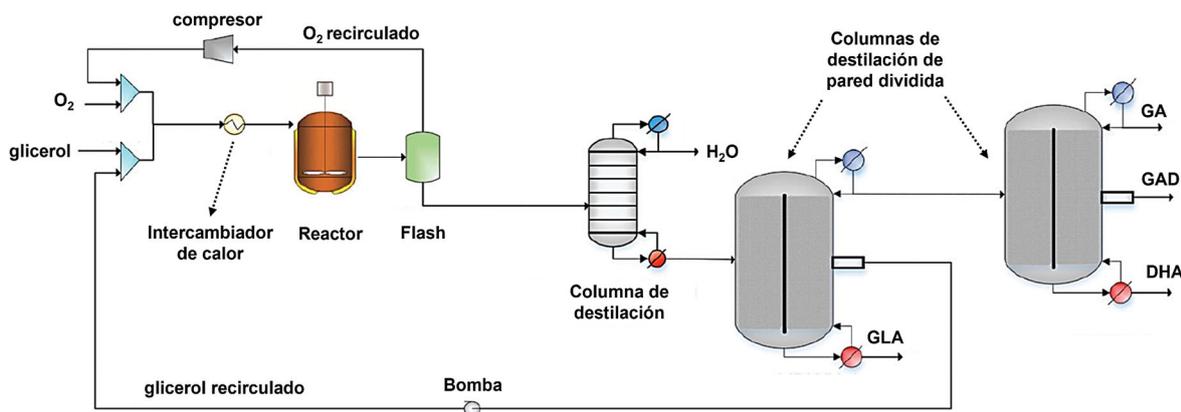
destilación tiene un consumo energético elevado, que en este caso se ve agravado por la baja volatilidad del 1,3-propanodiol. No obstante, se han valorado otras técnicas de separación más innovadoras, como la extracción con sales (*salting-out extraction*) o con azúcar (*sugaring-out extraction*),<sup>60</sup> que consisten en añadir, junto con el agente de extracción, una sal o un azúcar (respectivamente) para favorecer la separación. Se han obtenido buenos resultados: en el caso de la extracción con sales, utilizando etanol como agente de extracción y fosfato dipotásico como sal, se ha logrado un rendimiento de separación del 97,20%.<sup>60</sup> En cuanto a la extracción con azúcar, empleando 1-propanol y glucosa, se ha conseguido recuperar el 82% del 1,3-propanodiol.<sup>60</sup>

La descomposición térmica o la polimerización del glicerol y/o de los productos de reacción también es otro de los problemas encontrados durante las etapas de separación. Esto ocurre, por ejemplo, durante la producción de ácido glicérico por oxidación del glicerol.<sup>103</sup> En este proceso, además del ácido, se obtienen subproductos de valor comercial que conviene recuperar: ácido glicólico (GA), gliceraldehído (GAD), dihidroxiacetona (DHA), ácido hidroxipirúvico (HPA) y ácido tartrónico (TA). En el proceso convencional la separación se lleva a cabo utilizando un tren de columnas de rectificación (**Figura 4.9**), pero las elevadas temperaturas de operación pueden provocar la descomposición o polimerización de algunos de ellos. El ácido glicérico se descompone/polimeriza a partir de 100 °C, el GAD por encima de 149 °C, el DHA cuando se superan los 151 °C, el glicerol a partir de los 204 °C y el GLA por encima de 239 °C.<sup>103</sup>



**Figura 4.9.** Diagramas de flujo de los procesos más estudiados de producción de ácido glicérico a partir del glicerol. (a) Oxidación del glicerol en medio alcalino, (b) oxidación del glicerol en medio no alcalino. GLA = ácido glicérico. Adaptado de Zhou y col.<sup>103</sup>

Para combatir este problema, y al mismo tiempo reducir el elevado consumo energético del proceso, **Zhou y col.**<sup>103</sup> desarrollaron un nuevo proceso de producción en el que la separación se lleva a cabo utilizando dos columnas de destilación de pared dividida que operan a vacío (**Figura 4.10**). La destilación de pared dividida es una clase de destilación avanzada que presenta numerosas ventajas con respecto a la destilación convencional: mayor flexibilidad de operación, menor consumo energético, menor impacto medioambiental, menos costes capitales, etc.<sup>104</sup> Los autores utilizaron datos experimentales propios y simularon el proceso en el software *Aspen Plus*®, incluyendo la sección de reacción. También hicieron una evaluación económica del mismo con el software *Aspen Economic Analyzer*®. Los resultados los compararon con los procesos tradicionales (**Figura 4.9**). De acuerdo con los resultados, la destilación de pared dividida a vacío permite separar el ácido glicérico con una pureza del 99,3% y el glicerol con una pureza del 99,1%, con un aumento de la eficacia energética del proceso del 91,3%, y una reducción de los costes de producción y de la emisión de gases de efecto invernadero del 47,9% y del 50,3%, respectivamente. También disminuye un 21,4% el consumo de energía procedente de fuentes no renovables y un 2,1% la generación de aguas residuales.



**Figura 4.10.** Diagrama de flujo del proceso propuesto para la síntesis de ácido glicérico por oxidación selectiva del glicerol utilizando columnas de destilación de pared dividida. GLA = ácido glicérico. Adaptado de Zhou y col.<sup>103</sup>

#### 4.3.4. Limitaciones de la bioconversión del glicerol

Son varios los inconvenientes que presenta la bioconversión del glicerol. La formación de subproductos (succinatos, lactatos, 1,3-butanodiol, CO<sub>2</sub>, etc.) y la baja tasa de producción son algunos de ellos. El hidrógeno y el 1,3-propanodiol son compuestos en cuya formación se observan estos problemas.<sup>10,57,59</sup> La baja productividad también se presenta en otros derivados, como el etanol (en concreto, cuando se produce por fermentación empleando la bacteria *Escherichia coli*) o el 1-butanol (cuando se produce por fermentación a partir de *Clostridium pasteurianum*).<sup>105</sup> Aunque la ingeniería genética se postula como una tecnología con capacidad para abordar este problema, su aplicación puede ser complicada porque no

siempre se tiene suficiente conocimiento sobre la fisiología de los microorganismos. En otros casos, ni siquiera se dispone de las herramientas suficientes.<sup>105</sup>

Un problema adicional, ya comentado en el **apartado 4.3.1**, tiene que ver con la inhibición del crecimiento de los microorganismos debido a las impurezas presentes. No obstante, se ha demostrado que existen otros factores que pueden tener este mismo efecto, como por ejemplo, una cantidad demasiado elevada de glicerol (crudo o refinado) en el medio de reacción. **Zymanowska-Powałowska**<sup>106</sup> observó que el límite por encima del cual se produce inhibición de la bacteria *Clostridium butyricum* es de 70 g/L para el glicerol crudo y de 90 g/L para el refinado durante la producción de 1,3-propanodiol. El propio producto de reacción también puede inhibir el crecimiento de los microorganismos: cuando se ha formado una determinada cantidad del producto deseado, su mera presencia en el medio de reacción altera el desarrollo de las células que lo producen. Esto ocurre con el 1,3-propanodiol<sup>107</sup> y con otros compuestos como la dihidroxiacetona. **Stasiak-Rózanska y col.**<sup>108</sup> investigaron la concentración de dihidroxiacetona que provoca inhibición de la bacteria *Glunobacter oxydans*. Demostraron que a concentraciones bajas (20-30 g/L) se produce una disminución del crecimiento y a concentraciones superiores a 70 g/L se inhibe completamente.

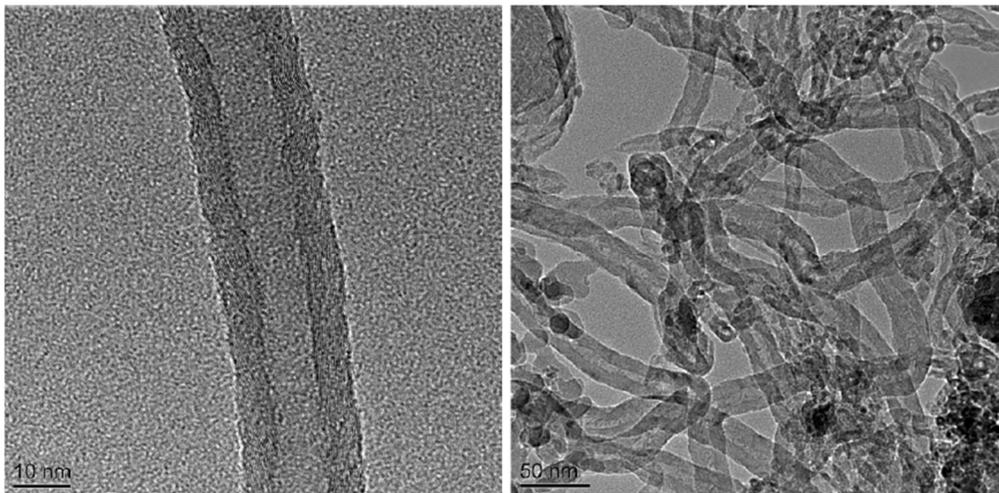
Otros problemas son la posible patogenicidad de los microorganismos utilizados para la conversión y la necesidad de tener que suministrar al medio de reacción un alto contenido de nutrientes,<sup>105</sup> así como la dificultad para separar y purificar los productos de reacción (**apartado 4.3.3**). Para intentar solucionar los problemas expuestos se valoran distintas estrategias,<sup>59,109</sup> como regular el pH, combinar sustratos y/o microorganismos diferentes en el reactor, inmovilizar las células, airear adecuadamente el medio de reacción, emplear sistemas de control o recurrir a técnicas de ingeniería genética como, por ejemplo, desactivar los genes responsables de la formación de los subproductos.

### **4.3.5. Inconvenientes en la producción de hidrógeno**

Como se adelantaba en el **apartado 4.3.2**, el principal problema que tienen los procesos termocatalíticos es la desactivación del catalizador, en concreto, por la deposición de coque, lo cual se ve favorecido por las altas temperaturas de operación.<sup>71</sup> En todos los procesos mostrados en la **Tabla 4.3**, salvo en el reformado en fase acuosa y en el reformado de oxidación parcial, los catalizadores usados sufren desactivación.<sup>71</sup> También se ha observado este problema en otros procesos, como en el reformado con agua supercrítica.

No obstante, se han estudiado algunas soluciones. Por ejemplo, en el caso del reformado con vapor, se podría mitigar el problema suministrando un exceso de vapor en las zonas del reactor que se encuentran a mayor temperatura, ya que ello contribuiría a oxidar y,

por tanto, eliminar el coque formado.<sup>71</sup> Sin embargo, esto conlleva la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. **Wu y col.**<sup>110</sup> publicaron un trabajo en el que demostraron que el coque generado durante el reformado del glicerol con vapor se puede transformar en nanotubos de carbono dependiendo de la temperatura, la cantidad de agua presente, el tipo de catalizador y la relación glicerol/catalizador utilizada en el proceso. Los autores emplearon un catalizador de Ni-Mg-Al y llevaron a cabo la reacción a 700 °C con un flujo de glicerol de 18 g/h. Al cabo de 1 h, la cantidad de nanotubos de carbono depositada sobre la superficie (**Figura 4.11**) equivalía aproximadamente al 10% en peso del catalizador. Además, el catalizador no experimentó desactivación. A partir de estos resultados, los autores estimaron que con 1 t de glicerol se podría producir, simultáneamente, unos 500 Nm<sup>3</sup> de hidrógeno y 2,8 kg de nanotubos de carbono. Este trabajo supone una forma interesante de añadir valor al proceso de síntesis de hidrógeno y, al mismo tiempo, permite combatir la formación de coque, con las ventajas económicas y medioambientales que ello implica. Asimismo, constituye una forma renovable de producir nanotubos de carbono, lo que podría contribuir positivamente a esta industria.



**Figura 4.11.** Nanotubos de carbono formados durante la producción de hidrógeno por reformado del glicerol. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión. Fuente: Wu y col.<sup>110</sup>

Otro problema que presentan algunas rutas termocatalíticas, como el reformado con vapor, tiene que ver con las altas temperaturas de operación que son necesarias para favorecer la reacción,<sup>111</sup> ya que es una reacción de equilibrio endotérmica, lo que incrementa el consumo energético del proceso. Además, se pueden dar reacciones secundarias (formación de CH<sub>4</sub>, CO y CO<sub>2</sub>)<sup>111</sup> que no solo disminuyen la selectividad, sino que implican un aumento de los costes debido a las tareas de separación. Según **Silva y col.**,<sup>111</sup> se han estudiados diferentes tecnologías para mejorar la producción de hidrógeno, que además permiten operar a temperaturas más bajas (300-400 °C). Una de ellas consiste en la utilización

de reactores de membrana para retirar el hidrógeno selectivamente del proceso. Otra es el reformado con vapor de sorción mejorada,<sup>112</sup> que consiste en utilizar sólidos como CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> o hidrotalcitas para eliminar por reacción química el CO<sub>2</sub> formado.

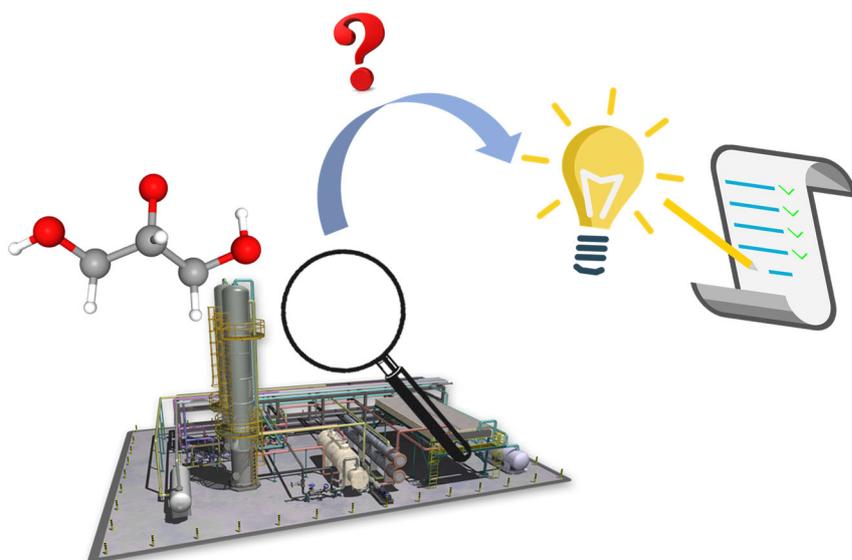
Sin embargo, estos no son los únicos inconvenientes que se pueden encontrar. Aunque la producción de hidrógeno por bioconversión se presenta como una alternativa prometedora, todavía no está lo suficientemente desarrollada y conlleva algunos de los problemas comentados en el **apartado 4.3.4**. De acuerdo con la revisión realizada por **Haron y col.**,<sup>57</sup> la productividad y el rendimiento de la técnica son bajos, se puede producir CO<sub>2</sub> como subproducto, y no todos los microorganismos son válidos, ya que algunos de los que se han estudiado son patógenos. Para intentar elevar la productividad y el rendimiento, es necesario controlar numerosos parámetros, como el pH, la temperatura, el tipo de reactor o incluso la presencia de impurezas, ya que todo ello puede limitar la secreción de enzimas o alterar la ruta bioquímica que sigue el glicerol hasta transformarse en hidrógeno. Para combatir el problema del CO<sub>2</sub>, se ha planteado la posibilidad de utilizar microalgas, ya que son capaces de utilizarlo para la fotosíntesis o de almacenarlo en forma de carbono. Esta segunda opción es de gran interés, ya que las microalgas se podrían aprovechar posteriormente para producir biodiésel.

#### **4.3.6. Otros problemas**

La corrosión es un problema que se ha observado<sup>50</sup> y que se ha de tener en cuenta de cara al desarrollo industrial de cualquier proceso. No solo es necesario desarrollar catalizadores resistentes a la desactivación que sean capaces de promover la reacción deseada, sino que deben ser poco agresivos bajo las condiciones de operación y no deteriorar el reactor. Este problema se ha observado, por ejemplo, durante la obtención del ácido láctico. Aunque muchos autores estudian su producción por bioconversión del glicerol, también se ha estudiado su síntesis por rutas químicas empleando catalizadores homogéneos básicos, principalmente, NaOH.<sup>113</sup> La reacción tiene lugar a temperaturas altas ( $\approx 300$  °C) y requiere concentraciones elevadas de catalizador (superiores a 1 M), provocando problemas de corrosión. Hace varios años, **Chen y col.**<sup>113</sup> estudiaron la reacción empleando catalizadores heterogéneos básicos, de los cuales el CaO resultó la mejor opción. La corrosión fue muy inferior a la que producía el NaOH y consiguieron resultados interesantes, en concreto, una conversión de glicerol (refinado) del 97,8% y un rendimiento del 40,8%. Con glicerol crudo (al 88,5% w/w) se obtuvo una conversión del 93,7% y un rendimiento del 40,3%.

Otro problema, reportado por **Zakaria y col.**,<sup>50</sup> es la necesidad de regenerar constantemente los catalizadores utilizados (agotados por la deposición de coque) para mantener una adecuada actividad catalítica. Esto supone una importante limitación en un

proceso industrial que opera en continuo, ya que obliga a detener la reacción. También se ha observado que tras unas pocas reactivaciones, el catalizador experimenta una drástica pérdida de actividad catalítica (por ejemplo, tras 4 ciclos en el caso de la síntesis de 1,2-propanodiol).<sup>50</sup> Según **Zhang y col.**,<sup>62</sup> este problema también se ha observado en algunos catalizadores utilizados para la producción de CGL mediante glicerólisis con urea.



# 5. Conclusiones y líneas de trabajo futuras

## 5.1. Conclusiones del trabajo realizado

La revisión bibliográfica realizada, recogida en esta Memoria de Trabajo Fin de Máster, proporciona una visión global sobre los avances llevados a cabo por la comunidad científica en el desarrollo de procesos de producción de derivados del glicerol y sobre los problemas detectados al respecto por los diferentes autores, en el periodo comprendido entre 2012 y 2022. Atendiendo a la extensa cantidad de estudios publicados en la última década, sería presuntuoso afirmar que el trabajo aquí expuesto representa fielmente la información recogida en la literatura. Simplemente se ha tratado de ilustrar la posibilidad que existe de transformar a gran escala el glicerol en productos de interés comercial, un planteamiento con claros beneficios ambientales y económicos que surge para hacer frente a un problema industrial reconocido desde hace años. Seguidamente se destacan las principales conclusiones obtenidas y, para finalizar, se comentan líneas de trabajo que han de ser abordadas en el futuro.

### Conclusión 1

***Se han logrado numerosos avances, pero la mayor parte de los trabajos han sido llevados a cabo con un escaso enfoque industrial.***

El número de artículos publicados en la literatura, tanto de investigación básica como de revisiones, revela el interés que tiene la valorización del glicerol. Los avances realizados son muchos y diversos, cuya contribución es de gran relevancia. Se han realizado análisis tecno-económicos y ambientales sobre hipotéticas biorrefinerías de glicerol; se ha propuesto una extensa variedad de catalizadores heterogéneos, incluyendo electrocatalizadores; y la bioconversión ha demostrado ser una ruta prometedora. Sin embargo, salvo algunas excepciones, la amplia mayoría de trabajos revisados se ha llevado a cabo a escala de laboratorio y pocos resultados se han extrapolado a condiciones más próximas a la industria. La eficacia de los catalizadores puede verse afectada al escalar un proceso. Lo mismo puede ocurrir cuando se utilizan microorganismos debido a su elevada sensibilidad ante las condiciones de operación. La escasa información existente al respecto, y sobre otros aspectos también importantes de cara a una hipotética implantación industrial (cinética de las reacciones, diseño de reactores, análisis económicos, intensificación y simulación de procesos, etc.), demuestra la necesidad de priorizar la investigación en este sentido para garantizar que la producción de derivados del glicerol a escala industrial sea una realidad viable y con aceptación comercial. El trabajo de **Lari y col.** o el de **D'Angelo y col.** (ver **apartado 1.1**) son ejemplos de cómo se deben enfocar los futuros trabajos.

### Conclusión 2

***Los problemas reportados en la literatura son variados. Para que el desarrollo industrial sea posible, es prioritario combatir las limitaciones causadas por las impurezas del glicerol, solucionar los problemas de separación y evitar la desactivación de los catalizadores.***

Aunque las impurezas del glicerol se pueden reducir o eliminar con operaciones bien asentadas en la actualidad, como la destilación, se elevaría considerablemente el consumo energético, limitando por tanto la rentabilidad del proceso. A esto se le deben añadir problemas como la posible descomposición o polimerización del glicerol, o el coste que implica trabajar con un producto altamente viscoso. Los problemas de separación también suponen una importante limitación para el escalado industrial, ya no solo desde un punto económico, sino técnico. Probablemente la azeotropía sea uno de los principales inconvenientes; aunque ya se han propuesto diferentes soluciones, otros azeótropos permanecen aún sin resolver. El problema de la desactivación de los catalizadores también es prioritario, ya que el rendimiento del catalizador es uno de los factores clave que determinará la viabilidad del proceso.

### Conclusión 3

***Con el grado de desarrollo actual y los problemas existentes, no se prevé que las biorrefinerías de glicerol sean una realidad a corto plazo.***

Diferentes autores<sup>5,14,18,80</sup> han demostrado que la conversión del glicerol a escala industrial en determinados productos sería económicamente viable. Sin embargo, atendiendo a los avances realizados hasta el momento y la gravedad de algunos de los problemas existentes, unido a la falta de información en aspectos ya mencionados, se pone de manifiesto la necesidad de continuar investigando. Todavía queda un largo camino por recorrer hasta que el glicerol sea utilizado formalmente como materia prima en la industria, más allá de en procesos puntuales.

### Conclusión 4

***Se ha desarrollado una amplia cantidad de catalizadores heterogéneos para la transformación del glicerol por rutas químicas y termoquímicas. No obstante, la bioconversión se postula como una de las vías de síntesis más atractivas.***

Los estudios más recurrentes en la literatura relacionados con la valorización del glicerol tienen que ver con el estudio de catalizadores, principalmente heterogéneos, para llevar a cabo su conversión a través de rutas químicas y termoquímicas. La cantidad de catalizadores propuestos hasta la fecha es extensa, la mayor parte de ellos con resultados prometedores, siendo capaces de convertir casi la totalidad del glicerol con selectividades altas. Ahora bien, también se detecta un creciente interés por parte de la comunidad científica por la bioconversión del glicerol. Aunque existen limitaciones, el carácter sostenible de esta vía, la versatilidad del glicerol para obtener diferentes clases de compuestos y su mayor capacidad de reducción en comparación con otras materias primas renovables como la glucosa, han elevado el número de publicaciones relacionadas con la bioconversión en los últimos años, como refleja el análisis bibliométrico presentado.

## 5.2. Líneas de trabajo futuras

Además de investigar para intentar mitigar los problemas presentados en esta Memoria, las conclusiones expuestas permiten establecer una serie de líneas de trabajo que deben ser abordadas en el futuro para contribuir al desarrollo de los procesos de conversión del glicerol y las biorrefinerías. A continuación, se concretan solo algunas posibles.

### ➤ ***Profundizar en la ingeniería de la reacción química***

El desarrollo industrial de cualquier proceso químico pasa por estudiar, a escala de laboratorio, la cinética y la conversión con diferentes clases de reactores y catalizadores para

encontrar las condiciones de operación más idóneas. Posteriormente, estos resultados se escalan a equipos de mayor tamaño y se reajustan los parámetros de diseño atendiendo a los resultados. La ingeniería de la reacción química es fundamental para alcanzar la viabilidad en los procesos industriales en los que se produce una transformación química. Se debe apostar por realizar más investigaciones en este sentido, sobre todo ante la diversa variedad de rutas químicas existentes para transformar el glicerol y la elevada viscosidad de este último, lo que puede implicar problemas de transferencia de materia durante la reacción y dificultar el control de la temperatura. Es importante también que los catalizadores que mejores resultados han proporcionado, muchos de ellos presentados en esta Memoria, prueben su eficacia bajo condiciones de operación más cercanas a las industriales.

➤ ***Caracterizar los sistemas y desarrollar operaciones de separación ecoeficientes***

En cualquier proceso, la etapa de reacción es fundamental, pero también lo son las operaciones de separación posteriores (se estima que estas representan aproximadamente el 40-70% de los costes capitales y de operación de una planta química<sup>114</sup>). Por tanto, es necesario desarrollar operaciones de separación que sean eficientes desde un punto de vista técnico, ecológico y económico. Por ejemplo, recurrir a procesos como la extracción líquido-líquido frente a la destilación convencional, debido a su menor demanda energética. O utilizar agentes de separación renovables e inocuos. No obstante, muchos de los compuestos involucrados en los procesos de producción de derivados del glicerol son polifuncionales, dando lugar a interacciones asociativas de distinta naturaleza. La predicción o estimación de las propiedades de este tipo de mezclas mediante herramientas matemáticas o predictivas puede ser inadecuada, debiéndose obtener información real mediante experimentación. Por tanto, primero es necesario caracterizar y definir bien los diferentes sistemas involucrados para posteriormente poder diseñar procesos de separación adecuados.

➤ ***Continuar avanzando en la bioconversión del glicerol***

En comparación con las rutas catalíticas, los procesos biológicos para la conversión del glicerol están menos desarrollados y son menos conocidos, sobre todo a gran escala. Se han obtenido buenos resultados en cuanto a conversión, pero es necesario incrementar la selectividad, evitar la inhibición del crecimiento de los microorganismos y desarrollar técnicas de separación que permitan purificar los productos de valor sin incurrir en costes energéticos elevados.



## 6. Bibliografía

Se relaciona la bibliografía mencionada en el cuerpo del presente Trabajo Fin de Máster. Se indica como:

**Artículos:** Autores. Título. *Revista*. **Año**, *volumen*, página inicial-final.

**Libros:** Autores. Título, edición; editorial: lugar de publicación, año.

**Páginas web:** Autores. Título. Enlace. Fecha de acceso.

- (1) Sangeeta; Moka, S.; Pande, M.; Rani, M.; Gakhar, R.; Sharma, M.; Rani, J.; Bhaskarwar, A. N. Alternative Fuels: An Overview of Current Trends and Scope for Future. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *32*, 697–712.
- (2) Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. *Environ. Prog.* **2007**, *26*, 338–348.
- (3) Mathew, G. M.; Raina, D.; Narisetty, V.; Kumar, V.; Saran, S.; Pugazhendi, A.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Binod, P. Recent Advances in Biodiesel Production: Challenges and

- Solutions. *Sci. Total Environ.* **2021**, 794, 148751.
- (4) Rezania, S.; Oryani, B.; Park, J.; Hashemi, B.; Yadav, K. K.; Kwon, E. E.; Hur, J.; Cho, J. Review on Transesterification of Non-Edible Sources for Biodiesel Production with a Focus on Economic Aspects, Fuel Properties and by-Product Applications. *Energy Convers. Manag.* **2019**, 201, 112155.
- (5) D'Angelo, S. C.; Dall'Ara, A.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J.; Papadokonstantakis, S. Techno-Economic Analysis of a Glycerol Biorefinery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 16563–16572.
- (6) Chen, Z.; Liu, D. Toward Glycerol Biorefinery: Metabolic Engineering for the Production of Biofuels and Chemicals from Glycerol. *Biotechnol. Biofuels* **2016**, 9, 205.
- (7) Ayoub, M.; Abdullah, A. Z. Critical Review on the Current Scenario and Significance of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Industry towards More Sustainable Renewable Energy Industry. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16, 2671–2686.
- (8) Bockey, D. Biodiesel & Co. 2019/2020. Report on Progress and Future Prospects - Excerpt from the UFOP Annual Report; Berlin, 2019.
- (9) OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027; OECD-FAO Agricultural Outlook; OECD: Rome, 2018.
- (10) Kaur, J.; Sarma, A. K.; Jha, M. K.; Gera, P. Valorisation of Crude Glycerol to Value-Added Products: Perspectives of Process Technology, Economics and Environmental Issues. *Biotechnol. Reports* **2020**, 27, e00487.
- (11) Carlucci, C. A Focus on the Transformation Processes for the Valorization of Glycerol Derived from the Production Cycle of Biofuels. *Catalysts* **2021**, 11, 280.
- (12) Chilakamarry, C. R.; Mimi Sakinah, A. M.; Zularisam, A. W.; Pandey, A.; Vo, D.-V. N. Technological Perspectives for Utilisation of Waste Glycerol for the Production of Biofuels: A Review. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 24, 101902.
- (13) Luo, X.; Ge, X.; Cui, S.; Li, Y. Value-Added Processing of Crude Glycerol into Chemicals and Polymers. *Bioresour. Technol.* **2016**, 215, 144–154.
- (14) Posada, J. A.; Rincón, L. E.; Cardona, C. A. Design and Analysis of Biorefineries Based on Raw Glycerol: Addressing the Glycerol Problem. *Bioresour. Technol.* **2012**, 111, 282–293.
- (15) Schultz, E. L.; de Souza, D. T.; Damaso, M. C. T. The Glycerol Biorefinery: A Purpose for Brazilian Biodiesel Production. *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2014**, 1, 7.
- (16) Anitha, M.; Kamarudin, S. K.; Kofli, N. T. The Potential of Glycerol as a Value-Added Commodity. *Chem. Eng. J.* **2016**, 295, 119–130.
- (17) Gargalo, C. L.; Carvalho, A.; Gernaey, K. V.; Sin, G. Supply Chain Optimization of Integrated Glycerol Biorefinery: GlyThink Model Development and Application. *Ind. Eng.*

- Chem. Res.* **2017**, *56*, 6711–6727.
- (18) Lari, G. M.; Pastore, G.; Haus, M.; Ding, Y.; Papadokonstantakis, S.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J. Environmental and Economical Perspectives of a Glycerol Biorefinery. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1012–1029.
- (19) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (20) Diguilio, E.; Renzini, M. S.; Pierella, L. B.; Domine, M. E. Conversion of Glycerol to Value Added Products in a Semi-Continuous Batch Reactor Using Noble Metals Supported on ZSM-11 Zeolite. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 510.
- (21) Checa, M.; Nogales-Delgado, S.; Montes, V.; Encinar, J. M. Recent Advances in Glycerol Catalytic Valorization: A Review. *Catalysts* **2020**, *10*, 1279.
- (22) Ciriminna, R.; Pina, C. Della; Rossi, M.; Pagliaro, M. Understanding the Glycerol Market. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, *116*, 1432–1439.
- (23) King, D. The Future of Industrial Biorefineries. [https://www.iwbio.de/fileadmin/Publikationen/IWBio-Publikationen/WEF\\_Biorefineries\\_Report\\_2010.pdf](https://www.iwbio.de/fileadmin/Publikationen/IWBio-Publikationen/WEF_Biorefineries_Report_2010.pdf). (acceso 10 Febrero 2022).
- (24) Mota, C. J. A.; Peres Pinto, B.; de Lima, A. L. Glycerol, 1st ed.; Springer International Publishing: Cham, 2017.
- (25) CORDIS. Integrated bioconversion of glycerine into value-added products and biogas at pilot plant scale. <https://cordis.europa.eu/project/id/212671/es>. (acceso 27 enero 2022).
- (26) CORDIS. Sustainable and integrated production of liquid biofuels, bioenergy and green chemicals from glycerol in biorefineries. <https://cordis.europa.eu/article/id/86202-making-good-use-of-biodiesel-waste/es>. (acceso 27 enero 2022).
- (27) CORDIS. Glycerol Biorefinery Approach for the Production of High Quality Products of Industrial Value. <https://cordis.europa.eu/project/id/613667/es>. (acceso 27 enero 2022).
- (28) Gargalo, C. L.; Cheali, P.; Posada, J. A.; Gernaey, K. V.; Sin, G. Economic Risk Assessment of Early Stage Designs for Glycerol Valorization in Biorefinery Concepts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 6801–6814.
- (29) Lyadov, A. S.; Khadzhiev, S. N. Bioglycerol as an Alternative Raw Material for Basic Organic Synthesis. *Russ. J. Appl. Chem.* **2017**, *90*, 1727–1737.
- (30) Banu, I.; Guta, G.; Bildea, C. S.; Bozga, G. Design and Performance Evaluation of a Plant for Glycerol Conversion to Acrolein. *Environ. Eng. Manag. J.* **2015**, *14*, 509–517.
- (31) Almena, A.; Martín, M. Technoeconomic Analysis of the Production of Epichlorohydrin from Glycerol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 3226–3238.
- (32) Saxena, R. K.; Anand, P.; Saran, S.; Isar, J.; Agarwal, L. Microbial Production and Applications of 1,2-Propanediol. *Indian J. Microbiol.* **2010**, *50*, 2–11.

- (33) Fokum, E.; Zabed, H. M.; Yun, J.; Zhang, G.; Qi, X. Recent Technological and Strategical Developments in the Biomanufacturing of 1,3-Propanediol from Glycerol. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2021**, *18*, 2467–2490.
- (34) Yin, A.-Y.; Guo, X.-Y.; Dai, W.-L.; Fan, K.-N. The Synthesis of Propylene Glycol and Ethylene Glycol from Glycerol Using Raney Ni as a Versatile Catalyst. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1514.
- (35) Tudorache, M.; Protesescu, L.; Coman, S.; Parvulescu, V. I. Efficient Bio-Conversion of Glycerol to Glycerol Carbonate Catalyzed by Lipase Extracted from *Aspergillus Niger*. *Green Chem.* **2012**, *14*, 478–482.
- (36) Szori, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; Viskolcz, B.; Farooq, A. Glycerol Carbonate as a Fuel Additive for a Sustainable Future. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 2171–2178.
- (37) Sahani, S.; Upadhyay, S. N.; Sharma, Y. C. Critical Review on Production of Glycerol Carbonate from Byproduct Glycerol through Transesterification. *Ind. Eng. Chem. Res* **2021**, *60*, 67–88.
- (38) Birkle, C.; Pendlebury, D. A.; Schnell, J.; Adams, J. Web of Science as a Data Source for Research on Scientific and Scholarly Activity. *Quant. Sci. Stud.* **2020**, *1*, 363–376.
- (39) Baas, J.; Schotten, M.; Plume, A.; Côté, G.; Karimi, R. Scopus as a Curated, High-Quality Bibliometric Data Source for Academic Research in Quantitative Science Studies. *Quant. Sci. Stud.* **2020**, *1*, 377–386.
- (40) Macedo, M. S.; Soria, M. A.; Madeira, L. M. Process Intensification for Hydrogen Production through Glycerol Steam Reforming. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *146*, 111151.
- (41) Mohd Noor, C. W.; Noor, M. M.; Mamat, R. Biodiesel as Alternative Fuel for Marine Diesel Engine Applications: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *94*, 127–142.
- (42) Mizik, T.; Gyarmati, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. *Clean Technol.* **2021**, *3*, 19–36.
- (43) Syafiuddin, A.; Chong, J. H.; Yuniarto, A.; Hadibarata, T. The Current Scenario and Challenges of Biodiesel Production in Asian Countries: A Review. *Bioresour. Technol. Reports* **2020**, *12*, 100608.
- (44) Xu, Y.-J.; Li, G.-X.; Sun, Z.-Y. Development of Biodiesel Industry in China: Upon the Terms of Production and Consumption. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *54*, 318–330.
- (45) Gargalo, C. L.; Cheali, P.; Posada, J. A.; Carvalho, A.; Gernaey, K. V.; Sin, G. Assessing the Environmental Sustainability of Early Stage Design for Bioprocesses under

- Uncertainties: An Analysis of Glycerol Bioconversion. *J. Clean. Prod.* **2016**, *139*, 1245–1260.
- (46) Gargalo, C. L.; Carvalho, A.; Gernaey, K. V; Sin, G. A Framework for Techno-Economic & Environmental Sustainability Analysis by Risk Assessment for Conceptual Process Evaluation. *Biochem. Eng. J.* **2016**, *116*, 146–156.
- (47) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312.
- (48) Wang, Y.; Xiao, Y.; Xiao, G. Sustainable Value-Added C3 Chemicals from Glycerol Transformations: A Mini Review for Heterogeneous Catalytic Processes. *Chinese J. Chem. Eng.* **2019**, *27*, 1536–1542.
- (49) Yang, L.; Li, X.; Chen, P.; Hou, Z. Selective Oxidation of Glycerol in a Base-Free Aqueous Solution: A Short Review. *Chinese J. Catal.* **2019**, *40*, 1020–1034.
- (50) Zakaria, Z. Y.; Jusoh, M.; Kader, S. S.; Idris, S. S. Challenges & Opportunities on Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Chemicals. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2021**, *16*, 525–547.
- (51) Alaba, P. A.; Lee, C. S.; Abnisa, F.; Aroua, M. K.; Cognet, P.; Pérès, Y.; Wan Daud, W. M. A. A Review of Recent Progress on Electrocatalysts toward Efficient Glycerol Electrooxidation. *Rev. Chem. Eng.* **2021**, *37*, 779–811.
- (52) Fan, L.; Liu, B.; Liu, X.; Senthilkumar, N.; Wang, G.; Wen, Z. Recent Progress in Electrocatalytic Glycerol Oxidation. *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2000804.
- (53) Westbrook, A. W.; Miscevic, D.; Kilpatrick, S.; Bruder, M. R.; Moo-Young, M.; Chou, C. P. Strain Engineering for Microbial Production of Value-Added Chemicals and Fuels from Glycerol. *Biotechnol. Adv.* **2019**, *37*, 538–568.
- (54) Almuharef, I.; Rahman, M. S.; Qin, W. Enzymatic Conversion of Glycerol to 2,3-Butanediol and Acetoin by *Serratia Proteamaculans* SRWQ1. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10*, 1833–1844.
- (55) Kanchanasuta, S.; Champreda, V.; Pisutpaisal, N.; Singhakant, C. Optimization of Bio-Succinic Fermentation Process from Crude Glycerol by *Actinobacillus Succinogenes*. *Environ. Eng. Res.* **2020**, *26*, 200121.
- (56) Seta, K.; Suzuki, T.; Kiyoshi, K.; Shigeno, T.; Nakajima-Kambe, T. Potential Use of Methane Fermentation Digested Slurry as a Low-Cost, Environmentally-Friendly Nutrient for Bioethanol Production from Crude Glycerol by *Klebsiella Variicola* TB-83D. *N. Biotechnol.* **2018**, *44*, 1–5.
- (57) Haron, R.; Mat, R.; Tuan Abdullah, T. A.; Rahman, R. A. Overview on Utilization of Biodiesel By-Product for Biohydrogen Production. *J. Clean. Prod.* **2018**, *172*, 314–324.
- (58) Amaretti, A.; Russo, B.; Raimondi, S.; Leonardi, A.; Foca, G.; Mucci, A.; Zambon, A.;

- Rossi, M. Potential of *Wickerhamomyces Anomalus* in Glycerol Valorization. *Chem. Eng. Trans.* **2020**, *79*, 19–24.
- (59) Zhu, Y.; Wang, Y.; Gao, H.; Wang, H.; Wan, Z.; Jiang, Y.; Xin, F.; Zhang, W.; Jiang, M. Current Advances in Microbial Production of 1,3-propanediol. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2021**, *15*, 1566–1583.
- (60) Sun, Y.-Q.; Shen, J.-T.; Yan, L.; Zhou, J.-J.; Jiang, L.-L.; Chen, Y.; Yuan, J.-L.; Feng, E.; Xiu, Z.-L. Advances in Bioconversion of Glycerol to 1,3-Propanediol: Prospects and Challenges. *Process Biochem.* **2018**, *71*, 134–146.
- (61) Christy, S.; Noschese, A.; Lomelí-Rodríguez, M.; Greeves, N.; Lopez-Sanchez, J. A. Recent Progress in the Synthesis and Applications of Glycerol Carbonate. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *14*, 99–107.
- (62) Zhang, H.; Li, H.; Wang, A.; Xu, C. (Charles); Yang, S. Progress of Catalytic Valorization of Bio-Glycerol with Urea into Glycerol Carbonate as a Monomer for Polymeric Materials. *Adv. Polym. Technol.* **2020**, *2020*, 1–17.
- (63) Wang, M.; Wang, H.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol over Solid Base Catalysts. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 6–10.
- (64) Monteiro, M. R.; Kugelmeier, C. L.; Pinheiro, R. S.; Batalha, M. O.; da Silva César, A. Glycerol from Biodiesel Production: Technological Paths for Sustainability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *88*, 109–122.
- (65) Okoye, P. U.; Hameed, B. H. Review on Recent Progress in Catalytic Carboxylation and Acetylation of Glycerol as a Byproduct of Biodiesel Production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *53*, 558–574.
- (66) Jaiswal, S.; Pradhan, G.; Sharma, Y. C. Green and Facile Synthesis of Glycerol Carbonate from Bio-Glycerol Assisted by Lithium Titanate: A Robust and Selective Heterogeneous Catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, *128*, 388–399.
- (67) Teng, W. K.; Ngoh, G. C.; Yusoff, R.; Aroua, M. K. A Review on the Performance of Glycerol Carbonate Production via Catalytic Transesterification: Effects of Influencing Parameters. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *88*, 484–497.
- (68) Nanda, M.; Yuan, Z.; Shui, H.; Xu, C. Selective Hydrogenolysis of Glycerol and Crude Glycerol (a By-Product or Waste Stream from the Biodiesel Industry) to 1,2-Propanediol over B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Catalysts* **2017**, *7*, 196.
- (69) Zhao, B.; Liang, Y.; Liu, L.; He, Q.; Dong, J.-X. Facilitating Pt-WO<sub>x</sub> Species Interaction for Efficient Glycerol Hydrogenolysis to 1,3-Propanediol. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3695–3705.
- (70) Schwengber, C. A.; Alves, H. J.; Schaffner, R. A.; da Silva, F. A.; Sequinel, R.; Bach, V. R.; Ferracin, R. J. Overview of Glycerol Reforming for Hydrogen Production. *Renew.*

- Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 259–266.
- (71) Ayodele, B. V.; Abdullah, T. A. R. B. T.; Alsaffar, M. A.; Mustapa, S. I.; Salleh, S. F. Recent Advances in Renewable Hydrogen Production by Thermo-Catalytic Conversion of Biomass-Derived Glycerol: Overview of Prospects and Challenges. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 18160–18185.
- (72) Parlar Karakoc, O.; Kibar, M. E.; Akin, A. N.; Yildiz, M. Nickel-Based Catalysts for Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerol. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *16*, 5117–5124.
- (73) Karimi Estahbanati, M. R.; Feilizadeh, M.; Attar, F.; Iliuta, M. C. Current Developments and Future Trends in Photocatalytic Glycerol Valorization: Process Analysis. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 197–219.
- (74) Li, H.; Li, J.; Li, X.; Gao, X. Esterification of Glycerol and Acetic Acid in a Pilot-Scale Reactive Distillation Column: Experimental Investigation, Model Validation, and Process Analysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2018**, *89*, 56–66.
- (75) Valerio, O.; Misra, M.; Mohanty, A. K. Poly(Glycerol- Co -Diacids) Polyesters: From Glycerol Biorefinery to Sustainable Engineering Applications, A Review. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5681–5693.
- (76) Nanda, M. R.; Zhang, Y.; Yuan, Z.; Qin, W.; Ghaziaskar, H. S.; Xu, C. (Charles). Catalytic Conversion of Glycerol for Sustainable Production of Solketal as a Fuel Additive: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *56*, 1022–1031.
- (77) França, R. G. D.; Souza, P. A.; Lima, E. R. A.; Costa, A. L. H. An Extended Techno-Economic Analysis of the Utilization of Glycerol as an Alternative Feedstock for Methanol Production. *Clean Technol. Environ. Policy* **2017**, *19*, 1855–1865.
- (78) Tavera Ruiz, C. P.; Dumeignil, F.; Capron, M. Catalytic Production of Glycolic Acid from Glycerol Oxidation: An Optimization Using Response Surface Methodology. *Catalysts* **2021**, *11*, 257.
- (79) Samudrala, S. P.; Kandasamy, S.; Bhattacharya, S. One-Pot Synthesis of Bio-Fuel Additives from Glycerol and Benzyl Alcohol: Mesoporous MCM-41 Supported Iron (III) Chloride as a Highly Efficient Tandem Catalyst. *Renew. Energy* **2020**, *156*, 883–892.
- (80) Ye, X. P.; Ren, S. Coproduction of Acrylic Acid with a Biodiesel Plant Using CO<sub>2</sub> as Reaction Medium: Process Modeling and Production Cost Estimation. *Energies* **2020**, *13*, 6089.
- (81) Sivasankaran, C.; Ramanujam, P. K.; Balasubramanian, B.; Mani, J. Recent Progress on Transforming Crude Glycerol into High Value Chemicals: A Critical Review. *Biofuels* **2019**, *10*, 309–314.
- (82) Ardi, M. S.; Aroua, M. K.; Hashim, N. A. Progress, Prospect and Challenges in Glycerol

- Purification Process: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 1164–1173.
- (83) Zhang, J.; Li, Z.; Cui, X.; Li, J.; Jia, S.; Wang, Y.; Wang, H.; Hou, X.; Deng, T. Mass Transfer Intensification by Microinterface: Efficient Dehydration of Glycerol into Acrolein in a Water/Oil Pickering Emulsion System. *J. Clean. Prod.* **2019**, *236*, 117611.
- (84) Pala-Rosas, I.; Contreras, J. L.; Salmones, J.; Zeifert, B.; López-Medina, R.; Navarrete-Bolaños, J.; Hernández-Ramírez, S.; Pérez-Cabrera, J.; Fragoso-Montes de Oca, A. A. Catalytic Deactivation of HY Zeolites in the Dehydration of Glycerol to Acrolein. *Catalysts* **2021**, *11*, 360.
- (85) Catuzo, G. L.; Possato, L. G.; Sad, M. E.; Padró, C.; Martins, L. Progress of the Catalytic Deactivation of H-ZSM-5 Zeolite in Glycerol Dehydration. *ChemCatChem* **2021**, *13*, 4419–4430.
- (86) Fernandes, J. O.; Neves, T. M.; da Silva, E. D.; da Rosa, C. A.; Mortola, V. B. Influence of Reaction Parameters on Glycerol Dehydration over HZSM-5 Catalyst. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2021**, *132*, 485–498.
- (87) Folliard, V.; Tommaso, J. de; Dubois, J.-L. Review on Alternative Route to Acrolein through Oxidative Coupling of Alcohols. *Catalysts* **2021**, *11*, 229.
- (88) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th ed.; McGraw-Hill: New York, 2005.
- (89) Posada, J. A.; Cardona, C. A.; Gonzalez, R. Analysis of the Production Process of Optically Pure D-Lactic Acid from Raw Glycerol Using Engineered Escherichia Coli Strains. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2012**, *166*, 680–699.
- (90) Blahut, A.; Dohnal, V. Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate: An Efficient Entrainer to Separate Methanol + Dimethyl Carbonate Azeotropic Mixture. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *423*, 120–127.
- (91) Hu, C. C.; Cheng, S. H. Development of Alternative Methanol/Dimethyl Carbonate Separation Systems by Extractive Distillation — A Holistic Approach. *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, *127*, 189–214.
- (92) Liu, W. Z.; Wong, D. S. H.; Wang, S. J.; Hsu, H. C. Effect of Mass Transfer on the Design of an Extractive Distillation Process for Separating DMC and Methanol. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *60*, 205–212.
- (93) Wang, H.; Pang, L.; Yang, C.; Liu, Y. Production of Glycerol Carbonate via Reactive Distillation and Extractive Distillation: An Experimental Study. *Chinese J. Chem. Eng.* **2015**, *23*, 1469–1474.
- (94) Wang, S. J.; Yu, C. C.; Huang, H. P. Plant-Wide Design and Control of DMC Synthesis Process via Reactive Distillation and Thermally Coupled Extractive Distillation. *Comput. Chem. Eng.* **2010**, *34*, 361–373.

- (95) Hsu, K. Y.; Hsiao, Y. C.; Chien, I. L. Design and Control of Dimethyl Carbonate-Methanol Separation via Extractive Distillation in the Dimethyl Carbonate Reactive-Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 735–749.
- (96) Okoye, P. U.; Longoria, A.; Sebastian, P. J.; Wang, S.; Li, S.; Hameed, B. H. A Review on Recent Trends in Reactor Systems and Azeotrope Separation Strategies for Catalytic Conversion of Biodiesel-Derived Glycerol. *Sci. Total Environ.* **2020**, *719*, 134595.
- (97) Li, J.; Wang, T. Coupling Reaction and Azeotropic Distillation for the Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2010**, *49*, 530–535.
- (98) Wang, L.; Li, J.; Lin, Y.; Chen, C. Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Mixtures by Pervaporation with Poly(Acrylic Acid)/Poly(Vinyl Alcohol) Blend Membranes. *J. Memb. Sci.* **2007**, *305*, 238–246.
- (99) Wang, L.; Li, J.; Lin, Y.; Chen, C. Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) Membranes for Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Mixtures by Pervaporation. *Chem. Eng. J.* **2009**, *146*, 71–78.
- (100) Li, W.; Molina-Fernández, C.; Estager, J.; Monbaliu, J.-C. M.; Debecker, D. P.; Luis, P. Supported Ionic Liquid Membranes for the Separation of Methanol/Dimethyl Carbonate Mixtures by Pervaporation. *J. Memb. Sci.* **2020**, *598*, 117790.
- (101) Cai, F.; Ibrahim, J. J.; Gao, L.; Wei, R.; Xiao, G. A Study on the Liquid–Liquid Equilibrium of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Dialkylphosphate with Methanol and Dimethyl Carbonate. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *382*, 254–259.
- (102) Rodríguez, A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J. Vapour–Liquid Equilibria of Dimethyl Carbonate with Linear Alcohols and Estimation of Interaction Parameters for the UNIFAC and ASOG Method. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *201*, 187–201.
- (103) Zhou, X.; Yan, H.; Feng, X.; Zhao, H.; Liu, Y.; Chen, X.; Chen, D.; Yang, C. Producing Glyceric Acid from Glycerol via Integrating Vacuum Dividing Wall Columns: Conceptual Process Design and Techno-Economic-Environmental Analysis. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3664–3676.
- (104) Asprion, N.; Kaibel, G. Dividing Wall Columns: Fundamentals and Recent Advances. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2010**, *49*, 139–146.
- (105) Clomburg, J. M.; Gonzalez, R. Anaerobic Fermentation of Glycerol: A Platform for Renewable Fuels and Chemicals. *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 20–28.
- (106) Szymanowska-Powałowska, D. The Effect of High Concentrations of Glycerol on the Growth, Metabolism and Adaptation Capacity of *Clostridium Butyricum* DSP1. *Electron. J. Biotechnol.* **2015**, *18*, 128–133.

- (107) Kaur, G.; Srivastava, A. K.; Chand, S. Bioconversion of Glycerol to 1,3-Propanediol: A Mathematical Model-Based Nutrient Feeding Approach for High Production Using *Clostridium Diolis*. *Bioresour. Technol.* **2013**, *142*, 82–87.
- (108) Stasiak-Róžańska, L.; Błażej, S.; Gientka, I. Effect of Glycerol and Dihydroxyacetone Concentrations in the Culture Medium on the Growth of Acetic Acid Bacteria *Gluconobacter Oxydans* ATCC 621. *Eur. Food Res. Technol.* **2014**, *239*, 453–461.
- (109) Pan, D.; Wang, X.; Wang, J.; Shi, H.; Wang, G.; Xiu, Z. Optimization and Feedback Control System of Dilution Rate for 1,3-propanediol in Two-stage Fermentation: A Theoretical Study. *Biotechnol. Prog.* **2022**, *38*, e3225.
- (110) Wu, C.; Wang, Z.; Williams, P. T.; Huang, J. Renewable Hydrogen and Carbon Nanotubes from Biodiesel Waste Glycerol. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2742.
- (111) Silva, J. M.; Soria, M. A.; Madeira, L. M. Challenges and Strategies for Optimization of Glycerol Steam Reforming Process. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *42*, 1187–1213.
- (112) Dou, B.; Song, Y.; Wang, C.; Chen, H.; Xu, Y. Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Biodiesel Byproduct Glycerol: Issues and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *30*, 950–960.
- (113) Chen, L.; Ren, S.; Ye, X. P. Lactic Acid Production from Glycerol Using CaO as Solid Base Catalyst. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *120*, 40–47.
- (114) Humphrey, J. L.; Keller, G. E. *Separation Process Technology*, 1st ed.; McGraw-Hill: New York, 1997.