

La Plata, 1 de Agosto de 2019

Sr. Presidente de la Comisión de Investigaciones Científicas

Ing. Alberto J. TORRES

S/D

Me dirijo a usted a fin de presentar el informe de avance correspondiente al Proyecto Institucional "Nueva cadena de valor para el glicerol: Producción de Bio-glicoles", realizado por dos grupos de trabajo pertenecientes a los institutos CINDECA y CETMIC.

En este proyecto, el 98% de los fondos fueron destinados a la compra e instalación de un reactor experimental (importado desde EEUU). Se produjo un fuerte aumento del dólar desde la fecha de la presupuestación del equipo (11-2017) hasta la fecha de la compra (06/2018), quedando disponible sólo el 2% de los fondos para la compra de gases, reactivos, etc. Tal como fue expresado en la última reunión de Directorio de la CIC en 2018, estos gastos correspondientes a insumos necesarios para realizar las experiencias serían financiados con fondos propios de ambos grupos de investigación (CINDECA y CETMIC). Sin embargo, como es de público conocimiento, los subsidios y financiamientos, a nivel nacional, no fueron recibidos durante el 2019, y las tareas experimentales que pudimos realizar representan un gran esfuerzo por parte de ambos equipos de trabajo.

Sin más, le saluda atentamente.

Dra. Nora N. Nichio



INFORME DE AVANCE 2019



GRUPO RESPONSABLE CINDECA

Dra Nora Nichio, Dr. Gerardo Santori, Dr. Francisco Pompeo.

GRUPO COLABORADOR CINDECA

Dr. Martín Gatti, Ing. Julieta Cerioni.

GRUPO RESPONSABLE CETMIC

Dr. Alberto Scian, Dra. María Bárbara Lombardi.

GRUPO COLABORADOR CETMIC

Lic. Ernesto Moyas, Dra. Nora Hipendinger, Ing. Anabella Mocchiaro.

INTRODUCCIÓN

Mercado del biodiesel

Desde hace más de diez años, el biodiesel es el biocombustible que ha experimentado el mayor crecimiento a nivel mundial. La expansión de su producción ha sido observada no solo en países desarrollados como Alemania, Italia, Francia y Estados Unidos, sino también en países en vías de desarrollo, como Brasil, Argentina, Indonesia y Malasia.

Del total de biodiesel producido a nivel mundial, el mayor aporte lo realiza Estados Unidos (~15%), seguido por Indonesia (~13%), Brasil (~10%), Alemania (~9%) y Argentina (~7%). Otros países productores del biodiesel, como Francia, Italia y Malasia, no llegan a tener un porcentaje significativo en la producción y juntos suman una participación del 45% (Figura 1).

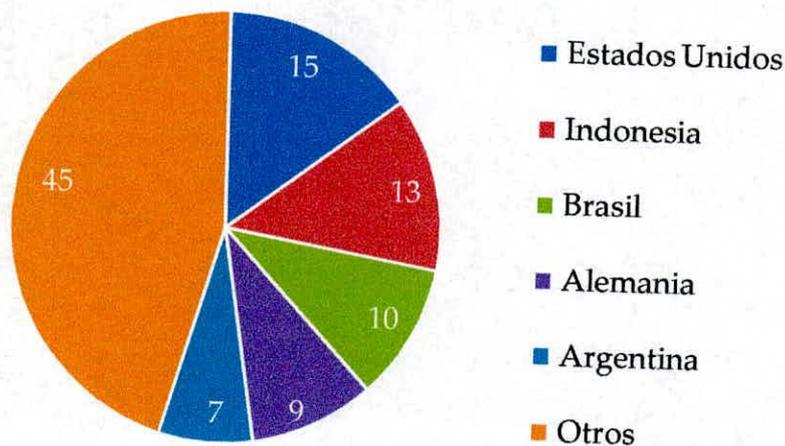


Figura 1. Distribución de la producción mundial de biodiesel por países.

La Figura 2 muestra la producción mundial de biodiesel (en millones de toneladas anuales) entre los años 2008 y 2014.

A partir de la Figura 2, es posible observar que la producción de biodiesel aumentó desde 2008 a 2017. En 2013 la producción mundial de biodiesel fue de 27.060.000 de toneladas, lo que se traduce en un aumento del 3.000 % respecto del 2001. Estados Unidos es el mayor productor de biodiesel con 4.500.000 toneladas anuales, seguido por Indonesia, Brasil, Alemania y Argentina.

Un informe reciente de la FAO prevé que para el 2026 la producción podrá alcanzar los 40 millones de toneladas por año, un 12 % más respecto de la producción en 2016.

El biodiesel argentino es producido principalmente a partir del aceite de soja. El biodiesel así obtenido corresponde a un biocombustible de primera generación.

Desde el año 2008 hasta el 2017, la Argentina pasó de tener 18 plantas productoras de biodiesel a un total de 37 (Tabla 1).

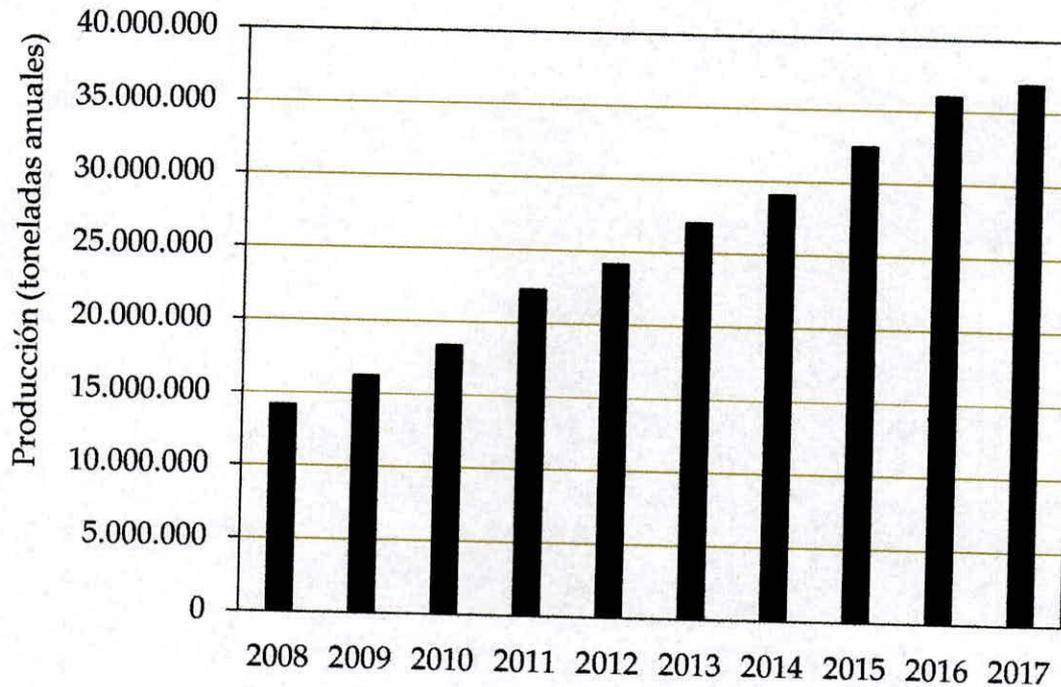


Figura 2. Producción mundial de biodiesel (en toneladas anuales) entre 2008 y 2017.

Tabla 1. Número de plantas productoras de biodiesel instaladas en Argentina entre 2008 y 2017.

| Año | Número de plantas instaladas |
|------|------------------------------|
| 2008 | 18 |
| 2009 | 22 |
| 2010 | 24 |
| 2011 | 27 |
| 2012 | 33 |
| 2013 | 36 |
| 2014 | 37 |
| 2015 | 37 |
| 2016 | 37 |
| 2017 | 37 |

Dado que los cultivos de soja se ubican principalmente en la zona del sur de Santa Fe, el norte de la provincia de Buenos Aires y al este de Córdoba, la mayor parte de las plantas productoras de

Biodiesel radican en esa región, tal como se muestra en la Figura 3. Existen, no obstante, plantas radicadas en la provincia de San Luis y Neuquén.

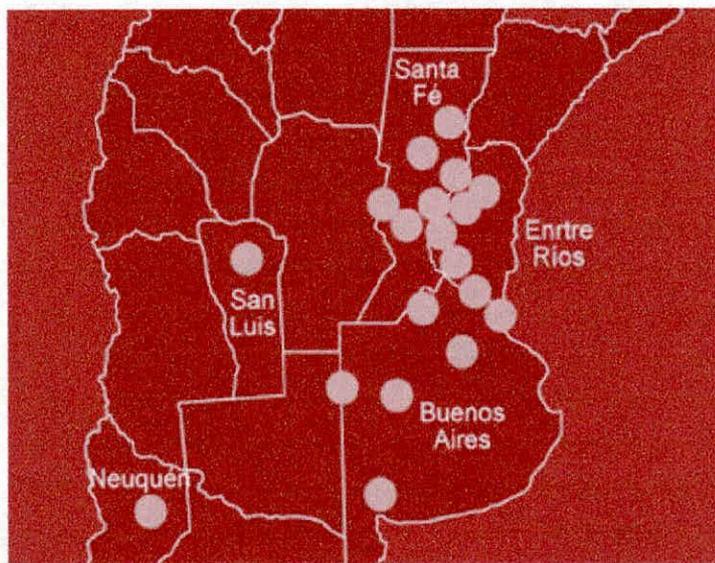


Figura 3. Ubicación de las plantas productoras de biodiesel en Argentina.

Las principales empresas productoras de biodiesel son las que figuran en la Tabla 2, y se muestra para cada una de ellas, su producción anual en base a la capacidad de planta instalada.

Tabla 2. Principales empresas productoras de biodiesel en Argentina.

| Empresas | Producción (toneladas anuales) |
|----------------------|--------------------------------|
| LDC ARGENTINA S.A. | 610.000 |
| RENOVA S.A. | 480.000 |
| TERMINAL 6 S.A. | 480.000 |
| PATAGONIA BIOENERGÍA | 480.000 |
| COFCO Argentina S.A. | 240.000 |
| CARGILL S.A. | 240.000 |
| UNITEC-BIO S.A. | 240.000 |
| VILUCO S.A. | 200.000 |
| VICENTIN | 120.000 |
| EXPLORA S.A. | 120.000 |
| MOLINOS | 120.000 |
| DIASER | 96.000 |
| ARIPAR | 50.000 |

Dentro del ámbito nacional, desde sus comienzos en 2007, la producción de biodiesel se sumó como un eslabón más a la cadena de valor agregado del complejo agroindustrial argentino,

consolidándose como uno de los mayores polos de producción a nivel mundial, con tecnología a gran escala que lo ubican entre los más eficientes del mundo. Desde entonces, la producción nacional de biodiesel en la Argentina ha mostrado un crecimiento significativo y su capacidad alcanza en la actualidad los 4,1 millones de toneladas anuales.

La Figura 4 muestra la evolución en la producción nacional de biodiesel (en toneladas anuales) entre los años 2008 y 2017.

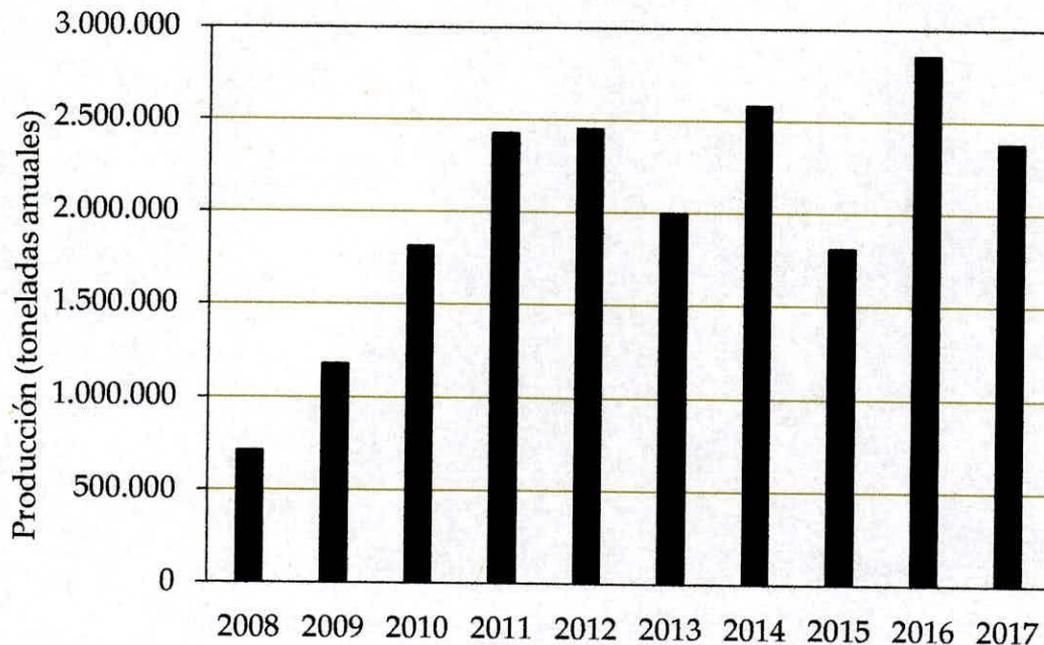


Figura 4. Producción nacional de biodiesel (en toneladas anuales) entre 2008 y 2017.

Del total de biodiesel producido en nuestro país, la mayor parte se exporta, siendo Estados Unidos, Perú, Reino Unido, España, Paraguay, Panamá y Chile los principales países consumidores del biodiesel argentino.

La Figura 5 muestra las exportaciones de biodiesel (en toneladas anuales) entre los años 2008 y 2017.

El pico máximo de exportaciones tuvo lugar en 2011, con un total de casi 1,7 millones de toneladas de biodiesel.

Pocos años después, las exportaciones cayeron abruptamente. El cambio comenzó en 2012, debido a que España excluyó a las industrias argentinas del listado de plantas autorizadas a venderle biodiesel. Por otro lado, en 2013 la Unión Europea aplicó una medida antidumping al biodiesel argentino, penalizándolo con un arancel de hasta U\$S 250 por tonelada.

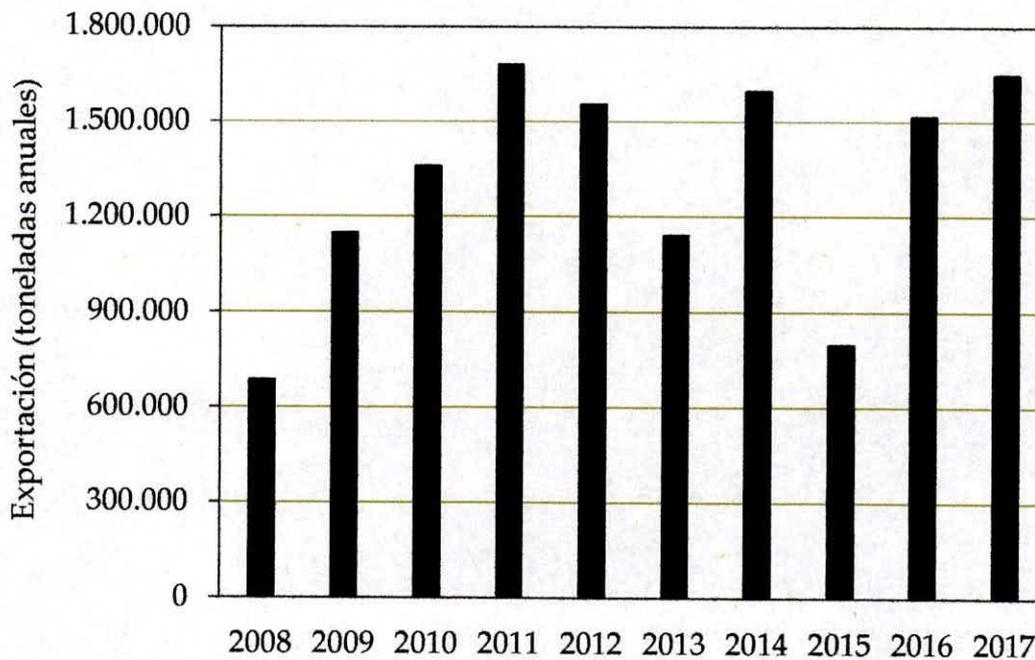


Figura 5. Exportación nacional de biodiesel (en toneladas anuales) entre 2008 y 2017.

A diferencia de las cantidades exportadas de biodiesel, en el mercado local el consumo es más bajo (Figura 6).

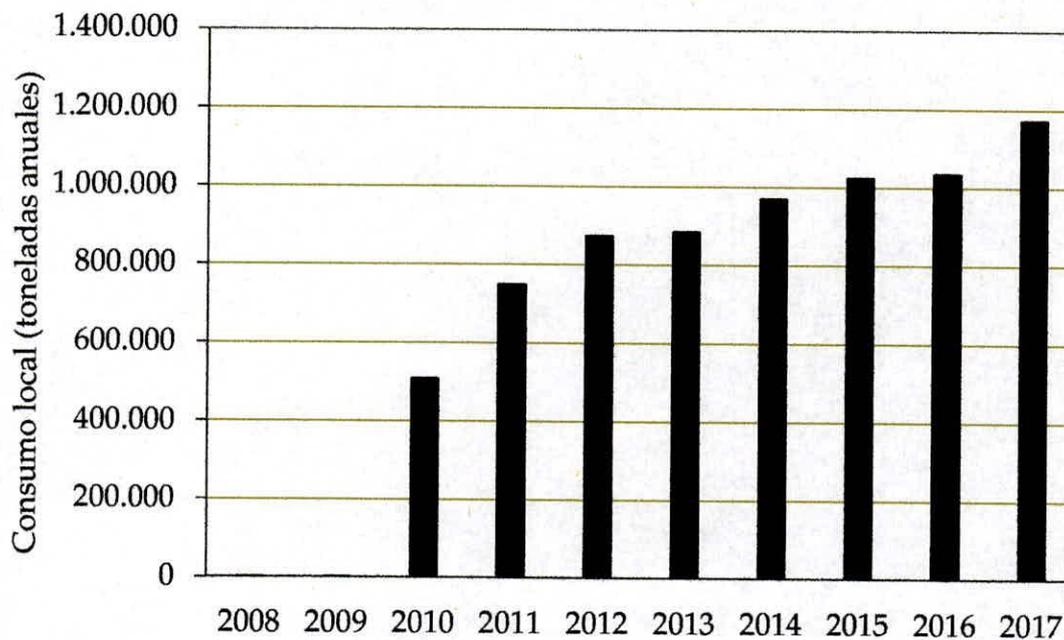


Figura 6. Consumo nacional de biodiesel en el mercado local entre 2008 y 2017.

El glicerol como subproducto del biodiesel

Con la producción de biodiesel se obtienen grandes cantidades de glicerol, que es el principal subproducto de la reacción. Ya sea a través de la transesterificación de aceites o grasas (sin usar o usados) con cualquiera de los alcoholes de cadena corta mencionados (metanol, etanol o 1-propanol), siempre se genera glicerol como producto secundario de la reacción.

Desde el punto de vista estequiométrico, para producir 100 kg de biodiesel son necesarios 100 kg de aceite vegetal y 10 kg de metanol. Este proceso genera como subproducto 10 kg de glicerol. Este glicerol, que acompaña al biodiesel producido, tiene una pureza que varía en el rango de 55-90 % p/p y es denominado glicerol crudo. Entre las impurezas encontradas se hallan restos de triglicéridos y monoalcoholes que no han reaccionado, biodiesel, jabones y otros contaminantes minoritarios.

Debido a su bajo nivel de pureza, el glicerol crudo no es adecuado para su aplicación en química fina, farmacia y en el mercado agroalimentario, y requiere ser tratado y purificado. Actualmente, el glicerol crudo se somete a una destilación fraccionada para obtener glicerol de grado técnico. Sin embargo, ni el mercado farmacéutico ni el agroalimentario pueden absorber todo el glicerol producido. Este excedente ha sobresaturado estos mercados, devaluando el glicerol y así, la búsqueda de nuevas alternativas para el glicerol resulta muy atractiva.

1.1.1. Propiedades fisicoquímicas

El glicerol (1,2,3-propanotriol) es un polialcohol cuya estructura se muestra en la Figura 7.

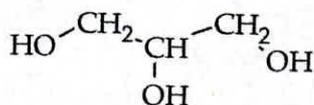


Figura 7. Molécula del glicerol (1,2,3-propanotriol).

Cuando se encuentra en estado puro (99.99% p/p) es un líquido viscoso ($\mu = 1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Posee un bajo nivel de toxicidad y no es irritante. Por otro lado, su molécula es tan estable a temperatura ambiente que puede almacenarse por largos períodos de tiempo sin sufrir descomposición alguna.

El glicerol tiene un punto de fusión (p.f.) igual a $18.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y un punto de ebullición de $290 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual también se descompone.

La Tabla 3 resume las principales propiedades físicas y químicas del glicerol puro.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del glicerol puro.

| Propiedad | Valor |
|-----------------------|-------------|
| Peso molecular (PM) | 92.09 g/mol |
| Densidad (δ) | 1.26 g/ml |
| Viscosidad (μ) | 1.5 Pa.s |

| | |
|------------------------------------|---------------|
| Punto de fusión (p.f.) | 18.2 °C |
| Punto de ebullición (p.e.) | 290 °C |
| Presión de vapor (p _v) | 0.0025 mmHg |
| Tensión superficial (γ) | 64 mN/m |
| Coefficiente de dilatación (λ) | -0.0598 mN/mK |
| Punto de descomposición (p.d.) | 290 °C |

Si bien el compuesto se llama glicerol, comercialmente se nombra como glicerina, hallándose a menudo en mezclas acuosas, con distintos porcentajes en peso de glicerol.

La mayor parte del glicerol refinado, es fabricado para satisfacer los estrictos requisitos de la Farmacopea de los Estados Unidos (USP) y del Código de los productos químicos alimentarios (FCC).

Por otra parte, el glicerol crudo consiste en una solución de glicerol y agua con un rango de concentración de glicerol que se halla entre el 40% y el 88% p/p. Lo más usual es una concentración cercana al 80% p/p.

El glicerol grado técnico, se encuentra libre de jabones, sales y alcohol que no haya reaccionado en el proceso de obtención del biodiesel. Puede contener en baja proporción, cloruros, ácidos grasos, ésteres y algunos restos orgánicos de triglicéridos. Su concentración es cercana al 98% p/p.

El glicerol refinado es un producto de calidad farmacéutico altamente purificado para ser utilizado en la industria de cosméticos, productos farmacéuticos e industria alimenticia. Este producto debe cumplir las especificaciones de la Farmacopea de los Estados Unidos (USP 30). En el caso de ser empleada en productos alimenticios debe cumplir las normas del Código de productos químicos alimenticios (FCC). La concentración de glicerol en agua es en este caso del 99.7% p/p.

La Tabla 4 muestra algunas de las propiedades del glicerol crudo, técnico y refinado.

Tabla 4. Calidades de glicerol y algunas de sus propiedades.

| Propiedad | Glicerol crudo | Glicerol técnico | Glicerol refinado |
|---|-------------------|---------------------|----------------------|
| Concentración de glicerol | 40-88 %p/p | 98 %p/p | 99,7 %p/p |
| Concentración máxima de agua | 12 %p/p | 2 %p/p | 0,3 %p/p |
| Concentración máxima de cenizas | 2 %p/p | - | - |
| Concentración máxima de cloruros | - | 10 ppm | 10 ppm |
| Concentración máxima de sulfatos | - | - | 20 ppm |
| Concentración máxima de metales pesados | - | 5 ppm | 5 ppm |
| Concentración máxima de compuestos clorados | - | 30 ppm | 30 ppm |
| Concentración máxima de ácidos grasos y ésteres | - | 1 ppm | 1.000 ppm |
| Concentración máxima de residuos orgánicos | 2 %p/p | 2 %p/p | - |
| pH (solución al 10%) | 4 a 9 | 4 a 9,1 | - |

Aplicaciones del glicerol

Su principal uso es en la industria farmacéutica para la elaboración de drogas medicinales (~18%), seguido por su empleo en la industria cosmética (~16%), de polímeros (~14%), de alimentos (~11%) y en la industria química para la fabricación de triacetina (~10%), resinas alquídicas (~8%), tabaco (~6%), detergentes (~2%), celofán (~2%) y explosivos (~2%). La Figura 8 muestra la distribución de aplicaciones del glicerol por sector.

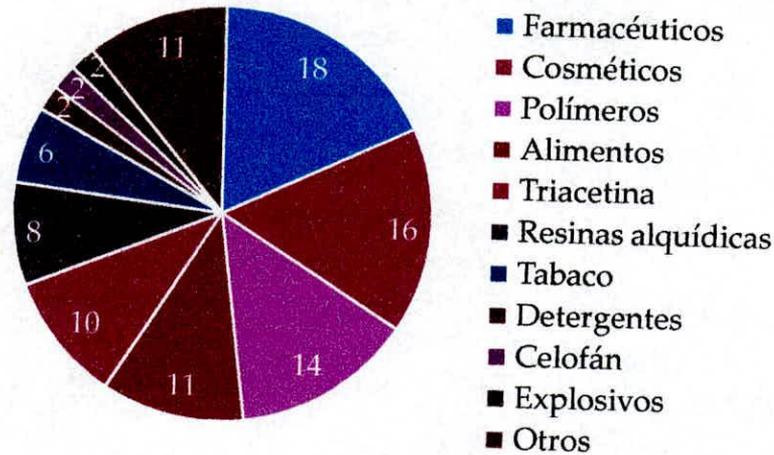


Figura 8. Aplicaciones del glicerol.

Con respecto a su uso farmacéutico, el glicerol bajo la forma de glicerina refinada puede ser usada en preparaciones medicinales debido a su poder lubricante, humectante y suavizante. Debido a su poder higroscópico permite mantener fuera del alcance de la humedad la mayoría de los preparados farmacéuticos, controlando la textura de las muestras y su actividad acuosa. Es usado como aditivo en laxantes, jarabes y expectorantes.

En la industria cosmética el glicerol se emplea como humectante, solvente, emoliente y lubricante, en la fabricación de cremas, pasta dental, jabones, espuma de afeitar y perfumes.

En la industria de polímeros, el glicerol se emplea como iniciador de las reacciones de polimerización, por ejemplo, para la producción de espuma de poliuretano.

En la industria de alimentos el glicerol se emplea como solvente, endulzante y conservante. Para citar un ejemplo, el glicerol endulza tanto como la sucrosa, pero a diferencia de esta no produce placas ni caries dentales, y tampoco eleva los valores de azúcar en sangre.

En la producción de resinas alquídicas, el glicerol se emplea como suavizante y plastificante, para impartir flexibilidad en revestimientos y pinturas de superficies.

Mercado del glicerol

Uno de los mayores obstáculos en la comercialización del biodiesel es la saturación del mercado del glicerol, lo que causa una reducción abrupta del precio del mismo en el mercado y en consecuencia afecta directamente a la economía del biodiesel. Evidencias de esta premisa fueron los

cierres en las plantas de Procter & Gamble Chemicals en Inglaterra (2006) y Dow Chemical en Texas (2007).

Si bien el glicerol se produce principalmente a partir de la reacción de transesterificación de aceites y grasas (~65%), también se produce a partir de la fabricación de ácidos grasos (~23%), alcoholes (~7%) y jabones (~3%). La Figura 9 muestra la distribución porcentual de los procesos que dan origen al glicerol.

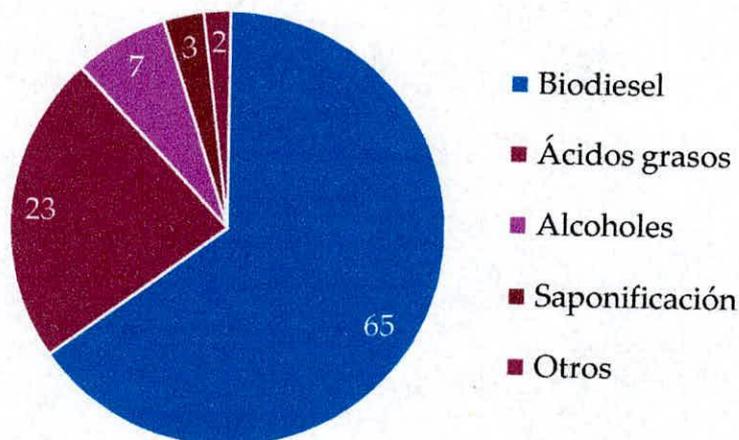


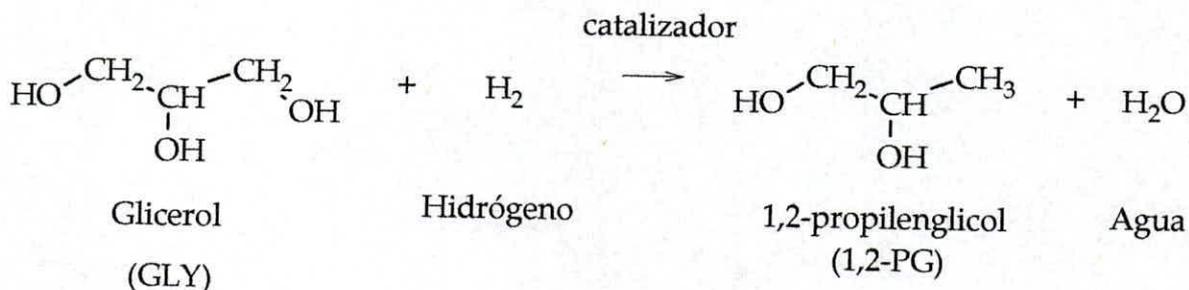
Figura 9. Procesos industriales que dan origen al glicerol.

La producción mundial de glicerol sufrió un crecimiento importante en los años posteriores al 2002, debido principalmente al crecimiento en la producción de biodiesel. Después del año 2005, el precio del glicerol crudo disminuyó de 300 U\$\$/tonelada a 40 U\$\$/tonelada.

En la actualidad, es posible adquirirlo a un precio entre 100-300 U\$\$/tonelada de glicerol crudo. En el caso del glicerol de grado técnico el precio es aproximadamente el doble.

El bio-propilenglicol a partir de glicerol

De los procesos de transformación del glicerol resulta muy interesante la hidrogenólisis de glicerol para producir glicoles, tales como el 1,2-propilenglicol (1,2-PG), el cual procede vía una ruptura de enlace C-O (Ecuación 1). Como consecuencia de esta reacción también se genera agua.



Ecuación 1. Hidrogenólisis de glicerol para producir 1,2-PG.

La reacción de hidrogenólisis puede dar lugar, dependiendo de las condiciones de presión, temperatura, concentración de glicerol, pH, catalizador, etc., a otros productos de reacción tales como etilenglicol (EG), etanol (EtOH), 1-propanol (1-POH), 2-propanol (2-POH) y acetona (AcO) (Figura 10).

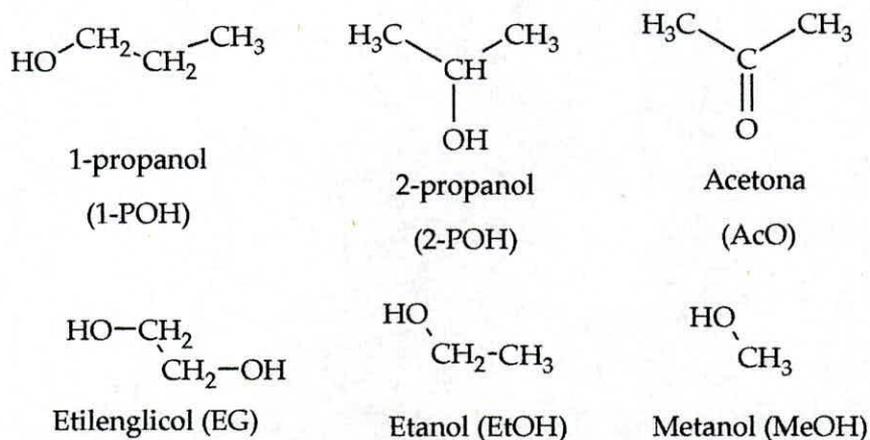


Figura 10. Productos de reacciones laterales obtenidos en la hidrogenólisis catalítica de glicerol.

Propiedades fisicoquímicas

El 1,2-PG en su estado puro (99,99% p/p) es un líquido viscoso, incoloro e inodoro (Figura 11). No es volátil a temperatura ambiente y es completamente soluble en agua, así como también en alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, algunos aceites y grasas animales y vegetales.

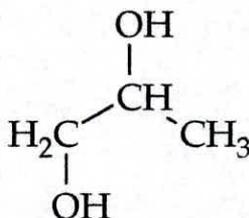


Figura 11. Molécula del 1,2-PG (1,2-propanodiol).

Además, su toxicidad es prácticamente nula, a diferencia de otros glicoles como el etilenglicol, y esta característica le permite ser utilizado en productos farmacéuticos, cosméticos y de alimentos. Su capacidad para absorber agua y retenerla en diversos productos alimenticios es mucho mayor que la de otros alcoholes como glicerol, manitol y sorbitol. Comercialmente se obtiene propilenglicol de grado industrial y de alta pureza, llamado de grado USP/EP.

Aplicaciones del 1,2-propilenglicol

El 1,2-PG se emplea en la industria química, de alimentos, cosmética, farmacéutica y de polímeros.

En la industria química se emplea como solvente, anticongelante, refrigerante y fluido calefactor.

En la industria de alimentos se emplea para ayudar a conservar la calidad original de los productos, preservando sus propiedades organolépticas. En este sentido, se emplea como agente humectante, suavizante, solvente, controlador de viscosidad, modificador de la cristalización, auxiliar en la rehidratación y como aditivo alimenticio.

En la industria cosmética, el 1,2-PG es empleado como emoliente, suavizante, modificador de la viscosidad y humectante en más de 4.000 productos cosméticos. Además, su capacidad de solubilizar compuestos orgánicos lo convierte en un excelente solvente en tintas y fragancias, contribuyendo a la dispersión de compuestos en solución. También es un buen emulsificante de aceites esenciales. Su uso en cosméticos fue aprobado por el Comité de Revisión de Ingredientes Cosméticos y puede emplearse en una concentración máxima del 50% p/p. Algunos productos cosméticos que contienen 1,2-PG son: desodorantes, antitranspirantes, cremas faciales, filtros solares, champús, acondicionadores y geles de baño.

En la industria farmacéutica se emplea en la elaboración de medicamentos de vía oral, tópicos e inyectables, debido a su capacidad de solubilizar compuestos orgánicos e inorgánicos. Además, sus propiedades texturales permiten su uso como emoliente y humectante, propiedades especialmente importantes en el uso de medicamentos tópicos como cremas y lociones.

Con respecto a los usos del 1,2-PG a nivel nacional, Argentina emplea este producto principalmente en la fabricación de resinas poliéster (~36%), en productos de limpieza y cuidado personal (~19%), en fragancias (~15%) y en productos farmacéuticos (~10%). Entre otros usos menores se encuentra la industria tabacalera (~5%), la industria química en general (~4%), la industria de pinturas (~3%) y la industria de varios (~8%) (Figura 12).



Figura 12. Aplicaciones del 1,2-PG a nivel nacional.

Mercado del 1,2-propilenglicol

La oferta mundial de 1,2-PG se encuentra liderada por la región de Asia-pacífico (~40%) seguida por América del Norte (~29%) y Europa (~27%). El resto del 1,2-PG es producido en Latinoamérica (~4%). Cabe aclarar que estos datos corresponden al 1,2 PG de origen petroquímico (Figura 13).

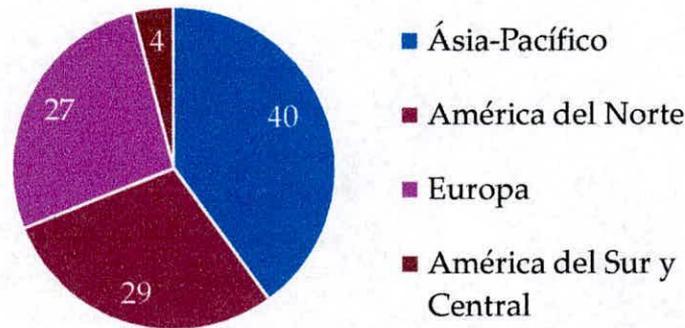


Figura 13. Distribución de la producción mundial de 1,2-PG.

A nivel mundial, la capacidad de producción de 1,2-PG sufrió un incremento entre los años 2007 y 2015. En 2007, la producción mundial fue de 1.400.000 toneladas, aumentando hasta las 1.600.000 toneladas en 2010, luego hasta las 2.180.000 toneladas en 2013 y finalmente a 2.400.000 toneladas en 2014. Dado que en 2014 la producción de 1,2-PG creció en un 8% anual, se estima que la producción de 2015 fue de aproximadamente 2.600.000 toneladas. La Figura 14 muestra la evolución en la producción de 1,2-PG (en toneladas anuales) entre los años 2007 y 2015.

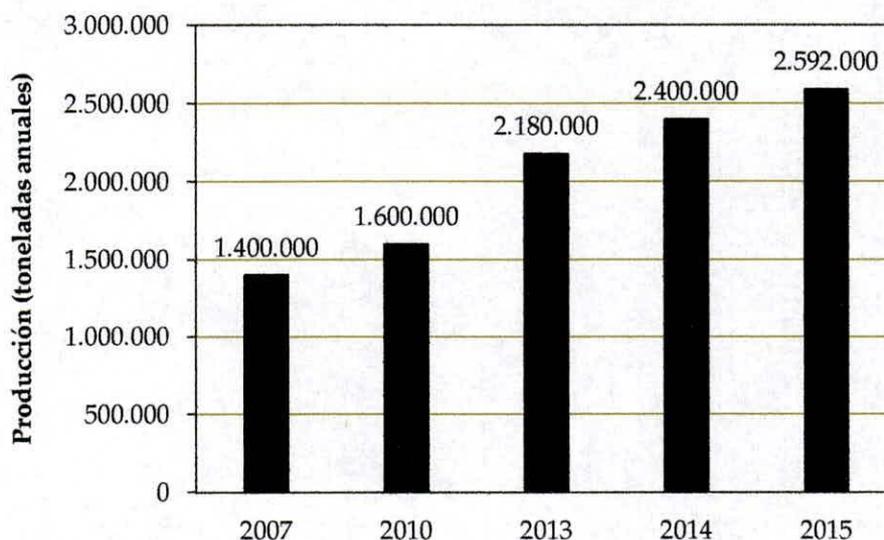


Figura 14. Producción mundial (en toneladas anuales) de 1,2-PG.

La Figura 15 muestra la distribución de la producción según los principales países productores: Estados Unidos (~1.020.000 toneladas anuales), China (~629.000 toneladas anuales),

Corea del Sur (~600.000 toneladas anuales), Francia (~ 410.000 toneladas anuales) y Bélgica (~20.000 toneladas anuales).

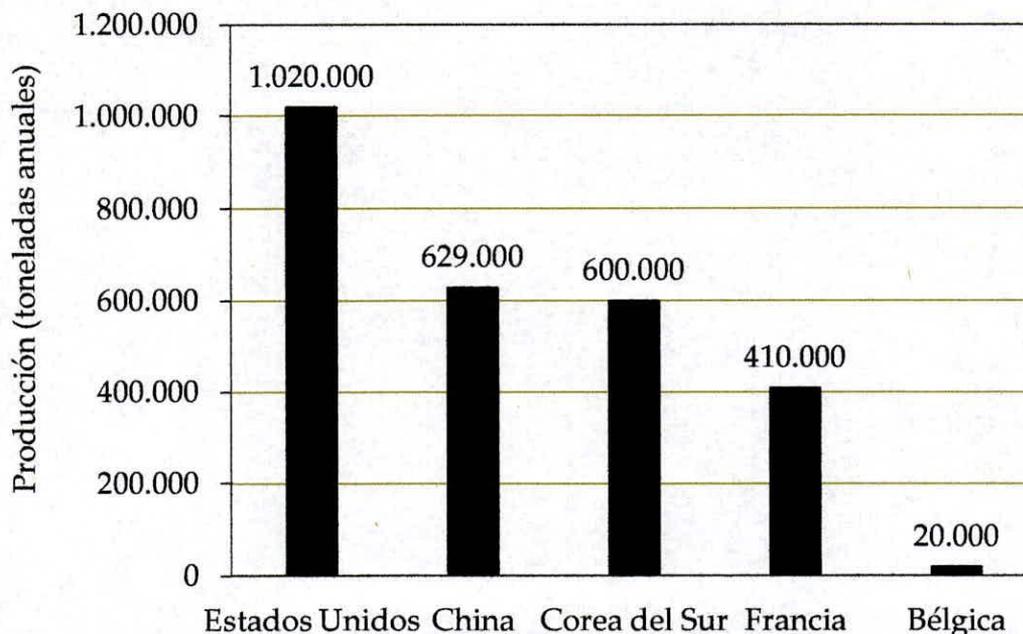


Figura 15. Producción mundial (en toneladas anuales) de 1,2-PG por países.

De toda la producción mundial, se estima que solo el 10% del 1,2-PG es producido a partir de glicerol. El restante 90% aún sigue produciéndose a partir de la hidratación del óxido de propileno, es decir, por vía petroquímica.

La Tabla 5 muestra las principales empresas productoras de 1,2-PG a nivel mundial con su capacidad de producción instalada. Las líderes del mercado son Dow Chemical (Estados Unidos) y SKC Chemical Group (Corea del Sur).

Tabla 5. Principales empresas productoras de 1,2-PG a nivel mundial.

| Empresa | País | Producción (toneladas anuales) |
|---|----------------|--------------------------------|
| Dow Chemical | Estados Unidos | 920.000 |
| SKC Chemical Group | Corea del Sur | 600.000 |
| Lyondell Chemical | Francia | 410.000 |
| SINOPEC | China | 249.000 |
| Global Bio-Chem Technology Group | China | 200.000 |
| Tongling Jintai Chemical Industry Company | China | 100.000 |
| Archer Daniels Midland Company | Estados Unidos | 100.000 |
| Arrow Chemical Group Corporation | China | 80.000 |
| Oleon N.V. | Bélgica | 20.000 |

A nivel nacional, Argentina no posee plantas productoras de 1,2-PG y por lo tanto debe importar todo el propilenglicol que consume. El consumo local tuvo una evolución según se muestra en el gráfico de la Figura 16.

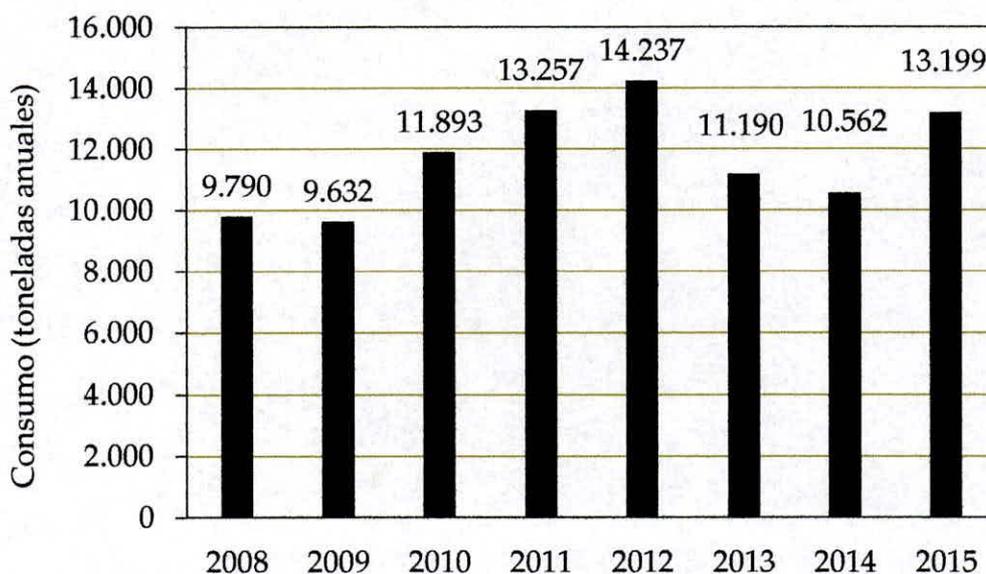


Figura 16. Consumo local (en toneladas anuales) de 1,2-PG entre 2008 y 2015.

En 2013 y 2014, debido a restricciones gubernamentales que limitaron las importaciones de bienes de capital, bienes intermedios, piezas y autopartes, hubo un descenso en el consumo de 1,2-PG. A partir de 2015 el consumo local se reactivó.

Las importaciones acompañaron este consumo, tal como se muestra en la Figura 17.

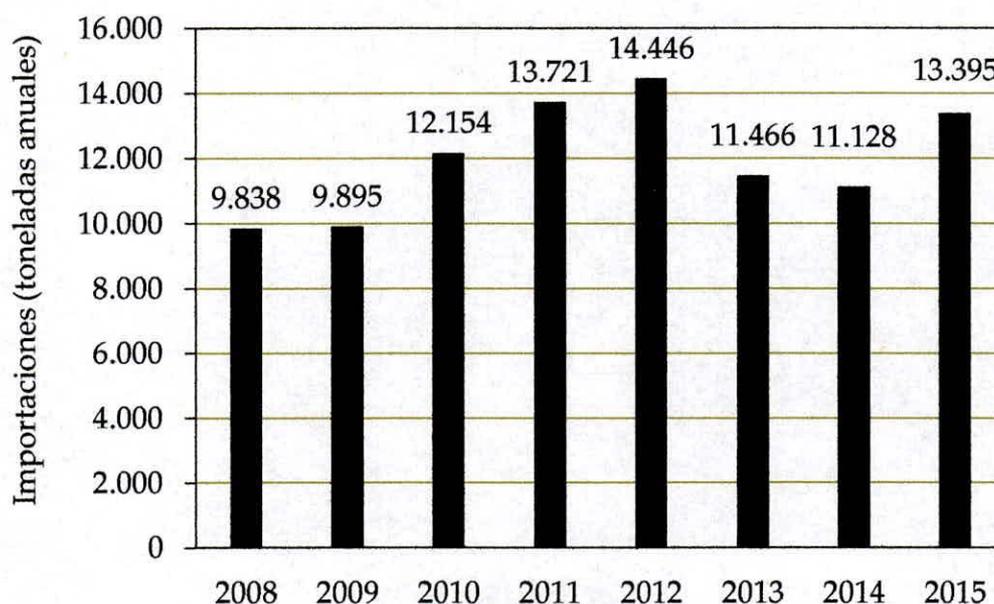


Figura 17. Importaciones nacionales (en toneladas anuales) de 1,2-PG.

Las importaciones nacionales de 1,2-PG provienen principalmente de Brasil, China Alemania y Corea. La distribución total de importaciones se visualiza en el gráfico de la Figura 18.

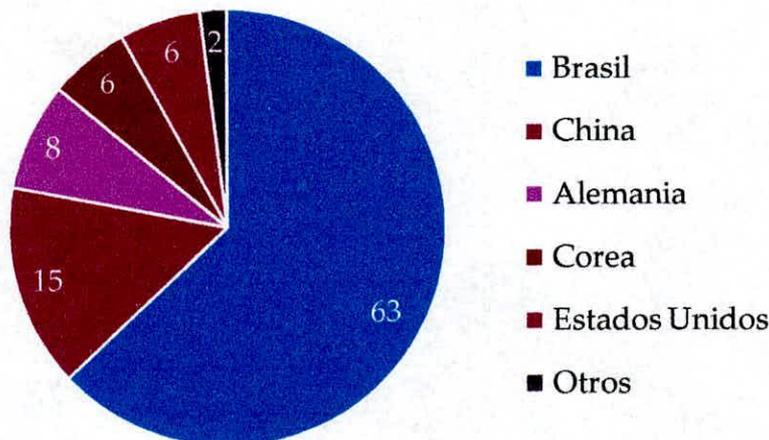


Figura 18. Distribución de las importaciones nacionales por países.

Las principales empresas importadoras de 1,2-PG en la Argentina se muestran en la Tabla 6, en donde se puede apreciar la cantidad de 1,2-PG importada por cada una de ellas, el país exportador y la aplicación a la cual está destinado el 1,2-PG.

Tabla 6. Principales empresas importadoras de 1,2-PG a nivel nacional.

| Empresa | País | Aplicación | Importación (toneladas anuales) |
|------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|
| Dow Química Argentina S.A. | Brasil | Distribuidora | 7.384.700 |
| Henry Hirschen y Cía S.A. | China | Distribuidora | 659.400 |
| Massalin Particulares S.R.L. | Alemania | Tabaco | 392.200 |
| Total Química S.A. | China | Distribuidora | 344.000 |
| Inmbal Nutrer S.A. | China | Plastificantes | 324.400 |
| Copsa S.A. | China | Distribuidora | 275.200 |
| Dalgar S.A. | China | Distribuidora | 233.000 |
| Laquimar S.A. | China | Distribuidora | 221.800 |
| Plaquimet Química S.A. | China | Resinas | 220.200 |
| Ester Vinil S.R.L. | China | Resinas | 220.000 |
| Varteco Química Puntana S.A. | China | Plastificantes | 220.000 |
| Tibex S.R.L. | Corea | Cosméticos | 212.500 |
| Milberg y Asociados S.A. | China | Distribuidora | 132.200 |
| Saporiti S.A. | Alemania | Alimentos | 125.600 |
| Aditivos Alimentarios S.R.L. | China | Alimentos | 97.200 |
| Carbochlor S.A. | China | Solvente | 86.800 |

| | | | |
|--------------------------------|----------|---------------|--------|
| Cordis | China | Alimentos | 86.000 |
| Bayer S. A. | China | Farmacia | 68.800 |
| Proagro S.A. | China | Farmacia | 55.200 |
| Flair S.R.L. | China | Tabaco | 52.400 |
| Gabriel Bouillard y Cía S.R.L. | China | Vinos | 51.600 |
| Cicloquímica | Corea | Distribuidora | 34.400 |
| Fritzsche Saica | Corea | Alimentos | 26.000 |
| Brouwer S.A. | China | Farmacia | 24.000 |
| Cevasa S.A. | China | Distribuidora | 17.200 |
| Deltaquim S.R.L. | Corea | Distribuidora | 17.200 |
| Catalent Argentina | Alemania | Farmacia | 11.600 |
| Basf Argentina S.A. | Alemania | Pinturas | 5.200 |

Objetivos del proyecto

Este proyecto tiene como objetivo fundamental desarrollar una tecnología catalítica sustentable que permita obtener bioglicoles, tales como etilenglicol y/o propilenglicol, a partir de una materia prima renovable proveniente de la biomasa como el glicerol.

Esto implica desarrollar un proceso que requiera el mínimo de energía (la menor presión y temperatura posible) y el aprovechamiento de materias primas renovables que permiten compensar el CO₂ consumido por la biomasa con el CO₂ generado por el proceso.

Además, hay que resaltar que utilizará el glicerol crudo que resulta de bajo valor comercial y que resulta disponible en empresas de la provincia de Buenos Aires.

Los objetivos específicos del proyecto se pueden resumir en dos puntos centrales.

El primero, referido al estudio de la reacción, con el análisis de las distintas variables operativas sobre la selectividad al producto deseado, y el segundo al desarrollo del sistema catalítico.

De esta manera, se podrá conocer las condiciones de operación, la formulación del catalizador, resultados cinéticos necesarios para el escalado del reactor, la reutilización del catalizador y su vida útil, los que finalmente permitan proponer una aplicación tecnológica adecuada.

Resultados

1- Estudio de la reacción

Se utilizó un catalizador 5% de carga metálica sobre un soporte comercial, empleando una solución acuosa al 10% de glicerol grado técnico (99% de pureza), presión de hidrogeno de 20 bar y 2 horas de reacción.

Estudio del efecto de la temperatura:

| Temperatura (°C) | 200 | 210 | 220 | 230 | 250 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| Conversión a gases (XG) | 0 | 2,2 | 3,2 | 4,2 | 9 |
| Conversión a líquidos (XL) | 10 | 14 | 29,8 | 37,6 | 35,7 |
| Conversión total (XT) | 10 | 16,2 | 33 | 41,8 | 44,7 |
| Selectividad (%) | | | | | |
| metanol | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 1,5 | 13,4 |
| etanol | 3,6 | 4,7 | 4,7 | 6,9 | 25,5 |
| acetona | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,2 |
| 1-propanol | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 0,9 | 8,2 |
| acetol | 0,5 | 0,4 | 0,8 | 0,3 | 0,2 |
| etilenglicol | 19,2 | 16,2 | 12,0 | 16,6 | 33,4 |
| propilenglicol | 75,1 | 77,6 | 81,3 | 73,7 | 12,0 |
| Bioglicoles % (etilen+propilen) | 94,3 | 93,8 | 93,3 | 90,3 | 45,4 |

Los mejores resultados se obtienen a 220°C con una presión mínima de 20 bar de hidrógeno. Si la temperatura es inferior, se observa menor selectividad a propilenglicol, y cuando la temperatura es superior a 220°C se producen reacciones indeseables que transforman el propilenglicol en etilenglicol, etanol y metanol, que provocan una menor selectividad.

A partir de estos datos se seleccionó como temperatura óptima de operación 220°C ya que se obtiene la mayor selectividad a propilenglicol.

Estudio del efecto de la presión:

| Presión | 20 bar N ₂ | 10 N ₂ +10H ₂ | 20 H ₂ |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------|
| Conversión (%) | | | |
| XG (gases) | 1,6 | 2,4 | 0,4 |
| XL (líquidos) | 5,4 | 19,6 | 21,5 |
| XT (total) | 7 | 22 | 21,9 |
| Selectividad (%) | | | |
| metanol | 6,0 | 1,1 | 0,9 |
| etanol | 7,8 | 7,1 | 6,9 |
| acetona | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1-propanol | 0,4 | 0,0 | 0,0 |
| acetol | 48,7 | 1,9 | 0,3 |
| etilenglicol | 4,3 | 11,3 | 12,8 |
| propilenglicol | 32,8 | 78,6 | 79,1 |

Cuando la reacción es conducida en ausencia de hidrogeno, se observa menor actividad y muy baja selectividad a propilenglicol debido a que se favorece la producción de acetol. A partir de una presión de 20 bar de hidrógeno se ve favorecida la hidrogenación de acetol a propilenglicol, por lo que se trabajará con esta presión de hidrógeno.

Estudio de la concentración del glicerol y contenido metálico del catalizador (%Me):

| Concentración de glicerol | 10% | 10% | 10% | 55% | 80% |
|--|------|------|------|------|------|
| Contenido metálico del catalizador (%Me) | 5 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| XG (gas) | 3,2 | 8,5 | 14,7 | 7 | 15,4 |
| XL (líquidos) | 29,8 | 37,7 | 39,9 | 59,4 | 84,6 |
| XT (total) | 33 | 46,2 | 54,6 | 66,4 | 100 |
| Selectividad (%) | | | | | |
| metanol | 0,8% | 1,1% | 1,2% | 3,0% | 0,7% |
| etanol | 4,7% | 4,9% | 8,6% | 5,1% | 6,2% |
| acetona | 0,0% | 1,8% | 0,8% | 0,4% | 1,1% |

| | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1-propanol | 0,4% | 0,3% | 0,4% | 0,3% | 1,3% |
| acetol | 0,8% | 0,6% | 0,6% | 0,5% | 0,2% |
| etilenglicol | 12,0% | 19,4% | 24,0% | 8,6% | 13,7% |
| propilenglicol | 81,3% | 71,8% | 64,2% | 82,0% | 76,8% |

Se observa que para bajas concentraciones de glicerol (10%), cuando aumenta el contenido metálico del catalizador (de 5 a 20%) se observa el aumento de la conversión, sin embargo no se logra conversión total debido a que la reacción se ve desfavorecida por el elevado contenido de agua en la mezcla de reacción. Para altas concentraciones del glicerol ($\geq 80\%$) se requiere un catalizador con carga metálica mínima de 20 % en peso, y se alcanza la total conversión del glicerol.

2- Desarrollo del sistema catalítico

Desarrollo del soporte

El objetivo principal es substituir un soporte importado denominado "Comercial" por un desarrollo nacional, a partir de precursores de bajo costo, disponibles en nuestro país, empleando técnicas simples de preparación y con el menor requerimiento energético posible.

Se emplearon diferentes precursores, denominados I, II y III.

Estos precursores fueron sometidos a diferentes tratamientos térmicos, con diferentes atmósferas y tiempos.

El equipo de investigadores del CETMIC, que cuenta con la experiencia y el equipamiento necesario, realizó los diferentes lotes de estos materiales, en la búsqueda de reducir el tiempo y la temperatura del tratamiento de manera de simplificar el método de preparación.

Los resultados de actividad de estos materiales se muestran en la siguiente tabla, y los ensayos fueron realizados en las condiciones operativas obtenidas en el punto anterior.

| Denominación del soporte | Precursor del soporte | X % | Selectividad % |
|--------------------------|-----------------------|------|----------------|
| | | | 1,2-PG |
| Comercial | Desconocido | 84,6 | 76,8 |
| AP 800 I | I | 30,0 | 77,1 |
| A 800 I | I | 35,7 | 90,0 |
| A 600 I | I | 24,9 | 88,4 |
| A600/60 I | I | 39,2 | 90,6 |
| A 800 II | II | 19,2 | 90,8 |
| B III | III | 23,1 | 88,9 |
| A 550 III | III | 46,3 | 90,2 |
| A 400 III | III | 55,5 | 91,2 |
| A 400/2 III | III | 18,9 | 91,4 |

De estos resultados se concluye que el mejor material preparado es "A 400 III", que presenta la mayor conversión, con muy alta selectividad a 1,2-PG.

Empleando este catalizador, se realizaron pruebas con glicerol grado "crudo" proporcionado por empresas del sector biodiesel de la Provincia de Buenos Aires.

Los resultados se muestran en la siguiente Tabla:

| Glicerol crudo Oleomud | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|--------|---------|------------|--------|--------------|--------------------|----------------------------|
| X _T (%) | X _G (%) | X _L (%) | Selectividad (%) | | | | | | | R _{1,2-PG} (%) |
| | | | Metanol | Etanol | Acetona | 1-Propanol | Acetol | Etilenglicol | 1,2-Propilenglicol | |
| 43,0 | 5,3 | 37,7 | 4,4 | 2,7 | 0,8 | 0,1 | 0,0 | 7,6 | 84,4 | 31,8 |

| Glicerol crudo Aripár | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|--------|---------|------------|--------|--------------|--------------------|----------------------------|
| X _T (%) | X _G (%) | X _L (%) | Selectividad (%) | | | | | | | R _{1,2-PG} (%) |
| | | | Metanol | Etanol | Acetona | 1-Propanol | Acetol | Etilenglicol | 1,2-Propilenglicol | |
| 39,5 | 2,7 | 36,8 | 0,9 | 4,2 | 0,5 | 0,0 | 2,2 | 6,8 | 85,3 | 31,4 |
| 90,0 | 3,0 | 87,0 | 1,0 | 4,2 | 0,4 | 0,1 | 0,4 | 7,4 | 86,4 | 75,2 |

Estos resultados demuestran que por la utilización de un glicerol crudo se produce una disminución del orden del 30% en el nivel de conversión, comparado a la utilización del glicerol grado técnico del 99% de pureza, mientras que la selectividad sigue siendo muy alta.

Sin embargo, es posible observar que para tiempos de reacción de 6 horas (con el Glicerol crudo de Aripár), se puede lograr muy altas conversiones (90%) manteniendo muy alta selectividad a 1,2-PG (86%).

Tareas Futuras

A partir de los resultados obtenidos en esos primeros 6 meses (Enero a Junio) se han cumplimentado las tareas previstas en las Etapas A, B, C en su totalidad y se han comenzado con las tareas de la Etapa D.

En el Próximo período se prevé la realización del resto de la Etapa D y E.



Plan de Ejecución Física

Título de Proyecto: NUEVA CADENA DE VALOR PARA EL GLICEROL: PRODUCCIÓN DE BIO-GLICOLES

ETAPAS, ACTIVIDADES Y RESULTADOS ESPERADOS

| Descripción | | | Primer Año | | Resultado esperado al finalizar la Etapa | Indicador/es verificable/s de cumplimiento |
|----------------|---|---|------------|--------|---|--|
| | | | 1º Sem | 2º Sem | | |
| ETAPA A | Compra del reactor | Entrega del equipo 60 a 90 días según proveedor | | | | |
| ETAPA B | Instalación del equipo de reacción | | | | ETAPA B: Reactor instalado y funcionando en CINDECA | ETAPA B: Lotes de producto del orden de 500 a 1000 cm ³ |
| Actividad 1 | Instalación del reactor | | | | | |
| Actividad 2 | Ensayos iniciales | | | | | |
| Actividad 3 | Validación de resultados previos (reactor de 100 cm ³) | | | | | |
| ETAPA C | Preparación del catalizador | | | | ETAPA C: Procedimiento o Método de preparación del catalizador (CETMIC) | ETAPA C: Lotes de catalizador del orden de 100 a 500 g |
| Actividad 1 | Armado de equipos de preparación | | | | | |
| Actividad 2 | Armado de equipos de pretatamiento de muestras. Análisis de diferentes alternativas. | | | | | |
| Actividad 3 | Caracterización superficial de los sólidos para el control de calidad (verificación de la reproducibilidad) | | | | | |
| Actividad 4 | Entrega del primer informe parcial | | | | | |
| ETAPA D | Estudio de reacción | | | | ETAPA D: Equipo a escala banco para producir 1 lote por día | ETAPA D: Elaboración del protocolo de puesta en marcha, carga de catalizador, condiciones operativas del reactor, modalidad de descarga y separación de producto |
| Actividad 1 | Efecto de las diferentes calidades del glicerol crudo. Análisis de acondicionamiento de la materia | | | | | |
| Actividad 2 | Selección de las condiciones de reacción para optimizar presión, temperatura, masa de catalizador, contenido metálico y contenido de modificadores. | | | | | |
| Actividad 3 | Entrega segundo informe parcial | | | | | |
| ETAPA E | Evaluación de la estabilidad y reuso del catalizador | | | | ETAPA E: Tecnología que la industria pueda adoptar para llevar a una escala comercial | ETAPA E: Rendimiento a glicoles, costo y vida útil del catalizador |
| Actividad 1 | Estabilidad | | | | | |
| Actividad 2 | Caracterización del material usado | | | | | |
| Actividad 3 | Reutilización | | | | | |
| Actividad 4 | Entrega informe final | | | | | |