

**EXPLORACIÓN DE METALES SULFATADOS SOPORTADOS PARA LA
REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL**

**JOSÉ MAURICIO GARCÍA QUIROZ
TANIA MARCELA LARGO PARRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

**EXPLORACIÓN DE METALES SULFATADOS SOPORTADOS PARA LA
REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL**

JOSÉ MAURICIO GARCÍA QUIROZ

TANIA MARCELA LARGO PARRA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

VICTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO

Doctor en Ingeniería Química

Codirector:

KAREN VANNESSA CABALLERO PÉREZ

Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

*A Dios por haberme permitido cumplir esta meta de una forma
satisfactoria*

A la memoria de mi padre

*A mi madre a quien admiro bastante por su perseverancia y sabiduría y a
quien agradezco por brindarme el amor, la confianza suficiente y por estar
en los momentos más difíciles, todos estos logros son principalmente para
ti.*

*A mis hermanos Milena, Yamile y Rustin por la ayuda incondicional que
me han brindado.*

*A mis amigos Eliberto, Stivenson, Carolina, Tania, Deisy, Érika en
quienes encontré un apoyo y en quienes ciertamente se aplicó la frase “el
que encuentra un amigo fiel ha encontrado un tesoro”*

José Mauricio García Quiroz

Dedicatoria

A Dios, ya que es gracias a él que he logrado concluir mi carrera.

*A mi mamá **María Alcira**, quien con su fuerza y ejemplo ha influenciado mi vida, quien me ayudó a crecer y madurar para ser una mejor persona.*

Mi viejita amada, para ti son siempre todos mis logros.

*A mis papás **Pedro Jesús** y **Juan Hernando**, quienes me ha brindado amor y sabios consejos.*

*A mis hermanos **Paolo**, **José Luis**, **Cristián** y **Alejandra** quienes a pesar de la distancia siempre los he llevado en mi corazón y en mis oraciones.*

A todas mis tías, tíos, primas y primos, quienes siempre me han apoyado incondicionalmente.

*A mis grandes amigos **Daniel**, **Andrés**, **Miguel Ángel**, **Manuel** y **José Rodríguez**, por tantas alegrías y tantos momentos inolvidables.*

Tania Marcela Largo Parra.

AGRADECIMIENTOS:

Al profesor Víctor Gabriel Baldovino por incentivar en nosotros el espíritu investigativo, por todos los conocimientos transmitidos, por su comprensión y colaboración en todo momento.

Al grupo de investigación en catálisis (CICAT) por permitirnos realizar nuestras pruebas y aceptarnos como integrantes del grupo.

A los miembros del CICAT que contribuyeron en la realización del presente proyecto compartiendo con nosotros sus conocimientos y experiencias, especialmente a María Mercedes, Álvaro Amaya, Camilo Coronado, Iván Mora, Jeffersson Rodríguez y Elizabeth Blanco.

A nuestros compañeros y amigos Stivenson, Damián, Esteban y Raúl por su ayuda y apoyo incondicional.

A nuestras familias y amigos por ser el principal apoyo en los momentos difíciles y darnos ánimo en este camino.

A la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por proporcionarnos las herramientas necesarias para obtener el conocimiento.

A todos ustedes muchas gracias.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS.....	21
1.1 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	25
2.1.1 Impregnación con ácido sulfúrico.....	25
2.1.2. Sulfuración y posterior sulfatación.	25
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	26
2.3 ENSAYOS CATALÍTICOS	26
2.3.1 Cuantificación de productos de reacción.	27
2.4 BLANCOS DE REACCIÓN	27
2.5 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN.....	28
2.6 EXPRESIÓN DE RESULTADOS	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	30
3.2 RESULTADOS CATALÍTICOS	31
3.2.1 Reacciones sin catalizador.	31
3.2.2 Reacciones con los óxidos.	33
3.2.3 Efecto de la variación del tipo de sólido.	33
3.3 RESULTADOS CATALÍTICOS	34
3.3.1 Resultados usando H ₂ SO ₄ como catalizador.....	34
3.3.2 Desempeño catalítico de Ni-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ , MoO ₃ /Al ₂ O ₃ Y Al ₂ O ₃ sulfatados.....	35
3.3.3 Efecto de la variación del tipo de catalizador.	37
3.4 PRUEBA DE LIXIVIACIÓN.....	38

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	39
5. CONCLUSIONES	40
6. RECOMENDACIONES	41
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42
BIBLIOGRAFIA	45
ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción de Biodiésel en los últimos años.....	17
Figura 2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.	19
Figura 3. Energía Libre de Gibbs en función de la temperatura para la esterificación de glicerol con ácido acético.....	22
Figura 4. Constantes de equilibrio para la esterificación de glicerol con ácido acético en función de la temperatura.	23
Figura 5. Rendimiento de acetinas encontrada mediante la termodinámica.....	24
Figura 6. Espectro ATR-IR de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin sulfatar y sulfatado.....	31
Figura 7. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético sin catalizador a 373 K y AA/GLI de 7. a) Conversión de glicerol respecto al tiempo b) rendimiento de acetinas respecto al tiempo.	32
Figura 8. Reacción de esterificación de glicerol usando H_2SO_4 como catalizador. a) conversión de glicerol en función de tiempo b) rendimiento de acetinas usando H_2SO_4 c) rendimiento de acetinas sin catalizador.....	35
Figura 9. Reacción de esterificación de glicerol usando catalizadores sulfatados; a) conversión de glicerol en función de tiempo b) rendimiento de acetinas con catalizadores sulfatados c) rendimientos de acetinas sin catalizador.....	36
Figura 10. Prueba de lixiviación para el catalizador de $\text{Ni-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfatado.	38

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energías de reacción a condiciones estándar encontradas mediante simulación molecular.	21
Tabla 2. Velocidades iniciales de reacción para la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético efectuada sin catalizador y sobre óxidos de Al_2O_3 , $\text{Ni-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, a 373 K y AA/GLI de 7.	33

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. DATOS TERMODINÁMICOS ENCONTRADOS EN LA LITERATURA	52
ANEXO B. SIMULACIÓN EN EL SOFTWARE GAUSSIAN 09 W USANDO EL MÉTODO DFT	53
ANEXO C. ECUACIONES UTILIZADAS EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO ...	56
ANEXO D. CP DE LAS SUSTANCIAS USADAS.....	60
ANEXO E. GRÁFICAS DE CONTORNOS PARA LAS ACETINAS	61
ANEXO F. RAMPAS DE CALENTAMIENTO PARA EL SISTEMA DE SULFURACIÓN Y EL SISTEMA DE CALCINACIÓN RESPECTIVAMENTE	63
ANEXO G. DIAGRAMA DE MONTAJE DE REACCIÓN.....	64
ANEXO H. PROTOCOLO DE LIXIVIACIÓN.....	65
ANEXO I. IR DE LOS CATALIZADORES SULFATADOS	68
ANEXO J. CONVERSIÓN DE GLICEROL RESPECTO AL TIEMPO.....	69
ANEXO K. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL USANDO LOS ÓXIDOS DE Al_2O_3 , $Ni-MoO_3/Al_2O_3$ Y MoO_3/Al_2O_3	70
ANEXO L. SUPUESTOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR PARA LOS ÓXIDOS USADOS.....	71
ANEXO M. RENDIMIENTOS DE LAS ACETINAS USANDO CATALIZADORES SULFATADOS.....	75
ANEXO N. SUPUESTOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR PARA LOS CATALIZADORES SULFATADOS	76
ANEXO O. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	80

ABREVIATURAS

Relación Molar.	RM
Temperatura.	T
Presión.	P
Constante universal de los gases.	R
Número de moles.	n
Tiempo.	t
Temperatura estándar (298 K)	T_o
Presión estándar (101,325 kPa)	P_o
Revoluciones por minuto.	RPM
Teoría funcional de densidad.	DFT
Ácido acético	AA
Glicerol	GLI
Monoacetina	MAG
Diacetina	DAG
Triacetina	TAG
INFRARROJO	IR
Capacidad calorífica	Cp
Constante de equilibrio	Ke
Selectividad	<i>S_{pi}</i>
Rendimiento	<i>Y_{pi}</i>
Conversión	<i>x_{pi}</i>
Delta de la energía libre de Gibbs de reacción	ΔG_{rxn}
Delta de entalpía de reacción	ΔH_{rxn}
Delta de entropía de reacción	ΔS_{rxn}
Grado de reacción	ϵ
Relación molar ácido acético/glicerol	AA/GLI

RESUMEN

TÍTULO: EXPLORACIÓN DE METALES SULFATADOS SOPORTADOS PARA LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL *

AUTORES: TANIA MARCELA LARGO PARRA**, JOSÉ MAURICIO GARCÍA QUIROZ**

PALABRAS CLAVES: clave: glicerol; acetinas; termodinámica; (Ni)MoO₃/Al₂O₃; lixiviación; sulfatación.

DESCRIPCIÓN:

En los últimos años ha aumentado la producción de biodiesel en Colombia. La legislación vigente ha favorecido esta tendencia pues es obligatorio mezclar el diesel fósil con el biodiésel. El glicerol es el principal subproducto del biodiésel y corresponde al 10% en peso de la producción total. Dadas las circunstancias anteriores, se dispone de una materia prima de muy bajo costo que por su naturaleza química se puede transformar en productos de mayor valor agregado.

En este trabajo se exploró el uso de los sulfatos metálicos de MoO₃/Al₂O₃ y Ni-MoO₃/Al₂O₃ en la esterificación de glicerol con ácido acético para la producción de acetinas: monoacetina, diacetina y triacetina.

De manera preliminar, se calculó el equilibrio termodinámico de la reacción y se encontró que a temperaturas entre 300 y 380 K la reacción que más se ve favorecida es la conversión hacia monoacetina, mientras que las reacciones hacia diacetina y triacetina tienen curvas de equilibrio muy semejantes. Esto implica que la producción de triacetina compite fuertemente con la reacción reversa hacia diacetina. En general, las reacciones de esterificación estudiadas son débilmente exotérmicas.

En cuanto a los resultados catalíticos se encontró que los sulfatos metálicos estudiados son activos en la reacción, pero presentan problemas de lixiviación. Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo/ATR y las concentraciones de reactivos y productos se determinaron con cromatografía de gases.

* Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Víctor Gabriel Baldovino Medrano; Codirector: Ing. Karen Vanessa Caballero Pérez.

ABSTRACT

TITLE: *EXPLORATION OF SULFATE METALS SUPPORTED FOR THE REACTION OF ESTERIFICATION OF GLYCEROL

AUTHOR: TANIA MARCELA LARGO PARRA**, JOSÉ MAURICIO GARCÍA QUIROZ**

KEYWORDS: glycerol; acetines; thermodynamics; (Ni)MoO₃/Al₂O₃; leaching; sulfation.

DESCRIPTION:

The production of biodiesel in Colombia has increased in the latest years. The current legislation has favored this tendency because it is mandatory to mix fossil diesel with biodiesel. The glycerol is the main byproduct of the biodiesel and corresponds to 10% by weight of the total production. In view of the above circumstances a very low-cost raw material is available which by its chemical nature can be transformed into products of greater added value.

In this work the use of metallic sulfates of MoO₃/Al₂O₃ y Ni-MoO₃/Al₂O₃ was explored in the esterification of glycerol with acetic acid for the production of acetines: monoacetin, diacetin and triacetin.

Preliminary, the thermodynamic equilibrium of the reaction was calculated and it was found that at temperatures between 300 and 380 K, the most favored reaction is the conversion to monoacetin, while the reactions towards diacetin and triacetin have very similar equilibrium curves. This implies that the production of triacetin competes strongly with the reverse reaction to diacetin. In general, the esterification reactions studied are weakly exothermic.

As for the catalytic results, it was found that the metal sulphates studied are active in the reaction, but present leaching problems. The catalysts were characterized by infrared / ATR spectroscopy and the concentrations of reactants and products were determined with gas chromatography

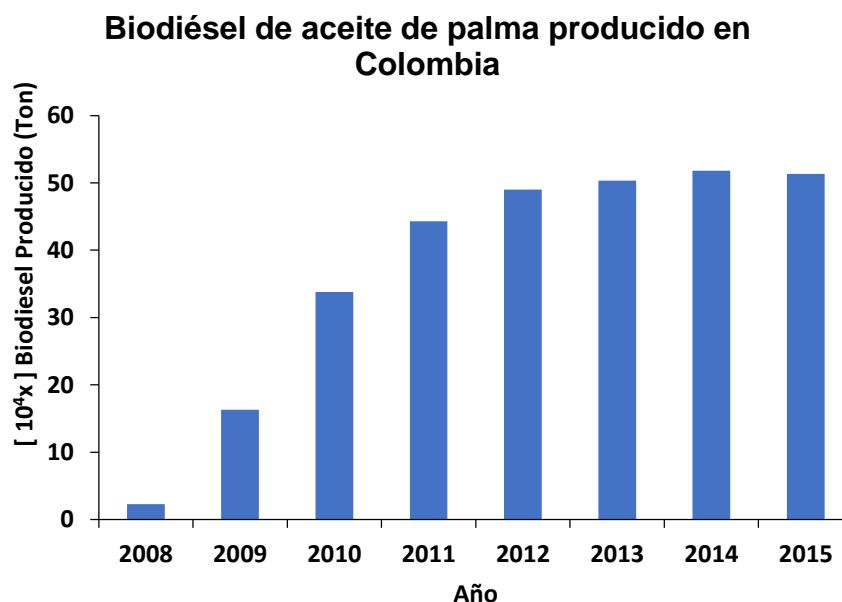
* Graduation Project to qualify for the degree in Chemical Engineering.

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. Chemical Engineering Department. Director: PhD. Víctor Gabriel Baldovino Medrano; Codirector: Eng. Karen Vanessa Caballero Pérez.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha aumentado la producción de biodiésel en Colombia debido a la legislación, que obliga la mezcla de combustible fósiles con biocombustibles [1] (ver figura 1). En la industria del biodiésel, se obtiene como subproducto la glicerina cruda que corresponde aproximadamente al 10% en peso de la producción total de éste último [2]. Por tanto, el glicerol, ha pasado de ser un subproducto de alto valor agregado a ser considerado como un residuo [3]. Del mismo modo, cabe resaltar que en Colombia hay dos nuevas plantas de biodiésel; una en Barrancabermeja y otra en Santa Marta, lo que aumentará aún más la oferta de glicerol [1].

Figura 1. Producción de Biodiésel en los últimos años.



Fuente. Fedebiocombustibles [1].¹

Una alternativa de valorización de glicerol es la obtención de productos químicos como: tensioactivos, emulsificantes, cosméticos, combustibles, bioaditivos,

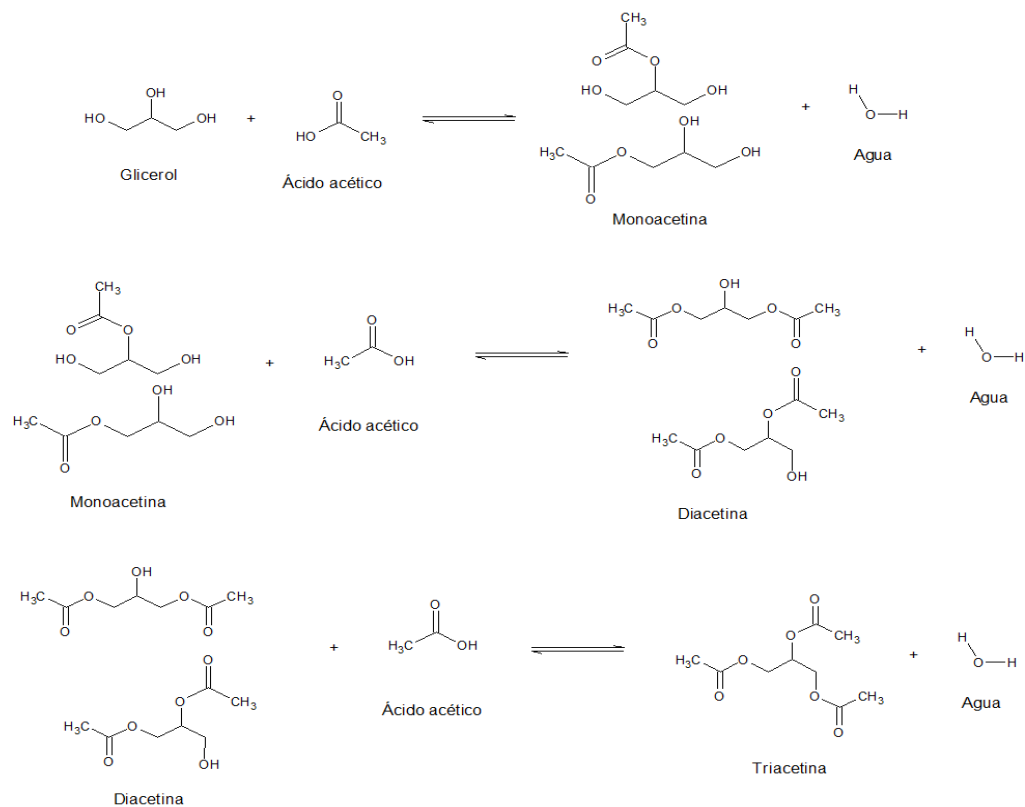
¹ Fedebiocombustibles, "Información Estadística Sector Biocombustibles," 2017. [Online]. Available: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm. [Accessed: 25-Jun-2017].

lubricantes de motores e hidrógeno, entre otros [4]. Además, en estudios anteriores se ha encontrado que el glicerol podría servir como materia prima en procesos de reducción, reformado, oxidación, deshidratación, polimerización y esterificación para la producción de propanodiol, gas de síntesis, ácido láctico, acroleína, poliglicerol, y acetinas, respectivamente [5].

La esterificación de glicerol con ácido acético es uno de los enfoques más prometedores para su valorización, debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen los productos de esta reacción [3] [6].

La figura 2 muestra una ruta de reacción para la esterificación de glicerol con ácido acético. En ella, se obtienen como productos de reacción: monoacetina (MAG), diacetina (DAG) y triacetina (TAG). La monoacetina es usada como aditivo alimenticio farmacológico y preparación de antídotos específicos. La diacetina se emplea para elaborar perfumes y como intermediario en la síntesis de lípidos estructurales [6][7]. Por su parte, la triacetina representa gran interés para la industria de los biocombustibles porque reduce su viscosidad y además mejora el octanaje de la gasolina [8]. En general, las mezclas de acetinas se usan como disolventes para tinta de impresión, colorantes plastificantes y agentes suavizantes [3][9].

Figura 2. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.



Fuente: Khayoon, M. S. [10]²

Comercialmente, la esterificación de glicerol se realiza en procesos por lotes y con catalizadores homogéneos con acidez de Brönsted: por ejemplo H₂SO₄, H₃PO₄ y HCl. Sin embargo, dichos catalizadores presentan varios inconvenientes técnicos y ambientales; tales como su separación después de reacción, la pureza del producto, la corrosión del reactor y el tratamiento de efluentes [10].

Para superar estos inconvenientes se han probado en la reacción, sólidos ácidos como catalizadores heterogéneos. En particular, se han reportado en la literatura: ácido fosfotúngstico con intercambio de plata, heteropoliácidos soportados sobre carbón activado, ácidos de resina sólida y zeolitas, entre otros [11]. Sin embargo, la

² M. S. Khayoon, S. Triwahyono, B. H. Hameed, and A. A. Jalil, "Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid," Chem. Eng. J., vol. 243, pp. 473–484, 2014.

alta polaridad de los reactivos restringe la recuperación y reutilización del catalizador siendo esto una limitante que impide la implementación comercial del proceso [12]. También se han usado intensamente catalizadores sulfatados: SO_4/ZrO_2 [5], $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)/\text{TiO}_2$ [13], SO_4/SnO_2 , SO_4/TiO_2 [14] SO_4/SiO_2 [15], para los cuales se han reportado excelentes resultados de actividad y selectividad, sin embargo, las propiedades de reciclabilidad de estos materiales sigue siendo poco claras [16].

En el presente trabajo, se decidió modificar mediante procesos de sulfatación catalizadores del tipo Al_2O_3 , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para llevar a cabo la reacción de esterificación de glicerol. La hipótesis de base fue que los sulfuros de estos materiales son catalizadores típicos en otros procesos [17] .

El trabajo se enfocó no sólo en evaluar el desempeño catalítico, sino también en evaluar sistemáticamente la estabilidad de los sulfatos durante la reacción. Como una base de estudio, primero se hicieron cálculos sobre el equilibrio termodinámico de la reacción, En general, los resultados de los ensayos catalíticos corroboraron, en primera instancia, el buen desempeño de los sulfuros metálicos en la reacción. Sin embargo, no se hallaron diferencias significativas entre su comportamiento catalítico; lo cual fue el primer indicio de una posible lixiviación de los sulfatos en el medio de reacción. Esto se confirmó posteriormente a través de ensayos catalíticos específicos.

La relevancia de la investigación presentada radica entonces en el aporte de evidencia recolectada rigurosa y sistemáticamente sobre la inestabilidad de sulfatos metálicos en las reacciones de esterificación de glicerol con ácido acético; hecho que no se analiza, ni reporta con frecuencia en la literatura.

1. CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS

1.1 CÁLCULOS TERMODINÁMICOS

Para determinar el equilibrio termodinámico de la reacción, se debió hacer un cálculo inicial de las entalpías y energías libres de Gibbs de formación de algunos los compuestos involucrados en la reacción (glicerol, ácido acético, monoacetina, diacetina, triacetina y agua). Lo anterior, obedeció al hecho que no fue posible encontrar estas propiedades reportadas en la literatura consultada [18] [19]. Para los cálculos, se usó la teoría del funcional de la densidad (DFT) mediante simulaciones con el programa Gaussian 09 W implementando el funcional B3LYP combinado con el grupo 6-31G; recomendado para cálculos de reacciones químicas de moléculas orgánicas [20] [21]. Los resultados de estos cálculos tuvieron aproximadamente un 20% de desviación respecto a algunos datos reportados en la literatura [20] (ver anexo A). Todos los datos de la simulación se encuentran en el anexo B. La Tabla 1 resume las propiedades termodinámicas de monoacetina, diacetina y triacetina encontradas mediante las simulaciones realizadas. Los resultados de la tabla 1 muestran que, a presión y temperatura constante, todas las tres reacciones son espontáneas y exotérmicas.

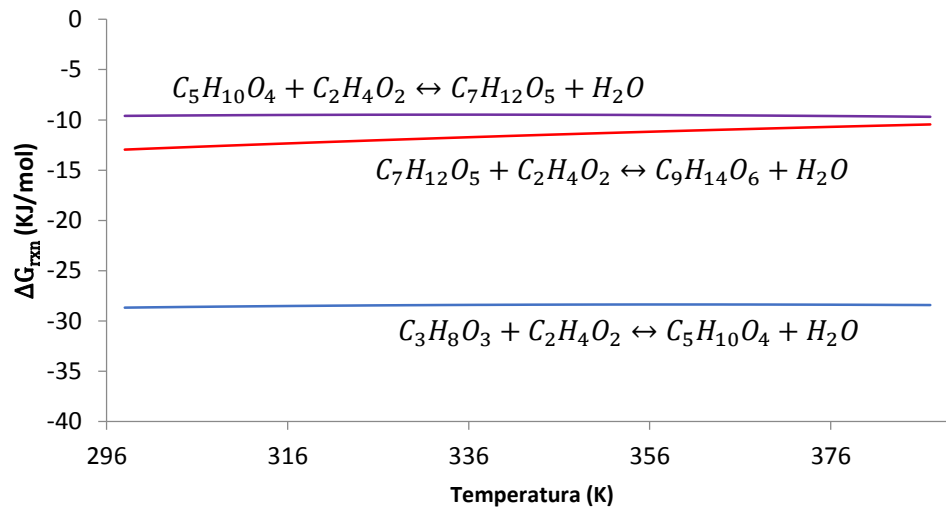
Tabla 1. Energías de reacción a condiciones estándar encontradas mediante simulación molecular.

Compuesto	Reacciones	$\Delta G_{rxn} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta H_{rxn} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$\Delta S_{rxn} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	$Ln k_e$
Monoacetina	$C_3H_8O_3 + C_2H_4O_2$ $\leftrightarrow C_5H_{10}O_4 + H_2O$	-28.68	-31.86	-0.011	11.58
Diacetina	$C_5H_{10}O_4 + C_2H_4O_2$ $\leftrightarrow C_7H_{12}O_5 + H_2O$	-9.60	-11.61	-0.007	3.88
Triacetina	$C_7H_{12}O_5 + C_2H_4O_2$ $\leftrightarrow C_9H_{14}O_6 + H_2O$	-12.95	-23.66	-0.036	5.23

Luego de calcular las propiedades termodinámicas a condiciones estándar (298 K y 101,325 kPa), se procedió a determinar la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción (ΔG_{rxn}) respecto a la temperatura en el intervalo 298 -383 K. Todos los cálculos se presentan en detalle en los anexos C y D. Los resultados se muestran en la Figura 3.

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta G_{rxn} - \Delta H_{rxn}}{RT_0} + \frac{\Delta H_{rxn}}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{R} \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Figura 3. Energía Libre de Gibbs en función de la temperatura para la esterificación de glicerol con ácido acético.

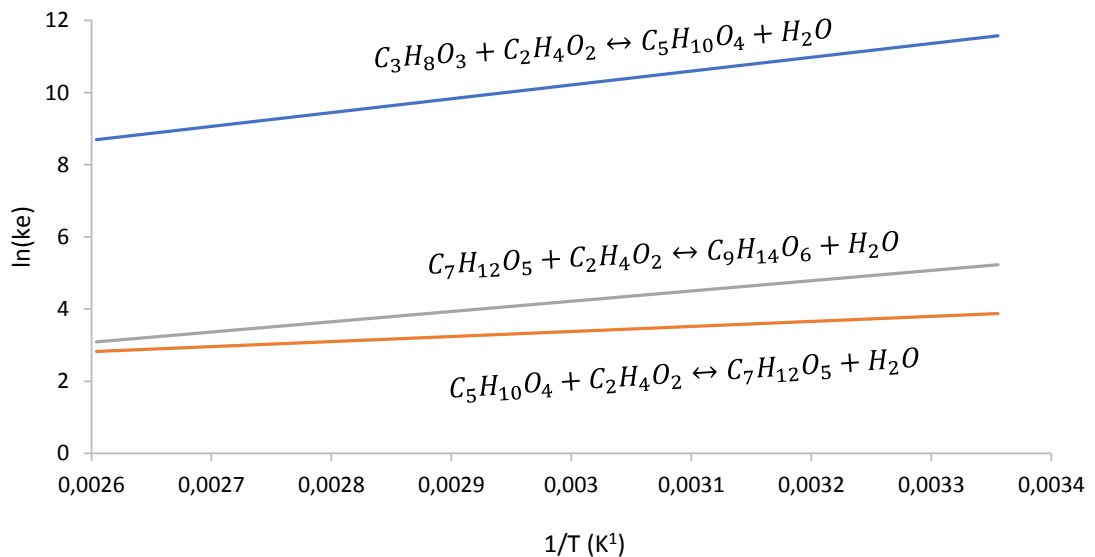


En general, todas las reacciones mostraron valores de ΔG_{rxn} negativos, pero cercanos a cero. Además, su comportamiento dentro del intervalo de temperaturas estudiadas es muy similar y constante. El hecho que las curvas sean casi paralelas se atribuye a la fuerte reversibilidad de las reacciones.

A partir de los cálculos anteriores, se determinó el comportamiento de las constantes de equilibrio de reacción en función de la temperatura a través de la

ecuación de Van't Hoff (Figura 4). Los resultados muestran que el aumento de temperatura favorece principalmente la producción de monoacetina y luego la de triacetina; la cual se encuentra ligeramente arriba de la correspondiente a la reacción de diacetina. Se puede observar que las constantes de equilibrio disminuyen al aumentar la temperatura.

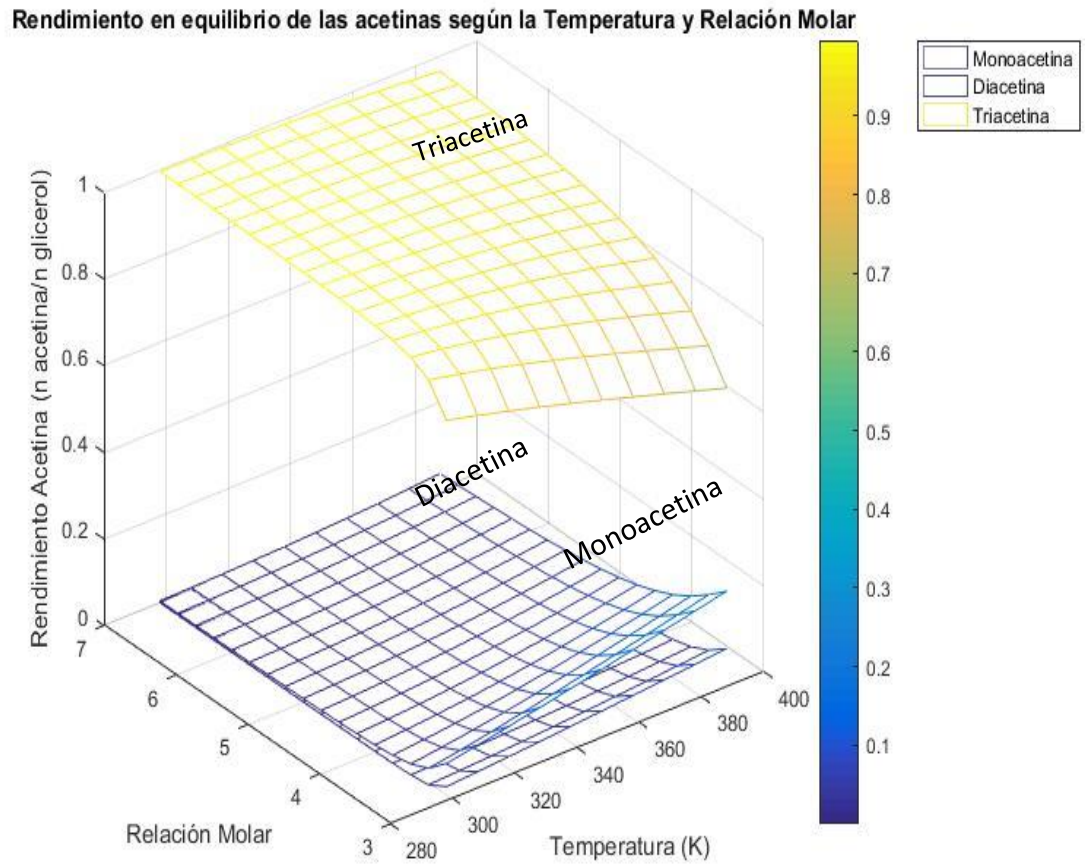
Figura 4. Constantes de equilibrio para la esterificación de glicerol con ácido acético en función de la temperatura.



Finalmente, se calcularon los rendimientos en equilibrio de las acetinas suponiendo reacciones en fase líquida, presión constante y solución ideal. La Figura 5 muestra los rendimientos en equilibrio de las acetinas respecto a la temperatura y la relación molar glicerol/acético. Se puede observar que, es favorable usar temperaturas bajas para aumentar las concentraciones en equilibrio de la triacetina, sin necesidad de requerir altas relaciones molares. Sin embargo, en la literatura se evidencia que a temperaturas bajas la reacción es muy lenta [14], haciendo que el proceso no sea viable. Debido a la razón anterior se decidió usar una temperatura de 373 K y una relación molar ácido acético/glicerol de 7.

Como resultado se obtuvo:

Figura 5. Rendimiento de acetinas encontrada mediante la termodinámica.



En el anexo E se encuentra la gráfica de los contornos para la monoacetina, diacetina y triacetina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los materiales empleados fueron: γ -Al₂O₃ (área específica BET, A_{BET} = 210 m²/g; volumen total de poro, V_P = 0,62 cm³/g; diámetro de poro, D_P = 12 nm) [22], MoO₃/Al₂O₃ (A_{BET} = 177 m²/g; V_P = 0,45 cm³/g; D_P = 11 nm) y Ni-Mo/Al₂O₃ (A_{BET} = 175 m²/g; V_P = 0,49 cm³/g; D_P = 12 nm). Todos estos son catalizadores comerciales (*Procatalyse*). Los datos reportados se tomaron de [23].

Se realizaron tres métodos de sulfatación para la preparación de los catalizadores, los cuales se describen a continuación:

2.1.1 Impregnación con ácido sulfúrico. Para este método, se agregaron 5,1 ml de una solución 0,5 M de H₂SO₄ (Merck, 95-97%) a 2 g de los sólidos empleados (tamaño de partícula de 600-300 μ m). La mezcla, se dejó en reposo por 3 h a 298 K con agitación de 500 rpm. Finalmente, se secaron los sólidos a 393 K por 24 h.

2.1.2. Sulfuración y posterior sulfatación. La sulfatación de los sólidos se hizo por dos métodos. Para los cuales, en ambos casos, se sulfuraron primero los sólidos con una mezcla de sulfuro de hidrogeno (Matheson, 99,99%) e hidrógeno (Praxair, 99,99%). Para el primer método de sulfatación, se oxidaron los sulfuros con aire seco (Praxair, 99,99%), y, para el segundo método, la oxidación de los sulfuros se efectuó con peróxido de hidrogeno (Laboratorios León, 50%).

La sulfuración se realizó de la siguiente manera: se introdujo 1,3 g de material en un reactor en U. Los sólidos fueron secados con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min a 393 K durante 2 h. Posteriormente, los sólidos se sometieron a un flujo de 100

mL/min de una mezcla de 15% H₂S y 85% H₂. La temperatura se elevó de 393 a 673 K (4°C/min) y luego se mantuvo en 673 K durante 4 h (ver anexo F).

Para la sulfatación por calcinación con aire seco. Se introdujeron 0,5 g del sólido sulfurado en un reactor en U y se secó con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min a 393 K durante 2 h. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 623 K (4°C/min) y se mantuvo por 4 h (ver anexo F).

Para la sulfatación por tratamiento químico con peróxido de hidrogeno. Los sulfuros (ca. 0,5 g) se pusieron en contacto directo con 3,7 mL de la solución de peróxido de hidrógeno. La mezcla se agitó a 1000 rpm durante 3 h a 323 K. Finalmente, la muestra fue secada durante 27 h a 393 K.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Muestras de los sólidos empleados; Al₂O₃, MoO₃/Al₂O₃ y Ni-Mo/Al₂O₃, antes y después de la sulfatación, se caracterizaron por Espectrometría de infrarrojo con reflectancia total atenuada (ATR-IR) usando un espectrómetro marca Nicolet iS50 de Thermo Scientific. Se utilizó la célula ATR de diamante con ángulo de incidencia de 45° para realizar mediciones en la región entre 400 y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 32 scans.

2.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos catalíticos se hicieron en un reactor por lotes. El reactor consistió en un matraz de fondo redondo de dos bocas. La reacción se hizo de la siguiente manera: Se pesaron 19,45 g de glicerol (Suquin, 99,7%) y se adicionaron al reactor. Cuando se alcanzaron 373 K se agregaron 0,19 g de catalizador (tamaño de partícula 180-75 µm). Consecutivamente, se agregaron 88,78 g de ácido acético (Merck, 100%) para una relación molar de acético/glicerol de 7 y se encendió la

agitación (1300 rpm). La mezcla fue agitada por 1 min para homogenizarla antes de tomar la primera muestra de reacción. A partir de este momento, se consideró iniciada la reacción. Seguidamente, se tomaron muestras de 0,5 ml a los 6, 16, 29, 46, 73, 121, 180, 227 y 240 min. Las muestras de reacción fueron extraídas utilizando filtros de 0,45 μm para garantizar que estuvieran libres de partículas de catalizador. Todas las reacciones fueron realizadas a presión atmosférica. El montaje estaba provisto de un sistema de enfriamiento para evitar la evaporación del ácido acético, un sistema de calentamiento consistente en un baño de aceite mineral sobre una placa de agitación magnética con control de temperatura y un sistema de toma de muestra (ver anexo G).

2.3.1 Cuantificación de productos de reacción. Las muestras de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases, por medio del método de estándar interno. A 10 μL de muestra se agregó 1000 μL de etanol (Merck, 99,5%), que se utilizó como solvente y luego 10 μL de 1,4-dioxano (Baker Analyzed, 99%) como estándar interno. Para cada volumen adicionado se registró su peso con el fin de trabajar con concentraciones máxicas. Se utilizó un cromatógrafo Agilent 6890 provisto de un detector de ionización de flama (FID) y se realizó el análisis de datos en el software HP Chemstation. La separación de compuestos se llevó a cabo en una columna HP-1 100 m x 0,25 mm x 0,5 μm .

2.4 BLANCOS DE REACCIÓN

Primeramente, se estudió la reacción en ausencia de catalizadores. Luego, se evaluó el comportamiento los óxidos de Al_2O_3 , $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Finalmente, para evaluar el efecto relativo de los sulfatos metálicos preparados frente a los sulfatos líquidos, se hicieron ensayos empleando H_2SO_4 (Merck, 95-97%). Para este cometido, se usaron 0,06 g de H_2SO_4 que es la cantidad equivalente de lo impregnado en los sólidos.

Las reacciones se hicieron con el procedimiento indicado en el inciso 3.3. Para cada una de estas reacciones se realizaron cuatro réplicas.

2.5 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

Con el fin de determinar si los catalizadores sulfatados eran estables bajo las condiciones de reacción empleadas, se realizaron pruebas de lixiviación para cada uno de ellos, tomando como referencia lo expuesto por Dosuna et al [24]. Los experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera. Primero, se inició la reacción con el catalizador seleccionado tal como se describió en la sección 3.3. Transcurridos 29 min, el reactor fue retirado del montaje y colocado en un baño en frío. Cuando la mezcla de reacción se enfrió, el contenido del reactor fue filtrado sobre otro reactor, usando una bomba de vacío operada a 200 mmHg, un embudo y papel filtro (125 mm de diámetro, Munktell astrom). Posteriormente el reactor que contenía la mezcla de reacción fue colocado de nuevo en el montaje de reacción y se elevó la temperatura nuevamente a 373 K. En este momento, se encendió otra vez la agitación. A partir de este momento, se tomaron nuevas muestras de reacción a $t = 0, 30, 60, 120$ y 180 min (ver anexo H para un protocolo detallado de estos experimentos)

2.6 EXPRESIÓN DE RESULTADOS

La actividad catalítica se expresó en función de la conversión de glicerol según la ecuación (2):

$$x_{GLI} = \frac{n_{GLI,0} - n_{GLI,f}}{n_{GLI,0}} \quad (2)$$

Donde, x_{GLI} es la conversión de glicerol, $n_{GLI,0}$ son las moles iniciales de glicerol y $n_{GLI,f}$ son las moles finales de glicerol.

Las selectividades hacia monoacetina, diacetina y triacetina se calcularon con las ecuaciones 3, 4 y 5

$$S_{MAG} = \frac{n_{MAG}}{n_{GLI,0} - n_{GLI,f}} \quad (3) \quad ; \quad S_{DAG} = \frac{n_{DAG}}{n_{GLI,0} - n_{GLI,f}} \quad (4) \quad ; \quad S_{TAG} = \frac{n_{TAG}}{n_{GLI,0} - n_{GLI,f}} \quad (5)$$

Donde, S_{MAG} , S_{DAG} y S_{TAG} son las selectividades de monoacetina, diacetina y triacetina respectivamente; n_{MAG} , n_{DAG} , n_{TAG} son las moles de monoacetina, diacetina y triacetina respectivamente.

Finalmente, los rendimientos hacia monoacetina (Y_{MAG}), diacetina (Y_{DAG}) y triacetina (Y_{TAG}) se calcularon con las ecuaciones 6, 7 y 8

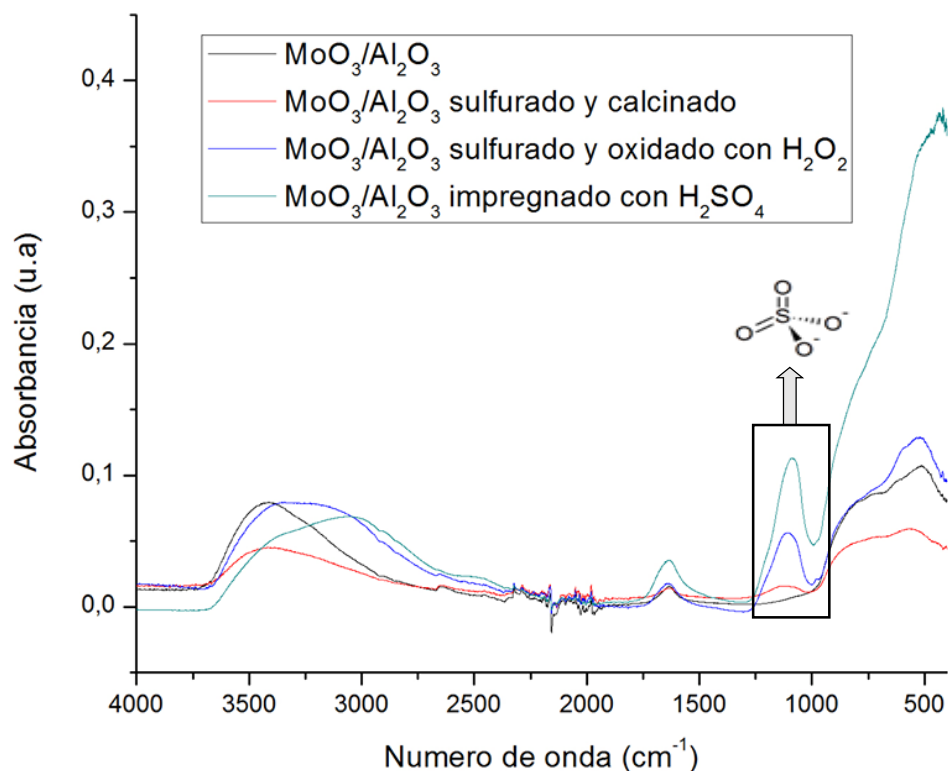
$$Y_{MAG} = \frac{n_{MAG}}{n_{GLI,0}} \quad (6) \quad ; \quad Y_{DAG} = \frac{n_{DAG}}{n_{GLI,0}} \quad (7) \quad ; \quad Y_{TAG} = \frac{n_{TAG}}{n_{GLI,0}} \quad (8)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Puesto que todos los sólidos preparados mostraron espectros ATR-IR de carácter semejante, se decidió escoger los correspondientes a $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin sulfatar y sulfatado para realizar la discusión. Los demás resultados se pueden consultar en el Anexo I. La Figura 6 muestra los espectros IR-ATR para $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin sulfatar y sulfatado a través de los métodos descritos: sulfatación con H_2SO_4 ; sulfuración y calcinación con aire seco; y, sulfuración y oxidación con peróxido de hidrogeno. De acuerdo a la literatura [25], el ion sulfato se observa en la región infrarroja comprendida entre 1000 y 1200 $[\text{cm}^{-1}]$. En este sentido, los espectros mostrados en la Figura 6 presentaron principalmente cambios de intensidad en esta región del infrarrojo. Como era de esperarse, el $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin sulfatar no presentaba bandas de absorción en la región de interés. De los tres métodos empleados, solamente el de sulfatación por calcinación con aire no produjo sólidos sulfatados. Por tanto, se puede concluir que los tratamientos con H_2SO_4 y H_2O_2 llevan a la formación de sulfatos metálicos. Sin embargo, es posible que estos grupos sulfatos tengan una disposición estructural diferente debido al tratamiento químico que se les realizó, puesto que se observó un mejor desempeño catalítico de los catalizadores impregnados con H_2SO_4 (ver figura 8). Por ello, se escogieron los catalizadores preparados por sulfatación con H_2SO_4 para estudiar la reacción de esterificación.

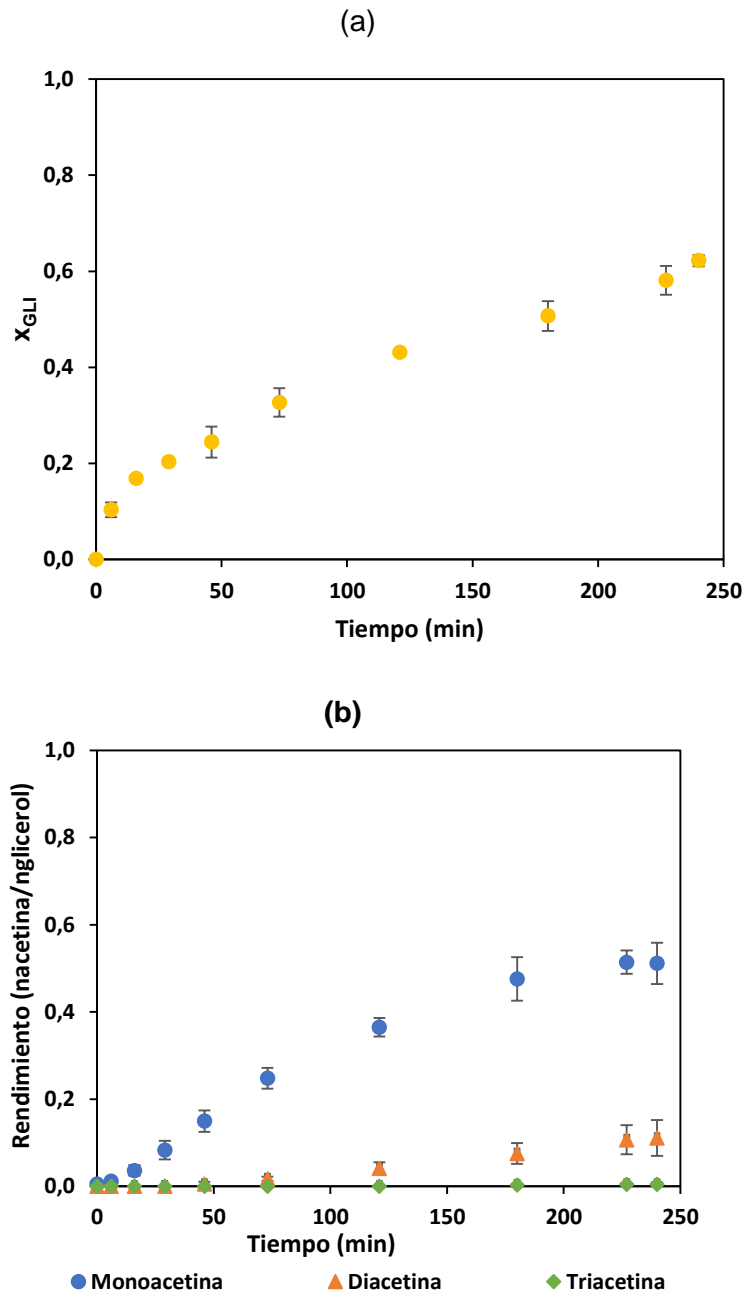
Figura 6. Espectro ATR-IR de MoO₃/Al₂O₃ sin sulfatar y sulfatado



3.2 RESULTADOS CATALÍTICOS

3.2.1 Reacciones sin catalizador. La figura 7a, muestra la conversión de glicerol sin catalizador respecto al tiempo a 373 K y relación molar acético/glicerol de 7. Se puede observar que después de 4 h, la reacción no alcanzó el equilibrio. La conversión máxima promedio de glicerol fue 0,62. La figura 7b, muestra los rendimientos de las acetinas respecto al tiempo. Sin catalizador, se obtuvieron monoacetina y diacetina, pero no triacetina. Se puede observar que sin necesidad de un agente catalítico la reacción se puede llevar a cabo, sin embargo, los rendimientos de diacetina y triacetina son bajos.

Figura 7. Reacción de esterificación de glicerol con ácido acético sin catalizador a 373 K y AA/GLI de 7. a) Conversión de glicerol respecto al tiempo b) rendimiento de acetinas respecto al tiempo.



3.2.2 Reacciones con los óxidos. Se usaron los óxidos de Ni-MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/Al₂O₃ y Al₂O₃ en la reacción de esterificación de glicerol. La Tabla 2 muestra las velocidades iniciales de reacción [mol/(L×min)] para los sólidos evaluados y para las reacciones sin catalizador. En el anexo K se muestran las conversiones de glicerol obtenidas con los sólidos en función del tiempo. Los resultados mostraron que la adición de los óxidos a la reacción no representa un aumento en la actividad catalítica. Más aún, se evidenció una cierta inhibición ya que las velocidades de reacción de los sólidos usados son menores a las obtenidas con las reacciones sin catalizador.

Tabla 2. Velocidades iniciales de reacción para la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético efectuada sin catalizador y sobre óxidos de Al₂O₃, Ni-MoO₃/Al₂O₃ y MoO₃/Al₂O₃, a 373 K y AA/GLI de 7.

MATERIAL	r _o [mol/L*min]			
	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
Sin catalizador	0,0073	0,0066	0,0056	0,0055
Ni-MoO ₃ /Al ₂ O ₃	0,0050	0,0051	0,0046	0,0049
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	0,0057	0,0057	0,0049	0,0054
Al ₂ O ₃	0,0037	0,0047	0,0056	0,0054

3.2.3 Efecto de la variación del tipo de sólido. Para verificar si había una diferencia estadísticamente significativa en la actividad de los óxidos metálicos empleados, se realizó un análisis de varianza de los resultados de estas reacciones obtenidos para los tres óxidos metálicos empleados. Esta prueba (ver anexo L) reveló que no hay diferencias significativas entre los resultados logrados con los diferentes óxidos (valor-p = 0,32) el cual está por encima del error tipo I admitido ($\alpha = 0,05$).

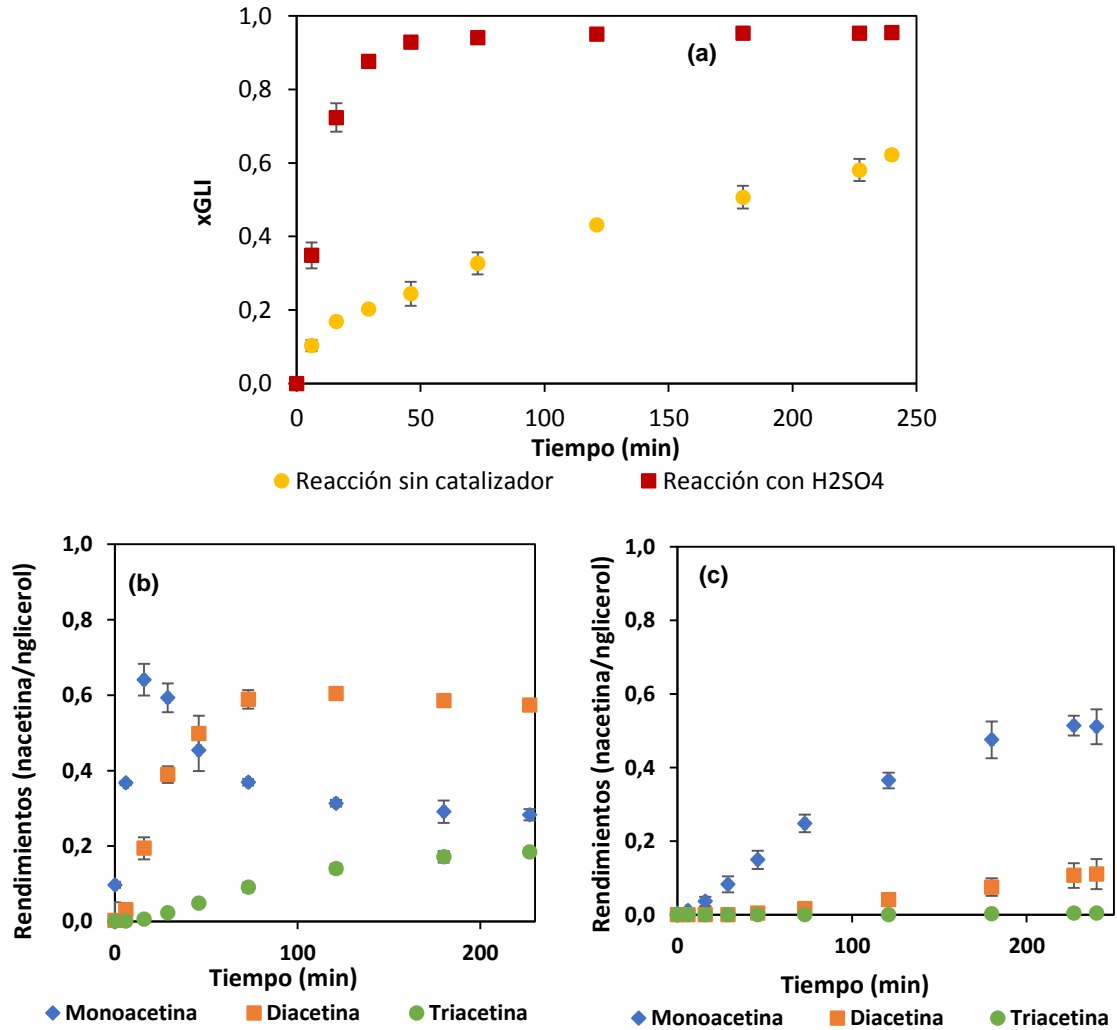
Además de lo anterior, se deseó determinar si la disminución aparente de la velocidad de reacción observada luego de adicionar los óxidos metálicos tenía significancia estadística. Para ello, se agruparon los resultados obtenidos con todos

los óxidos en un mismo grupo y este grupo se comparó mediante un ANOVA con la reacción sin catalizador (ver anexo L). La prueba aplicada (valor-p \approx 0,008) indicó que efectivamente los óxidos tienen un efecto de inhibición sobre la reacción de esterificación.

3.3 RESULTADOS CATALÍTICOS

3.3.1 Resultados usando H_2SO_4 como catalizador. La figura 8a, muestra la conversión de glicerol respecto al tiempo cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador. El uso de ácido sulfúrico lleva rápidamente al equilibrio termodinámico, alcanzando una conversión de glicerol de 0,95 en 4 h; en comparación, la reacción sin catalizador sólo alcanzó una conversión de 0,62 en el mismo tiempo de reacción. Las figuras 8b y 8c muestran los rendimientos de las acetinas en función del tiempo para la reacción con H_2SO_4 y para la reacción sin catalizador, respectivamente. Comparando los resultados, el ácido sulfúrico mejora notablemente los rendimientos de diacetina y triacetina. Estos resultados eran esperados puesto que el ácido sulfúrico es un ácido de Brønsted actuando en fase homogénea. Cuando se usa el ácido sulfúrico como catalizador la reacción se ve favorecida hacia la conversión rápida de glicerol en diacetina; así mismo se observa un rendimiento bajo de triacetina respecto al de la diacetina. Estos resultados son esperados ya que la energía libre de Gibbs mostrada en la figura 3 permite evidenciar la dificultad para la obtención de triacetina debido a la alta reversibilidad de la reacción.

Figura 8. Reacción de esterificación de glicerol usando H_2SO_4 como catalizador. a) conversión de glicerol en función de tiempo b) rendimiento de acetinas usando H_2SO_4 c) rendimiento de acetinas sin catalizador

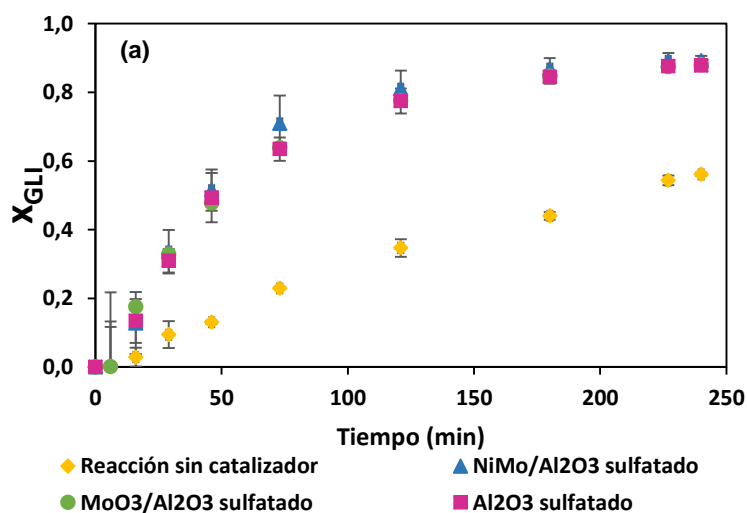


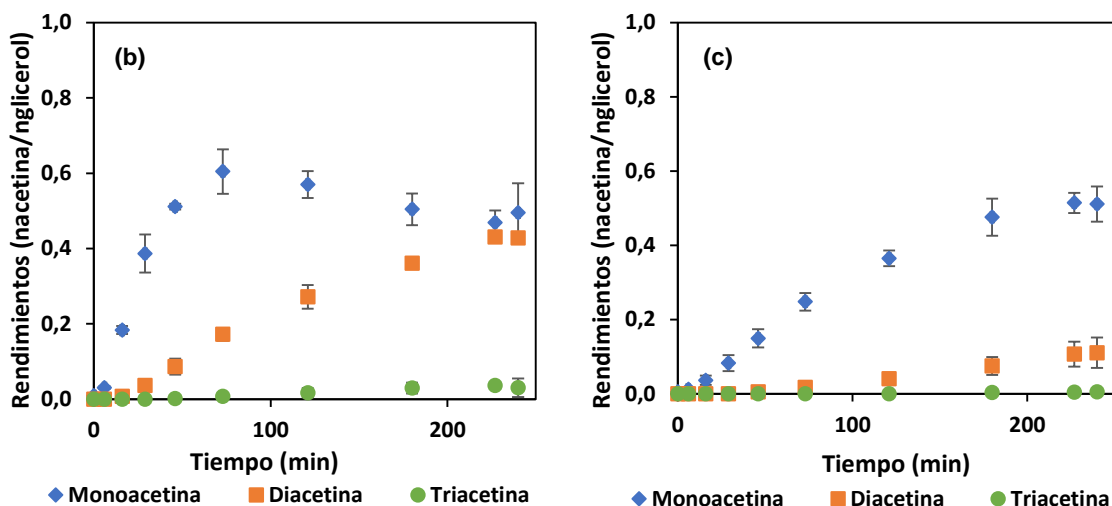
3.3.2 Desempeño catalítico de $\text{Ni-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y Al_2O_3 sulfatados.

La Figura 9a muestra la conversión de glicerol respecto al tiempo cuando se usan los catalizadores de $\text{Ni-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y Al_2O_3 sulfatados. En general, los sulfatos metálicos probados mostraron una buena actividad catalítica muy similar. Comparando su comportamiento con la reacción sin catalizador, se obtuvieron conversiones del orden de 0,87 mayores al 0,62 observado en las reacciones sin

catalizador. Para discutir las tendencias en cuanto a la distribución de productos de reacción, se escogió mostrar aquí los resultados para el catalizador Ni-MoO₃/Al₂O₃ sulfatado; dada la similitud marcada en el comportamiento de todos los sólidos (ver anexo M). Las figuras 9b y 9c muestran los rendimientos hacia acetinas en función del tiempo para el catalizador de Ni-MoO₃/Al₂O₃ y la figura 9c muestra los rendimientos de las acetinas en función del tiempo para la reacción sin catalizador. En general, los sulfatos mejoraron los rendimientos hacia acetinas; de tal manera que fue posible obtener una mezcla de monoacetina, diacetina y triacetina.

Figura 9. Reacción de esterificación de glicerol usando catalizadores sulfatados; a) conversión de glicerol en función de tiempo b) rendimiento de acetinas con catalizadores sulfatados c) rendimientos de acetinas sin catalizador.





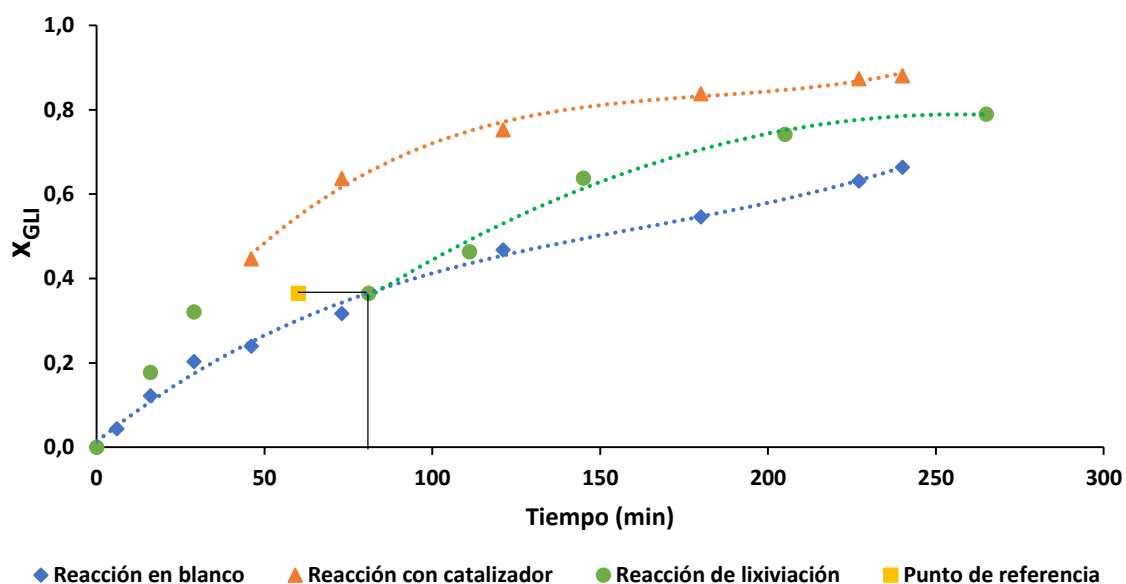
3.3.3 Efecto de la variación del tipo de catalizador. Para verificar si se presentaba alguna diferencia entre la actividad catalítica que generaban los catalizadores de Ni-MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/Al₂O₃ Y Al₂O₃ sulfatados, se realizó el análisis de varianza (ver anexo N), donde se usó como variable de respuesta la velocidad inicial de reacción. El valor-p obtenido fue de 0,27 el cual está por encima del error tipo I admitido ($\alpha=0,05$). Esta prueba reveló que ninguno de los sólidos sulfatados utilizados era diferente del otro, es decir, que cualquiera que se usara en la reacción generaría el mismo efecto, lo que sugiere que es gracias al ion sulfato, portador de la acidez, la diferencia en la conversión de glicerol cuando se usa un óxido o un sólido sulfatado en la reacción.

Para llevar a cabo una segunda prueba se usó la velocidad inicial de reacción como variable de respuesta. De este modo, se agruparon los resultados obtenidos con todos los catalizadores en un mismo grupo y este grupo se comparó mediante un ANOVA con la reacción sin catalizador (ver anexo N). Como resultado de esta prueba se obtuvo un valor-p inferior al error tipo I admitido ($\alpha=0,05$). Debido a esto se puede decir que las reacciones sin catalizador son diferentes a las reacciones con los catalizadores. Todos los supuestos para este análisis se presentan en el anexo N.

3.4 PRUEBA DE LIXIVIACIÓN

Por último, se evaluó la estabilidad de los catalizadores sulfatados mediante las pruebas de lixiviación descritas en la parte experimental. La figura 10, muestra la conversión de glicerol en función del tiempo empleando el sulfato de Ni-MoO₃/Al₂O₃; igualmente se muestra la lixiviación del sulfato de Ni-MoO₃/Al₂O₃ y la reacción sin catalizador. Luego de retirar el catalizador, la reacción presentó una mayor velocidad de reacción que la reacción en blanco; comparado a las mismas condiciones de reacción. Para los demás catalizadores se observó una tendencia similar (ver anexo O). Los resultados obtenidos en estas pruebas muestran que los grupos sulfatos del sólido se lixivian durante la reacción y que ello conduce al buen desempeño catalítico de los sólidos[3] [6] [26].

Figura 10. Prueba de lixiviación para el catalizador de Ni-MoO₃/Al₂O₃ sulfatado.



4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Respecto a los métodos de preparación de los catalizadores, los resultados muestran que a los sólidos sulfurados y posteriormente calcinados con una atmósfera de oxígeno, presentan una baja cantidad de iones sulfatos comparado con los resultados obtenidos por los otros métodos de preparación. Esto se puede atribuir a un reemplazo del azufre en el enlace Metal-S de los sulfuros por el oxígeno bajo las condiciones del proceso de calcinación regresando nuevamente a su estado de metal-óxido, como se observa en los IR mostrados en la figura 6, es posible que el sulfuro obtenido haya sido desprendido en diversas formas como SO_x y/o H_2SO_4 (g) [27]. Los materiales preparados mediante impregnación con H_2SO_4 mostraron buena actividad catalítica y mejoraron el rendimiento de la reacción, el buen comportamiento del material se atribuye a la posible modificación que realizó el ácido sulfúrico en la superficie del catalizador. El método de impregnación con H_2SO_4 es el método de sulfatación más empleado en la literatura, debido a que se obtiene buenos resultados [16] [14] [8].

En las pruebas de estabilidad, los catalizadores mostraron claramente que en el caso aquí tratado hay una extensa lixiviación de los sulfatos, lo que concuerda con los resultados de Dosuna *et al* [16] quien encontró que la circonia sulfatada disminuía su actividad catalítica cada vez que se reusaba, proponiendo que la desactivación de la circonia sulfatada se debió aparentemente a la lixiviación continua de las especies de azufre, en donde estas especies lixiviadas fueron capaces de catalizar la reacción en fase homogénea. Algunos autores Raia *et al* [28], Tao *et al* [29], Yusoff *et al* [30], Yang *et al* [31] dicen haber obtenido buenos resultados al utilizar catalizadores metálicos sulfatados. Sin embargo, estos resultados son algo dudosos debido a la naturaleza no covalente del enlace entre los metales y el ion sulfato.

5. CONCLUSIONES

Se demostró de manera rigurosa y sistemática que los metales sulfatados evaluados en la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético fueron inestables debido a la lixiviación que presentan los grupos sulfato en la mezcla reactiva, lo que condujo al buen comportamiento catalítico de los sólidos. Debido a esta razón al realizar el análisis de varianza no se hallaron diferencias significativas en la actividad catalítica que generaba cada sólido sulfatado. La lixiviación que presentaron los catalizadores se debió aparentemente a la naturaleza no covalente entre el grupo sulfato y el metal.

6. RECOMENDACIONES

- Debido a la inestabilidad que presentaron los materiales evaluados en la reacción de esterificación de glicerol, se recomienda buscar catalizadores que no se basen en sulfatos.
- Cuando se logre obtener un material con buena actividad catalítica, selectividad y estabilidad, es recomendable evaluarlo en un sistema donde se pueda retirar el agua sin sustraer el ácido acético de la mezcla de reacción, como lo sería una destilación reactiva.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEDEBIOCOMBUSTIBLES. 2017. Información estadística sector biocombustibles [consultado el 25 de junio de 2017]. Disponible en: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm
- [2] BONET, Jordi, et al. Revalorization of glycerol: comestible oil from biodiesel synthesis. En: Food and Bioproducts Processing. 2009, vol. 87, p. 171–78.
- [3] HU, Wenfei, et al. Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. En: Journal of Energy Chemistry. 2015, vol. 24, p. 632–36.
- [4] KONG, Pei San, et al. Enhanced microwave catalytic-esterification of industrial grade glycerol over brönsted-based methane sulfonic acid in production of biolubricant. En: Process Safety and Environmental Protection. 2016, vol. 104, p. 323–33.
- [5] BAGHERI, Samira; JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd y YEHYE, Wageeh A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, vol. 41, p. 113–27.
- [6] TREJDA, Maciej; STAWICKA, Katarzyna, y ZIOLEK, Maria. New catalysts for biodiesel additives production. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011, vol. 103, p. 404–12.

- [7] VELUTURLA, Sravanthi, et al. Kinetic study of synthesis of bio-fuel additives from glycerol using a heteropolyacid. En: Resource-Efficient Technologies. 2017.
- [8] POPOVA, Margarita, et al. Zr-Modified hierarchical mordenite as heterogeneous catalyst for glycerol esterification. En: Catalysis Communications. 2017, vol. 100, p. 10–14.
- [9] LIAO, Xiaoyuan, et al. Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010, vol. 94, p. 64–70.
- [10] KHAYOON, M. S., et al. Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. En: Chemical Engineering Journal. 2014, vol. 243, p. 473–84.
- [11] PATEL, Anjali y SINGH, Sukriti. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: kinetics and effect of support. En: Fuel. 2014, vol. 118, p. 358–64.
- [12] SUN, Yingnan, et al. Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids. En: Fuel. 2017, vol. 207, p. 136–45.
- [13] GALAN, Maria Isabel, et al. “From residual to useful oil: revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. En: Bioresource Technology. 2009, vol. 100, p. 3775–78.
- [14] CABALLERO PÉREZ, Karen Vannessa. Esterificación de glicerol con catalizadores ácidos para la producción de triacetina. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2013.

- [15] ZHOU, Limin; NGUYEN, Tuan-Huy y ADESINA, Adesoji A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: kinetic and product distribution. En: Fuel Processing Technology. 2012, vol. 104, p. 310–18.
- [16] RODRÍGUEZ, Dosuna, et al. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. En: Catalysis Today. 2011, vol. 167, p. 56–63.
- [17] VANRYSELBERGHE, V. y FROMENT, G. F. Hydrodesulfurization – Heterogeneous. 2002
- [18] Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. 2017. [Online]. Disponible en: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [19] Handbook of Chemistry and Physics 98th Edition. 2017. Disponible en: <http://hbcponline.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml;jsessionid=439FE8165B62D34388FA2B913604840A>.
- [20] LEVINE, Ira N., et al. Química Cuántica. 5 ed. Prentice Hall. 2001.
- [21] OCHTERSKI, Joseph W. Thermochemistry in gaussian. En: Gaussian Inc Pittsburgh PA. 2000, vol. 264, p. 1–19.
- [22] VERGARA MENDOZA, Marisol. 2001. Influencia de la relación platino-molibdeno en catalizadores de hidrotreatmento sobre su comportamiento en reacciones de hidrodeshulfurización e hidrogenación. Tesis de magíster en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2001.

- [23] MORA VERGARA, Iván Darío. Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites. Tesis de magister en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2014.
- [24] WANG, H, et al. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. En: Green Chemistry. 2010, vol. 4, p. 1166–69.
- [25] PIQUÉ, Teresa M y VÁZQUEZ, Analía. Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (ftir) en el estudio de la hidratación del cemento. En: Concreto Y Cemento. Investigacion Y Desarrollo. 2012, vol. 3. p. 63–71.
- [26] GAO, Xiaoqing; ZHU, Shanhui and LI, Yongwang. Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. En: Catalysis Communications. 2015, vol. 62, p. 48–51.
- [27] MARAFI, Meena; STANISLAUS, Antony y FURIMSKY, Edward. Handbook of spent hydroprocessing catalysts. El Sevier. 2013
- [28] RAI, Rodrigo Zunta, et al. Biodiesel production from jatropha curcas l. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. En: Catalysis Today. 2017, vol. 289, p. 105–14.
- [29] TAO, Mei Lin, et al. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. en: fuel processing technology. 2015, vol. 138, p. 355–60.
- [30] YUSOFF, Mohd Hizami y ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Catalytic behavior of sulfated zirconia supported on sba-15 as catalyst in selective glycerol esterification

with palmitic acid to monopalmitin. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016, vol. 60, p. 199–204.

[31] OH, Jinho, et al. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. En: Applied Catalysis A: General. 2013, vol. 45, p. 164–71.

[32] JOBACK, K. G. y REID, R. C. Estimation of pure component properties from group-contributions. En: Chemical Engineering Communications. 1987, vol. 57 p. 233–43.

BIBLIOGRAFÍA

BAGHERI, Samira; JULKAPLI, Nurhidayatullaili Muhd y YEHYE, Wageeh A. Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, vol. 41, p. 113–27.

BONET, Jordi, *et al.* Revalorization of glycerol: comestible oil from biodiesel synthesis. En: Food and Bioproducts Processing. 2009, vol. 87, p. 171–78.

CABALLERO PÉREZ, Karen Vannessa. Esterificación de glicerol con catalizadores ácidos para la producción de triacetina. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2013.

RODRÍGUEZ, Dosuna, *et al.* Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. En: Catalysis Today. 2011, vol. 167, p. 56–63.

FEDEBIOCOMBUSTIBLES. 2017. Información estadística sector biocombustibles [consultado el 25 de junio de 2017]. Disponible en: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm

GALAN, Maria Isabel, *et al.* “From residual to useful oil: revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. En: Bioresource Technology. 2009, vol. 100, p. 3775–78.

GAO, Xiaoqing; ZHU, Shanhui and LI, Yongwang. Graphene oxide as a facile solid acid catalyst for the production of bioadditives from glycerol esterification. En: Catalysis Communications. 2015, vol. 62, p. 48–51.

HU, Wenfei, *et al.* Selective esterification of glycerol with acetic acid to diacetin using antimony pentoxide as reusable catalyst. En: *Journal of Energy Chemistry*. 2015, vol. 24, p. 632–36.

JOBACK, K. G. y REID, R. C. Estimation of pure component properties from group-contributions. En: *Chemical Engineering Communications*. 1987, vol. 57 p. 233–43.

KHAYOON, M. S., *et al.* Improved production of fuel oxygenates via glycerol acetylation with acetic acid. En: *Chemical Engineering Journal*. 2014, vol. 243, p. 473–84.

KONG, Pei San, *et al.* Enhanced microwave catalytic-esterification of industrial grade glycerol over brönsted-based methane sulfonic acid in production of biolubricant. En: *Process Safety and Environmental Protection*. 2016, vol. 104, p. 323–33.

LIAO, Xiaoyuan, *et al.* Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, vol. 94, p. 64–70.

MORA VERGARA, Iván Darío. Desarrollo de catalizadores para valorización energética de bio-aceites. Tesis de magíster en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2014.

OCHTERSKI, Joseph W. Thermochemistry in gaussian. En: *Gaussian Inc* Pittsburgh PA. 2000, vol. 264, p. 1–19.

OH, Jinho, *et al.* Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. En: *Applied Catalysis A: General*. 2013, vol. 45, p. 164–71.

PATEL, Anjali y SINGH, Sukriti. A green and sustainable approach for esterification of glycerol using 12-tungstophosphoric acid anchored to different supports: kinetics and effect of support. En: *Fuel*. 2014, vol. 118, p. 358–64.

PIQUÉ, Teresa M y VÁZQUEZ, Analía. Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (ftir) en el estudio de la hidratación del cemento. En: *Concreto Y Cemento. Investigacion Y Desarrollo*. 2012, vol. 3. p. 63–71.

POPOVA, Margarita, *et al.* Zr-Modified hierarchical mordenite as heterogeneous catalyst for glycerol esterification. En: *Catalysis Communications*. 2017, vol. 100, p. 10–14.

RAIA, Rodrigo Zunta, *et al.* Biodiesel production from jatropha curcas l. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. En: *Catalysis Today*. 2017, vol. 289, p. 105–14.

SUN, Yingnan, *et al.* Selective esterification of glycerol with acetic acid or lauric acid over rod-like carbon-based sulfonic acid functionalized ionic liquids. En: *Fuel*. 2017, vol. 207, p. 136–45.

TAO, Mei Lin, *et al.* Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. en: *fuel processing technology*. 2015, vol. 138, p. 355–60.

TREJDA, Maciej; STAWICKA, Katarzyna, y ZIOLEK, Maria. New catalysts for biodiesel additives production. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, vol. 103, p. 404–12.

VELUTURLA, Sravanthi, *et al.* Kinetic study of synthesis of bio-fuel additives from glycerol using a heteropolyacid. En: Resource-Efficient Technologies. 2017.

VERGARA MENDOZA, Marisol. 2001. Influencia de la relación platino-molibdeno en catalizadores de hidrotratamiento sobre su comportamiento en reacciones de hidrodesulfurización e hidrogenación. Tesis de magíster en ingeniería química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, 2001.

WANG, H, *et al.* Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions. En: Green Chemistry. 2010, vol. 4, p. 1166–69.

YUSOFF, Mohd Hizami y ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Catalytic behavior of sulfated zirconia supported on sba-15 as catalyst in selective glycerol esterification with palmitic acid to monopalmitin. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016, vol. 60, p. 199–204.

ZHOU, Limin; NGUYEN, Tuan-Huy y ADESINA, Adesoji A. The acetylation of glycerol over amberlyst-15: kinetic and product distribution. En: *Fuel Processing Technology*. 2012, vol. 104, p. 310–18.

ANEXOS

ANEXO A. DATOS TERMODINÁMICOS ENCONTRADOS EN LA LITERATURA

A continuación, se presentan los datos termodinámicos encontrados en la literatura, de los cuales sólo es posible hallar el ΔH_{rxn} para la monoacetina.

Compuestos	ΔG_f [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔH_f [$\frac{kJ}{mol}$]	ΔS_f [$\frac{kJ}{mol}$]
Glicerol	-	-669.60	0.206
Ácido acético	-389.90	-484.30	0.159
Monoacetina	-	-909.20	-
Diacetina	-	-	-
Triacetina	-	-1330.80	0.458
Agua	-237.13	-285.83	0.206

Fuente: Handbook of Chemistry and physics.

$$\Delta H_{rxn} = \sum \Delta H_{f \text{ productos}} - \sum \Delta H_{f \text{ reactivos}}$$

$$\Delta H_{rxn} = ((1 * -909.20) + (1 * -285.83)) - ((1 * -669.60) + (1 * -484.30))$$

$$\Delta H_{rxn} = -41.13 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$$

ANEXO B. SIMULACIÓN EN EL SOFTWARE GAUSSIAN 09 W USANDO EL MÉTODO DFT

Para calcular las entalpías y las energías libres de Gibbs de reacción a condiciones estándar ($T=298\text{ K}$ y $P=101,325\text{ kPa}$) se realizó una simulación en el software Gaussian 09 W y se ensayaron 4 funcionales: LDA, B3LYP, B3PW91 y PBEPBE.; todos ellos simulados con el grupo 6-31G, debido a que se obtiene una buena aproximación matemática sin requerir demasiados recursos informáticos.

La primera parte de la simulación consistió en optimizar las moléculas, de tal forma que sus átomos se organizaran espacialmente en su estado de menor energía y posteriormente las moléculas se colocaron a vibrar para encontrar la información requerida [21]. Luego se compararon los datos que produjo la simulación con algunos datos reales que se encontraron en bases de datos, con el objetivo de escoger el método DFT que presentara menor porcentaje de error.

Luego de emplear la teoría del funcional de la densidad empleando los 4 funcionales propuestos, se decidió escoger el funcional B3LYP simulado con el grupo 6-31G, debido a las siguientes razones:

- B3LYP, corrido con 6-31G, es en promedio la mejor elección de un modelo químico para la mayoría de los sistemas. B3LYP/6-31G es particularmente bueno para moléculas orgánicas, pero no tanto para componentes que contengan metales.
- Los métodos B3LYP proporcionan mejores resultados para cálculos de reacciones químicas y adicionalmente con este modelo químico se pueden

obtener resultados con suficiente exactitud, sin consumir cantidades significantes de recursos informáticos [20].

- Fue el funcional que presentó el menor porcentaje de error (20% aproximadamente), respecto a datos que si se encontraron en la literatura.

Cabe aclarar que, de la simulación se pueden obtener los valores de ΔH°_{rxn} y ΔG°_{rxn} , mas no es posible obtener los valores de entalpías y energías libre de Gibbs de formación para cada sustancia involucrada en la reacción.

Resultados de los cuatro funcionales obtenidos mediante de la simulación son los siguientes:

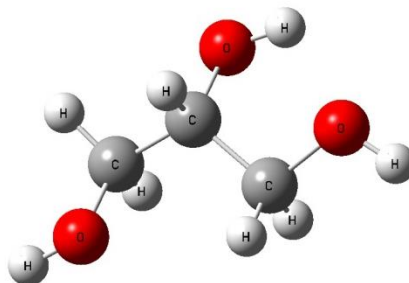
Sustancia	método DFT_ LSDA		método DFT_B3LYP		método DFT_B3PW91		método DFT_PBEPE	
	ΔH_f (u.a)	ΔG_f (u.a)	ΔH_f (u.a)	ΔG_f (u.a)	ΔH_f (u.a)	ΔG_f (u.a)	ΔH_f (u.a)	ΔG_f (u.a)
Glicerol	-342.7	-342.8	-344.5	-344.5	-344.4	-344.4	-344.1	-344.1
Ácido acético	-227.7	-227.7	-228.9	-228.9	-228.8	-228.8	-228.6	-228.7
Monoacetina (isómero 1)	-494.5	-494.6	-497.1	-497.1	-496.9	-496.9	-496.5	-496.6
Monoacetina (isómero 2)	-494.5	-494.6	-497.0	-497.1	-496.9	-496.9	-496.5	-496.5
1,3 Diacetina	-646.3	-646.3	-649.6	-649.7	-649.4	-649.4	-648.9	-649.0
1,2 Diacetina	-646.3	-646.3	-649.6	-649.7	-649.4	-649.4	-648.9	-649.0
Triacetina	-798.1	-798.1	-802.2	-802.3	-801.9	-802.0	-801.3	-801.4
agua	-75.99	-76.01	-76.36	-76.38	-76.33	-76.35	-76.27	-76.29

Factor de conversión.

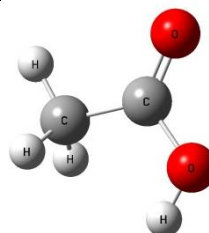
u.a.	627.5095	[kcal/mol]
kcal/mol	4.184	[kJ/mol]

Moléculas optimizadas mediante la simulación de Gaussian.

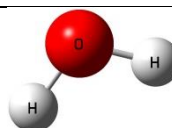
Glicerol



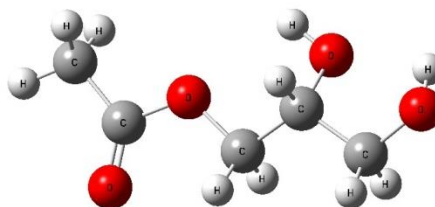
Ácido acético



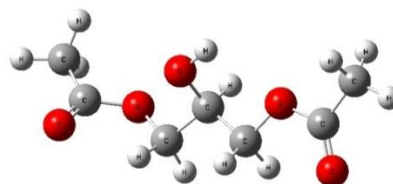
Agua



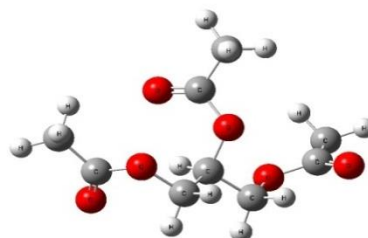
Monoacetina



Diacetina

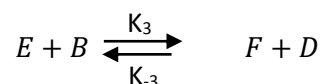
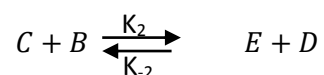
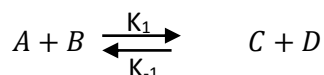


Triacetina



ANEXO C. ECUACIONES UTILIZADAS EN EL ANÁLISIS TERMODINÁMICO

A continuación, se detalla el procedimiento que se usó para hallar las concentraciones en equilibrio de los productos de reacción. Las formulas usadas se obtuvieron del libro Introducción a la termodinámica en ingeniería química.



Suposiciones:

- Reacciones en fase líquida.
- Se asume presión constante.
- Se asume solución ideal
- Base de cálculo: 1 mol de glicerol

A: Glicerol; **B:** Ácido acético; **C:** Monoacetina; **D:** Diacetina; **E:** Triacetina.

$$\ln k_{e,298} = \frac{-\Delta G_{298}^{\circ}}{RT}$$

$$\ln \left[\frac{k_e}{k_{e,298}} \right] = \left(\frac{-\Delta H_{rxn}}{R} \right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$k_e = \prod_i (x_i)^{\nu_i}$$

$$x_{\text{glicerol}} = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 + n_{B0}}$$

$$x_{\text{ácido acético}} = \frac{n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}}$$

$$x_{monoacetina} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + n_{B0}}$$

$$x_{diacetina} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}}$$

$$x_{triacetina} = \frac{\varepsilon_3}{1 + n_{B0}}$$

$$x_{agua} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{1 + n_{B0}}$$

Donde:

k_e es la constante en equilibrio.

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$ y ε_3 son los grados de avance hacia las reacciones de monoacetina, diacetina y triacetina respectivamente.

n_{B0} son las moles iniciales de glicerol.

REACCIÓN 1 (Reacción hacia monoacetina).

$$k_{e1,298} = e^{\left[\frac{-\Delta G_{298}}{RT}\right]}$$

$$\ln \left[\frac{k_{e1}}{k_{e1,298}} \right] = \left(\frac{-\Delta H_{rxn,1}}{R} \right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\text{Donde: } K_{e1} = \frac{C_C C_D}{C_A C_B}$$

$$K_{e1} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + n_{B0}} \right) * \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}{\left[\frac{1 - \varepsilon_1}{1 + n_{B0}} \right] * \left(\frac{n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}$$

$$n_{B0} = \theta_B n_{A0}$$

$$K_{e1} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{[(1 - \varepsilon_1)] * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

REACCIÓN 2 (Reacción hacia diacetina).

$$k_{e2,298} = e^{\left[\frac{-\Delta G_{298}}{RT}\right]}$$

$$\ln \left[\frac{k_{e2}}{k_{e2,298}} \right] = \left(\frac{-\Delta H_{rxn,2}}{R} \right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\text{Donde: } K_{e2} = \frac{C_E C_D}{C_C C_B}$$

$$K_{e2} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right) * \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{1 + n_{B0}} \right) * \left(\frac{n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}$$

$$C_{C1} = C_{A0} X_{e1}$$

$$n_{B0} = \theta_B n_{A0}$$

$$K_{e2} = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

REACCIÓN 3 (Reacción hacia triacetina).

$$k_{e3,298} = e^{\left[\frac{-\Delta G_{298}^\circ}{RT} \right]}$$

$$\ln \left[\frac{k_{e3}}{k_{e3,298}} \right] = \left(\frac{-\Delta H_{rxn,3}}{R} \right) * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\text{Donde: } K_{e3} = \frac{C_F C_D}{C_E C_B}$$

$$K_{e3} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right) * \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}{\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right) * \left(\frac{n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3}{1 + n_{B0}} \right)}$$

$$n_{B0} = \theta_B n_{A0}$$

$$K_{e3} = \frac{(\varepsilon_3) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

Retomando las ecuaciones tenemos:

$$K_{e1} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{[(1 - \varepsilon_1)] * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

$$K_{e2} = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

$$K_{e3} = \frac{(\varepsilon_3) * (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) * (n_{B0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)}$$

Dónde:

$$K_{ei} = f(T)$$

Variables independientes: T y Relación Molar (θ_B)

Variables dependientes: X_{e_1} , X_{e_2} y X_{e_3}

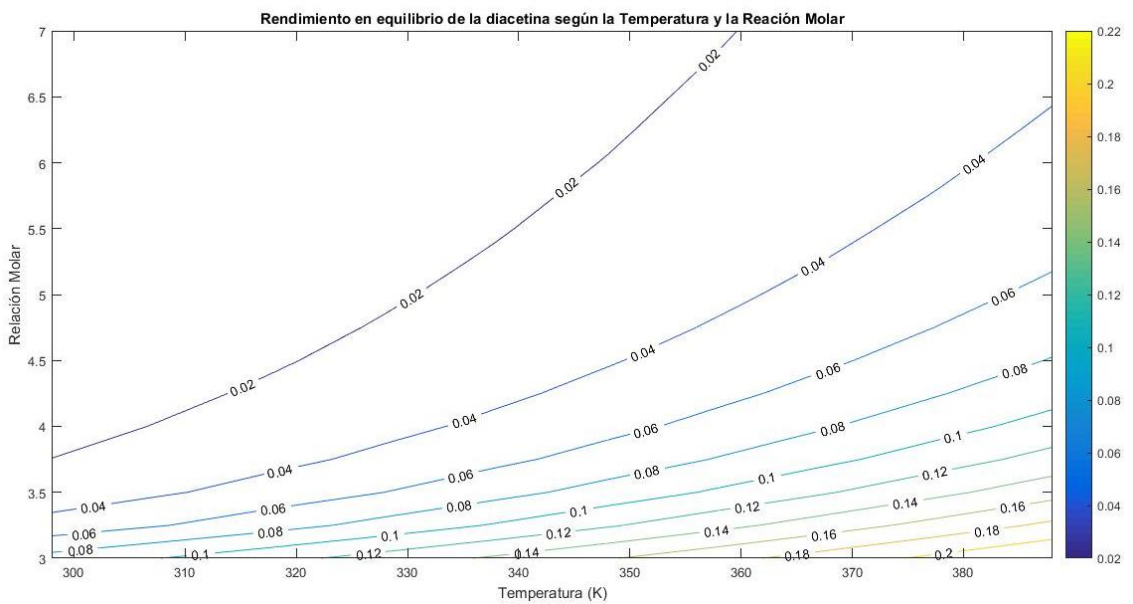
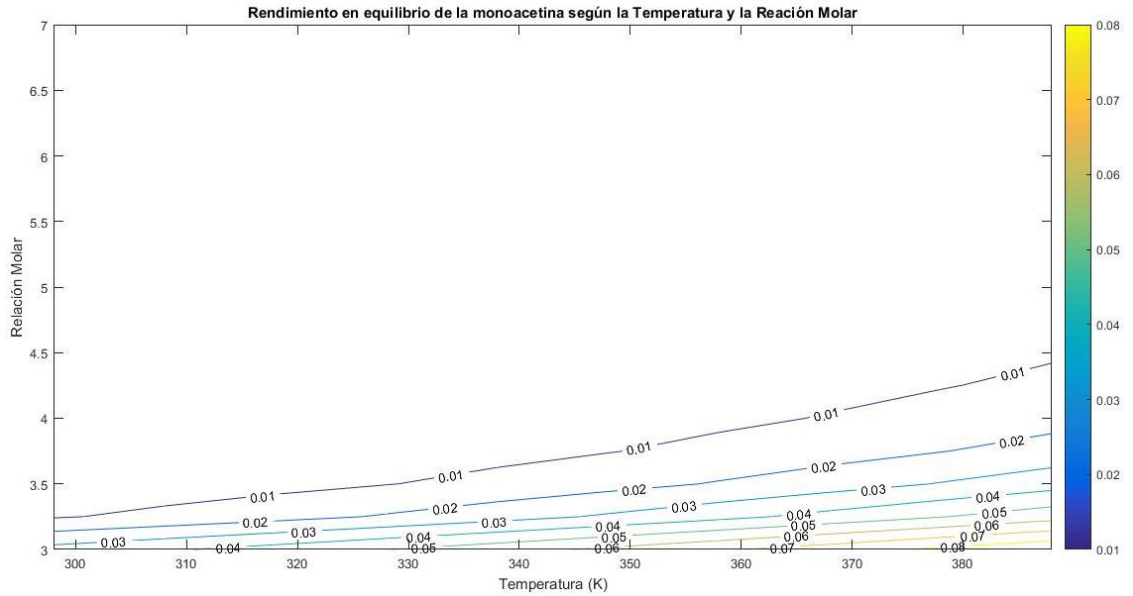
ANEXO D. CP DE LAS SUSTANCIAS USADAS

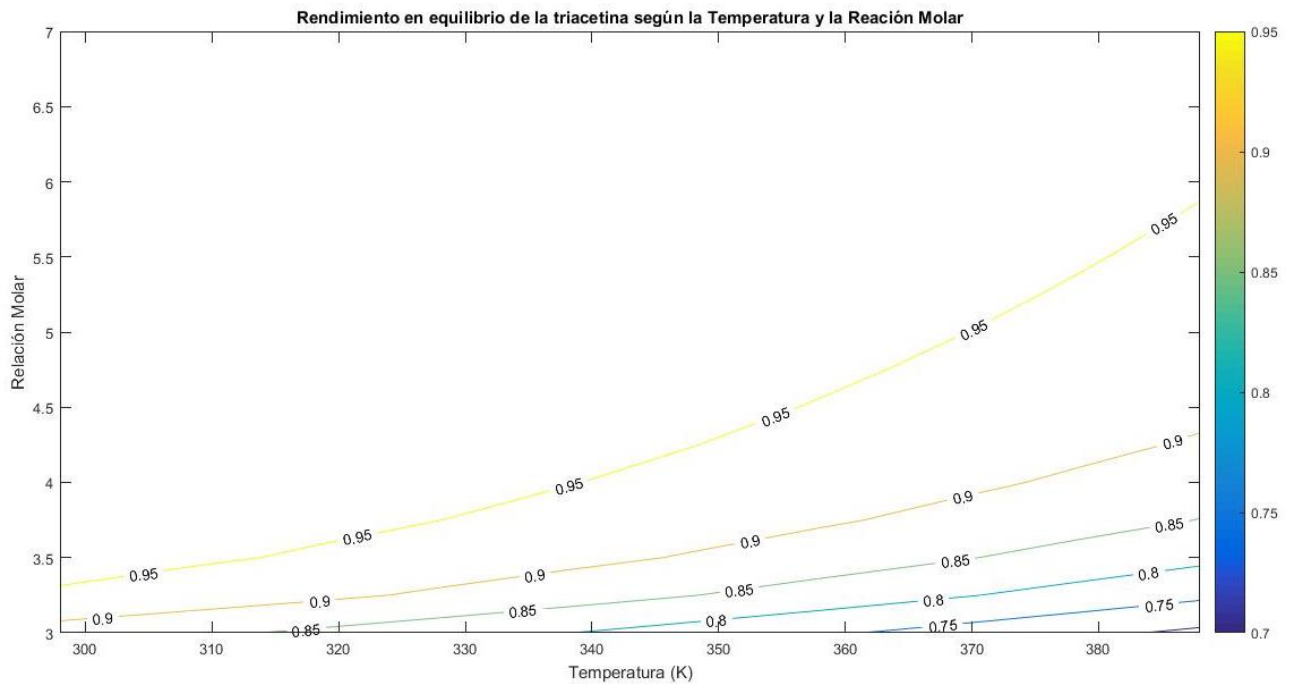
Las capacidades caloríficas a presión constante de las sustancias que intervienen en la reacción de esterificación de glicerol se calcularon usando el método de contribución de grupos planteado por Joback and Reid et al [32].

Sustancia	Ecuación Cp
Glicerol	$Cp = 28.848 + 0.6197T - 0.0006098T^2 + 2.344E - 7T^3$
Ácido Acético	$Cp = 5.47 + 0.24462T - 0.0001576T^2 + 4.06E - 8T^3$
Monoacetina	$Cp = -10.748 + 0.72092T - 0.0005936T^2 + 1.913E - 7T^3$
Diacetina	$Cp = 7.352 + 0.82214T - 0.0005774T^2 + 1.482E - 7T^3$
Triacetina	$Cp = 25.452 + 0.92336T - 0.0005612T^2 + 1.051E - 7T^3$
Agua	$Cp = 72.432 + 0.01039T - 1.49652E - 6 T^2$

ANEXO E. GRÁFICAS DE CONTORNOS PARA LAS ACETINAS

A continuación se muestran el rendimiento en equilibrio para las acetinas.

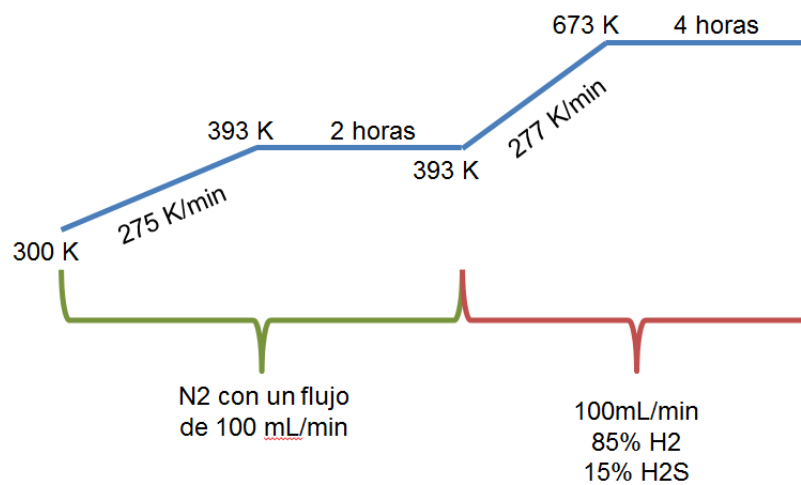




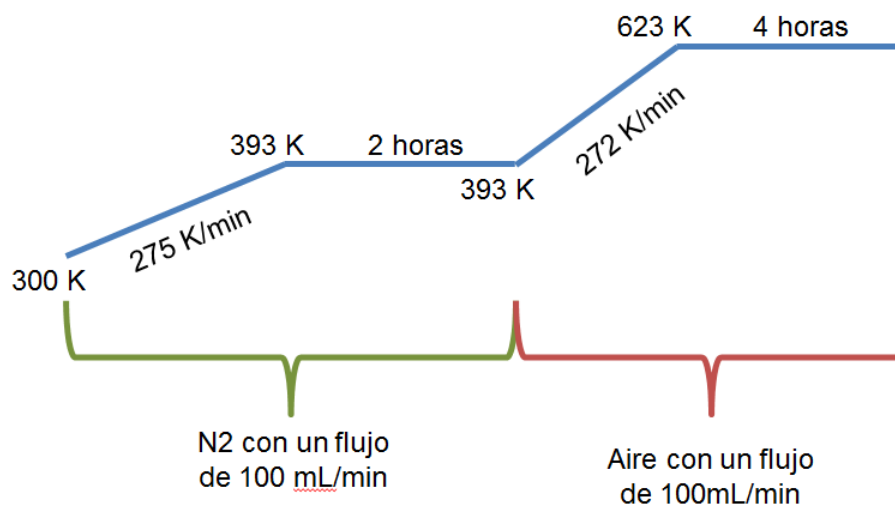
ANEXO F. RAMPAS DE CALENTAMIENTO PARA EL SISTEMA DE SULFURACIÓN Y EL SISTEMA DE CALCINACIÓN RESPECTIVAMENTE

A continuación, se presenta el procedimiento de las rampas usadas para la Sulfuración y la calcinación de los óxidos.

PROCEDIMIENTO DE LA SULFURACIÓN.



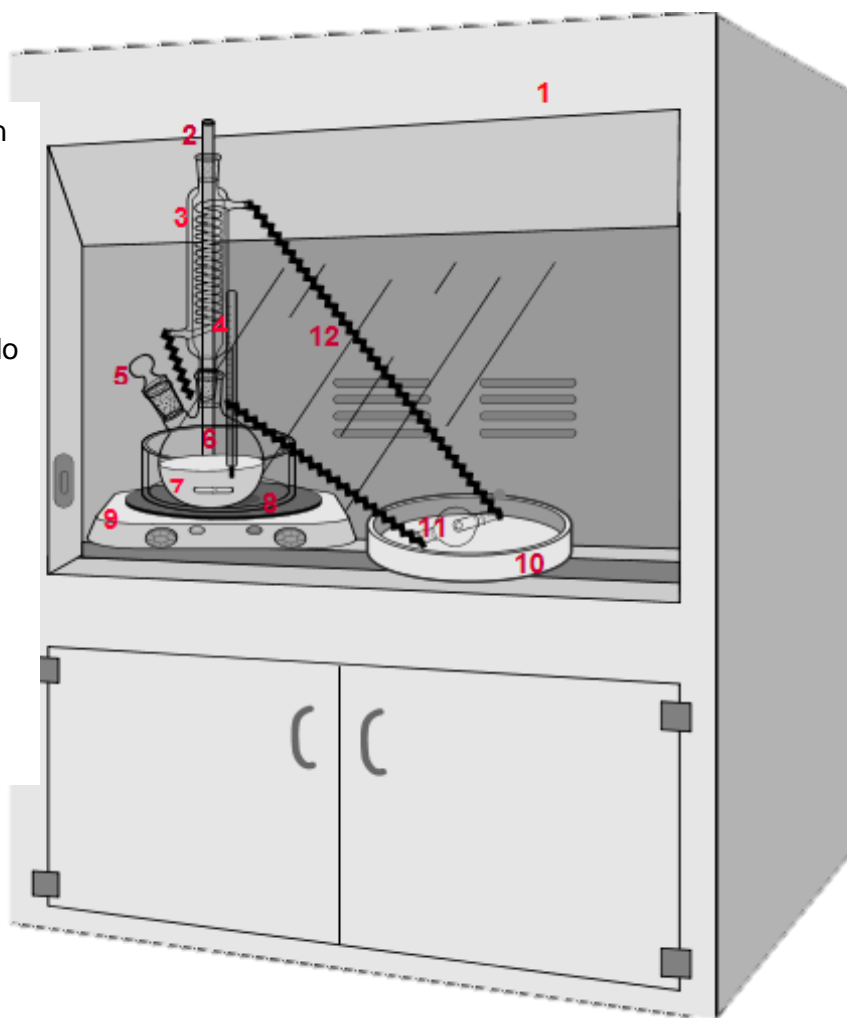
PROCEDIMIENTO DE LA CALCINACIÓN.



ANEXO G. DIAGRAMA DE MONTAJE DE REACCIÓN

En el siguiente diagrama se muestra el montaje de la reacción llevada a cabo durante toda la experimentación.

1. Cabina de extracción de gases.
2. Soporte universal
3. Condensador.
4. Termómetro.
5. Toma muestra.
6. Matraz fondo redondo de dos bocas.
7. Agitador magnético.
8. Aceite mineral para calentamiento.
9. Plancha de calentamiento.
10. Agua de enfriamiento.
11. Bomba de pecera.
12. Manguera de Laboratorio.



ANEXO H. PROTOCOLO DE LIXIVIACIÓN

A continuación se presenta en detalle la forma como se realizaron las pruebas de lixiviación para los catalizadores sulfatados.

Paso a paso.

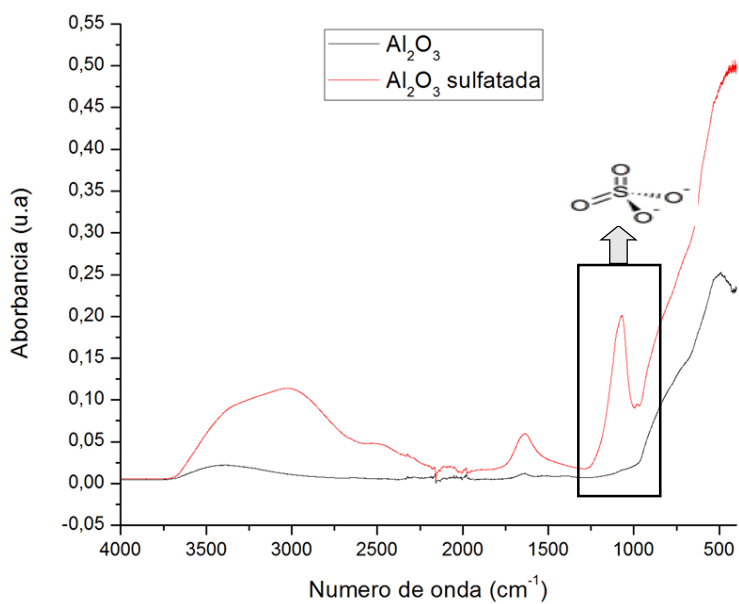
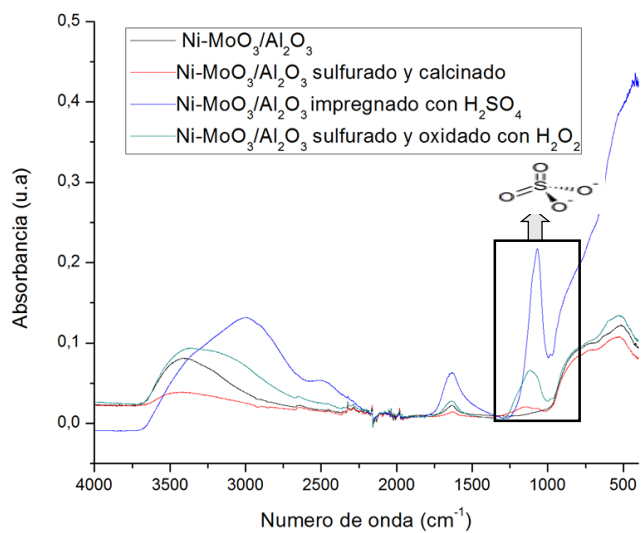
1. Colocar el condensador dentro de la cabina de extracción (sostenido por un soporte universal) y encender la bomba de pecera para hacer pasar el agua de enfriamiento por el condensador. Colocar geles de enfriamiento en el agua que va a circular por el condensador.
2. Colocar en la plancha de calentamiento un recipiente con aceite mineral y llevarlo hasta la temperatura deseada.
3. Pesar el reactor vacío y luego agregarle la cantidad deseada de glicerol (para ello con una jeringa se va a adicionando el reactivo y se va limpiando la jeringa con una toalla para evitar que el glicerol gotee en la balanza).
4. Pesar el agitador magnético. Colocar el agitador magnético en el reactor.
5. Colocar el reactor en el recipiente que contiene el aceite mineral y conectar el condensador al reactor.
6. Pesar un vidrio reloj vacío y luego adicionarle la cantidad de catalizador que se va a utilizar en la reacción.
7. Adicionar el catalizador en el reactor mediante un embudo (si queda un remanente de catalizador en el embudo, se usa una espátula para terminar de adicionar el catalizador)
8. Pesar un vaso Erlenmeyer vacío y luego agregarle al mismo la cantidad deseada de ácido acético (para ello con una jeringa se va a adicionando el reactivo y se va limpiando la jeringa con una toalla para evitar que el ácido gotee en la balanza)
9. Tapar con aluminio el Erlenmeyer donde se encuentra el ácido acético mientras se agrega al reactor.

10. Agregar el ácido acético al reactor usando un embudo y luego tapar la segunda boca del reactor con el toma muestras.
11. Encender la agitación magnética (1300 rpm).
12. Desde el momento en que se agrega el ácido acético comienza la reacción y por lo tanto se debe iniciar el cronómetro.
13. Cada cierto tiempo se van sacando muestras del reactor (usando una jeringa y una cánula de 20 cm), para luego introducirlas en un vial (antes de introducir la muestra en el vial se le coloca un filtro a la jeringa, para evitar el paso de catalizador al vial).
14. Transcurridos 29 min se retira el reactor del montaje y se coloca en un baño el frío con el objetivo de disminuir la temperatura lo más rápido posible para frenar la reacción y evitar que se volatilice el ácido acético en pasos posteriores.
15. Cuando la mezcla de reacción se halla enfriado se filtra el contenido del reactor (usando una bomba de vacío, un embudo y doble papel filtro) sobre otro reactor que previamente se colocará en el baño en frío.
16. Posteriormente se coloca el reactor que contiene la mezcla de reacción en el montaje y sin encender la agitación se espera a que la temperatura llegue a 100°C (con el fin de monitorear la reacción en su etapa isotérmica y así poder comparar los resultados de la misma con reacciones llevadas a cabo a temperatura constante).
17. Cuando el reactor llegue a la temperatura deseada(100°C) se enciende la agitación y se toma una muestra (con el objetivo de determinar el grado de conversión de los reactivos desde que se desmontó el primer reactor)
18. Cada cierto tiempo (30min) se van sacando muestras del reactor (usando una jeringa y una cánula de 20 cm), para luego introducirlas en un vial.
19. Se grafican los datos de concentración del producto y se compara con las gráficas anteriores (reacción en blanco, reacción con catalizador). Si desde el momento en que se tomó la muestra a 100 °C la velocidad de conversión de la reacción llevada a cabo supera la de la reacción en blanco se dice que hay lixiviación.

Esta prueba se realizó tomando como referencia el procedimiento que ese encontró en la literatura [24].

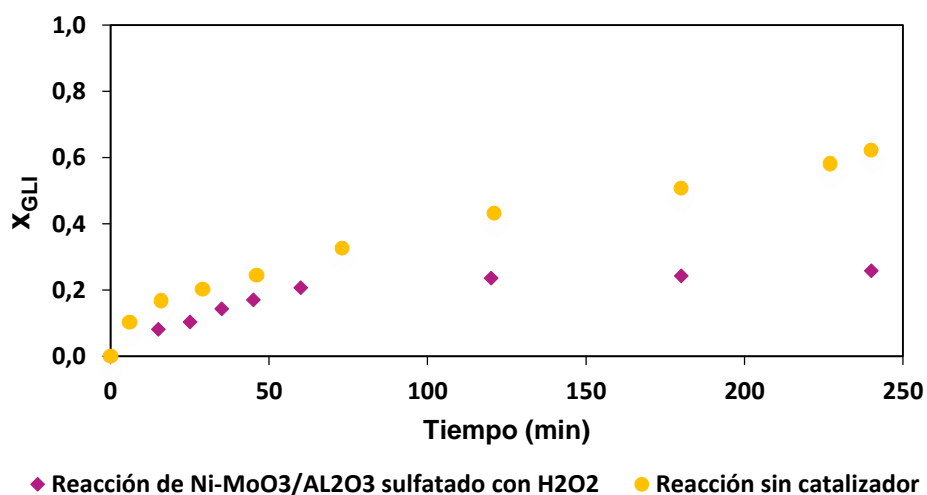
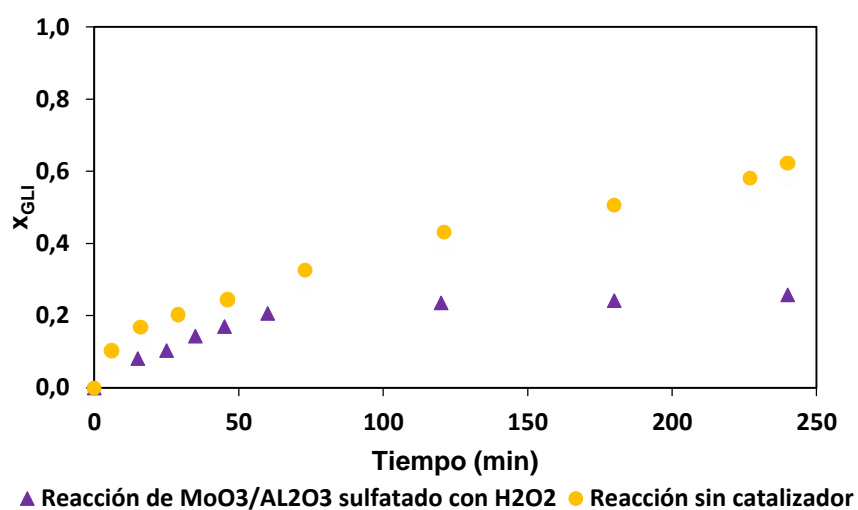
ANEXO I. IR DE LOS CATALIZADORES SULFATADOS

A continuación, se presentan los espectros infrarrojos de los catalizadores de Ni-MoO₃/Al₂O₃ Y Al₂O₃.



ANEXO J. CONVERSIÓN DE GLICEROL RESPECTO AL TIEMPO

A continuación, se presenta la conversión de glicerol respecto al tiempo cuando se trató el material con una mezcla de 15% H_2S y 85% H_2 y seguidamente se oxidó con peróxido de hidrogeno (H_2O_2).



**ANEXO K. REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL USANDO LOS
ÓXIDOS DE Al_2O_3 , $Ni-MoO_3/Al_2O_3$ Y MoO_3/Al_2O_3 .**

A continuación, se presentan las conversiones de glicerol en función del tiempo cuando se usaron los óxidos de Al_2O_3 , $Ni-MoO_3/Al_2O_3$ y MoO_3/Al_2O_3 .

Reacción usando Al_2O_3				
Tiempo	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
0	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,03	0,02	0,10	0,17
16	0,04	0,02	0,17	0,21
29	0,06	0,03	0,18	0,26
46	0,08	0,10	0,22	0,31
73	0,11	0,15	0,22	0,38
121	0,20	0,27	0,34	0,41
180	0,29	0,36	0,39	0,53
227	0,41	0,45	0,48	0,56
240	0,41	0,47	0,48	0,57

Reacción usando $Ni-MoO_3/Al_2O_3$				
Tiempo	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
0	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,04	0,05	0,12	0,04
16	0,05	0,05	0,13	0,11
29	0,05	0,05	0,18	0,14
46	0,05	0,08	0,17	0,23
73	0,12	0,15	0,18	0,27
121	0,25	0,25	0,30	0,38
180	0,34	0,39	0,40	0,48
227	0,40	0,47	0,47	0,56
240	0,43	0,49	0,44	0,57

Reacción usando MoO_3/Al_2O_3				
Tiempo	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4
0	0,00	0,00	0,00	0,00
6	0,01	0,02	0,01	0,12
16	0,02	0,08	0,02	0,16
29	0,04	0,08	0,04	0,22
46	0,11	0,11	0,08	0,23
73	0,21	0,18	0,16	0,27
121	0,29	0,23	0,26	0,35
180	0,41	0,28	0,38	0,46
227	0,48	0,38	0,47	0,54
240	0,48	0,39	0,47	0,53

ANEXO L. SUPUESTOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR PARA LOS ÓXIDOS USADOS.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos cuando se comparan los óxidos usados, de igual manera se presenta la comparación con las reacciones sin catalizador y finalmente se presentan las justificaciones a los supuestos propuestos para el análisis de varianza cuando se usan catalizadores.

- Análisis de un factor para la comparación entre óxidos usados. Se tiene la siguiente tabla.

Tipo de sólido	Velocidad inicial de reacción [mol/L*min]					Sumas totales	Promedios
	Réplicas						
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}			
Ni-MoO ₃ /Al ₂ O ₃	0,0050	0,0051	0,0046	0,0049		0,020	0,0049
MoO ₃ /Al ₂ O ₃	0,0057	0,0057	0,0049	0,0054		0,022	0,0054
Al ₂ O ₃	0,0037	0,0047	0,0056	0,0054		0,019	0,0048
Totales						0,061	0,0051
N	FV	SS_T	SS_{Var-E}	SS_{Error}	v_T		
12	0,0003	0,00	8,4E-7	0,00	11		
V_{Var-E}	V_{Error}	MS_{Var-E}	MS_{Error}	FV_{Var-E, vError}	Valor-p		
2	9	4,2E-7	3,2E-7	1,285	0,32		

- Análisis de un factor comparando las reacciones con los óxidos con las reacciones sin catalizador. Se tiene la siguiente tabla.

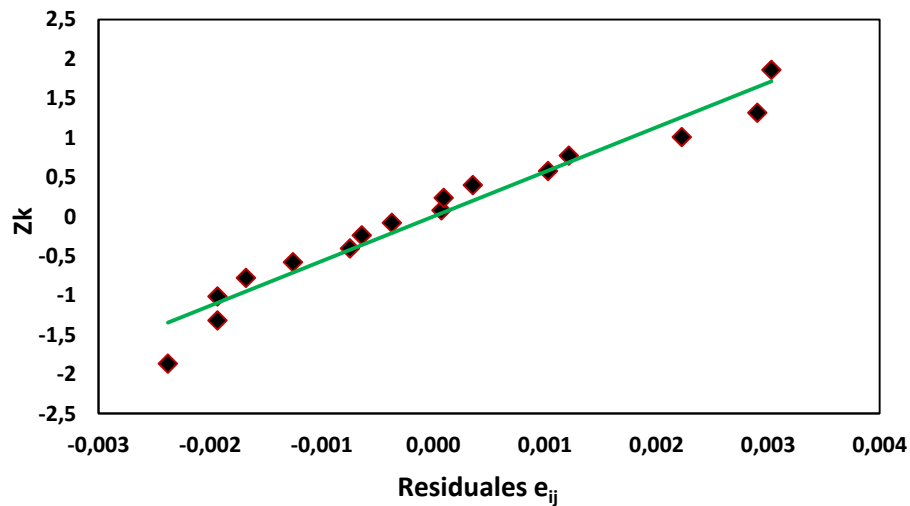
Tipo de material	Velocidad inicial de reacción [mol/L*min]				Sumas totales	Promedios	
	Réplicas						
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}			
Ni-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0261	0,0233	0,0255	0,0229	0,098	0,0244	
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0244	0,0215	0,0213	0,0213	0,089	0,0221	
Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0263	0,0233	0,0208	0,0220	0,092	0,0231	
Totales						8,221	0,514
N	FV	SS_T	SS_{Var-E}	SS_{Error}	v_T		
12	0,006	0,00	1,06E-5	0,00	11		

V _{Var-E}	v _{Error}	MS _{Var-E}	MS _{Error}	F _{V_{Var-E},v_{Error}}	Valor-p
2	9	5,30E-6	5,50E-6	1,5	0,27

- Supuesto de normalidad. Se obtiene la siguiente tabla.

N	K	e _{ij-k}	$\frac{k - 0,5}{N}$	Z _k
16	1	-0,0024	0,03125	-1,863
	2	-0,0019	0,09375	-1,318
	3	-0,0019	0,15625	-1,010
	4	-0,0017	0,21875	-0,776
	5	-0,0013	0,28125	-0,579
	6	-0,0007	0,34375	-0,402
	7	-0,0006	0,40625	-0,237
	8	-0,0004	0,46875	-0,078
	9	0,0001	0,53125	0,078
	10	0,0001	0,59375	0,237
	11	0,0004	0,65625	0,402
	12	0,0010	0,71875	0,579
	13	0,0012	0,78125	0,776
	14	0,0022	0,84375	1,010
	15	0,0029	0,90625	1,318
	16	0,0030	0,96875	1,863

La gráfica de normalidad correspondiente es:



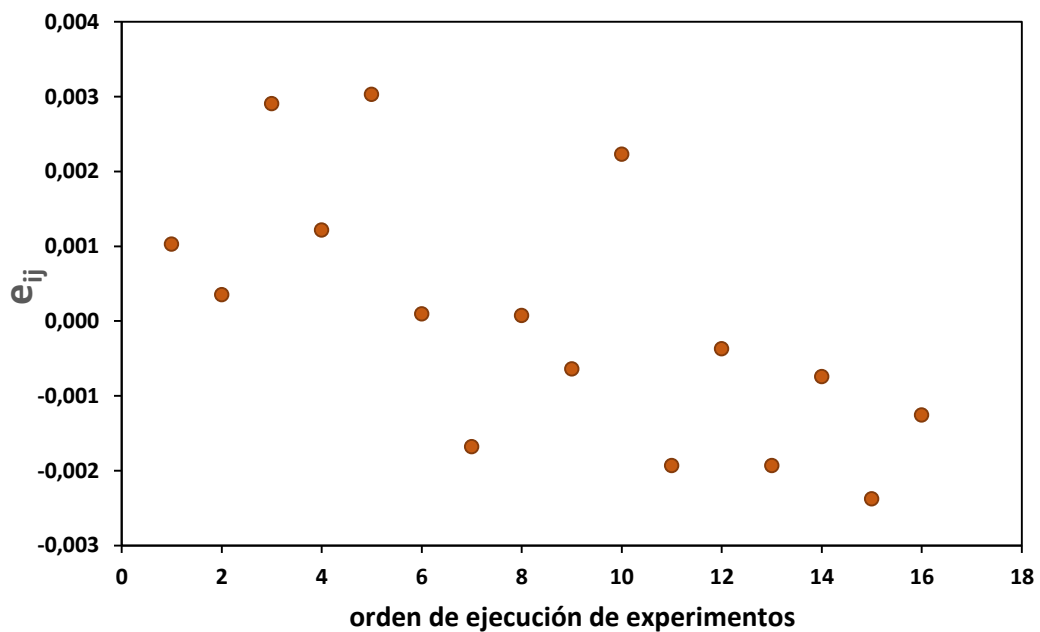
- Supuesto de independencia del error aleatorio. Se obtiene la siguiente tabla.

Orden de ejecución	e _{ij-k}
1	0,0010
2	0,0004
3	0,0000
4	0,0007

5	-0,0014
6	-0,0004
7	0,0006
8	0,0000
9	-0,0006
10	-0,0004
11	-0,0002
12	-0,0001
13	-0,0004
14	-0,0007
15	0,0006
16	0,0003

En la gráfica no se observa ninguna tendencia particular, por lo cual se concluye que se cumple el supuesto de independencia.

La gráfica de independencia del error aleatorio es:



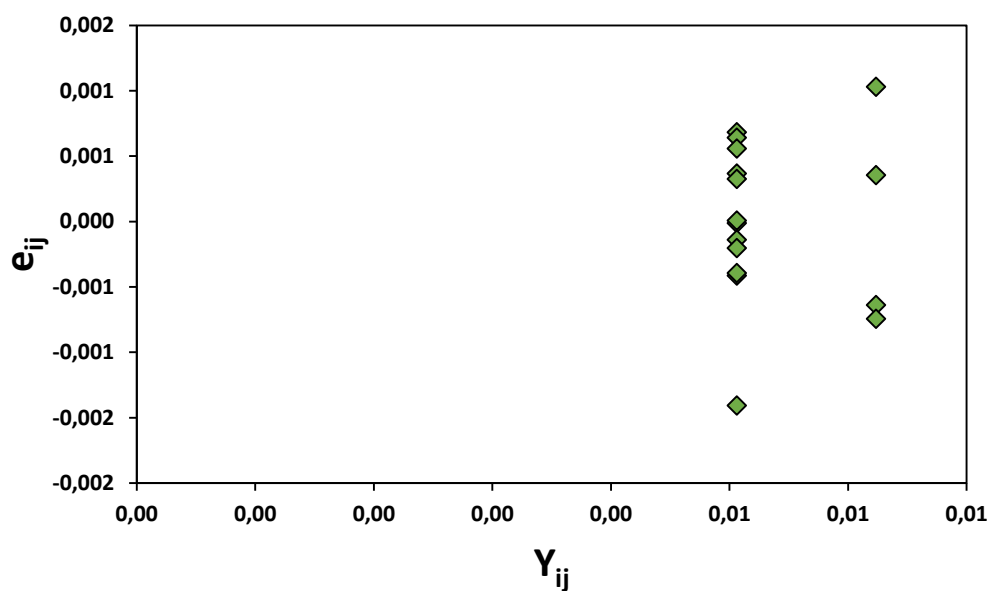
- Supuesto de varianza constante del error aleatorio. Se obtiene la siguiente tabla.

Y_{ij}	e_{ij}
0,006	0,0010
0,006	0,0004
0,006	-0,0006
0,006	-0,0007
0,005	0,0000
0,005	0,0000

0,005	-0,0004
0,005	-0,0001
0,005	-0,0007
0,005	0,0006
0,005	-0,0002
0,005	-0,0004
0,005	-0,0014
0,005	-0,0004
0,005	0,0006
0,005	-0,0003

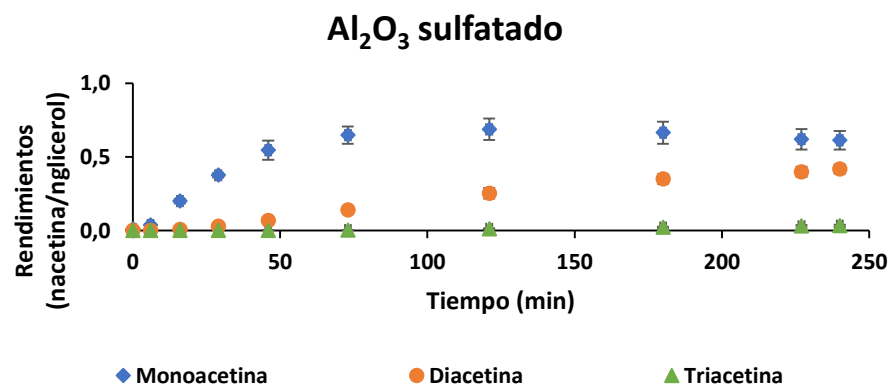
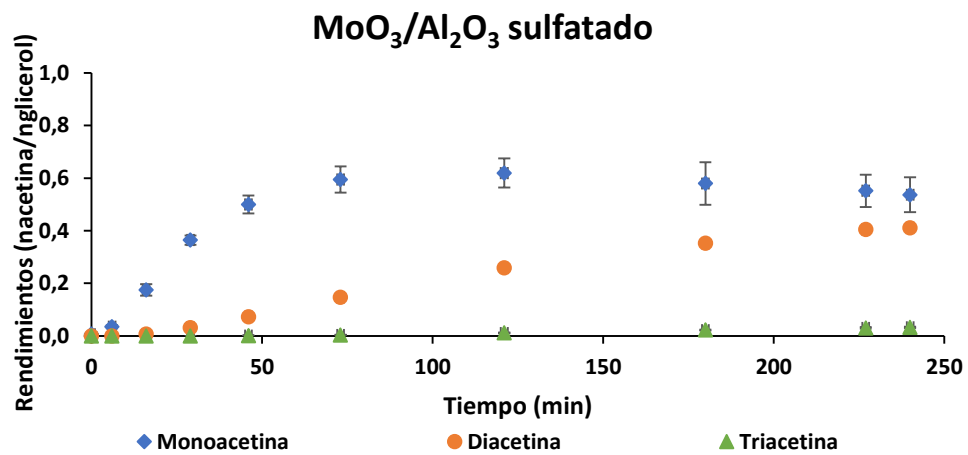
El gráfico obtenido no muestra una tendencia particular y en consecuencia se puede concluir que se cumple el supuesto de varianza constante del error aleatorio del modelo.

Se obtiene la siguiente gráfica:



ANEXO M. RENDIMIENTOS DE LAS ACETINAS USANDO CATALIZADORES SULFATADOS

A continuación, se muestran los rendimientos de las acetinas que se obtuvieron cuando se usaron como catalizadores $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y Al_2O_3 sulfatados.



ANEXO N. SUPUESTOS DEL ANÁLISIS DE VARIANZA DE UN FACTOR PARA LOS CATALIZADORES SULFATADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos cuando se comparan los catalizadores usados, de igual manera se presenta la comparación con las reacciones sin catalizador y finalmente se presentan las justificaciones a los supuestos propuestos para el análisis de varianza cuando se usan catalizadores.

- Análisis de varianza de un factor para comparar los catalizadores. Se tiene la siguiente tabla.

Tipo de material	Velocidad inicial de reacción [mol/L*min]				Sumas totales	Promedios
	Réplicas					
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}		
Ni-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0261	0,0233	0,0255	0,0229	0,098	0,0244
MoO ₃ /Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0244	0,0215	0,0213	0,0213	0,089	0,0221
Al ₂ O ₃ sulfatado	0,0263	0,0233	0,0208	0,0220	0,092	0,0231
Totales					8,221	0,514
N	FV	SS_T	SS_{Var-E}	SS_{Error}	v_T	
12	0,006	0,00	1,06E-5	0,00	11	
v_{Var-E}	v_{Error}	MS_{Var-E}	MS_{Error}	Fv_{Var-E, vError}	Valor-p	
2	9	5,30E-6	5,50E-6	1,5	0,27	

- Análisis de varianza de un solo factor cuando se compara la reacción sin catalizador con las reacciones con catalizador.

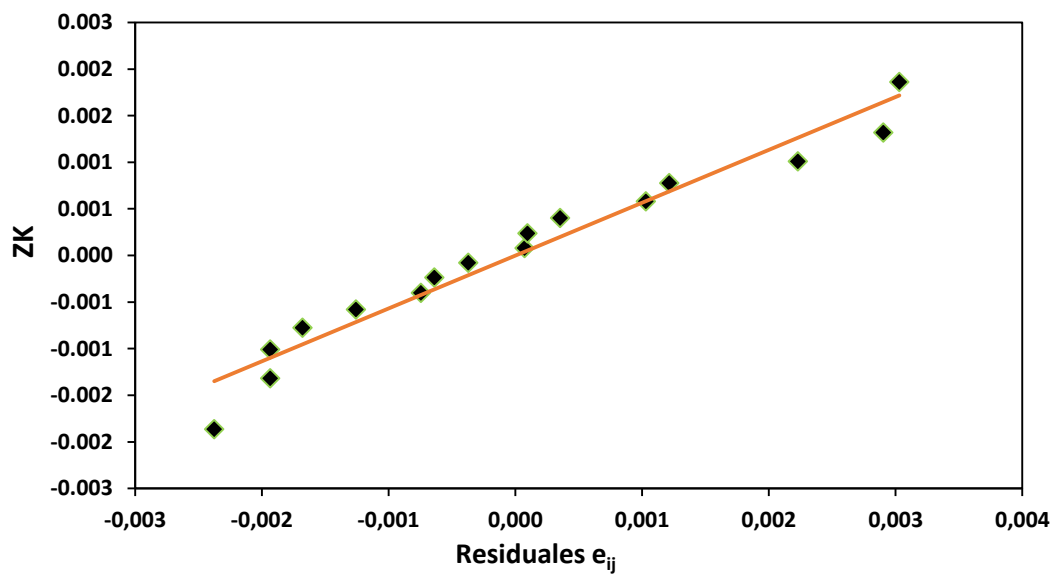
Tipo de reacción	Velocidades de reacción inicial [mol/L*min]				Sumas totales	Promedios
	Réplicas					
	1 ^{ra}	2 ^{da}	3 ^{ra}	4 ^{ta}		
Sin catalizador.	0,0073	0,0066	0,0056	0,0055	0,025	0,006
Con catalizadores sulfatado.	0,0261	0,0233	0,0255	0,0229	0,279	0,023
	0,0244	0,0215	0,0213	0,0213		
	0,0263	0,0233	0,0208	0,0220		
Totales					0,304	0,015

N	FV	SS _T	SS _{Var-E}	SS _{Error}	v _T
16	0,006	0,001	0,001	0,00	15
v _{Var-E}	v _{Error}	MS _{Var-E}	MS _{Error}	Fv _{Var-E,vError}	Valor-p
1	14	0,001	3,13E-6	276,22	1,3E-10

- Supuesto de normalidad. Se obtiene la siguiente tabla.

N	K	e _{ij-k}	$\frac{k - 0,5}{N}$	Z _k
16	1	-0,0024	0,03125	-1,863
	2	-0,0019	0,09375	-1,318
	3	-0,0019	0,15625	-1,010
	4	-0,0017	0,21875	-0,776
	5	-0,0013	0,28125	-0,579
	6	-0,0007	0,34375	-0,402
	7	-0,0006	0,40625	-0,237
	8	-0,0004	0,46875	-0,078
	9	0,0001	0,53125	0,078
	10	0,0001	0,59375	0,237
	11	0,0004	0,65625	0,402
	12	0,0010	0,71875	0,579
	13	0,0012	0,78125	0,776
	14	0,0022	0,84375	1,010
	15	0,0029	0,90625	1,318
	16	0,0030	0,96875	1,863

La gráfica de normalidad correspondiente es:

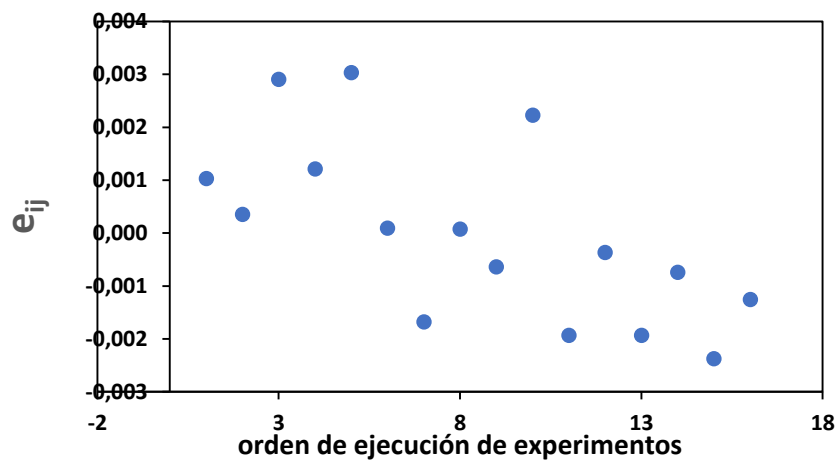


- Supuesto de independencia del error aleatorio. Se obtiene la siguiente tabla.

Orden de ejecución	e_{ij-k}
1	0,0010
2	0,0004
3	0,0029
4	0,0012
5	0,0030
6	0,0001
7	-0,0017
8	0,0001
9	-0,0006
10	0,0022
11	-0,0019
12	-0,0004
13	-0,0019
14	-0,0007
15	-0,0024
16	-0,0013

En la gráfica no se observa ninguna tendencia particular, por lo cual se concluye que se cumple el supuesto de independencia.

La gráfica de independencia del error aleatorio es:



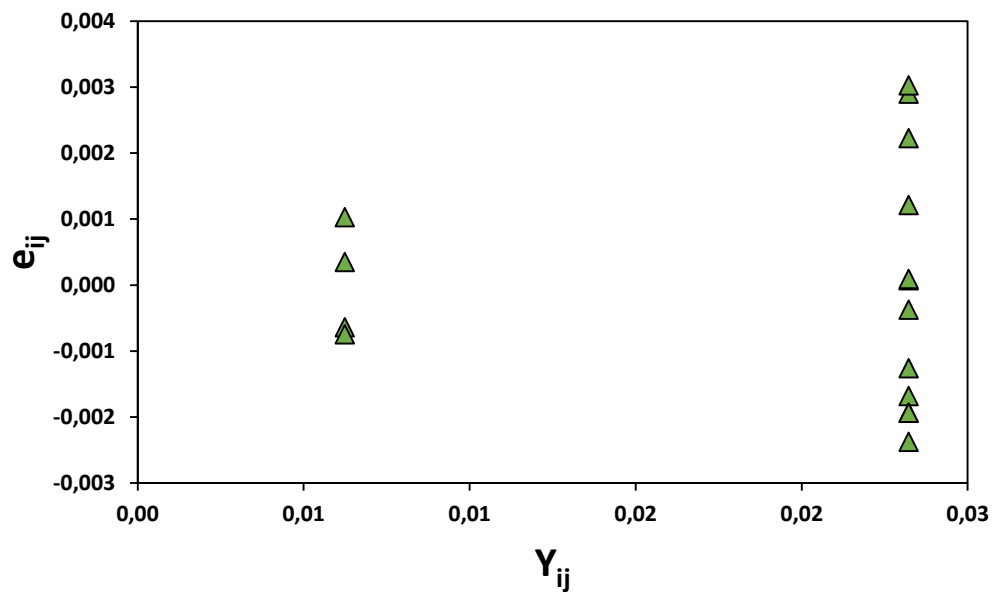
- Supuesto de varianza constante del error aleatorio. Se obtiene la siguiente tabla.

Y_{ij}	e_{ij}
0,006	0,0010
0,006	0,0004
0,006	-0,0006
0,006	-0,0007
0,023	0,0029

0,023	0,0001
0,023	0,0022
0,023	-0,0004
0,023	0,0012
0,023	-0,0017
0,023	-0,0019
0,023	-0,0019
0,023	0,0030
0,023	0,0001
0,023	-0,0024
0,023	-0,0013

El gráfico obtenido no muestra una tendencia particular y en consecuencia se puede concluir que se cumple el supuesto de varianza constante del error aleatorio del modelo.

Se obtiene la siguiente gráfica:



ANEXO O. PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN

A continuación, se muestran las figuras de las pruebas de lixiviación que se realizaron para los catalizadores de Al_2O_3 y $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfatados.

