

**ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES ÁCIDOS PARA LA  
PRODUCCIÓN DE TRIACETINA**

**KAREN VANNESSA CABALLERO PÉREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES ÁCIDOS PARA LA  
PRODUCCIÓN DE TRIACETINA**

**KAREN VANNESSA CABALLERO PÉREZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniera Química**

**Director**

**Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

**Codirector**

**Prof. MARTHA EUGENIA NIÑO GOMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

## DEDICATORIA

*A mi familia Caballero y "Gustav le Blanc"*

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus agradecimientos a:

A la profesora Sonia Giraldo, gracias a su apoyo y dirección durante esta etapa de culminación como estudiante de pregrado; por su constante guía y dedicación a la investigación.

A La profesora Martha Niño, por su enseñanza y colaboración, y todos los aportes necesarios para este trabajo de investigación.

A todos los miembros del CICAT por su compañía y ayuda ante cualquier eventualidad, y sobre todo por la amistad que me han brindado.

A mis amigos de ingeniería química, con quienes he crecido y compartido grandes momentos y me han acompañado durante todos estos años de carrera.

Agradezco a toda la comunidad UIS, en especial al personal y profesores de la escuela de Ingeniería Química que día a día entregan su colaboración y trabajo a los estudiantes.

## TABLA DE CONTENIDO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>   | <b>13</b> |
| <b>1. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>   | <b>17</b> |
| <b>1.1 REACTIVOS Y CATALIZADORES</b>  | <b>17</b> |
| 1.1.1 Estaño sulfatado ( $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ )                           | 17        |
| 1.1.2 Circonia sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ )                         | 17        |
| 1.1.3 Alúmina sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ )                 | 18        |
| 1.1.4 Titania sulfatada impreganada ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ )     | 18        |
| 1.1.5 Titania sulfatada <i>in situ</i> ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ ) | 18        |
| <b>1.2 CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES</b>                       | <b>19</b> |
| 1.2.1 Titulación potenciométrica con n-butilamina                               | 19        |
| 1.2.2 Distribución de afinidad protónica, PAD                                   | 20        |
| <b>1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA</b>  | <b>21</b> |
| <b>2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>  | <b>23</b> |
| <b>2.1 CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES</b>                       | <b>23</b> |
| 2.1.1 Titulación potenciométrica con n-butilamina                               | 23        |
| 2.1.2 Distribución de afinidad protónica, PAD                                   | 24        |
| <b>2.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN</b>                       | <b>28</b> |
| 2.2.1 Efecto de la temperatura  | 28        |
| 2.2.2 Efecto de la relación molar ácido acético/glicerina, Ra/g                 | 29        |
| 2.2.3 Efecto de la cantidad de catalizador                                      | 30        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>2.2.4 Efecto del tamaño de partícula del catalizado</b> | <b>31</b> |
| <b>2.2.5 Efecto del tiempo de reacción</b>                 | <b>32</b> |
| <b>2.3 DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES</b>                  | <b>33</b> |
| <b>3. CONCLUSIONES</b>                                     | <b>37</b> |
| <b>4. RECOMENDACIONES</b>                                  | <b>38</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>  | <b>39</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figura 1. Esterificación del glicerol con ácido acético</b>  | <b>14</b> |
| <b>Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina</b>  | <b>24</b> |
| <b>Figura 3. Curvas de distribución de afinidad protónica, PAD, a) Amberlita-35; b) SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; c) SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-I; d) SO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-IS; e) SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>; f) SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub></b> | <b>25</b> |
| <b>Figura 4. Formas de enlace de grupos sulfatos en la superficie de óxidos metálicos</b>   | <b>26</b> |
| <b>Figura 5. Tipos de sitios ácidos de Lewis y Brønsted sobre la superficie de óxidos metálicos sulfatados, SO<sub>4</sub>/MO<sub>2</sub></b>   | <b>27</b> |
| <b>Figura 6. Efecto de la variación de la temperatura. Ra/g =9; 2% Amberlita-35; tamaño de partícula &gt;600µm</b>  | <b>28</b> |
| <b>Figura 7. Efecto de la variación de la relación molar Ra/g. T= 120°C; 2% Amberlita-35; tamaño de partícula &gt;600µm</b>   | <b>29</b> |
| <b>Figura 8. Efecto de la variación de la cantidad de catalizador, Amberlita-35. T=120°C; Ra/g=9; Tamaño de partícula &gt;600µm</b>   | <b>30</b> |
| <b>Figura 9. Efecto de la variación del tamaño de partícula. T=120°C; Ra/g=9; 1% Amberlita-35</b>   | <b>31</b> |
| <b>Figura 10. Evolución de la esterificación de glicerina. T=100°C; Ra/g=9; 1% Amberlita-35; tamaño de partícula 75-180µm</b>   | <b>32</b> |
| <b>Figura 11. Esterificación del glicerol catalizada por diferentes sólidos ácidos. T=100°C; Ra/g=9; 1% catalizador; tamaño de partícula 75-180µm</b>   | <b>33</b> |

## LISTA DE TABLAS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores</b>   | <b>19</b> |
| <b>Tabla 2. Resultados de titulación potenciométrica con n-butilamina</b>   | <b>23</b> |
| <b>Tabla 3. Cuantificación de acidez con titulación PAD</b>   | <b>26</b> |
| <b>Tabla 4. Selectividad a la triacetina a isoconversión variando Ra/g</b>  | <b>30</b> |
| <b>Tabla 5. Selectividad a la triacetina a isconversión variando la cantidad de catalizador</b>                                       | <b>31</b> |
| <b>Tabla 6. Selectividad a la triacetina evaluada a isoconversión de las reacciones catalizadas con los diferentes sólidos ácidos</b> | <b>34</b> |

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTERIFICACIÓN DE GLICEROL CON CATALIZADORES ÁCIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE TRIACETINA\*

**AUTOR:** KAREN VANNESSA CABALLERO PÉREZ\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Óxidos sulfatados, Acetinas, Bioaditivos, PAD

### DESCRIPCIÓN:

Debido al exceso de producción de glicerol como subproducto de la elaboración del biodiésel, se estudia su transformación a compuestos de alto valor agregado. Uno de estos compuestos es la triacetina, que se obtiene a partir de la esterificación del glicerol con ácido acético y catalizadores sólidos ácidos, esto apunta a ser una valiosa alternativa a los convencionales aditivos oxigenados para combustibles, proporcionando grandes beneficios a la industria del biodiesel.

En este trabajo se estudió la reacción de esterificación del glicerol bajo el efecto de catalizadores sulfatados basados en óxidos metálicos, sintetizados en el CICAT, y el catalizador comercial Amberlita-35. Con el fin de analizar el comportamiento catalítico de los catalizadores se establecieron las siguientes condiciones de reacción en un reactor *batch* de laboratorio: temperatura de 100°C, relación molar ácido acético/glicerol de 9, cantidad de catalizador del 1% en peso con base a la masa de glicerol, y tamaño de partícula de 75 – 180  $\mu\text{m}$ . Para el análisis de las características ácidas de los catalizadores, se les realizó una titulación potenciométrica con n-butilamina y se encontraron las curvas de distribución de afinidad protónica (PAD).

Los catalizadores circonia sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ) y titania sulfatada impregnada ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ -I) mostraron ser los catalizadores con mejor actividad catalítica y alta selectividad a la triacetina, debido a la alta fuerza de acidez que aportan los grupos sulfatos presentes en la superficie.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Director: Prof. Sonia A. Giraldo. Codirector: Prof. Martha E. Niño.

## ABSTRACT

**TITLE:** GLYCEROL ESTERIFICATION WITH ACID CATALYSTS FOR TRIACETIN PRODUCTION.\*

**AUTHOR:** KAREN VANNESSA CABALLERO PÉREZ\*\*

**KEYWORDS:** Sulfated oxides, Acetins, Bioadditives, PAD

### DESCRIPTION:

Due to the excessive production of glycerol as byproduct during the biodiesel making process, ways to transform it into a high value compound are studied. One of these compounds is the triacetin, it is obtained from the esterification of glycerol with acetic acid and solid acid catalysts, it aims to be a valuable alternative to the conventional oxygenate additives for fuels, providing great benefits to the biodiesel industry.

In this work was studied the reaction of the esterification of the glycerol under the effect of sulfated catalysts based on metallic oxides, synthesized at CICAT, and the commercial catalyst Amberlyst-35. With the purpose of analyzing the catalytic behavior of the catalysts the following reaction parameters were established in a laboratory batch reactor: temperature of 100°C, molar ratio acetic acid/glycerol of 9, catalyst quantity 1% weight based on the glycerol mass, and particle size of 75 -- 180  $\mu\text{m}$ . For the analysis of the acid characteristic of the catalysts, they were subjected to a potentiometric titration with n-butylamine, and the proton affinity distribution (PAD) curves were found.

The catalysts sulfated zirconia ( $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ) and sulfated titania by impregnation ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ ) showed to be the ones with the best catalytic activity and high selective to the triacetin, because of the high strong acidity that is provided by the sulfated groups that are present on the surface.

---

\*Degree work

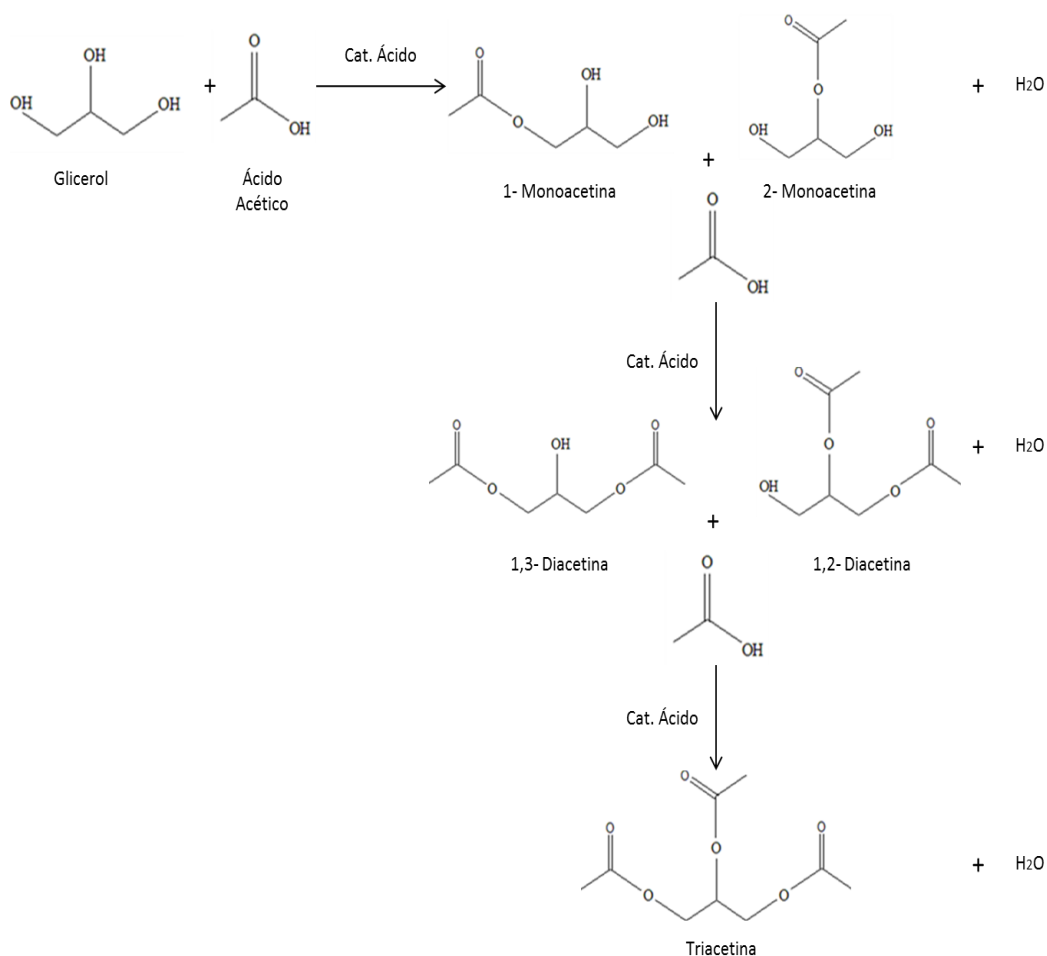
\*\*Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Director: Prof. Sonia A. Giraldo. Co-director: Prof. Martha E. Niño.

## INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial junto con la necesidad de combustibles más limpios y de un menor impacto ambiental ha impulsado el desarrollo de nuevos procesos para obtención de combustibles no fósiles. Con esto el desarrollo y comercio del biodiésel está aumentando rápidamente a lo largo del mundo. Tan sólo en la última década se ha expandido en toda Europa y Estados Unidos, siguiendo este mismo plan países de Asia y Latino América (Rahmat y col., 2010); en Colombia se cuenta con 6 plantas productoras de biodiésel a partir de la transesterificación de aceite de palma, con capacidad de producción de 506000 tonelada/año, y una clara tendencia al aumento en sus ventas (Fedecombustibles, 2012).

Cerca de un 10% en peso de la producción de biodiésel es glicerina cruda generada como subproducto (Gonçalves y col., 2008; Liao y col., 2009; Khayoon y Hammed, 2011); y a pesar que el glicerol es una de las sustancias químicas con gran capacidad de transformación en diversos productos de alto valor agregado, la glicerina cruda tiene una pureza de alrededor del 80%, lo cual no es útil para las actuales aplicaciones industriales que requieren una alta pureza (>98%); por otro lado, los procesos de purificación en los que se incurrirían demandan un alto costo energético, elevando el valor de producción. A partir de esta situación, varios estudios se centran en desarrollar estrategias de aprovechamiento de la glicerina cruda para aumentar su valor, a la vez que contribuye de manera positiva a la industria del biodiésel (Rahmat y col., 2010). Una de estas prometedoras aplicaciones apunta hacia la industria automotriz y biorefinería para la transformación del glicerol en derivados con potencial energético que entrarían a competir con los actuales aditivos oxigenados provenientes del petróleo. Estos aditivos ayudan a realzar algunas de las propiedades de los combustibles durante su uso en el motor; algunas de las mejorías son la prevención de una combustión incompleta, limpieza y lubricación; los motores diésel han mostrado un mejor funcionamiento cuando al combustible se le agrega aditivos oxigenados,

reduciendo la formación de hollín, *smog* y emisión de material particulado (Liao y col., 2009; Reddy y col., 2010; Rahmat y col., 2010; Khayoon y Hammed, 2011). En la literatura se reportan varios caminos de reacción para la producción de aditivos para combustibles a base de glicerol, haciendo mención a éteres, ésteres y acetales de glicerol, que pueden ser proporcionados como aditamentos no tóxicos y biodegradables, además de ser un valioso remplazo a los aditivos convencionales (Rahmat y col., 2010).



**Figura 1. Esterificación del glicerol con ácido acético**

La esterificación o acetilación del glicerol es generalmente realizada con ácido acético formando moléculas de mono, di y tri-éster de glicerol, o también llamadas mono, di y triacetina, más agua como subproducto, Figura 1. Las acetinas tienen

un alto valor en la industria dado su amplia aplicabilidad; la mezcla de las tres es utilizada como solvente de tintas y colorantes, agente plastificante y suavizante (Liao y col., 2010). La monoacetina y diacetina son útiles en la preparación de explosivos y poliésteres biodegradables, poseen aplicaciones en la criogenia, además de ser empleadas en la industria de alimentos y farmacéutica (Reddy y col., 2010; Liao y col., 2010; Dosuna y col., 2011). La triacetina, que es la molécula más deseada en este tipo de estudios, posee numerosas aplicaciones desde la cosmética hasta bioaditivo para combustibles (Gonçalves y col., 2008; Liao y col., 2009; Khayoon y Hammed, 2011); se ha comprobado que adicionar cantidades pequeñas de triacetina mejora considerablemente las propiedades en frío del biodiésel, disminuye la generación de partículas y emisiones nocivas al ambiente, además sirve como agente antidetonante para la gasolina (Reddy y col., 2010; Balaraju y col., 2010; Dosuna y col., 2011).

Las reacciones de esterificación son favorecidas con catálisis ácida, y por lo tanto, el objetivo de este tipo de estudios apunta a la obtención de una alta selectividad a la triacetina y alta conversión del glicerol con el uso de catalizadores ácidos. Aunque es posible convencionalmente llevar a cabo este tipo reacción con catalizadores homogéneos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácidos sulfónicos orgánicos (Sánchez y col., 2011), es necesario transformar el proceso a uno amigable con el medio ambiente; de aquí la búsqueda y el análisis de diversos sólidos ácidos para este fin, y entre los cuales se encuentran resultados de alternativas comerciales como la amberlita-15, amberlita-35, ácido nióbico, montmorillonita K10, y zeolitas HZSM-5 y HUSY (Gonçalves y col., 2008; Liao y col., 2009). Sin embargo, hasta el momento han mostrado poca selectividad hacia la triacetina, además de desventajas como la baja estabilidad térmica de las resinas amberlita, y la baja actividad catalítica de las zeolitas y ácido nióbico (Reddy y col., 2010; Dosuna y col., 2011). Por otro lado, se han centrado diversos estudios intentando desarrollar nuevos sólidos combinando sustancias con alta acidez y superficie específica (Reddy y col., 2010; Balaraju y col., 2010; Khayoon y Hammed, 2011; Ferreira y col., 2011), en los que se encuentran materiales funcionalizados con grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y sulfatados ( $\text{SO}_4$ ) (Dosuna y col.,

2011; Sánchez y col., 2011; Khayoon y Hammed, 2011). Otras de las estrategias para contribuir a la formación de triacetina es utilizando el principio de *Le Châtelier*, ya sea agregando ácido acético en exceso, removiendo el agua formada en la reacción por destilación, o añadiendo anhídrido acético a la reacción para que reaccione con el agua y produzca ácido acético; al parecer, esta última ha dado excelentes resultados llegando al 100% de selectividad a triacetina; sin embargo aún no se tiene claro el comportamiento a nivel molecular que allí ocurre (Liao y col., 2009, 2010; Silva y col., 2010).

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de diferentes catalizadores sólidos ácidos, consistentes en óxidos metálicos sulfatados en la esterificación del glicerol con ácido acético. Los catalizadores sulfatados,  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ , y  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ , han sido escogidos por sus excelentes resultados en trabajos anteriores de esterificación de ácidos grasos (García, 2010; Correa, 2010; Roperó, 2010; Soto, 2011). Uno de estos sólidos podría llegar a ser un catalizador efectivo para plantear una alternativa de aprovechamiento del glicerol subproducto del biodiésel.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1.1 REACTIVOS Y CATALIZADORES

Los reactivos empleados en las reacciones de esterificación fueron glicerina grado USP (99,5%; Varela) y ácido acético glacial (100%; Merck). Los catalizadores evaluados en este trabajo fueron: el catalizador comercial Amberlita-35 (Rohm and Haas) y los sólidos sulfatados  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ , y  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ . A continuación se presenta un protocolo general de la preparación de los distintos catalizadores sulfatados.

#### 1.1.1 Estaño sulfatado ( $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$ )

A 1 l de solución de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1 M se adicionó gota a gota una solución al 25% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con agitación, hasta ajustar el pH a 8. El precipitado formado fue filtrado y suspendido en 200 ml de solución de acetato de amonio al 4% por 30 min. Posteriormente, el precipitado se filtró y se lavó con agua y fue secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. El hidróxido de estaño formado se adicionó a una solución de 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agitación durante 2 h de manera que se obtuviera 0,3% en peso de sulfatos. El sólido se filtró al vacío y se secó a  $100^\circ\text{C}$  por 2 h, luego fue calcinado a  $600^\circ\text{C}$  por 2 h (Soto, 2011).

#### 1.1.2 Circonia sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ )

Se adicionó gota a gota una solución de amoniaco al 25% en una solución acuosa de 0,08 M de oxiclورو de circonio,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  con agitación, hasta ajustar el pH a 8. El precipitado fue filtrado, lavado y secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. El  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  resultante se impregnó en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de manera que se obtuviera 0,12% de sulfatos, durante 1 h con agitación. El sólido impregnado fue secado a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h y posteriormente calcinado a  $400^\circ\text{C}$  por 3 h (García, 2010).

### **1.1.3 Alúmina sulfatada ( $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Se preparó  $\gamma$ -alúmina adicionando gota a gota una solución de tert-butanol y tri-sec-butóxido de aluminio a una solución de agua destilada y tert-butanol, hasta llegar a un pH de 9. El gel formado se secó por 12 h y luego fue calcinado a 500°C. El sólido fue impregnado con una solución de sulfato de amonio 1M por 12 h. El sólido fue secado a 120°C y calcinado a 600°C (Correa, 2010).

### **1.1.4 Titania sulfatada impregnada ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ )**

A una solución de tert-butanol se le adicionó ácido nítrico hasta ajustar el pH a 3, y se agitó por 60 min. En seguida, se agregó gota a gota una solución de butóxido de titanio (IV) con agitación constante. Se formó una solución en gel que fue puesta en un sistema de reflujo y agitación a 90°C por 48 h y luego fue secada por 24 h. La muestra resultante fue impregnada con una solución de sulfato de amonio 1 N y agitada por 4 h. Luego, esta muestra fue secada por 24 h y calcinada a 400°C por 4 h (Roper, 2010).

### **1.1.5 Titania sulfatada *in situ* ( $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ )**

A una solución de tert-butanol se le ajustó el pH a 3 con ácido nítrico, y se agitó por 60 min. Luego, se adicionó una solución de sulfato de amonio 1 N, y se agitó por 60 min. En seguida, se añadió gota a gota una solución de butóxido de titanio (IV) con agitación constante. Esta solución se dejó en un sistema de reflujo y agitación a 90°C por 48 h. Luego la muestra fue secada por 24 h y calcinada a 400°C por 4 h (Roper, 2010).

En la Tabla 1 se presentan las propiedades texturales, área específica, diámetro de poro y volumen de poro, correspondientes a cada uno de los catalizadores evaluados. Estas propiedades fueron calculadas a partir de las isotermas de

adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77K (García, 2010; Correa, 2010; Roper, 2010; Soto, 2011).

**Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores**

| Catalizador                                     | Á <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Dp (nm) | Vp (cm <sup>3</sup> /g) |
|---|--------------------------------------|---------|-------------------------|
| Amberlita-35*                                   | 50                                   | 30      | 0,350                   |
| SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 93                                   | 15,1    | 0,351                   |
| SO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -I            | 178                                  | 4,2     | 0,190                   |
| SO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -IS           | 48                                   | 4,2     | 0,045                   |
| SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>               | 3                                    | 5,4     | 0,004                   |
| SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>               | 54                                   | 8,2     | 0,111                   |

\*Información suministrada por el proveedor. A<sub>BET</sub>: área específica. Dp: diámetro de poro.

Vp: volumen de poro.

## 1.2 CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES

### 1.2.1 Titulación potenciométrica con n-butilamina

La titulación potenciométrica con n-butilamina de un sólido ácido permite estimar una medida relativa de la fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos sobre la superficie del catalizador. La fuerza ácida de estos sitios se clasifica de acuerdo a los siguientes rangos:  $E_i > 100$  mV corresponde a sitios ácidos muy fuertes;  $0 < E_i < 100$  mV a sitios ácidos fuertes;  $-100 < E_i < 0$  a sitios ácidos débiles y  $E_i < -100$  mV a sitios ácidos muy débiles. Como criterio para la clasificación de la fuerza ácida se tomó la lectura inicial del potencial del electrodo ( $E_i$ ), que corresponde a la máxima fuerza ácida de los sitios del sólido. La cantidad de n-butilamina utilizada en el punto donde se hace constante el potencial indica el número total de sitios ácidos (Khder y col., 2008).

Se utilizó una solución de n-butilamina 0,05 N en acetonitrilo como agente titulante. Se adicionó 0,1 g de catalizador, con tamaño de partícula  $<75 \mu\text{m}$ , en 30 ml de acetonitrilo con agitación constante. Luego se tomó la primera lectura del potencial de la suspensión en mV, la cual proporcionó la máxima fuerza ácida del sólido, posteriormente, se adicionaron volúmenes de 0,1 ml del titulante para la neutralización de los sitios ácidos hasta observar que no hubiera una variación apreciable del potencial del electrodo.

### **1.2.2 Distribución de afinidad protónica, PAD**

Este método aplica el concepto de afinidad protónica, que es la localización de sitios presentes en la superficie de un óxido que permiten la adsorción o desorción de protones que se encuentran en una solución, donde el medio es modificado por la adición de un ácido o una base. A partir de un análisis estadístico a los datos de pH y volumen de la titulación, se obtiene la función de distribución de afinidad protónica  $f(\log K)$ , que permite graficar las curvas PAD y representa la isoterma de adsorción del sólido. El tratamiento matemático que se siguió para la obtención de las curvas PAD es el propuesto por Rudzinski y Jagiello (RJ) (Rudzinski y col., 1982; Contescu y col., 1995). Se utilizó el programa Origin Pro 8.5 para el análisis de los datos y la deconvolución de los picos presentes en las curvas PAD para la cuantificación de sitios ácidos presentes en el catalizador (Acevedo, 2009).

Las características ácido – básicas de los catalizadores sulfatados y de la Amberlita-35 se estimaron por medio de titulaciones potenciométricas llevadas a cabo en un titulador TitroLine *alpha* (SCHOTT,  $\pm 0,001$  unidades de pH). Una muestra de 0,05 g de catalizador con tamaño de partícula  $<75 \mu\text{m}$  se suspendió en 50 ml de solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M con agitación constante hasta estabilizar el pH. Luego, la suspensión se tituló con una solución de  $\text{HNO}_3$  0,1 N agregando volúmenes de 0,048 ml hasta alcanzar un pH de 3. Otra muestra de catalizador fresco se tituló nuevamente con una solución de  $\text{NaOH}$  0,1 N hasta llegar a un pH de 11. Al tomar la primera medida de pH de la muestra sin titular

todos los catalizadores, a excepción del  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , presentaron un pH por debajo de 3; para estos tan sólo se necesitó la titulación con NaOH.

### 1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Todos los catalizadores se evaluaron en la esterificación de glicerol con ácido acético. Las reacciones se llevaron a cabo en un balón de 3 bocas con sistema de reflujo, toma de muestra, y medida de temperatura, se utilizó un sistema de calentamiento consistente en un baño de aceite mineral sobre una placa de agitación magnética con control de temperatura. Previamente, la muestra de catalizador se secó en un horno a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 h. El reactor se cargó con la masa de glicerina correspondiente, se llevó a la temperatura de reacción y se adicionó la masa de catalizador y del ácido acético. La mezcla fue agitada por cerca de 30 s para homogenizarla, luego, se tomó la primera muestra, a partir de este momento se considera que inicia la reacción. Se tomaron muestras de la carga de 0,5 ml, aproximadamente, a lo largo del tiempo de la reacción. Cada una de las muestras fue extraída utilizando filtros de  $0,45\ \mu\text{m}$  para garantizar que las muestras a analizar no contuvieran partículas de catalizador. Todas las reacciones fueron realizadas a presión atmosférica.

Las muestras se analizaron mediante cromatografía de gases, por medio del método de estándar interno. A  $20\ \mu\text{l}$  de muestra se agregó  $500\ \mu\text{l}$  de metanol (99,9%, Merck), que se utilizó como solvente y luego  $10\ \mu\text{l}$  de 1,4-dioxano (99%, Baker Analyzed) como estándar interno. Para cada volumen adicionado se registró su peso con el fin de trabajar con concentraciones másicas.

Se utilizó un cromatógrafo Agilent 6890 con detector FID e inyector split/splitless, y se realizó el análisis de datos en el software HP Chemstation. La separación de los compuestos se llevó a cabo en una columna capilar HP-INNOWax  $30\text{m} \times 0,32\text{mm} \times 0,25\ \mu\text{m}$ . La temperatura del inyector y del detector fue de  $255$  y  $260^\circ\text{C}$ , respectivamente. La programación de la temperatura del horno fue la siguiente:

70°C por 7 min, la temperatura se subió a 80°C/min hasta 200°C y se mantuvo por 2 min, nuevamente se subió a 80°C/min hasta 220°C, y se mantuvo por 9 min.

En primer lugar, se realizaron reacciones preliminares catalizadas con Amberlita-35 para determinar las condiciones de reacción adecuadas para comparar el desempeño de los diferentes catalizadores. Se inició con condiciones tomadas en la literatura (Reddy y col., 2010; Khayoon y Hameed, 2011) y se realizaron 12 reacciones variando un parámetro a la vez: temperatura de 60, 80 y 120°C; la relación molar ácido acético/glicerina ( $R_{a/g}$ ) 3, 6, y 9; la cantidad de catalizador 1, 2, 3, y 5% en peso con base en la masa de glicerina; y el tamaño de partícula del catalizador en rangos de 75 – 180  $\mu\text{m}$ , 300 – 600  $\mu\text{m}$ , y >600  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, se llevó a cabo una reacción por 10 h para el análisis de la formación de cada acetina. Una vez escogidas las condiciones de reacción, se evaluaron los catalizadores sulfatados, y se realizó una reacción blanco, o sin catalizador.

La actividad catalítica de cada catalizador se determinó mediante las velocidades iniciales de la conversión del glicerol y la selectividad a cada una de las acetinas se calculó mediante la Ec. 1:

$$\%Selectividad = \frac{\text{No de moles del producto deseado}}{\text{No total de moles de glicerol convertido}} \times 100 \quad (1)$$

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE ACIDEZ DE LOS CATALIZADORES

#### 2.1.1 Titulación potenciométrica con n-butilamina

En la Tabla 2 se presenta los resultados del potencial inicial,  $E_i$ , y la cantidad de sitios ácidos de los catalizadores. Según la clasificación de fuerza ácida para esta titulación, todos los sólidos utilizados poseen sitios ácidos muy fuertes, a excepción del  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  que obtuvo un potencial máximo que lo clasifica con sitios ácidos fuertes.

Tabla 2. Resultados de titulación potenciométrica con n-butilamina

| Catalizador                          | $E_i$ (mV) | meq n-butilamina/g cat. |
|--------------------------------------|------------|-------------------------|
| Amberlita-35                         | 529        | 5,82                    |
| $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  | 78         | 1,00                    |
| $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$  | 528        | 7,02                    |
| $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ | 541        | 2,28                    |
| $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$           | 353        | 2,06                    |
| $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$           | 340        | 0,85                    |

El resultado de acidez total que se obtuvo con la Amberlita-35 es comparable a los resultados que se reportan en su ficha técnica con una concentración de sitios ácidos  $\geq 5.0$  meq/g (Rohm and Haas, 2006). Las curvas originales de esta titulación con n-butilamina se presentan en la Figura 2.

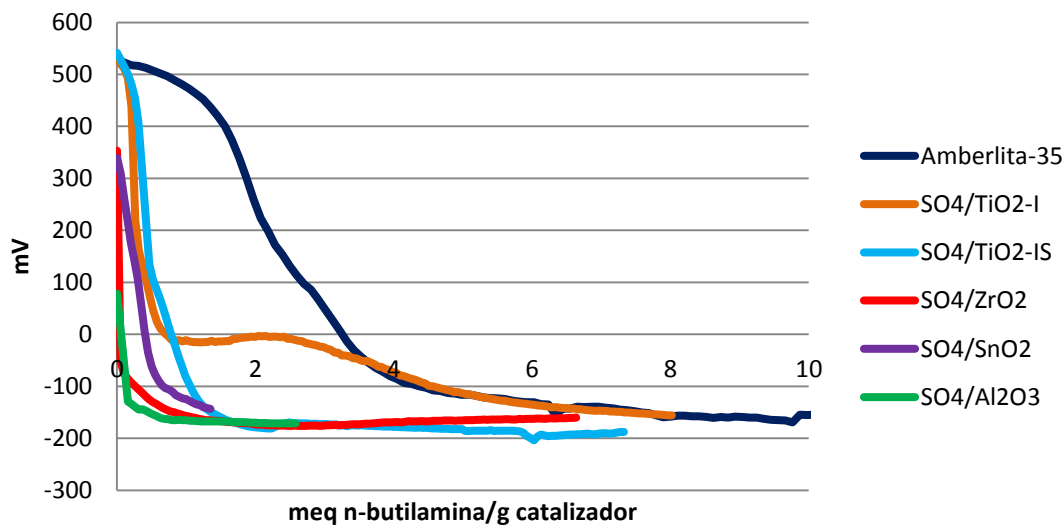
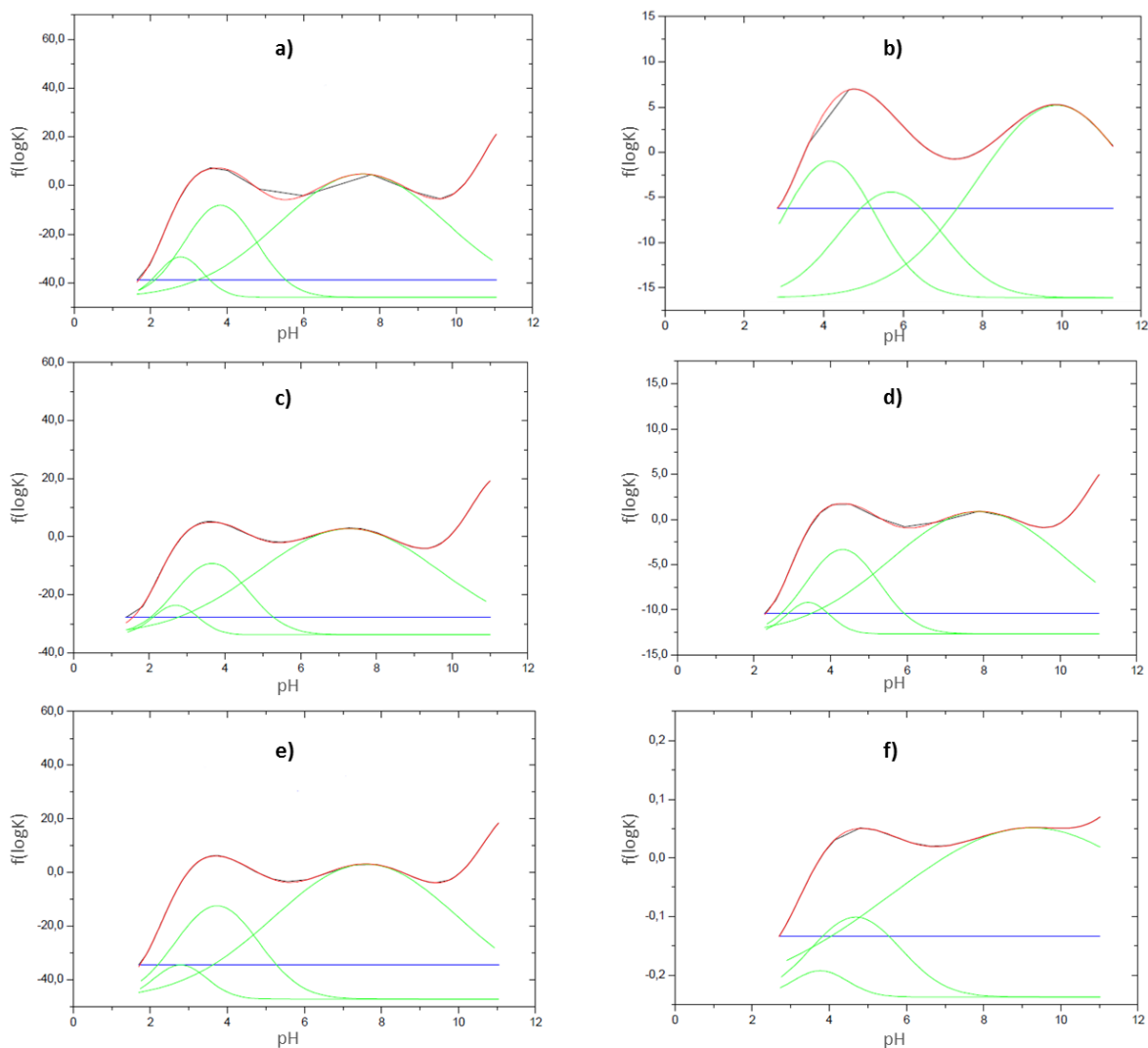


Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina

### 2.1.2 Distribución de afinidad protónica, PAD

En la Figura 3 se presentan las curvas PAD (color rojo) para cada uno de los catalizadores. Los picos a lo largo del pH indican la presencia y distribución de distintos sitios ácidos sobre la superficie de los sólidos. Estas curvas PAD parecen presentar una tendencia similar para todos los sólidos, esto podría indicar que se están presentando estructuras semejantes sobre las superficies de cada uno de los catalizadores.

Para la cuantificación de los sitios ácidos de cada catalizador, se realizó una deconvolución a la curva PAD, y se obtuvieron picos individuales (color verde) a diferentes rangos de pH, el área bajo la curva de estos picos indica la cantidad de los sitios ácidos ( $\text{mmol H}^+/\text{g catalizador}$ ) que se encuentran, los resultados se presentan en la Tabla 2. Sin embargo, para catalizadores ácidos sulfatados, como los que se emplearon en este trabajo no se han comprobado cuáles de estos sitios ácidos realmente se estén formando sobre la superficie, lo cual nos lleva a presentar algunas hipótesis de lo que se piensa está ocurriendo dentro de estos catalizadores.



**Figura 3. Curvas de distribución de afinidad protónica, PAD, a) Amberlita-35; b)  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; c)  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$ ; d)  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$ ; e)  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ ; f)  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$**

Al comparar los resultados de la Tabla 2 con los de la Tabla 3 se presencia que la acidez total por ambas técnicas presenta algunas coincidencias: el  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$  es el catalizador con menor cantidad de sitios ácidos y la Amberlita-35 y  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}$  presentan la mayor cantidad de sitios ácidos; tan sólo el  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}$  varía de este orden en la titulación con n-butilamina donde muestra mayor concentración de acidez que los sólidos  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ .

Tabla 3. Cuantificación de acidez con titulación PAD

| Catalizador                                     | pH       | mmol H <sup>+</sup> /g cat | Acidez total (mmol H <sup>+</sup> /g cat) |
|---|----------|----------------------------|---|
| Amberlita-35                                    | 1,5 - 4  | 23,93                      | 372,17                                    |
|   | 1,5 - 6  | 87,88                      |   |
|   | 2,5 - 11 | 260,36                     |   |
| SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2 - 6    | 64,81                      | 147,51                                    |
|   | 5 - 9    | 8,62                       |   |
|   | 6 - 11   | 74,11                      |   |
| SO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -I            | 2 - 4    | 20,47                      | 389,45                                    |
|   | 2 - 7    | 91,83                      |   |
|   | 2 - 11   | 277,15                     |   |
| SO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -IS           | 2 - 5    | 4,77                       | 97,75                                     |
|   | 2 - 7    | 21,98                      |   |
|   | 2 - 11   | 71                         |   |
| SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>               | 1,5 - 4  | 14,75                      | 278,11                                    |
|   | 1,5 - 6  | 59,33                      |   |
|   | 2,5 - 11 | 204,03                     |   |
| SO <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub>               | 3 - 5    | 0,07                       | 2,16                                      |
|   | 3 - 7    | 0,38                       |   |
|   | 4 - 11   | 1,71                       |   |

En la Figura 4 se presentan las estructuras que han sido propuestas por varios autores (Arata y col., 1990; Morterra y col., 1994, 1999; Babou y col., 1995; Clearfield y col., 1995; White y col., 1995) y que podrían formarse sobre la superficie de los catalizadores ácidos de óxidos metálicos sulfatados. Estas estructuras pueden formar en la superficie de un óxido metálico sitios ácidos de Lewis y Brønsted como se muestran en la Figura 5.

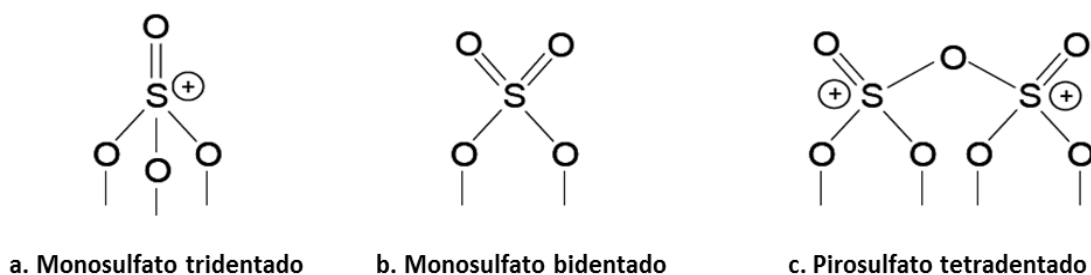
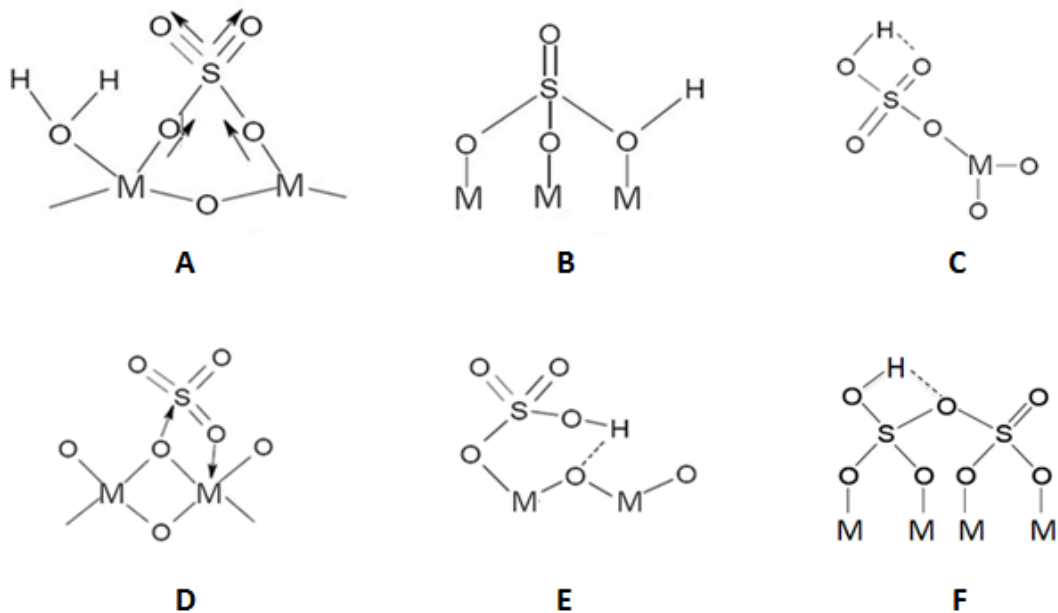


Figura 4. Formas de enlace de grupos sulfatos en la superficie de óxidos metálicos



**Figura 5. Tipos de sitios ácidos de Lewis y Brønsted sobre la superficie de óxidos metálicos sulfatados,  $SO_4/MO_2$**

Las estructuras presentadas en la Figura 5, la C, E, y F podrían ser las más ácidas de todas las estructuras, presentan un ácido de Brønsted, debido a que un protón está unido a dos oxígenos mediante un enlace covalente y un puente de hidrógeno, la fuerza electronegativa de estos dos oxígenos hace que la fuerza ácida del protón sea mayor. Estos podrían ser los sitios que se presentan en el rango de pH más bajo, y que representan la menor cantidad.

La estructura A también podría presentar una fuerza de acidez alta, en esta estructura se presenta un ácido de Lewis asociado con el catión metálico de la superficie, la fuerza electronegativa de los oxígenos adyacentes al catión hacen que su fuerza ácida aumente. Esta estructura podría estar en el grupo de sitios ácidos que se cuantifica en el rango intermedio de pH de los catalizadores sulfatados. Por último, se considera que la estructura B es la de menor fuerza de acidez, y estaría comprendida en el rango más amplio del pH, por consiguiente la mayor cantidad de sitios activos sobre la superficie de los catalizadores. Se destaca el hecho de que estos rangos de pH fueron escogidos para hacer una

cuantificación del área y determinar una cantidad relativa de sitios ácidos, sin embargo, estos podrían no ser los rangos precisos o podría haber más picos de los que se presentaron en este trabajo.

Cabe resaltar que en los resultados de la titulación PAD se aprecia una cuantificación de sitios ácidos mucho mayor que en la titulación potenciométrica con n-butilamina, esto podría deberse a que la solución titulante de NaOH es una base muy fuerte, frente a la solución de n-butilamina que es una base débil, por consiguiente puede que se estén neutralizando más sitios ácidos con NaOH que con la n-butilamina.

## 2.2 ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

### 2.2.1 Efecto de la temperatura

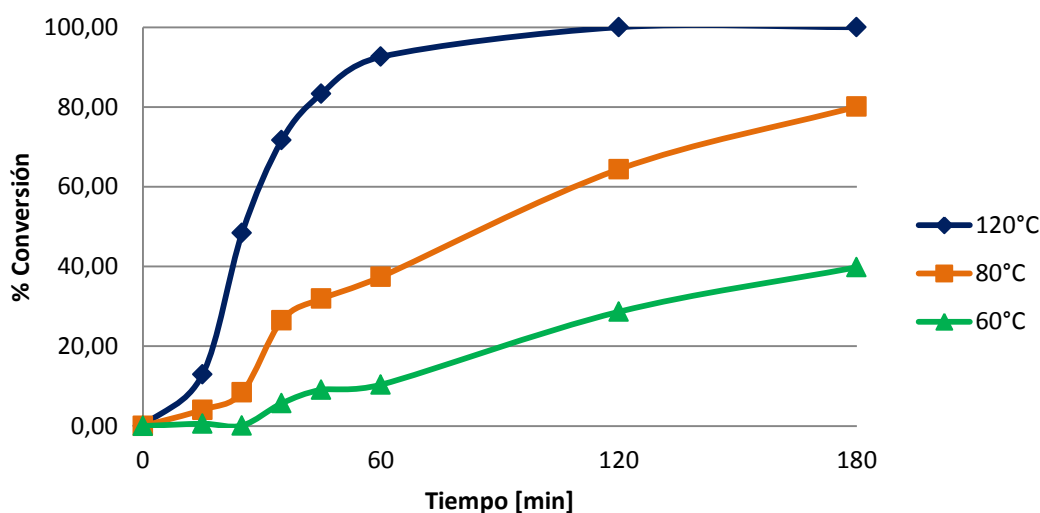


Figura 6. Efecto de la variación de la temperatura. Ra/g =9; 2% Amberlita-35; tamaño de partícula >600µm

Los resultados de variación de la temperatura en la esterificación de glicerol se presentan en la Figura 6. A partir de estos datos se aprecia que la conversión del glicerol aumenta con el incremento de la temperatura, ya que se trata de una

reacción endotérmica (Gonçalves y col., 2008), por lo tanto el efecto de la temperatura es un factor importante en la reacción.

### 2.2.2 Efecto de la relación molar ácido acético/glicerina, Ra/g

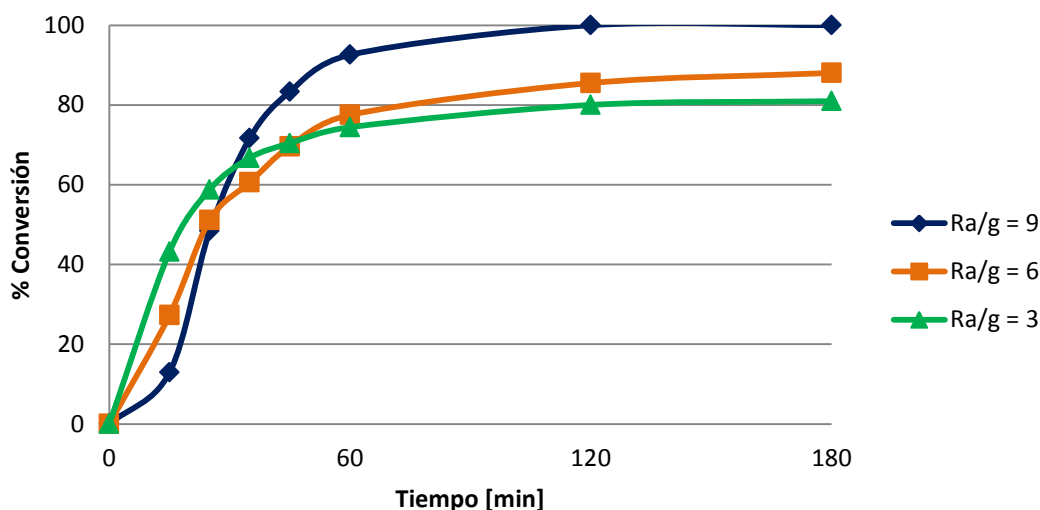


Figura 7. Efecto de la variación de la relación molar Ra/g. T= 120°C; 2% Amberlita-35; tamaño de partícula >600µm

En la Figura 7 se presentan los resultados de la variación de relación molar ácido acético/glicerina. En los primeros minutos se aprecia una evolución de la reacción muy similar para los tres casos, estos resultados apuntan a que no hay un cambio drástico con la variación de la relación molar, e inclusive a  $R_{a/g}$  baja se alcanza conversiones altas. Este mismo efecto se encuentra reportado en la literatura; sin embargo, se afirma que la selectividad a la diacetina y triacetina se encuentra influenciada directamente por el exceso de ácido acético en la reacción (Reddy y col., 2010; Sánchez y col., 2011); esta afirmación coincide con los resultados de selectividad a la triacetina evaluadas a isoconversión presentados en la Tabla 4, y por lo tanto la relación  $R_{a/g} = 9$  presentó el mejor desempeño.

Tabla 4. Selectividad a la triacetina a isoconversión variando Ra/g

| Conversión | 20%  | 40%  | 60%  |
|------------|------|------|------|
| Ra/g = 9   | 1,91 | 2,26 | 2,88 |
| Ra/g = 6   | 1,13 | 1,99 | 2,55 |
| Ra/g = 3   | 0,76 | 1,31 | 2,03 |

### 2.2.3 Efecto de la cantidad de catalizador

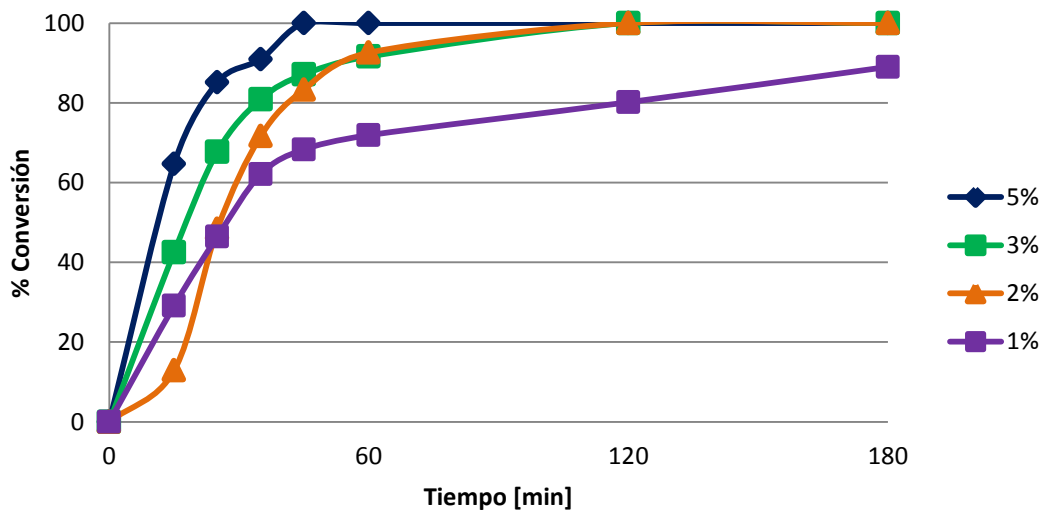


Figura 8. Efecto de la variación de la cantidad de catalizador, Amberlita-35. T=120°C; Ra/g=9; Tamaño de partícula >600µm

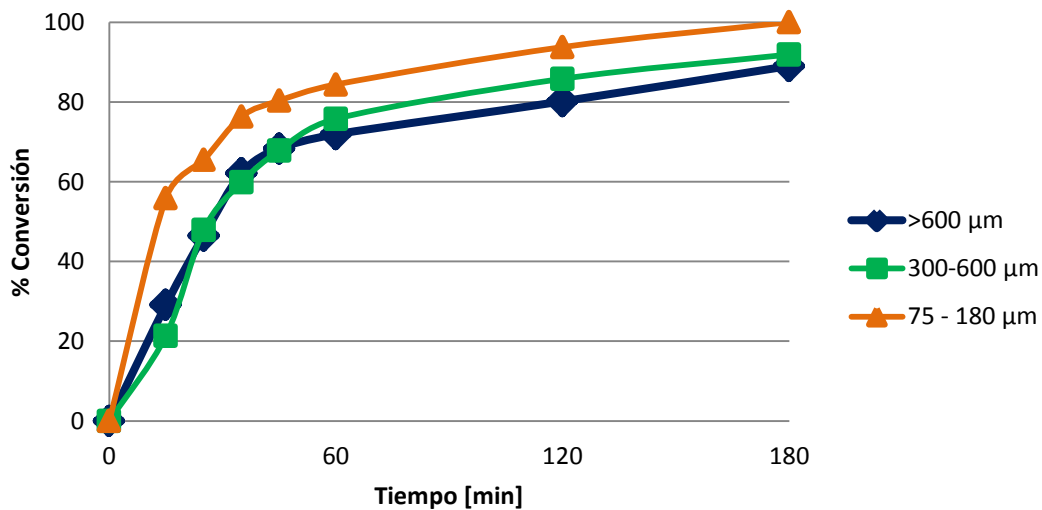
En la Figura 8 se aprecian los resultados de la actividad del catalizador durante la reacción con diferentes cantidades de catalizador. Es evidente que a medida que se incrementa la cantidad de catalizador aumenta la conversión del glicerol, debido a que hay mayor cantidad de sitios ácidos que entran en contacto con la mezcla de reacción; sin embargo, al analizar los resultados de selectividad a la

triacetina a isoconversión, Tabla 5, no se presenta una variación apreciable en su comportamiento; estos resultados sugieren que a estas condiciones de reacción se están presentando limitaciones difusionales.

**Tabla 5. Selectividad a la triacetina a isoconversión variando la cantidad de catalizador**

| Conversión | 20%  | 40%  | 60%  |
|------------|------|------|------|
| 5%         | 1,17 | 2,34 | 3,51 |
| 3%         | 1,16 | 2,32 | 3,19 |
| 2%         | 1,91 | 2,26 | 2,88 |
| 1%         | 1,82 | 2,87 | 3,89 |

#### 2.2.4 Efecto del tamaño de partícula del catalizador



**Figura 9. Efecto de la variación del tamaño de partícula. T=120°C; Ra/g=9; 1% Amberlita-35**

Los resultados que se presentan en la Figura 9 confirman la existencia de limitaciones difusionales internas, cuando se redujo el tamaño de partícula a 75 -

180  $\mu\text{m}$ , se observa una diferencia apreciable en la actividad catalítica. Este tipo de resultados también es reportado por Zhou y colaboradores (2012), en el cual concluyen que para un tamaño de partícula de 90 - 200  $\mu\text{m}$  para la amberlita-15, la conversión del glicerol no se ve afectada por este tipo de problemas.

### 2.2.5 Efecto del tiempo de reacción

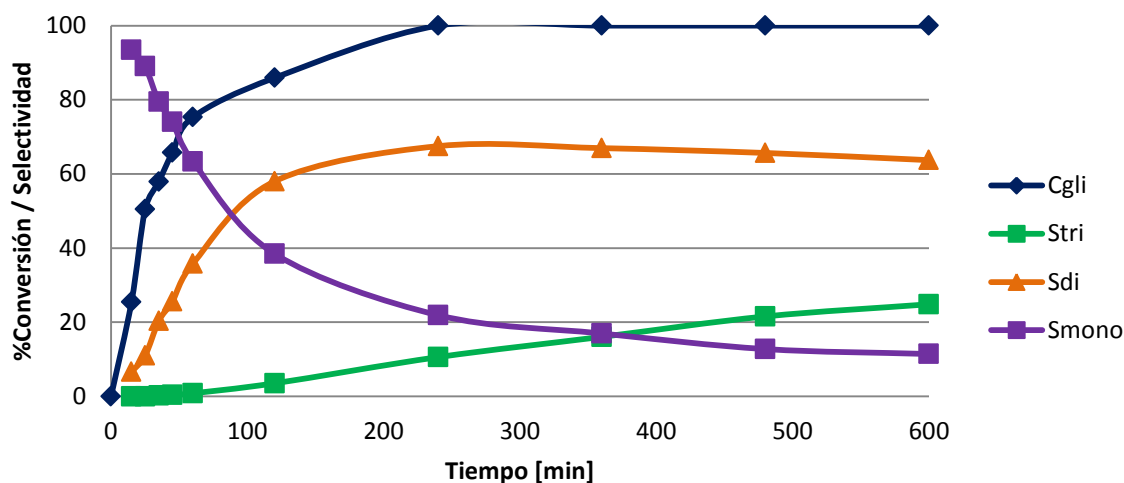


Figura 10. Evolución de la esterificación de glicerina.  $T=100^{\circ}\text{C}$ ;  $Ra/g=9$ ; 1% Amberlita-35; tamaño de partícula 75-180 $\mu\text{m}$

La Figura 10 presenta los resultados de porcentajes de conversión del glicerol y las selectividades a las acetinas a lo largo de 10 h. Esta reacción es consecutiva (Gonçalves y col., 2008) y se puede apreciar la tendencia de formación de cada una de las acetinas. A conversiones bajas, la producción de monoacetina es favorecida, y con el paso del tiempo la conversión aumenta y la selectividad de monoacetina disminuye para dar paso a la formación de diacetina y triacetina; no obstante, aunque la selectividad a la triacetina aumenta a lo largo del tiempo, sigue siendo baja después de 10 h de reacción; para estas reacciones no se tuvo en cuenta la formación del agua durante la reacción, y puede que esta misma esté limitando la formación de triacetina.

A partir de los resultados expuestos se escogieron las siguientes condiciones de reacción para la comparación de la cinética intrínseca de los catalizadores:

- Temperatura de reacción: 100°C
- Relación molar ácido acético/glicerol: Ra/g = 9
- Carga de catalizador: 1%, con base en la masa de glicerol
- Tamaño de partícula de catalizador: 75 - 180  $\mu\text{m}$
- Tiempo de reacción: 4 h

### 2.3 DESEMPEÑO DE LOS CATALIZADORES

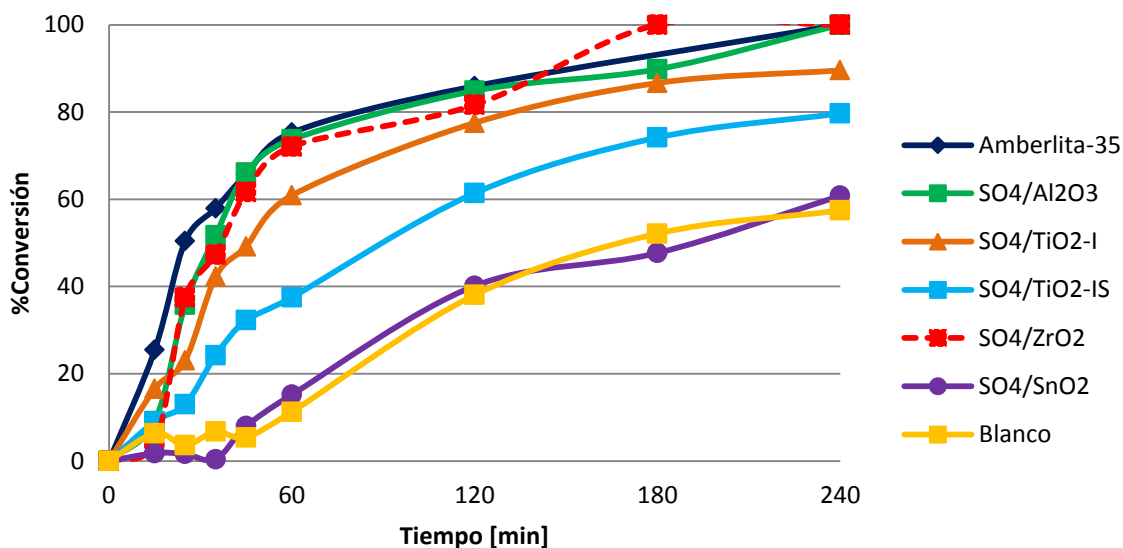


Figura 11. Esterificación del glicerol catalizada por diferentes sólidos ácidos. T=100°C; Ra/g=9; 1% catalizador; tamaño de partícula 75-180 $\mu\text{m}$

En la Figura 11 se comparan los resultados de las reacciones con los distintos catalizadores y una reacción sin catalizador o blanco. En esta figura se aprecia que el SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> no presenta una actividad catalítica significativa frente a la reacción sin catalizador, esto es debido a que las características ácidas de este catalizador muestran que posee la menor concentración de sitios ácidos en su

superficie, las cuales no serían suficientes para presentar actividad catalítica la en esterificación del glicerol; sin embargo, al contrastar estos resultados con los datos de selectividad a la triacetina, evaluada en diferentes puntos de isoconversión, Tabla 6, resulta interesante el hecho que el catalizador  $\text{SO}_4/\text{SnO}_2$  parece presentar alta selectividad a la triacetina a porcentajes bajos de conversión, esto mismo ocurre para la reacción sin catalizador, no obstante, estos resultados deben ser nuevamente analizados y descartar posibles errores en su medición.

**Tabla 6. Selectividad a la triacetina evaluada a isoconversión de las reacciones catalizadas con los diferentes sólidos ácidos**

| <b>Catalizador</b>                                     | <b>20%</b> | <b>40%</b> | <b>60%</b> | <b>80%</b> |
|--|------------|------------|------------|------------|
| <b>Amberlita-35*</b>                                   | 0,00       | 0,00       | 0,24       | 2,04       |
| <b><math>\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>  | 0,00       | 0,13       | 0,56       | 5,33       |
| <b><math>\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-I}</math></b>  | 0,00       | 0,00       | 0,91       | 7,68       |
| <b><math>\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-IS}</math></b> | 0,00       | 0,36       | 1,28       | 5,81       |
| <b><math>\text{SO}_4/\text{ZrO}_2</math></b>           | 0,00       | 0,17       | 1,24       | 7,68       |
| <b><math>\text{SO}_4/\text{SnO}_2</math></b>           | 0,11       | 0,58       | 2,14       | --         |
| <b>Blanco</b>  | 0,16       | 0,58       | --         | --         |

Para esta reacción se ha propuesto un mecanismo donde el ácido acético es adsorbido sobre la superficie del catalizador, formando un complejo sitio ácido - ácido acético el cual promueve la protonación del grupo carbonilo formando un ión acilo, este complejo es más susceptible a los múltiples ataques por los grupos hidroxilo del glicerol que la molécula de ácido acético por sí sola, de ahí la mayor formación de acetinas cuando la reacción es catalizada (Balaraju y col., 2010; Silva y col., 2010; Khayoon y Hameed, 2011).

Los catalizadores  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ -I presentan en igual medida una actividad catalítica y alta selectividad a la triacetina, ambos catalizadores se clasificaron como sólidos ácidos muy fuertes, no obstante, el sólido  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  sobresale por hecho de presentar el área superficial más baja del grupo de catalizadores, lo que indica que el desempeño en la reacción de estos catalizadores está ligado en gran medida a la fortaleza ácida de sus sitios activos; Khayoon y Hameed (2011) afirman que la presencia de los grupo sulfato ( $\text{SO}_4$ ) sobre la superficie del catalizador hacen que incremente la interacción entre el ión acilo y el grupo hidroxilo del glicerol.

El sólido  $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  también presentó una alta conversión y selectividad a la triacetina, y a pesar de ser el único catalizador clasificado como ácido fuerte, se destaca con sus propiedades texturales, ya que presenta el mayor diámetro y volumen de poro frente a los demás catalizadores sulfatados, es evidente que las moléculas de triacetina demandan mayor espacio para su formación y puedan fluir desde el interior del catalizador; Gonçalves y colaboradores (2008) hacen énfasis en este punto, dado que a pesar que las zeolitas HZSM-5 y HUSY poseen alta cantidad de sitios ácidos y alta fuerza de acidez, presentan una baja actividad catalítica que podría deberse a problemas difusionales internos que no permitan la formación de la triacetina o evite el flujo desde el interior de estos catalizadores.

Por otro lado, el catalizador Amberlita-35 aunque presenta alta cantidad de sitios ácidos y una actividad catalítica alta, su selectividad a la triacetina fue baja en comparación con las selectividades presentadas por los demás catalizadores, esto podría explicarse debido a que en la superficie de este catalizador posee grupos funcionales sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) (Rohm and Haas, 2006), y esta podría ser la principal diferencia con los catalizadores sulfatados.

Aunque los resultados obtenidos en este trabajo nos dan una idea del comportamiento de esta reacción y el desempeño de los distintos catalizadores utilizados, no se tuvo en cuenta de qué manera podrían estar afectados estos resultados con la formación de agua. Las moléculas de agua pueden adsorberse sobre la superficie del catalizador evitando la adsorción del ácido acético en los

sitios activos, siendo éste un factor importante que puede inhibir o limitar la reacción. Esta misma discusión se presenta para estudios con zeolitas que son muy higroscópicas y presentan actividades bajas en reacciones de esterificación a pesar de que poseen gran número de sitios ácidos fuertes (Gonçalves y col., 2008; Liao y col., 2009; Silva y col., 2010).

### 3. CONCLUSIONES

Se encontró que los catalizadores sulfatados  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  y  $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ -I fueron los sólidos que presentaron el mejor desempeño debido a que sus características ácidas influyen de manera significativa en la actividad catalítica.

Los grupos sulfatos presentes en la superficie de los catalizadores estudiados aportan alta fuerza de acidez que contribuye a la transformación del glicerol y selectividad a la triacetina.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Es necesario prestar mayor atención al efecto que tiene el agua que se forma durante la reacción sobre los catalizadores. Se podría implementar métodos que logren retirar esta agua durante la reacción. Luego, superada esta situación, se tendría un mayor entendimiento del comportamiento de la actividad del catalizador.

Se recomienda realizar otro tipo de caracterizaciones sobre la superficie de los catalizadores ácidos sulfatados para tener una mayor certeza de la estructura molecular de los sitios ácidos. Aunque la caracterización por titulación PAD es una buena herramienta para la cuantificación de sitios ácidos y clasificación de la fuerza ácida, es necesario que sea ajustada para este tipo de catalizadores.

## BIBLIOGRAFÍA

Acevedo Q.G.A. “*Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el método de afinidad distribución de afinidad protónica (PADs)*” Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, 2009.

Arata K., Hino M., Matsushashi H. “Synthesis of the solid superacid catalyst of tin oxide treated with sulfate ion” *Applied Catalysis* 59 (1990) 205 – 212.

Babou F., Coudurier G., Vedrine J.C. “*Acidic properties of sulfated zirconia: an infrared spectroscopic study*” *Journal of Catalysis* 152 (1995) 341-349.

Balaraju M., Nikhitha P., Jagadeeswaraiah K., Srilatha K., Sai P.P.S., Lingaiah N. “*Acetylation of glycerol to synthesize bioadditives over niobic acid supported tungstophosphoric acid catalysts*” *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 249–253.

Clearfield A., Serrette G.P.D., Khazi-Syed A.H. “*Nature of hydrous zirconia and sulfated hydrous zirconia*” *Catalysis Today* 20 (1994) 295 – 312.

Contescu C., Jagiello J., Schwarz J.A. “*Proton affinity distributions: A scientific basis for design and construction of supported metal catalysts*” *Preparation of Catalysts VI* 91(1995) 237–251.

Correa J., Gómez M. “*Preparación y caracterización de alúminas sulfatadas por impregnación con sulfato de amonio y su evaluación en la esterificación de ácido oleico con etanol*” Trabajo de grado (Ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, 2010.

Dosuna R.I., Adriany C., Gaigneaux E.M. “*Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions*” *Catalysis Today* 167 (2011) 56–63.

Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia. “*Cifras informativas del sector biocombustibles biodiésel de palma de aceite*” [en línea]: <<http://www.fedebiocombustibles.com/v2/nota-web-id-488.htm>> [Consulta: 15 de mayo 2012].

Ferreira P., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E. “*Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon*” *Catalysis Communications* 12 (2011) 573–576.

García B.S.M., Oliveros A.A. “*Preparación y caracterización de catalizadores sólidos de circonias sulfatadas (ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) para la reacción de esterificación del ácido oleico*” Trabajo de grado (Ingeniero químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, 2010.

Gonçalves V.L.C., Pinto B.P., Silva J.C., Mota C.J.A. “*Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids*” *Catalysis Today* 133 (2008) 673–677

- Khayoon M.S., Hameed B.H. “*Acetylation of glycerol to biofuel additives over sulfated activated carbon catalyst*” *Bioresource Technology* 102 (2011) 9229–9235.
- Khder A.S., El-Sharkawy E.A., El-Hakam S.A., Ahmed A.I. “*Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst*” *Catalysis Communications* 9 (2008) 769–777.
- Liao X., Zhu Y., Wang S.-G., Li Y. “*Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation*” *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 988–993.
- Liao X., Zhu Y., Wang S.-G., Li Y. “*Theoretical elucidation of acetylating glycerol with acetic acid and acetic anhydride*” *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 64–70.
- Morterra C., Cerrato G., Pinna F. “*Infrared spectroscopic study of surface species and of CO adsorption: a probe for the surface characterization of sulfated zirconia catalysts*” *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 95–107.
- Morterra C., Cerrato G., Pinna F., Sognoretto M., Strukul G. “*On the Acid-Catalyzed Isomerization of Light Paraffins over a ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> System: The Effect of Hydration*” *Journal of Catalysis* 149 (1994) 181-188.
- Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. “*Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review*” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 987–1000.
- Reddy P.S., Sudarsanam P., Raju G., Reddy B.M. “*Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts*” *Catalysis Communications* 11 (2010) 1224–1228.
- Rohm and Haas “*AMBERLYSTTM 35DRY Industrial grade strong acidic catalyst*” [En línea]: <[http://www.dowwaterandprocess.com/products/ix/amberlyst\\_35dry.htm](http://www.dowwaterandprocess.com/products/ix/amberlyst_35dry.htm)> [Consulta: 22 de agosto 2012].
- Ropero V.J.L., Aldana P.A., Gómez R., Niño G.M.E. “*Sulfated titania [TiO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]: A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol*” *Applied Catalysis A: General* 379 (2010) 24–29.
- Rudzinski W., Jagiello J., Grillet Y. “*Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption*” *Journal Colloid Interface Science* 87(1982) 478–491.
- Sánchez J.A., Hernández D.L., Moreno J.A., Mondragón F., Fernández J.J. “*Alternative carbon based acid catalyst for selective esterification of glycerol to acetyl glycerols*” *Applied Catalysis A: General* 405 (2011) 55– 60.

Silva L.N., Gonçalves V.L.C., Mota C.J.A. “*Catalytic acetylation of glycerol with acetic anhydride*” *Catalysis Communications* 11 (2010) 1036–1039.

Soto P.R. “*Preparación y evaluación catalítica del óxido de estaño sulfatado en la reacción de transesterificación del aceite de palma con etanol*” Trabajo de grado (Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de química. Bucaramanga, 2011.

White R.L., Sikabwe E.C., Coelho M.A., Resasco D.E. “Potential Role of Penta-Coordinated Sulfur in the Acid Site Structure of Sulfated Zirconia” *Journal of Catalysis* 157 (1995) 755–758.

Zhou L., Nguyen T.-H., Adesina A.A. “*The acetylation of glycerol over amberlyst-15: Kinetic and product distribution*” *Fuel Processing Technology* 104 (2012) 310–318.