

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BORO EN CATALIZADORES DE
Cu/ γ -Al₂O₃ Y SU DESEMPEÑO EN LA HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL

ANA MARÍA MOSQUERA RODRÍGUEZ
DANIEL FELIPE TOLOZA ZAMBRANO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BORO EN CATALIZADORES DE
Cu/ γ -Al₂O₃ Y SU DESEMPEÑO EN LA HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL

Presentado por:

ANA MARÍA RODRÍGUEZ

DANIEL FELIPE TOLOZA

Trabajo de grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR:

Prof. GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ

CODIRECTOR:

Prof. SONIA GIRALDO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

DEDICATORIA

Primero quiero agradecerle a Dios por darme la paciencia, la sabiduría y el entendimiento a lo largo de mi carrera.

Este proyecto es dedicado al motor de mi vida, mi madre porque a pesar de las dificultades siempre me está apoyando y confiando en mis decisiones. Y a mis hermosos hermanos que Dios me dio, porque sin su ayuda el cumplimiento de mi meta no se hubiera logrado.

Ana María Mosquera Rodríguez

DEDICATORIA

Primeramente quiero agradecerle a DIOS por haberme regalado salud, sabiduría y entendimiento, y por acompañarme y bendecirme a lo largo de toda la carrera.

De todo corazón quiero dedicarle este trabajo a mi madre, quien estuvo acompañándome en todo momento, gracias a ella y a todos sus esfuerzos pude cumplir nuestro sueño. Te amo mamá, Este triunfo es para ti.

De igual manera quiero dedicarle y agradecerle a mi padre, hermana, a mis primos, especialmente a mi primo Hector Medina, amigos y todas aquellas personas que estuvieron apoyándome y que de alguna u otra forma contribuyeron para obtener este logro, en especial a Camila Rodriguez, quien con su trabajo, dedicación, esfuerzo, tolerancia y esmero, puso todo de su parte para que pudiera alcanzar esta meta.

Muchas gracias a todos.

Daniel Felipe Toloza Zambrano

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos eternamente a nuestro director Ph.D Gustavo Ramírez Caballero por sus valiosos consejos y al ingeniero Camilo Coronado por su paciencia, consejos y pasión por la investigación.

Al centro de investigación en catálisis CICAT por su colaboración en toda la parte experimental.

Agradecemos a nuestra alma máter por habernos hecho grandes profesionales y a la escuela de Ingeniería Química por toda la orientación y enseñanza brindada a lo largo de nuestra carrera.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA	21
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	21
1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
1.2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	22
1.2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	22
1.2.2.1 Modificación de γ -Al ₂ O ₃ con B.....	23
1.2.2.2 Impregnación con nitrato de Cobre.....	24
1.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	24
1.2.3.1 Fisisorción de nitrógeno.....	24
1.2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	25
1.2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	25
1.2.3.4 Termogravimetría (TGA) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFTS).	26
1.2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	27
1.2.4.1 Limitaciones disfuncionales	27
1.2.4.2 Activación.....	28
1.2.4.3 Condiciones de reacción.....	28
1.2.4.4 Montaje del sistema de reacción.....	29
1.2.4.5 Expresión de resultados.....	29
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	30
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	30
2.1.1 Fisisorción de nitrógeno	30
2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	33
2.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	34
2.1.4 Análisis de la acidez	36
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	39
2.2.1 Análisis de conversión	39
2.2.2 Análisis de selectividad	40
3. CONCLUSIONES	42

4. RECOMENDACIONES.....	43
5. REFERENCIAS	45
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	51

Lista de Figuras

FIGURA 1. Reacción de transesterificación.	17
FIGURA 2. Productos obtenidos a partir del glicerol.	18
FIGURA 3. Productos obtenidos en la hidrogenólisis de glicerol.....	18
FIGURA 4. Medio de reacción en la síntesis de glicerol.....	19
FIGURA 5. Esquema desarrollo experimental.	21
FIGURA 6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores a) γ - Al_2O_3 , b) CuO/γ - Al_2O_3 , C) $CuO(5\%B)/\gamma$ - Al_2O_3	30
FIGURA 7. Patrones de difracción de rayos-x para CuO/γ - Al_2O_3 (línea roja) y b) CuO/γ - Al_2O_3 con 5% en boro (línea azul).	33
FIGURA 8. Microscopia electrónico de barrido para el catalizador.....	34
FIGURA 9. Reporte de microanálisis de (sem) para el catalizador a) CuO/γ - Al_2O_3	35

Lista de Tablas

TABLA 1. Propiedades texturales de los catalizadores.	32
TABLA 2. Reporte de microanálisis para el catalizador a) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ b) $\text{CuO}(3\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35

Lista de Anexos

ANEXO A. Producción de biodiesel en el país desde 2009 hasta 2014.....	51
ANEXO B. Limitaciones difusionales.....	51
ANEXO C. Análisis de varianza para la conversión.....	55
ANEXO D. Análisis de varianza para la selectividad	59
ANEXO E. Supuestos de normalidad e independencia para la conversión.....	60
ANEXO F. Supuestos de normalidad e independencia para la selectividad.....	62

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BORO EN CATALIZADORES DE $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y SU DESEMPEÑO EN LA HIDROGENÓLISIS DE GLICEROL. *

AUTORES: Ana Maria Mosquera Rodriguez. Daniel Felipe Toloza Zambrano. **

PALABRAS CLAVES: Hidrogenólisis, Glicerol, Catalizador, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Boro, Acidez, Dispersión, Conversión.

El biodiesel es un biocombustible que surge como una alternativa para sustituir al diesel o ACPM obtenido de la refinación de crudo. No obstante, esto acarrea un problema, debido a que en la reacción de transesterificación, cuando se produce biodiesel, se obtiene como subproducto glicerol en una relación másica de 10:1. La creciente demanda de biodiesel, genera excedentes de glicerina con los cuales se crea la oportunidad de obtener productos de mayor valor agregado a partir de reacciones como la hidrogenólisis catalítica de glicerol. Dentro de esta búsqueda, se ha encontrado que catalizadores con fases activas compuestas por metales soportados en alúmina y dopados con boro, presentan alta actividad en la hidrogenólisis de glicerol.

En el presente estudio se sintetizaron catalizadores con 5% de cobre (Cu) soportados en alúmina, incorporándoles diferentes cantidades de boro, según el método de síntesis impregnación a humedad incipiente. Se varió la cantidad de boro en los catalizadores de la siguiente forma 0; 1; 2; 3; 4 y 5%. Los materiales fueron caracterizados por fisiorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), termogravimetría (TGA) Y espectroscopia DRIFTS. Se estudió el efecto de la incorporación de B en $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la identificación de sitios ácidos y cuantificación de la acidez total, y su desempeño en la hidrogenólisis de glicerol teniendo en cuenta la variación en la conversión. Se encontró que con la adición de B aumenta la cantidad de sitios ácidos de Bronsted y la acidez total en el catalizador, lo cual es de vital importancia, debido a que la ruptura catalítica de glicerol tiene lugar en estos sitios ácidos del catalizador. Análogamente, se evidencia un posible aumento en la dispersión de las partículas presentes en el catalizador, sin embargo, se propone una cuantificación de la dispersión mediante técnicas complementarias. Finalmente, se determinó que la adición de boro afecta directamente la conversión en la hidrogenólisis de glicerol, puesto que medida que se aumentó la cantidad de B se aumentó la conversión.

* Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigación en Catálisis. Director Prof Gustavo E. Ramirez. Codirector Prof Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE INCORPORATION OF BORON IN $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS AND THEIR PERFORMANCE IN THE HYDROGENOLYSIS OF GLYCEROL.*

AUTHORS: Ana Maria Mosquera Rodriguez. Daniel Felipe Toloza Zambrano. **

KEY WORDS: Hydrogenolysis, glycerol, catalyst, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Boron, acidity, Dispersion, Conversion.

Biodiesel is a biofuel that is an alternative to replace diesel or diesel obtained from oil refining. However, this entails a problem, because the transesterification reaction occurs when biodiesel, glycerol is obtained as byproduct in a mass ratio of 10: 1. The growing demand for biodiesel, glycerin generated surpluses with which the opportunity to obtain higher value-added products from the catalytic hydrogenolysis reactions of glycerol is created. In this search, it has been found that catalysts with active phases composed of metals supported on alumina and doped with boron, have high activity in hydrogenolysis of glycerol.

In the present study, catalysts with 5% copper (Cu) supported on alumina, by incorporating different amounts of boron they were synthesized according to the method of incipient wetness impregnation synthesis. The amount of boron in the catalysts was varied as follows 0; 1; 2; 3; 4 and 5%. The materials were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TGA) and DRIFTS spectroscopy. We studied the effect of the addition of B in $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by identifying and quantifying acid sites total acidity, and their performance in the hydrogenolysis of glycerol considering the variation in the conversion. It was found that with the addition of B increases the amount of acid sites Bronsted and total acidity in the catalyst, which is vitally important, because the catalytic cracking of glycerol occurs at these acid sites of the catalyst. Analogously a possible increase in the scattering particles in the catalyst is evidence, however, a quantification of the dispersion by technical aims. Finally, it was determined that the addition of boron directly affects the conversion hydrogenolysis of glycerol, since as the amount of B was increased the conversion is increased.

* Degree work

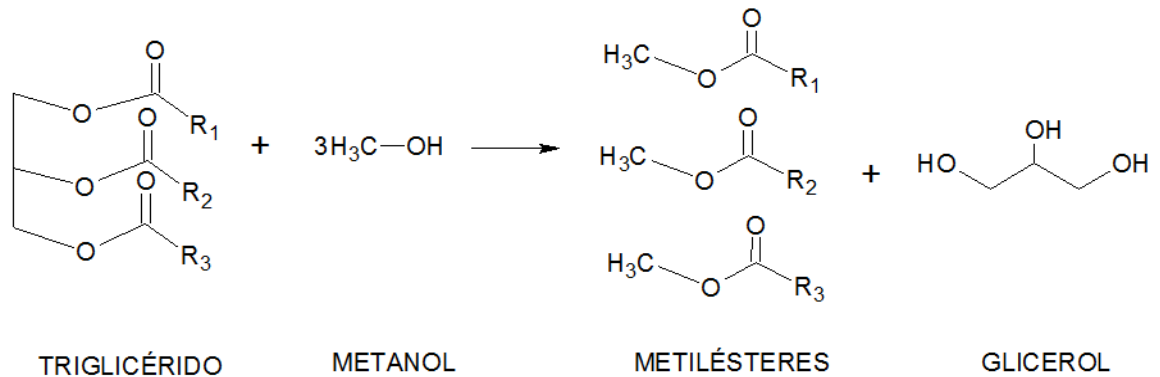
** Physic-chemist Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Catalysis center of investigation. Director: Prof Gustavo E. Ramirez. Codirector Prof. Sonia A Giraldo.

INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles surgen como una alternativa viable y sostenible ante la búsqueda de nuevas alternativas energéticas, debido a la disminución de las reservas de petróleo y la contaminación derivada de los productos obtenidos a partir de la refinación de crudo [1]. Entre los biocombustibles se encuentra el biodiesel, el cual emerge como una alternativa prometedora a los combustibles fósiles convencionales, puesto que además de ser renovable, no tóxico y biodegradable, es menos contaminante debido a que las emisiones de escape de monóxido de carbono y material particulado son menores en comparación con el diésel tradicional [2]. Actualmente, en Colombia, existe el Conpes 3510 la cual es una política orientada a promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia, aprovechando las oportunidades de desarrollo económico y busca promover el incremento sostenible de la producción de biodiésel hasta el año 2019 [3]. La Federación Colombiana de biocombustibles (FEDEBIOCOMBUSTIBLES) afirma que en el año 2009 se produjeron 163,077 [Ton/año] mientras hasta finales del 2014 se produjeron 564,469 [Ton/año] mostrando un incremento significativo en la producción de biodiésel en el país (ver anexo A) [4].

El biodiesel es un combustible de origen vegetal o animal el cual puede reemplazar al tradicional diesel o ACPM. Éste se obtiene a través de la reacción de transesterificación. En dicho proceso, los triglicéridos (procedentes aceites vegetales o grasas animales) reaccionan con metanol para formar un conjunto de metil ésteres (biodiesel) y glicerol en una relación másica de 10:1 respectivamente figura 1 [5]. Teniendo en cuenta la creciente producción de biodiesel en el país y la relación másica en la reacción, lo anterior sugiere que en Colombia se obtienen actualmente cantidades de glicerol que alcanzan las 56,447 [Ton/año] aproximadamente, que han saturado el mercado disminuyendo su precio, y por ende, la rentabilidad de las empresas productoras [6].

Figura 1. Reacción de transesterificación.



En Colombia, el foco de la demanda de glicerina se encuentra principalmente en la industria cosmética y la jabonería, las cuales consumen un 16,1% del consumo total. El sector de comidas y bebidas utilizan un 8,5 % y en las empresas de papel e impresión su utilización es muy limitada, debido a que solo cubren el 0,9 %. Otros de los usos, es como lubricante de maquinarias procesadoras de alimentos y en la manufactura de resinas, en donde su consumo disminuyó desde el 17% a menos del 6% en los últimos años. También se utiliza para flexibilizar gomas y plásticos, y es la materia prima para fabricar explosivos a base de nitroglicerina [6]. En consecuencia, más del 60% de la producción total de glicerol queda como excedente en el país.

La mayor cantidad de glicerol que se obtiene en la reacción de transesterificación, es glicerol crudo. Éste tiene una composición media entre 40 y 70% de glicerina, 20 a 25% de metanol, de 2 a 10% de agua, 4% de sal, 0,5% de catalizador alcalino, jabones, restos de aceite y aproximadamente 0,5% de ácidos grasos [5]. Sin embargo, generalmente se refina alcanzando purezas más elevadas (mayores a 95%) antes de su uso final [7]. Actualmente, los derivados más relevantes del glicerol incluyen triacetato de glicerol, ésteres de glicerol (estearato y oleato). No obstante, el aumento de la oferta y la disminución de su costo, hace que se obtenga un enorme potencial para desarrollar una variedad de nuevos procesos y

líneas de productos de glicerol, aprovechando su composición, propiedades y estructura [7].

Mediante mecanismos de reacción alternativos como oxidación selectiva, deshidratación, la gasificación de vapor, la hidrogenólisis se obtienen, además de los descritos con anterioridad, una gran variedad de productos de valor agregado, figura 2 [7]. Entre los mencionados anteriormente, la ruptura de enlaces (hidrogenólisis) de glicerol se muestra como uno de los enfoques más prometedores desde el punto de vista económico debido a que se obtienen productos como el 1,2-PDO y otros productos de interés como 1,3-PDO, etilenglicol, etc. figura 3 [8]. Donde el 1,2-PDO tiene lugar principalmente en la catálisis química [7].

Figura 2. Productos obtenidos a partir del glicerol.

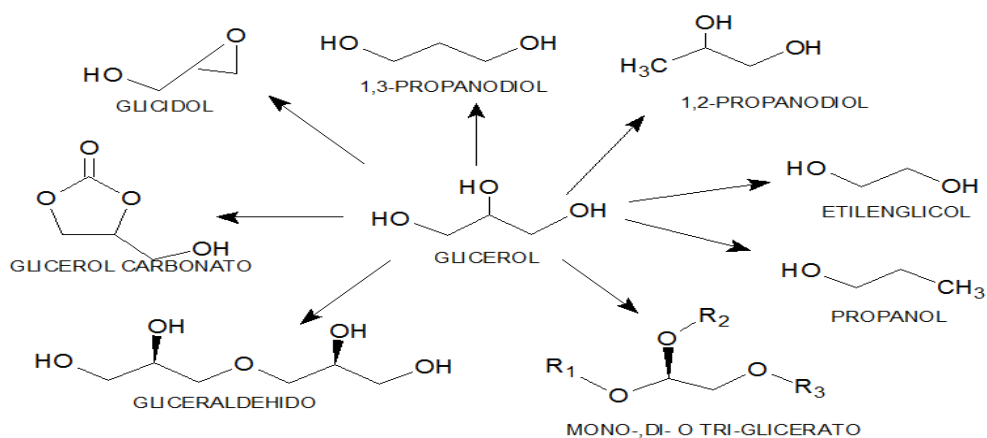
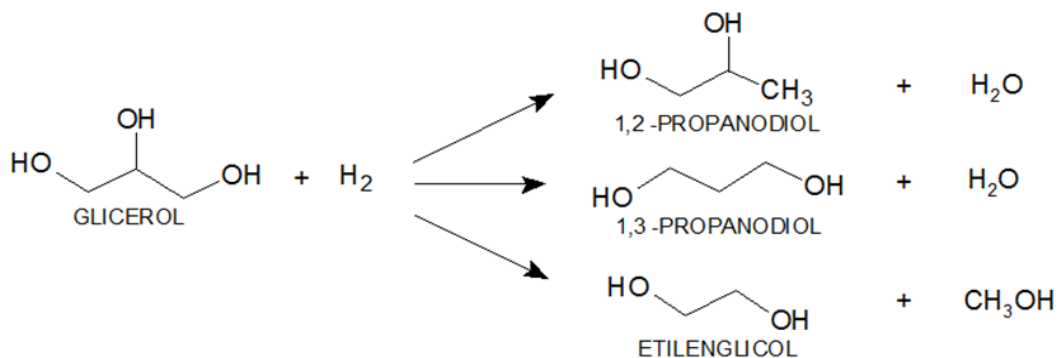
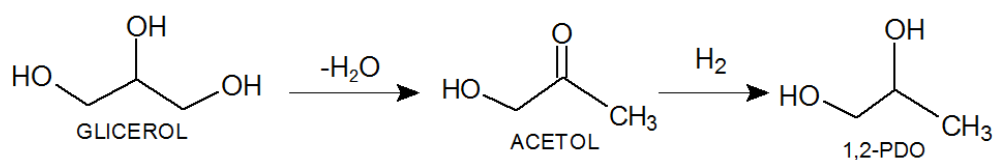


Figura 3. Productos obtenidos en la hidrogenólisis de glicerol.



En la hidrogenólisis catalítica de glicerol se han utilizado diferentes catalizadores. De éstos, los catalizadores a base de Cu se prefieren debido a que son selectivos a romper el enlace C-O y ser poco activos con el enlace C-C obteniéndose como principal producto de reacción 1,2-PDO [4]. La importancia de producir 1,2-PDO radica en que es fundamental para la producción de resinas de poliéster, productos farmacéuticos, pinturas, cosméticos y anticongelante [4]. En la reacción de hidrogenólisis glicerol a 1,2-PDO con catalizadores de cobre ocurre una etapa intermedia en la que la molécula se deshidrata en hidroxiacetona (acetol) (catalizada por sitios ácidos de Bronstedz, responsables de la donación de protones, iones de hidrogeno), luego el acetol se hidrogena (en el sitio metálico) para producir el 1,2-PDO, Figura 3. Por tanto, el catalizador ideal sería uno bifuncional (que contenga acidez y parte metálica) [9].

Figura 4. Medio de reacción en la síntesis de glicerol.



No obstante, los catalizadores de Cu sufren frecuentemente de desactivación por la aglomeración de la fase activa, disminuyendo los sitios ácidos y, por consiguiente, bajan los rendimientos en la producción de 1,2-PDO. En este contexto, emerge un interés por el B, el cual se usa como aditivo para estabilizar especies activas, y disminuir así, la desactivación, dado que posee propiedades como resistencia a la sinterización y proporciona la acidez adecuada a los catalizadores dotándolos de sitios ácidos de Bronstedz favorables para este fin. En un estudio realizado por Zhu et al. concluyeron que al dopar con B catalizadores CuO/SiO₂ se presentó interacción con las especies de Cu, que generan defectos en la superficie, que pueden ser decisivos en la prevención de la aglomeración de las nanopartículas de Cu y la promoción de la dispersión de la fase activa. Por

consiguiente, La adición de B a catalizadores de Cu es conveniente ya que mejora la actividad, la selectividad a 1,2-PDO y estabilidad para hidrogenólisis glicerol [4].

Desde el punto de vista térmico y termodinámico, la fuerte interacción entre Cu y B evita la agregación de partículas de cobre y el crecimiento de las partículas cristalinas en las etapas de calcinación, reducción e incluso en la reacción. Por consiguiente, se obtiene un catalizador termodinámicamente estable con mayor dispersión [10].

Uno de los factores determinantes en la actividad y el desempeño de los catalizadores es el soporte. γ - Al_2O_3 es uno de los materiales más usados para este fin debido a su naturaleza refractaria, bajo costo, durabilidad física y gran área superficial, lo que permite una mayor dispersión de la fase activa y la capacidad de ser preparados con óxidos binarios como sílice-alúmina, fosfato de alúmina, incluso boratos de aluminio. Franck Dumeignil et al. informó que la alúmina boratada es óptima para reacciones catalíticas ácidas industrialmente importantes [11]. Esto se debe a que existe una relación lineal entre la cantidad de B y la acidez de la superficie del catalizador, lo cual es sumamente importante ya que la ruptura catalítica de enlaces o hidrogenólisis de glicerol tiene lugar en estos sitios ácidos [12].

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se hace necesario estudiar el efecto de la concentración de B en catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que permita la mayor conversión y selectividad de la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO. Por ende, en este trabajo se prepararan 5 catalizadores de $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales serán impregnados con diferentes concentraciones de B (1, 2, 3, 4 y 5% en peso y el catalizador sin boro) y se realizarán 18 reacciones de forma experimental, con el fin de estudiar la variación de acidez y dispersión de la fase activa de dichos catalizadores con la incorporación de B, y como estos factores afectan la conversión en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

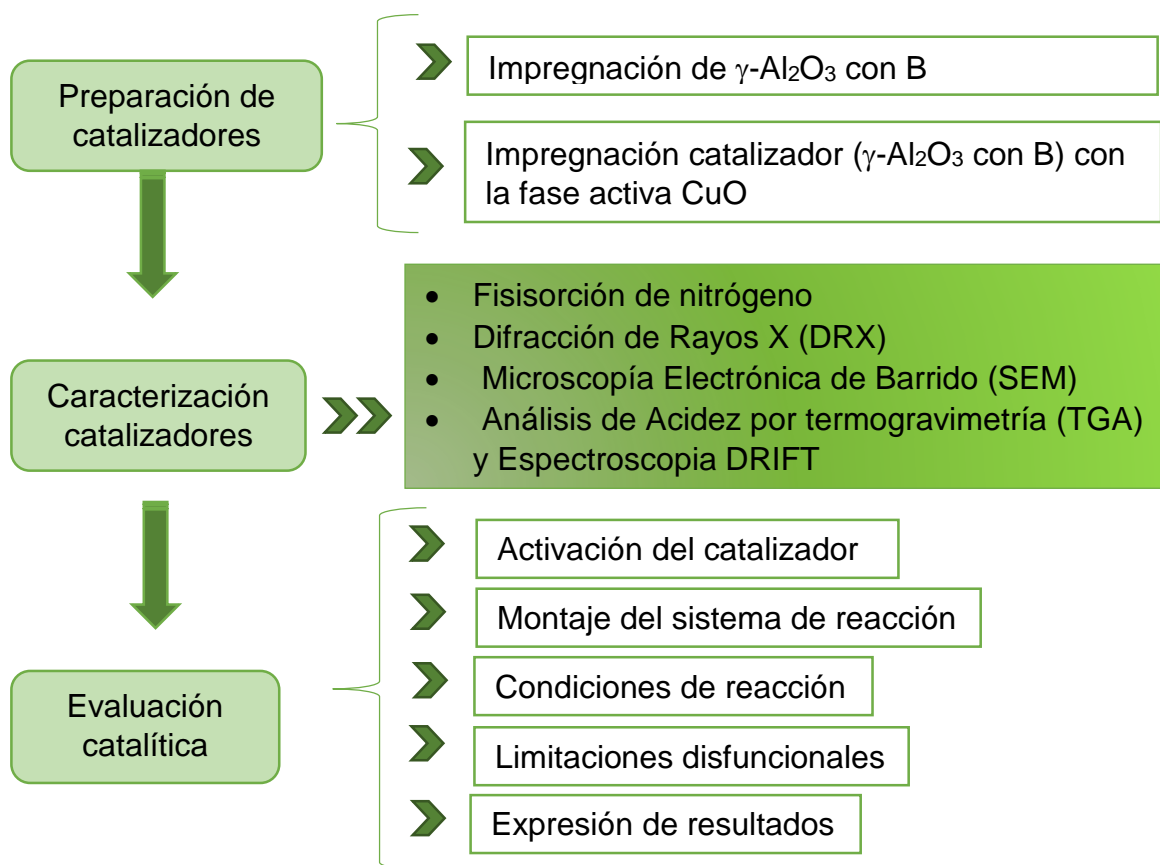
1. METODOLOGÍA

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el desarrollo de este proyecto se realizó una revisión bibliográfica a través del tiempo (información que va desde los años 1997 hasta la actualidad), la cual consta en su gran mayoría de revistas especializadas. Sin embargo, se hicieron consultas de vital importancia en libros y tesis de grado, todo con el fin de tener un soporte teórico acerca de estudios previos de los temas tratados y poder así, definir método adecuado para la preparación de catalizadores, condiciones de reacción, limitaciones disfuncionales y diseño experimental.

En la figura 5 se esquematiza el desarrollo experimental utilizado a lo largo del proyecto.

Figura 5. Esquema desarrollo experimental.



1.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento de preparación de los catalizadores de Cu/ γ -Al₂O₃ y adición de B en diferentes concentraciones 1, 2, 3, 4 y 5%p. Tanto para cada nivel de concentración de B como para el catalizador base (sin boro) se realizaron 3 réplicas con un total de 18 corridas que fueron realizadas de manera aleatoria. A continuación se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización de estos catalizadores y el procedimiento para las pruebas catalíticas.

1.2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Para la preparación de los catalizadores se utilizó γ -Al₂O₃ (Procatalyse) como soporte. Para la impregnación del soporte con B se emplearon etanol (Merck, 99,5%) como solvente y H₃BO₃ granular (Mallinckrodt, 99,6%) como agente dopante. Posteriormente, en la impregnación de los catalizadores con la fase metálica se utilizó nitrato de cobre trihidratado (panreac, 98%). Una vez listos los catalizadores, se procedió a realizar la reacción de hidrogenólisis de glicerol, para lo cual se dispuso glicerina (Varela, 99,5%).

Por otra parte, para la preparación de las muestras que son destinadas a pruebas de cromatografía de gases, se emplearon butanol (Merck, 99,9%), 1,2-PDO (Panreac, 99,5%), etanol (Merck, 99,5%) y glicerina (Varela, 99,5%). Para las pruebas de TGA y espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFTS) se utilizó piridina (Merck, 99,9%).

1.2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon 5 tipos de catalizadores CuO/ γ -Al₂O₃ con diferentes concentraciones de B para los cuales se utilizó γ -Al₂O₃ macerada y tamizada con

una malla de diámetro 1.80 μm (tamiz 16), con el fin de obtener el tamaño de partícula adecuado. Luego se procedió a secarla en un reactor de vidrio, el cual se dispuso en un horno de calcinación con un flujo de aire de 100 cm^3/min a una temperatura de 393 K por un periodo de tiempo de 120 min y a una rampa de 2 K/min. Posteriormente se procedió a calcinarla con el mismo flujo de aire a una temperatura de 673 K durante 4 h con una rampa de 4 K/min.

1.2.2.1 Modificación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con B

Para la impregnación con B, se tomó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente secada y calcinada. El método utilizado es impregnación húmeda incipiente con un volumen de solvente etanol (Merck, 99.5%) igual a un 20% en exceso del volumen de poro registrado por el soporte. Inicialmente se pesó la cantidad de alúmina a impregnar, posteriormente se preparó una solución de etanol y H_3BO_3 con cantidades tales que al calcinar la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada, se obtenga la concentración requerida de B. Una vez obtenida una solución homogénea, se agregó en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se mezcló suavemente durante de 30 min, o hasta que se logró una consistencia homogénea. Con el fin de retirar el solvente que se encontraba en exceso en la mezcla, se dejó reposar por 48 h.

La alúmina boratada se secó en un reactor de vidrio dispuesto en el horno de calcinación, con un flujo de aire de 100 cm^3/min a una temperatura de 393 K, aumentando la temperatura a razón de 2 K/min. Este proceso de secado se realizó en un periodo de tiempo de 12 h. Posteriormente, se calcinó durante 4 h, con un flujo de aire igual al utilizado para secar, y una temperatura de 673 K, usando una rampa 4 K/min.

Este proceso de preparación, secado y calcinación se usó para preparar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de B a 1, 2, 3, 4 y 5%p.

1.2.2.2 Impregnación con nitrato de Cobre

La incorporación de la fase activa (Cu) a la alúmina boratada se hace por impregnación húmeda incipiente utilizando una solución acuosa de nitrato de cobre trihidratado ($[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y con volumen del solvente igual a un 20% en exceso del volumen de poro registrado por el soporte; de tal manera que el contenido de CuO sea de 5%p. Una vez se tuvo la solución homogénea, se puso en contacto la solución con el soporte impregnado previamente con B, y se mezcla suavemente durante 30 min o hasta obtener una mezcla consistente y homogénea. Por último, se dejó reposar 48 h. El tratamiento térmico de secado se realizó con un flujo de aire de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ a una temperatura de 393 K, aumentando la temperatura a razón de 2 K/min, en un periodo de tiempo de 12 h. Posteriormente, se calcinó durante 4 h, con un flujo de aire igual al utilizado para secar, y una temperatura de 673 K, usando una rampa 4 K/min.

1.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores obtenidos se caracterizaron mediante: fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos-x, Microscopía Electrónica de Barrido, y se ajustaron las técnicas de termogravimetría (TGA) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFTS) para el análisis de la acidez.

1.2.3.1 Fisisorción de nitrógeno

El área superficial de los sólidos porosos fue obtenida a partir del análisis de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno gaseoso (Linde, grado 5,0) a 77 K, en un equipo 3FLEX (Micromeritis). El área superficial específica (S_{BET}) fue calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mientras que el volumen de poro (V_p) y diámetro promedio de poro (d_p) fueron calculados por el método BJH (Barret, Joyner y Halenda). Se utilizaron entre 0,15 y 0,16 g de muestra por ensayo. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío durante al

menos 12 h a 363 K. El número de puntos medidos para la isoterma de desorción fue de 30 mientras que para la adsorción fue 28. El área superficial específica (S_{BET}) fue calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mientras que el volumen de poro (V_p) y diámetro promedio de poro (d_p) fueron calculados por el método BJH (Barret, Joyner y Halenda). Se utilizaron entre 0,15 y 0,16 g de muestra por ensayo. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío durante al menos 12 h a 363 K. El número de puntos medidos para la isoterma de desorción fue de 30 mientras que para la adsorción fue 28. Para el cálculo del área BET se emplearon puntos de la isoterma de adsorción dentro del intervalo de presiones relativas 0,16 – 0,18 siguiendo recomendaciones de la IUPAC [13].

1.2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de los catalizadores se determinó en un difractor Bruker modelo D8 con geometría Da Vinci. Las muestras fueron maceradas y tamizadas hasta lograr un tamaño de partícula 38 μm y posteriormente fueron montadas en una portamuestra de polimetilmetacrilato mediante la técnica de llenado frontal. Las muestras fueron analizadas en el ángulo de difracción $2\theta = 3,5\text{-}70^\circ$ con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 0,4 s.

1.2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes se tomaron con el microscopio Quanta FEG 650 el cual utiliza la tecnología de emisión de campo (Schottky Field Emission Gun) para la generación del haz de electrones.

A los catalizadores se les realizó la detección de electrones secundarios (SE) y la detección de electrones retrodispersados (BSE). La primera permite obtener imágenes de alta resolución y contraste obteniendo detalles de morfología y topografía de la muestra, haciendo posible identificar características como tamaño

y forma de grano, defectos microscópicos, entre otros. La BSE proporciona diferentes tipos de imágenes como: contraste en número atómico (Z). Mediante la sonda EDAX serie SDD Apollo X.

1.2.3.4 Termogravimetría (TGA) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFTS).

La termogravimetría (TGA) es una técnica de análisis térmico, uno de sus usos es estudiar la desorción térmica de bases, tales como butilamina, ciclohexilamina y piridina. Ésta técnica es utilizada para la evaluación de la cantidad y tipo de sitios ácidos presentes en los catalizadores usados en reacciones como isomerización, deshidratación catalítica e hidrogenación [14].

Otro de los resultados del análisis térmico son los espectros DRIFTS, el principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. [15]. En estos espectros se muestran picos en longitudes de ondas características que permiten determinar la presencia de los sitios ácidos [16]. Los espectros DRIFTS de este trabajo fueron registrados en una longitud de onda entre 1300 y 1700 cm^{-1} .

Para el análisis de TGA la muestra se colocó en una microbalanza con flujo de N_2 de 25 cm^3/min y se sometió a una rampa de 10 K, la temperatura inició en 323 K hasta 1073 K, el análisis se llevó a cabo durante 24 h monitoreando la derivada de la masa frente a la temperatura es decir dm/dT . Este procedimiento se realizó para los catalizadores $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}(5\%\text{B})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ expuestos a vapor de piridina. Con esto, las diferencias que aparezcan entre los 2 tipos de muestra están relacionadas con la adsorción de la piridina en los sitios ácidos del material. La curva deriva se integró, por consiguiente, el área presente en los picos corresponde a la masa de la piridina absorbida. El programa que se utilizó fue

TRIOS software versión 8.1. Se establecieron las escalas entre 393 K y 623 K para la acidez débil, entre 623 K y 773 K para acidez media y de 773 en adelante como acidez fuerte [14].

Se expusieron los catalizadores CuO/ γ -Al₂O₃ y CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃ a piridina líquida en una proporción de 0,1 cm³ de piridina por 50 mg de muestra, posteriormente se ingresó en un reactor de acero inoxidable el cual se selló herméticamente y se colocó en una plancha de calentamiento con una temperatura de 393 K por un periodo de 24 h, pasado este tiempo el reactor se dejó enfriar por 30 min, A continuación, se llevó a una cabina extractora donde se destapó y se dejó por 30 min con el fin de retirar la piridina, una vez terminada esta preparación, la muestra se ingresó en un portamuestras para ser llevada a los análisis de TGA y DRIFTS.

Para los análisis de TGA y DRIFTS, se utilizaron los equipos Discovery TGA (Analizador termogravimétrico) y el Thermo Scientific™ Nicolet™ respectivamente.

1.2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

1.2.4.1 Limitaciones disfuncionales

Para determinar las condiciones de reacción se realizó un estudio acerca de las limitaciones que tendría la difusión de H₂ en la reacción, se tuvo en cuenta las 5 fases presentes en el sistema de reacción [17].

1. adsorción del gas a la interfase.
2. Difusión de la interfaz al seno del líquido.
3. difusión del seno del líquido a la superficie externa del catalizador.
4. difusión de la superficie externa del catalizador al sitio activo.
5. reacción superficial.

Cada paso representa una resistencia a la tasa de transferencia de masa en la reacción. Estas resistencias y la demostración de cuál de ellas es la dominante en la reacción se describen en el anexo B.

1.2.4.2 Activación

Se ingresó el catalizador a un reactor de vidrio en forma U, para posteriormente ser llevado a un horno, en el cual se llevó a cabo un proceso de secado, que consistió en poner en contacto el catalizador con un flujo de N₂ de 100 cm³/min a 393 K de temperatura usando una rampa de 2 K/min, durante 1 h, con el fin de retirar el aire y la humedad. Finalmente, el catalizador se redujo a una temperatura de 523 K subiendo a 4 K/min, usando un flujo de H₂ de 100 cm³/min, durante 3 h.

1.2.4.3 Condiciones de reacción

Durante cada una de las pruebas experimentales, se utilizaron 1,5 g de catalizador, 15 g de glicerina y se ingresó H₂ al sistema, Las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 0,483 MPa y una temperatura del líquido de 453 K, con un tiempo de reacción de 6 h.

Posterior a cada ensayo catalítico, se tomaron muestras del producto resultante para llevar a cabo un análisis de cromatografía de gases (GC) para la plena identificación de los productos obtenidos. Antes del análisis se preparó la muestra con 2% de butanol como estándar interno del cromatógrafo, 2% de la muestra de reacción y 96% de etanol. A continuación, se agitó hasta tener homogeneidad y se pasó por un filtro PTFE de 1,25 µm. El análisis se hizo en un cromatógrafo de gases (HP 6890 Plus serie GC System) equipado con un detector de ionización de flama (FID). La separación de los compuestos se realizó en una columna HP-INNOWAX de 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm de espesor con polietilenglicol como material y con He como gas de arrastre.

1.2.4.4 Montaje del sistema de reacción

Se utilizó un reactor *batch* de vidrio para el sistema de reacción, en el cual se ingresó un agitador magnético. El reactor fue cargado con el catalizador previamente activado. Luego se adicionó la glicerina necesaria para mantener la relación másica establecida. El reactor se cubrió con una chaqueta de calentamiento y se selló herméticamente con un corcho de silicona, el cual contenía la termocupla para medir la temperatura en el interior del sistema y mantenerla en el punto de control determinado. Luego se colocó el reactor sobre una plancha de agitación y calentamiento, donde se agitó la mezcla manteniendo las revoluciones constantes. El sistema se cargó con H₂ hasta la presión adecuada, por medio del sistema de hidrogenación y se hicieron purgas con el fin de retirar el aire presente. Posteriormente se inició el proceso de aumentar la temperatura mediante un controlador, usando una rampa de 2 K/min hasta que se alcanza la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción.

Finalmente cuando en el sistema se estabilizó la presión y la temperatura, se inició el tiempo de reacción.

1.2.4.5 Expresión de resultados

La actividad catalítica se expresa mediante la conversión y como característica del catalizador se tomó la selectividad. La conversión se midió mediante la ecuación 1:

$$\%C = \frac{mol_{1,2-PDO}}{mol_{1,2-PDO} + mol_{GL}} \times 100 \quad (1)$$

donde:

mol_{1,2-PDO}: Moles de 1,2-PDO

mol_{GL}: Moles de glicerol

La ecuación (1) es la relación entre el producto principal y la materia prima.

La selectividad se determinó mediante la ecuación 2:

$$\%S = \frac{mol_{1,2-PDO}}{mol_{1,2-PDO} + mol_{HA}} \times 100 \quad (2)$$

donde:

$mol_{1,2-PDO}$: Moles de 1,2-PDO

mol_{HA} : Moles de hidroxiacetona (acetol)

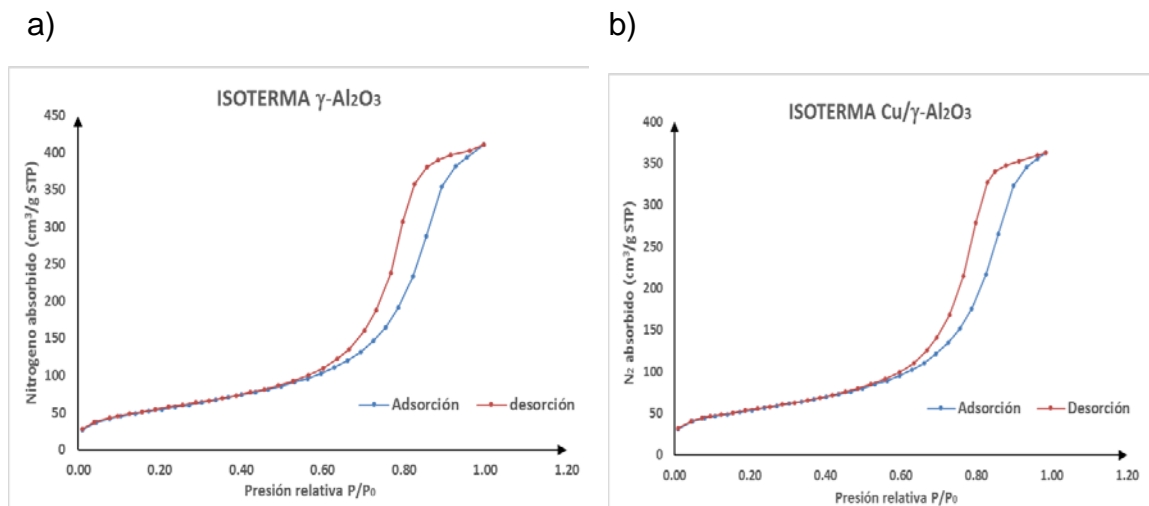
Esta ecuación relaciona los moles del producto deseado (mol 1,2-PDO) y los moles totales de productos que se derivan de la suma de las moles de 1,2-PDO y HA.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

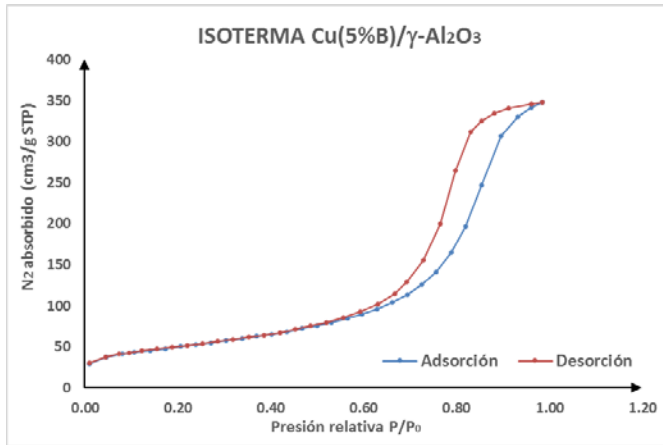
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 Fisisorción de nitrógeno

Figura 6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los catalizadores a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{CuO}(5\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



C)



En la Figura 6 se muestran las isothermas de Adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores preparados. Todos los catalizadores mostraron isothermas tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas es característica de sólidos mesoporosos, donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se adsorben más capas sobre la superficie del sólido [13]. Este tipo de isoterma también tiene la propiedad de producir ciclos de histéresis, es decir, la zona donde la curva de adsorción y desorción no coinciden. Para este caso en particular, todas las muestras presentan histéresis tipo H1, que se caracteriza porque en ésta zona las curvas de adsorción y desorción son prácticamente verticales y paralelas. Este tipo de histéresis se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y de geoméricamente uniforme [12,13].

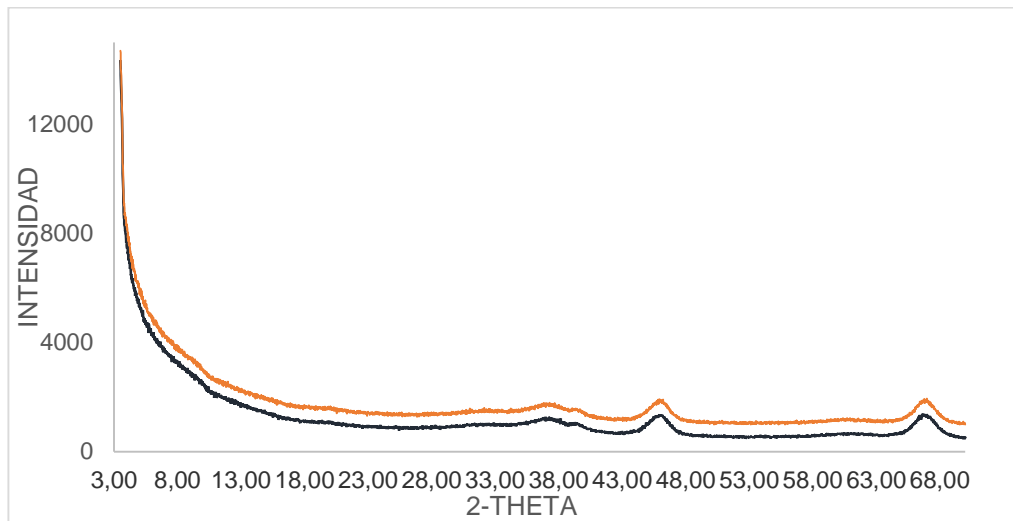
Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizadores	S _{BET} (m ² /g)	d _p (nm)	V _p (m ³ /g)	Constante C (BET)
γ -Al ₂ O ₃	201,25	8,58	0,63	67,77
CuO/ γ - Al ₂ O ₃	189,72	8,82	0,56	142,74
CuO(3%B)/ γ - Al ₂ O ₃	189,60	8,79	0,54	133,45
CuO(4%B)/ γ - Al ₂ O ₃	185,46	8,64	0,54	144,41
CuO(5%B)/ γ - Al ₂ O ₃	180,03	8,66	0,56	149,61

En la Tabla 1 se reportan las propiedades texturales de los catalizadores. Dichas propiedades son el área superficial específica, diámetro de poro, volumen de poro y constante C. En cuanto a esta última, los valores procedentes del modelo del BET usados para el cálculo del área superficial se encuentran en el rango de 60 a 150 característico de los óxidos de aluminio mesoporosos [17], lo cual indica que el modelo se ajusta para describir las propiedades texturales de las muestras tratadas. En esta tabla se puede observar que el área superficial de γ -Al₂O₃, CuO/ γ - Al₂O₃, CuO(3%B)/ γ - Al₂O₃, CuO(4%B)/ γ - Al₂O₃ y CuO(5%B)/ γ - Al₂O₃ disminuye respectivamente. Esto podría atribuirse al área ocupada por las partículas de B y de la fase activa. En cuanto al volumen y al diámetro de poro, se observa una pequeña variación, estudios realizados anteriormente concluyen que este fenómeno posiblemente se debe a una distribución uniforme de las partículas de Cu sobre la superficie de los canales de los poros del soporte, lo cual disminuye la obstrucción de los mismos. Evidenciando por ende, pocos cambios en el volumen y diámetro global de poro [18].

2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Figura 7. Patrones de difracción de rayos-X para CuO/ γ -Al₂O₃ (línea roja) y b) CuO/ γ -Al₂O₃ con 5% en boro (línea azul).



Los patrones de difracción de rayos-X para los catalizadores CuO/ γ -Al₂O₃ y CuO/ γ -Al₂O₃ con 5% en boro se presentan en la Figura 7. Las dos figuras muestran picos de difracción 2θ en 46 y 66°, característicos de la estructura cristalina de la γ -Al₂O₃ [19], lo que sugiere, posiblemente, la presencia de este óxido en las muestras estudiadas. Además, la no variación de los espectros correspondientes a la estructura de la γ -Al₂O₃ una vez se incorpora el boro, evidencia inicialmente, que la impregnación a humedad incipiente es un método adecuado para la preparación de este tipo de catalizadores, debido a que la estructura cristalina del soporte no se afecta con la incorporación de CuO y B₂O₃. Por otra parte algunos autores afirman que aquellos picos 2θ de 35,6 y 38,8° corresponden a la presencia de CuO [20]. Sin embargo, la figura correspondiente al catalizador de CuO/ γ -Al₂O₃ con 5% en boro presenta valores 2θ con menor intensidad, estas características según estudios realizados, posiblemente se atribuye a que el grado de cristalización de CuO y tamaño de partícula disminuyó

con la adición de B₂O₃ al catalizador, debido posiblemente a la incorporación parcial de B³⁺ en la red cristalina de cationes de Cu²⁺ del CuO [4].

En ninguna de las figuras se observan valores 2θ de 27,8 correspondientes a la estructura cristalina del B₂O₃, estudios anteriores sugieren que esto muy probablemente se debe a una distribución homogénea del B₂O₃ en la superficie [4]. No obstante, aunque los resultados anteriores sugieren presencia de CuO y B₂O₃ en las respectivas muestras, se hace necesario corroborar estos supuestos para determinar los tipos de óxidos presentes en los catalizadores estudiados mediante técnicas de caracterización complementarias.

2.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Figura 8 microscopia electrónico de barrido para el catalizador

a) CuO/ γ -Al₂O₃, b) CuO(3%B)/ γ -Al₂O₃

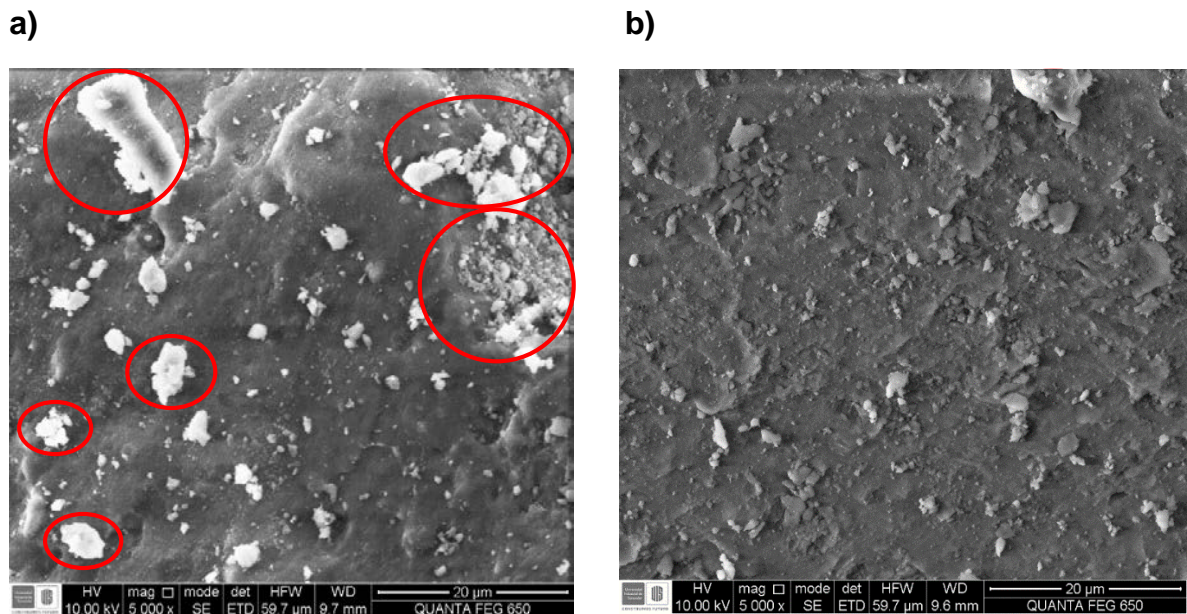


Figura 9. Reporte de microanálisis de (SEM) para el catalizador a) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 b) $\text{CuO}(3\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

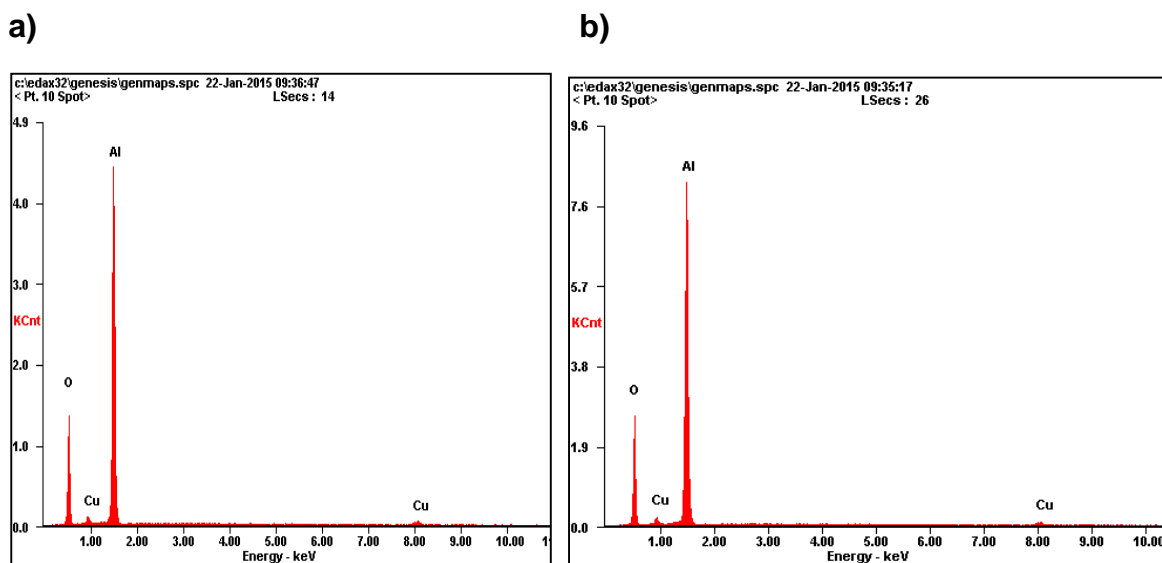


Tabla 2. Reporte de microanálisis para el catalizador a) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 b) $\text{CuO}(3\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

a)			b)		
Elemento	Wt%	At%	Elemento	Wt%	At%
OK	36.53	50.59	OK	36.19	50.17
AlK	57.74	47.41	AlK	58.26	47.89
CuK	05.73	02.00	CuK	05.55	01.94
Matrix	Corrección	ZAF	Matrix	Corrección	ZAF

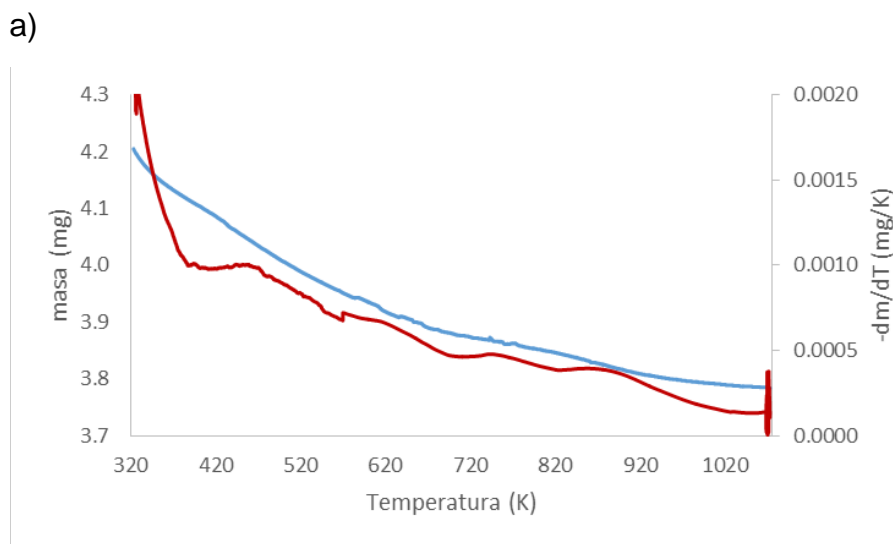
Las figuras 8a y 8b muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para el catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}(3\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivamente. La

figura 8a parece mostrar la presencia de algunas aglomeraciones evidenciando tamaños de partículas diferentes. Éstas, posiblemente son partículas de CuO aglomeradas en la superficie de la γ -Al₂O₃. Estudios previos reportan, que de ser CuO, estas aglomeraciones son las responsables de inactividad del catalizador en estas zonas, disminuyendo su eficiencia y causando su desactivación [4]. Por otro lado, la figura 8b muestra lo que parece ser una disminución en las aglomeraciones, no obstante, este resultado carece de evidencia, por lo que se hace necesario un cálculo cuantitativo de la dispersión en los dos catalizadores mediante técnicas complementarias como TEM.

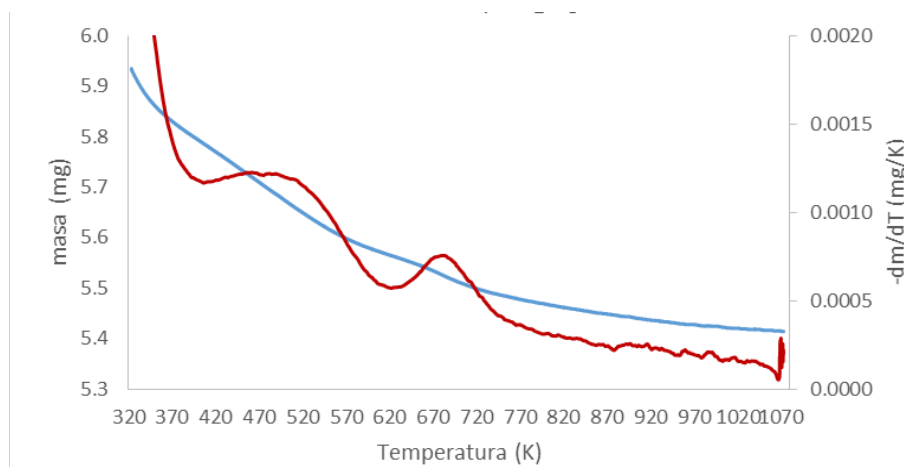
Las figuras 9a y 9b muestran respectivamente, las gráficas correspondientes al reporte de microanálisis para los catalizadores CuO/ γ -Al₂O₃ y CuO(3%B)/ γ -Al₂O₃. Estas figuras muestran la presencia de aluminio, Cobre y oxígeno, y las tablas 2 a y b presentan el porcentaje en peso de cada uno de los elementos identificados en las muestras estudiadas. Sin embargo, no existe evidencia contundente acerca de los óxidos presentes, por lo que se hacen necesarios estudios complementarios.

2.1.4 Análisis de la acidez

Figura 10. Perfiles para la desorción térmica de piridina en el catalizador a) CuO/ γ -Al₂O₃ y b) CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃.



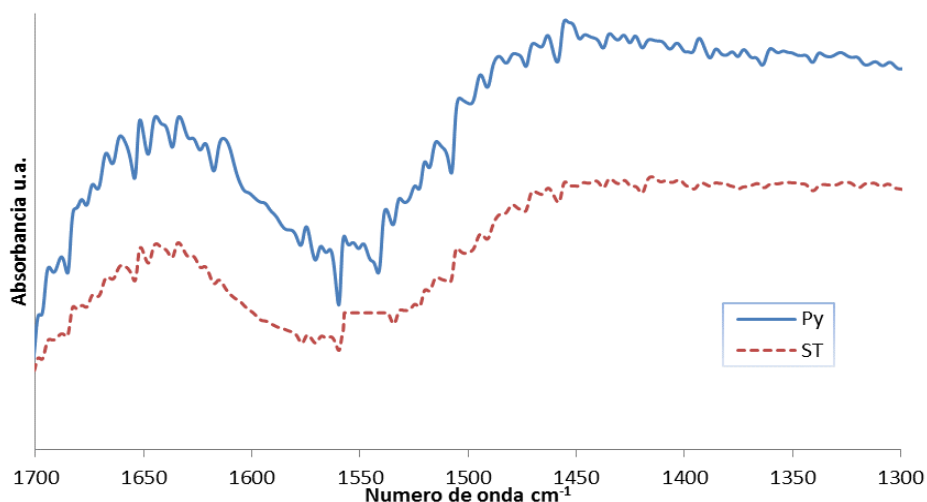
b)



En la Figura 10 se muestran las curvas dm/dT (Línea roja) correspondientes a los catalizadores $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}(5\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ expuestos a vapor piridina. Para el catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encontró en la curva dm/dT un pico de desorción de piridina en un rango de temperatura de 410-580 K correspondiente a una acidez baja. Para cuantificar la desorción de piridina en este pico se integró, obteniéndose un valor de acidez baja de 0.033 mmol py/g- catalizador.

En el catalizador de $\text{CuO}(5\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se identificaron dos picos de desorción de piridina el primero se encuentra en el rango de temperatura 373-573 K correspondiente a acidez baja y el segundo en el rango de temperatura de 623-723 K correspondiente a acidez media. Para cuantificar la desorción de piridina en estos picos se integró y se obtuvo como resultado una acidez baja de 0.075 mmol py/g-catalizador y como acidez media 0.037 mmol py/g-catalizador. Al comparar los resultados de acidez del catalizador $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\text{CuO}(5\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se evidencia un aumento de la acidez en el catalizador con presencia de B.

Figura 11. Comportamiento de los espectros DRIFTS (Espectros infrarrojo) del catalizador CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃



La Figura 11 muestra una gráfica que representa el comportamiento de los espectros DRIFTS (Espectros infrarrojos) de CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃ con piridina (línea azul) y CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃ sin piridina (línea roja). En la figura se observa que en la muestra con piridina se obtiene un mejor espectro logrando evidenciar picos significativos cercanos a 1434, 1490, 1540, 1635 y 1685 cm⁻¹. Estudios realizados anteriormente en condiciones similares a la muestra tratada CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃, concluyen que en el comportamiento de los espectros DRIFTS, aquellos picos cercanos a 1434 y 1685 cm⁻¹ corresponden a la piridina fisisorbida [22]. Los picos cercanos a 1445, 1485, 1578, 1590 y 1613 cm⁻¹ determinan presencia de sitios ácidos de Lewis y aquellos picos cercanos a 1485, 1540, 1606 y 1635 corresponden a sitios ácidos de Bronsted [23].

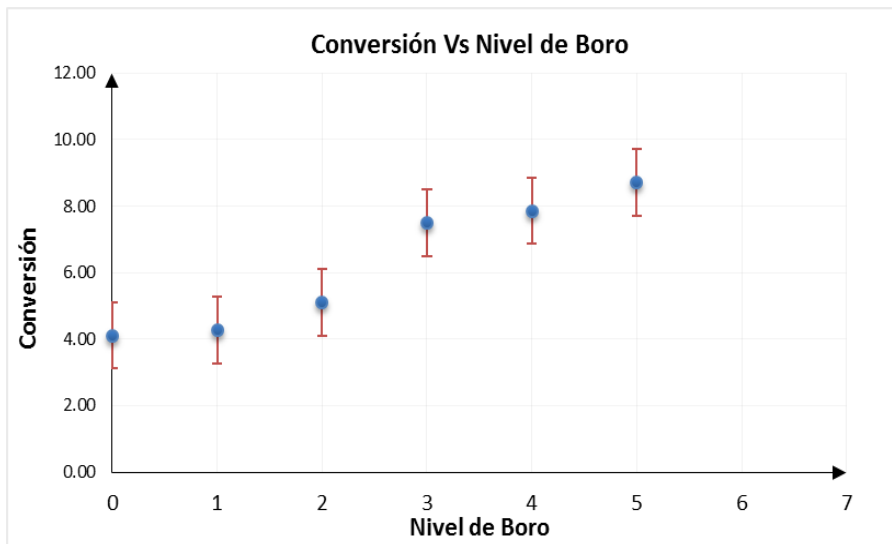
Lo anterior sugiere que la muestra estudiada CuO(5%B)/ γ -Al₂O₃ presenta algunos sitios ácidos combinados Lewis-Bronsted, por a la presencia del pico 1490 cm⁻¹ de poca intensidad. Según el espectro, existen pocos sitios ácidos de Lewis (1434 y 1685 cm⁻¹), debido a la baja intensidad de estos picos. No obstante, los pico de 1540 y 1635 cm⁻¹, de alta intensidad, permiten deducir que hay mayor número de sitios Bronsted en la muestra. En conclusión y teniendo en cuenta lo expuesto

anteriormente, la muestra del catalizador de $\text{CuO}(5\%B)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene mayor sitios ácidos Bronsted en comparación con los resultados de las muestras de alumina presentadas en los estudios realizados por BREEN et al, [14]. Estos hallazgos son de vital importancia, debido a que la reacción de hidrogenólisis de glicerol tiene lugar en los sitios ácidos de Bronsted. Por ende, al conseguir aumentar la cantidad de estos sitios en el catalizador, se logra aumentar su actividad catalítica representada por un aumento en la conversión.

2.2 EVALUCIÓN CATALÍTICA

2.2.1 Análisis de conversión

Figura 12. Porcentaje de conversión con la media de cada nivel de B.



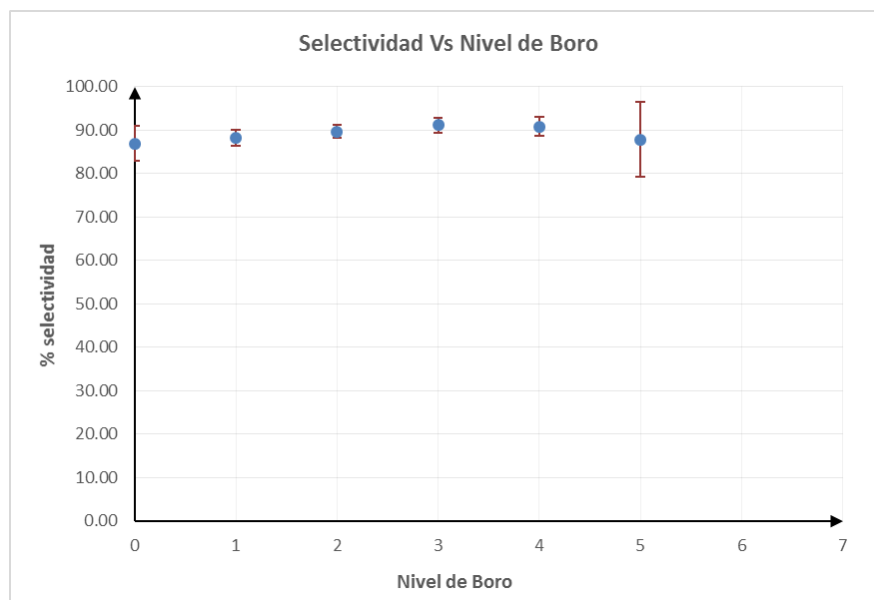
En la Figura 12 se representa la media para cada uno de los niveles de B_2O_3 respecto al porcentaje de conversión. Al analizar el gráfico se observa que las medias se encuentran distribuidas de forma desigual, por tanto se puede inferir que no existe igualdad de medias, demostrando así que al menos uno de los niveles de los tratamientos influye significativamente en el porcentaje de conversión. Por otro lado se observa que el nivel del tratamiento con mayor

intervalo es el nivel 1%B y el de mayor el nivel 3%B, evidenciando la posible influencia de variables externas que hayan afectado el proceso en dicho nivel.

Se muestra una tendencia de aumento en la conversión a medida que aumenta el nivel de B. No obstante, en el primer nivel 1%B no se obtiene una diferencia significativa en comparación con el catalizador base (sin boro), esto se debe a que no se genera la suficiente acidez para que se propicie un aumento en la conversión [4], a partir del nivel 2%B se observa una diferencia significativa con el catalizador base, obteniendo en el nivel de 5%B la más alta conversión. Esto indica que la adición de B afecta directamente en la conversión debido a que posiblemente evita la aglomeración de las nanopartículas de cobre y hace que se obtenga una mejor actividad catalítica [4]. Dicha afirmación se validó con un análisis de varianza para la concentración (Anexo C).

2.2.2 Análisis de selectividad

Figura 13. Porcentaje de selectividad con la media de cada nivel de B.



En la Figura 13 se representa con barras de error la media para cada uno de los niveles de B con respecto al porcentaje de selectividad. Al analizar el gráfico se

observa que los catalizadores estudiados evidentemente presentan una preferencia hacia el 1,2-PDO. Cabe resaltar que dicha afirmación se validó mediante un análisis de varianza (Anexo D). Por otro lado, existen dos medias que sobresalen del promedio, la primera es la media correspondiente al nivel 1%B, esto puede atribuirse a que el cromatógrafo no detectó la HA en una de las muestras de este nivel la cual obtuvo 100% en selectividad. La segunda es la media del nivel 5%B, ya que una de sus muestras reportó selectividad de 78.04%, esta dispersión posiblemente se debe a una falta de homogeneidad debido a la variación en los pesos en la preparación de los catalizadores, aunque se trataron de preparar lo más similar posible, no se puede obtener una medición exacta siempre.

3. CONCLUSIONES

- Al incorporar boro en catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se evidencia un aumento en la cantidad de sitios ácidos de Bronsted, lo que resultó en un aumento en la acidez total del catalizador.
- La hidrogenólisis de glicerol usando catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas de boro, mostró un mejor desempeño en la actividad catalítica, puesto que presentó un aumento significativo en la conversión a medida que se incrementó la cantidad de B.
- Se puede inferir que existe una relación directa entre la acidez descrita por la presencia de sitios ácidos de Bronsted y la conversión en la hidrogenólisis catalítica de glicerol a 1,2-PDO.
- En los catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CuO}(1\%\text{B})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no hubo variación significativa en la conversión, esto pudo deberse a que la acidez del catalizador con 1% B es parecida al catalizador de Cu, en otras palabras, el catalizador no propicia suficientes sitios ácidos para favorecer la hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO y aumentar así la conversión.
- La impregnación a humedad incipiente es un método adecuado para la síntesis de catalizadores de $\text{CuO}(\text{B})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a que no se afecta la estructura del soporte con la incorporación de CuO y B_2O_3 .

4. RECOMENDACIONES

En el anterior estudio se evaluó y analizó un gran número de variables, sin embargo, a fin de afianzar y profundizar los resultados se hace necesario hacer las siguientes recomendaciones:

- ✓ Como en el mercado se generan diferentes tipos de glicerina, se recomienda estudiar el efecto de la concentración de glicerol en la reacción.
- ✓ Los equipos con los cuales se cuenta en el laboratorio tienen limitaciones de temperatura y presión, por ende, es preciso evaluar el efecto de estas variables en la actividad catalítica de la hidrogenólisis de glicerol.
- ✓ Aunque la impregnación húmeda incipiente presentó excelentes resultados, se recomienda analizar los diferentes métodos de preparación a fin de analizar su relación con la conversión y la selectividad en la hidrogenólisis de glicerol.
- ✓ Como se mencionó a lo largo de este estudio, el soporte es de vital importancia para el desempeño del catalizador, se sugiere un estudio complementario evaluando la actividad catalítica variando los soportes del catalizador.
- ✓ Se recomienda realizar un estudio de la cinética de reacción con el fin de evidenciar el efecto que tiene la incorporación de $\text{CuO}(\text{B})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su influencia en productos obtenidos en base al tiempo de reacción.
- ✓ Se recomiendan técnicas de caracterización complementarias para los catalizadores, a fin de confirmar los óxidos presentes y la dispersión de los catalizadores de $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la impregnación con boro.

- ✓ Se recomienda realizar reacciones experimentales complementarias empleando catalizadores usados para estudiar la actividad y estabilidad de los mismos una vez han sido utilizados.

5. REFERENCIAS

- [1] N. a. Owen, O.R. Inderwildi, D. a. King, The status of conventional world oil reserves-Hype or cause for concern?, *Energy Policy*. 38 (2010) 4743–4749. .
- [2] M. Manríquez-Ramírez, R. Gómez, J.G. Hernández-Cortez, A. Zúñiga-Moreno, C.M. Reza-San Germán, S.O. Flores-Valle, Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO-NaOH, MgO-KOH and MgO-CeO₂ as solid basic catalysts, *Catal. Today*. 212 (2013) 23–30..
- [3] Dnp. Lineamientos de Política para Promover la Producción Sostenible de Biocombustibles en Colombia. [EN LINEA].[Consultado Abril de 2015] disponible en <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-488.htm>
- [4] S. Zhu, X. Gao, Y. Zhu, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *J. Catal.* 303 (2013) 70–79. doi:10.1016/j.jcat.2013.03.018.
- [5] C. a G. Quispe, C.J.R. Coronado, J. a. Carvalho, Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 475–493.
- [6] D. Chaverra, J Mercado. Financial evaluation of a producer of biodiesel plant oils from kitchen.Colombia, 2011. Trabajo de grado, Universidad nacional de colombia.
- [7] W. T., P. G, Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates, 1 (2004).

- [8] J. a. Posada, L.E. Rincón, C. a. Cardona, Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 282–293.
- [9] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, et al., Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7088–7092.
- [10] Y. Zhu, Y. Zhu, G. Ding, S. Zhu, H. Zheng, Y. Li, Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of support, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 296–304.
- [11] F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol – gel prepared Al₂O₃, in: *Appl. Catal.*, 2005: pp. 135–145.
- [12] .B. Condon. Surface Area and Porosity determinations by physisorption. *Adv. Catal.*, Academic Press, (2006) 40-50.
- [13] L. Buning, I.S.O. Store, *International Standard Iso* (2008), 388-464,..
- [14] C.R. Reddy, Y.S. Bhat, G. Nagendrappa, B.S. Jai Prakash, Bronsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, *Catal. Today.* 141 (2009) 157–160.
- [15] T.S. Yang, T.H. Chang, C.T. Yeh, Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina, *J. Mol. Catal. A Chem.* 115 (1997) 339–346..
- [16] Fogler, H.S., *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, Pearson educación, México, (2008), pp. 598-604.
- [17] T. Bet, *Assessment of Surface Area and properties of aluminum borates*, (1938) 150-160..

- [18] M.M. Hossain, Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil, *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 15–23. doi:10.1016/j.cej.2006.07.003.
- [19] S. a El-hakam, Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates – alumina catalysts, *Mater. Lett.* (1998) 167–173.
- [20] X. Guo, D. Mao, G. Lu, S. Wang, G. Wu, The influence of la doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 345 (2011) 60–68.
- [21] L. Zhang, T. Balz, M. Liao, Satellite SAR geocoding with refined RPC model, *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 69 (2012) 37–49.
- [22] Y. Amada, Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 105 (2011) 117–127..
- [23] D. Liang, J. Gao, H. Sun, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 423–432.

BIBLIOGRAFÍA

Amada, Y., Shinmi, Y., Koso, S., Kubota, T., Nakagawa, Y., Tomishige, K.; Reaction mechanism of the glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol over Ir-ReOx/SiO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 105 (2011) 117–127.

Bet, T.; Assessment of Surface Area and properties of aluminum borates, (1938) 150-160.

Buning, L., Store, I.S.O.; International Standard Iso (2008), 388-464

Chaverra, D., Mercado, J.; Financial evaluation of a producer of biodiesel plant oils from kitchen.Colombia, 2011. Trabajo de grado, Universidad nacional de colombia.

Condon, B.; Surface Area and Porosity determinations by physisorption. *Adv. Catal.*, Academic Press, (2006) 40-50.

Dnp. Lineamientos de Política para Promover la Producción Sostenible de Biocombustibles en Colombia. [EN LINEA]. [Consultado Abril de 2015] disponible en <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-488.htm>

Dumeignil, F., Sato, K., Imamura, M., Matsubayashi, N.; Characterization and hydrodesulfurization activity of CoMo catalysts supported on sol – gel prepared Al₂O₃, in: *Appl. Catal.*, 2005: pp. 135–145.

El-hakam, S. a.; Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates – alumina catalysts, *Mater. Lett.* (1998) 167–173.

Fogler, H.S.; Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Pearson educación, México, (2008), pp. 598-604.

Guo, X., Mao, D., Lu, G., Wang, S., Wu, G.; The influence of la doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 345 (2011) 60–68.

Hossain, M.M.; Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil, *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 15–23. doi:10.1016/j.ccej.2006.07.003.

Liang, D., Gao, J., Sun, H., Chen, P., Hou, Z., Zheng, X.; Selective oxidation of glycerol with oxygen in a base-free aqueous solution over MWNTs supported Pt catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 423–432.

Manrriquez-Ramírez, M., Gómez, R., Hernández-Cortez, J.G., Zúñiga-Moreno, A., Reza-San Germán, C.M., Flores-Valle, S.O.; Advances in the transesterification of triglycerides to biodiesel using MgO-NaOH, MgO-KOH and MgO-CeO₂ as solid basic catalysts, *Catal. Today.* 212 (2013) 23–30.

Owen, N. a., Inderwildi, O.R., King, D. a.; The status of conventional world oil reserves-Hype or cause for concern?, *Energy Policy.* 38 (2010) 4743–4749.

Posada, J. a., Rincón, L.E., Cardona, C. a., Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem, *Bioresour. Technol.* 111 (2012) 282–293.

Quispe, C. a G., Coronado, C.J.R., Carvalho, J. a.; Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 475–493.

Reddy, C.R., Bhat, Y. S., Nagendrappa, G., Jai Prakash, B. S.; Bronsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy, *Catal. Today.* 141 (2009) 157–160.

W. T., P. G.; Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I — Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates, 1 (2004).

Yang, T.S., Chang, T.H., Yeh, C.T.; Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina, *J. Mol. Catal. A Chem.* 115 (1997) 339–346.

Yuan, Z., Wang, J., Wang, L., Xie, W., Chen, P., Hou, Z.; Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7088–7092.

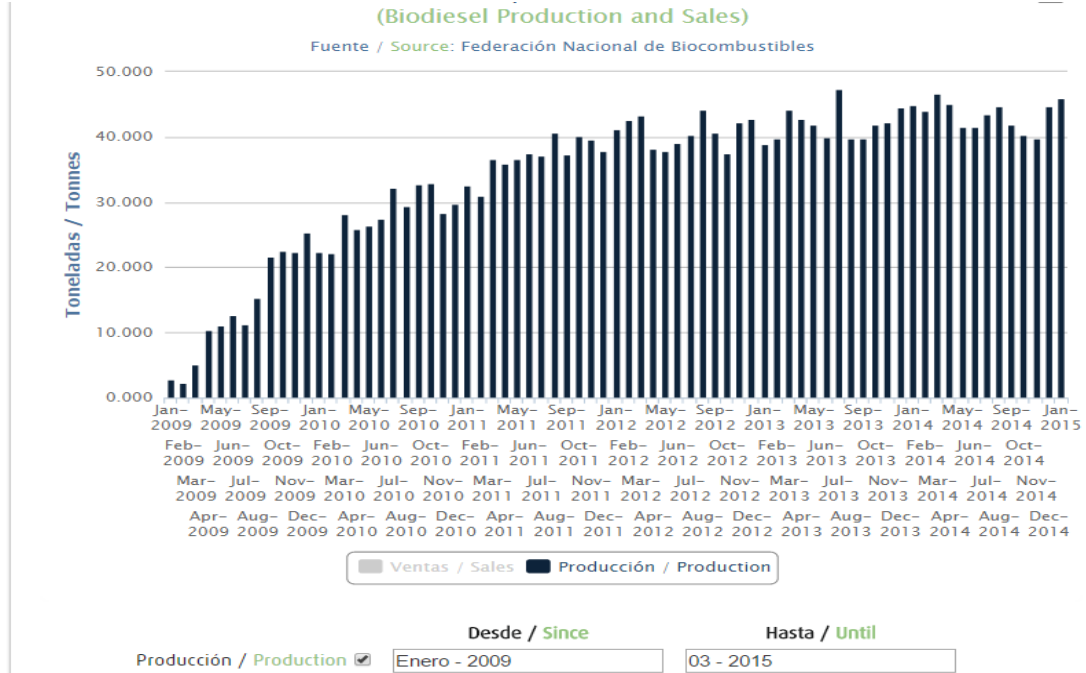
Zhang, L., Balz, T., Liao, M.; Satellite SAR geocoding with refined RPC model, *ISPRS J. Photogramm. Remote Sens.* 69 (2012) 37–49.

Zhu, S., Gao, X., Zhu, Y., Zhu, Y., Zheng, H., Li, Y.; Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol, *J. Catal.* 303 (2013) 70–79. doi:10.1016/j.jcat.2013.03.018.

Zhu, Y., Zhu, Y., Ding, G., Zhu, S., Zheng, H., Li, Y.; Highly selective synthesis of ethylene glycol and ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu catalysts: Influence of support, *Appl. Catal. A Gen.* 468 (2013) 296–304.

ANEXOS

Anexo A. Producción de biodiesel en el país desde 2009 hasta 2014.



Anexo B. Limitaciones difusionales.

El objetivo es detectar cual resistencia es la más grande (es decir, el paso más lento). Primero, el hidrógeno es absorbido por la glicerina, posteriormente este se difunde a la superficie externa del poro del catalizador, luego, se difunde dentro del poro de catalizador donde reacciona con la glicerina, para formar 1,2-PDO. Después el 1,2 PDO se difunde afuera del poro del catalizador concentrándose en el seno del líquido.

Tasa de absorción de gas.

La velocidad de absorción de H₂ por unidad de volumen de glicerina es.

$$R_A = k_b \cdot a_b \cdot (C_i - C_b) \quad (1)$$

Donde

k_b = coeficiente de transferencia de masa para la absorción de gas.

a_b = área de superficie del poro.

C_i = concentración de H_2 en la interfaz.

C_b = concentración mayor de H_2 en solución.

La ecuación (1) da la tasa de transporte H_2 desde la interfaz de gas-líquido al seno del líquido.

Transporte al catalizador.

La tasa de transferencia de masa de H_2 a partir del seno de la solución a la superficie externa de las partículas de catalizador es.

$$R_A = k_c \cdot a_c \cdot m \cdot (C_b - C_s) \quad (2)$$

k_c = coeficiente de transferencia de masa de partículas.

a_c = superficie externa de las partículas.

m = concentración en masa de catalizador; el parámetro m también se conoce como la carga de catalizador.

C_s = concentración de H_2 en la superficie externa del poro del catalizador.

Difusión y reacción en el poro del catalizador.

El factor de eficacia interna es la relación de la tasa real de reacción, $-r'_A$, a las $-r'_{AS}$ tasa que existiría si todo el interior del poro fuera expuesto a la concentración de reactivo en el superficie externa, C_{AS} . En consecuencia, la tasa real de reacción por unidad de masa de catalizador se puede escribir.

$$-r'_A = \eta \cdot (-r'_{AS}) \quad (3)$$

Multiplicando por la masa de catalizador por unidad de volumen de la solución, se obtiene la velocidad de reacción por volumen de solución:

$$-r'_A = m^* \eta^* (-r'_{AS}) \quad (4)$$

La ley de velocidad

La ley de velocidad es de primer orden, sin embargo, ya que la fase líquida es esencialmente todo glicerol, y su concentración, C_L se mantiene prácticamente constante con respecto a su concentración inicial C_{L0} , por consiguiente para pequeñas concentraciones y tiempos de reacción moderados:

$$-r'_A = k^* C_{L0} \quad C = k^* C \quad (5)$$

La velocidad de reacción evaluada en la superficie externa del poro es.

$$-r'_{As} = k^* C_s \quad (6)$$

Donde C_s = concentración de hidrógeno en la superficie externa del poro

k = velocidad de reacción específica

La determinación de la etapa limitante.

$$R_A = k_b a_b (C_i - C_b) = k_c a_c m^* (C_b - C_s) = m^* \eta^* (-r'_{AS}) \quad (7)$$

La ecuación (7) se puede reorganizar de la siguiente forma.

$$\frac{R_A}{k_b a_b} = C_i - C_b \quad (8)$$

$$\frac{R_A}{k_c a_c m} = C_b - C_s \quad (9)$$

$$\frac{R_A}{k \eta m} = C_s \quad (10)$$

La adición de las ecuaciones da como resultado.

$$R_A \left(\frac{1}{k_b a_b} + \frac{1}{k_c a_c m} + \frac{1}{k \eta m} \right) = C_i \quad (11)$$

Reorganizando

$$\frac{C_i}{R_A} = \frac{1}{k_b a_b} + \frac{1}{m} \left(\frac{1}{k_c a_c} + \frac{1}{k\eta} \right) \quad (12)$$

Cada uno de los términos es una resistencia a la tasa global de reacción de manera que:

$$\frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_c + r_r) \quad (13)$$

O de la siguiente forma:

$$\frac{C_i}{R_A} = r_b + \frac{1}{m} (r_{cr}) \quad (14)$$

Dividiendo por C_i se obtiene que:

$$\frac{1}{R_A} = \frac{r_b}{C_i} + \frac{1}{m} \left(\frac{r_{cr}}{C_i} \right) \quad (15)$$

Donde:

$$\frac{r_b}{C_i} = \frac{1}{k_b a_b} = \text{Resistencia a la absorción de gas.}$$

$$\frac{r_c}{C_i} = \frac{1}{k_c a_c} = \text{Resistencia al transporte H}_2 \text{ a la superficie del poro del catalizador.}$$

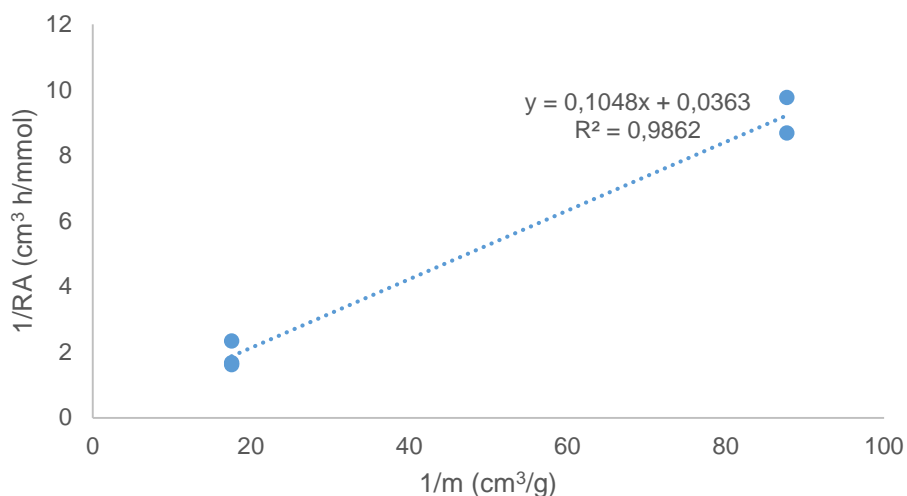
$$\frac{r_r}{C_i} = \frac{1}{k\eta} = \text{Resistencia a la difusión y la reacción superficial.}$$

$$r_{cr} = r_r + r_c \text{ (Resistencia combinada de la difusión interna, la reacción y difusión externa) (17)}$$

Como se puede observar en la ecuación (15) el resultado del tratamiento matemático realizado es una línea recta donde la pendiente es la resistencia combinada r_{cr} y el corte es la resistencia a la absorción del gas r_b . Para poder calcular cual es la resistencia dominante en la reacción, se procedió a realizar una serie de reacciones con diferente masa de catalizador para obtener los valores de $1/m$ tomando como criterio dos niveles baja masa de catalizador (0.1 g) y alta

masa de catalizador (0.5 g.) El volumen de la glicerina se mantuvo constante. Los tiempos de cada reacción son diferente con el fin de obtener los valores de $1/R_A$.

Figura. Resistencia dominante.



Como se puede observar en la figura las reacciones que se realizaron tanto en el nivel bajo de masa de catalizador y en el nivel alto no se encuentra una alta dispersión en los puntos. Por otro lado se obtuvo un intercepto muy pequeño por lo cual se puede la resistencia dominante en la reacción es r_{cr} . Esta resistencia es la que existe en la fase de difusión interna y externa del poro del catalizador y también tiene en cuenta la reacción superficial a partir de este resultado se determinaron las condiciones de reacción.

Anexo C. Análisis de varianza para la conversión

En el proceso de obtención de 1,2-PDO se partió de un diseño de experimento de una variable dependiente con (a) niveles del factor (A). Para determinar el efecto de dicha variable independiente sobre la variable de respuesta. Se seleccionó como variable independiente la cantidad de boro en cada reacción, a partir de lo cual se procedió a analizar el efecto principal del factor en la conversión del catalizador.

El diseño factorial consta de 3 réplicas con un total de 18 corridas que fueron realizadas de manera aleatoria garantizando las mismas condiciones del experimento para cada variable independiente y evitando un sesgo muestral. Los (a) niveles de las concentraciones de boro fueron de una escala de 0%-5%. Inicialmente se realizó la validación del modelo por medio del supuesto de normalidad, independencia y homocedasticidad o prueba de barlet anexo C, para determinar el ajuste de un modelo de ANOVA simple de un solo factor al experimento desarrollado.

Las variables continuas de fenómenos aleatorios tienden a comportarse probabilísticamente mediante la distribución normal, es el límite al que convergen tanto variables aleatorias continuas como discretas. En el diseño de experimento que se desarrolla a continuación la validación del supuesto de normalidad cumple un objeto muy importante ya que la no normalidad afectaría el modelo de los efectos aleatorios. Y la presencia de puntos residuales atípicos podría generar distorsiones en el análisis de varianza.

Por otro lado por medio de la validación del supuesto de independencia se buscó detectar las correlaciones entre los residuales. Al tener tendencias positivas o negativas de los mismos, implicaría un riesgo potencial en el análisis de varianza, por ello la aleatorización adecuada del experimento se desarrolló como un paso importante para conseguir la independencia de los datos.

Por último se validó el supuesto de homocedasticidad; empleado para determinar la igualdad de varianzas de los tratamientos. Es un procedimiento que utiliza el cálculo de un estadístico cuya distribución de muestreo está aproximadamente muy cerca de la distribución ji-cuadrada con $a-1$ grados de libertad. Dicha prueba se realizó teniendo en cuenta la validación del supuesto de normalidad, ya que cuando la normalidad se encuentra en duda no es recomendable realizarlo.

Una vez validado los supuestos se procedió a desarrollar el análisis de varianza y determinar el nivel de significancia del efecto de la concentración de boro sobre la conversión del catalizador

En el análisis de varianza se obtuvieron los valores del F observado, el F crítico y el valor p. Se determinó el nivel de significancia de la concentración de boro sobre la conversión del catalizador, obteniendo las conclusiones al respecto. El Software empleado para el análisis del experimento fue statgraphics Centurion. Versión IV.

Tabla 3. Tipos de variables

Independiente	Concentración de boro
Dependiente	Conversión de glicerina

Los resultados obtenidos a partir del análisis de varianza de un solo factor se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Análisis de varianza (ANOVA) para la conversión.

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE LOS CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO (MS)	F ₀	F _(crítico)	VALOR P
ENTRE LOS TRATAMIENTOS	60.24	5	12.05	121.3	3.11	7.63E-10
ERROR	1.19	12	0.1			
TOTAL	61.43	17				

En la Tabla 4 ANOVA se descompone la varianza de conversión en dos componentes: un componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, que en este caso es igual a 121.30, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor de F₀ es mayor al F crítico existe una diferencia estadísticamente significativa en la conversión entre un nivel de porcentaje de boro y otro, con un nivel del 95.0% de confianza. Por ende al rechazar la hipótesis nula se puede concluir que existe un efecto significativo del porcentaje de boro sobre el nivel de conversión de la glicerina.

Seguido del análisis de varianza desarrollado se procedió a realizar la prueba de rangos múltiples, para determinar las diferencias significativas entre las medias de los tratamientos del factor (A). Obteniendo como resultado lo siguiente:

Tabla 5. Prueba de rangos múltiples.

Contraste	Diferencia	+/- Límites
0 y 1	-0,16	0,56
0 y 2	-0,99	0,56
0 y 3	-3,39	0,56
0 y 4	-3,75	0,56
0 y 5	-4,61	0,56
1 y 2	-0,83	0,56
1 y 3	-3,23	0,56
1 y 4	-3,59	0,56
1 y 5	-4,45	0,56
2 y 3	-2,40	0,56
2 y 4	-2,76	0,56
2 y 5	-3,62	0,56
3 y 4	-0,36	0,56
3 y 5	-1,22	0,56
4 y 5	-0,86	0,56

En la Tabla 5 se muestra un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. Los tratamientos seleccionados indican que estos pares muestran diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. No existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos niveles que no se encuentran seleccionados. El método empleado para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa fue (LSD) de Fisher. Con este método se tuvo en cuenta el riesgo del 5.0% al decir que cada par de medias es significativamente diferente.

Anexo D. Análisis de varianza para la selectividad

Para la selectividad se realizó la validación del modelo por medio del supuesto de normalidad, independencia y homocedasticidad o prueba de barlet anexo D, de igual forma que en análisis anterior, Una vez validado los supuestos se procedió a desarrollar el análisis de varianza y determinar el nivel de significancia del efecto de la concentración de boro sobre la selectividad del catalizador y se obtuvieron los valores del F observado, el F crítico y el valor p. Se determinó el nivel de significancia de la concentración de boro sobre la selectividad del catalizador, obteniendo las conclusiones al respecto. El Software empleado para el análisis del experimento fue statgraphics Centurion. Versión IV.

Tabla 6. Tipos de variables.

Independiente	Concentración de boro
Dependiente	Selectividad a 1,2-PDO

El análisis de varianza que se realizó para la variable respuesta selectividad se presenta en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis de varianza (ANOVA) para la selectividad.

FUENTE DE VARIACIÓN	SUMA DE LOS CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO (MS)	F ₀	F _(crítico)	VALOR P
ENTRE LOS TRATAMIENTOS	52	5	10	0.4078	3.1059	0.8344
ERROR	307	12	26			
TOTAL	359	17				

En la Tabla 6 se observa el componente entre-grupos y un componente dentro-de-grupos. La razón-F, es igual a 0.4078. Debido a que el valor de F₀ es menor al F_{crítico} no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de conversión entre un nivel de porcentaje de boro y otro, con un nivel del 95.0% de confianza. Por ende no se rechazar la hipótesis nula y se puede concluir que no

existe un efecto significativo del porcentaje de boro sobre la selectividad de la reacción.

Tabla 8 Prueba de rangos múltiples.

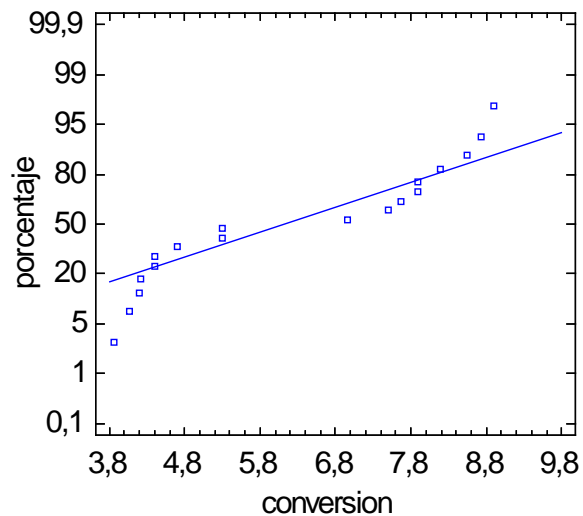
Contraste	Diferencia	+/- Límites
0 - 1	-4.50	9
0 - 2	-2.71	9
0 - 3	-4.23	9
0 - 4	-3.88	9
0 - 5	-0.93	9
1 y 2	1.79	9
1 y 3	0.28	9
1 y 4	0.62	9
1 y 5	3.57	9
2 y 3	-1.51	9
2 y 4	-1.17	9
2 y 5	1.78	9
3 y 4	0.34	9
3 y 5	3.29	9
4 y 5	2.95	9

En la Tabla 8 se muestra un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. En este caso ningún par de medias de los tratamientos muestra diferencias estadísticamente significativas con un nivel del 95.0% de confianza. El método empleado para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher.

Anexo E. Supuestos de normalidad e independencia para la conversión.

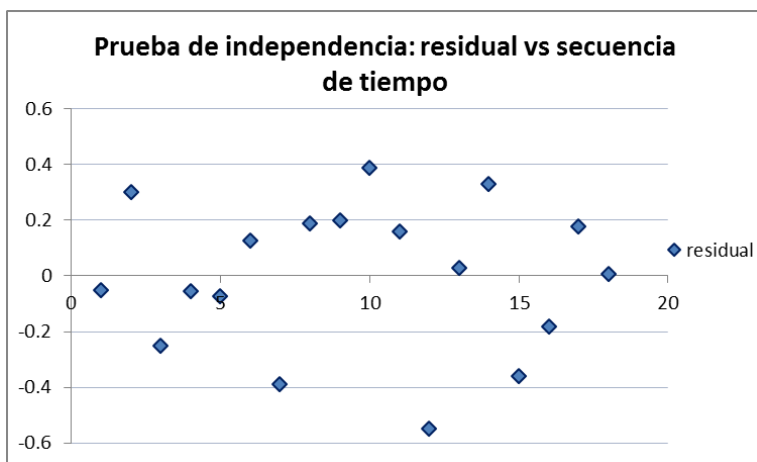
Se desarrolló un histograma de los residuales para validar el supuesto, obteniendo una gráfica de probabilidad y confrontando el ajuste de los datos del experimento.

Gráfico de Probabilidad Normal



Hay un ajuste de los tratamientos a la línea de normalidad por consiguiente los datos tienen un comportamiento normal.

Para el supuesto de independencia se hizo la validación d por medio del gráfico de dispersión a partir de los residuales vs los valores ajustados.

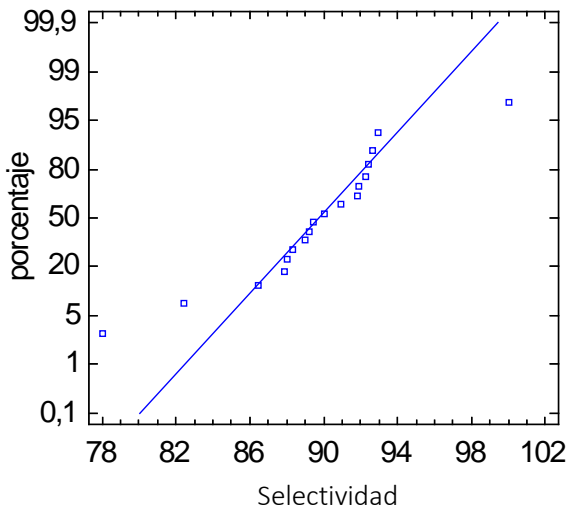


En la gráfica no se evidencia ninguna estructura inusual.

Anexo a. Supuestos de normalidad e independencia para la selectividad.

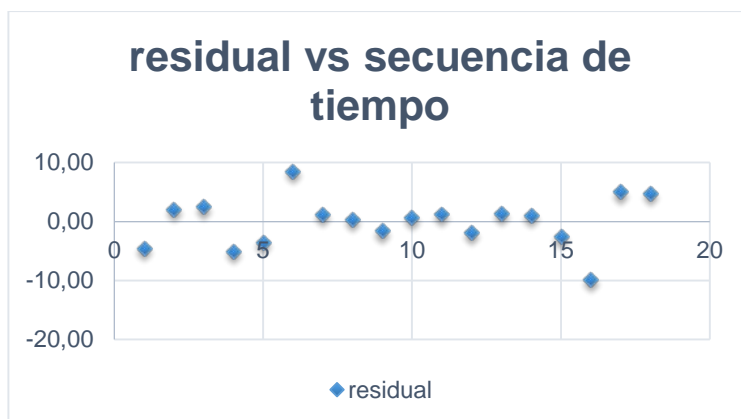
Se desarrolló un histograma de los residuales para validar el supuesto, obteniendo una gráfica de probabilidad y confrontando el ajuste de los datos del experimento.

Gráfico de Probabilidad Normal



Hay un ajuste de los tratamientos a la línea de normalidad por consiguiente los datos tienen un comportamiento normal.

Para el supuesto de independencia se hizo la validación d por medio del gráfico de dispersión a partir de los residuales vs los valores ajustados.



En la gráfica no se evidencia ninguna estructura inusual.