

ETERIFICACIÓN DE GLICEROL CON *TERC*-BUTANOL
UTILIZANDO CATALIZADORES ÁCIDOS TIPO ZEOLITA Y
ZIRCONIAS

Miguel Alberto Osejo Knudson

Tesis de maestria

Universidad del Valle – 2018

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS-QUÍMICA

**ETERIFICACIÓN DE GLICEROL CON *TERC*-BUTANOL UTILIZANDO
CATALIZADORES ÁCIDOS TIPO ZEOLITA Y ZIRCONIAS**

MIGUEL ALBERTO OSEJO KNUDSON

DIRECTOR:
JULIÁN D. URRESTA ARAGON, Dr. Sc.

SANTIAGO DE CALI
MARZO DE 2017

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE ESQUEMAS	V
LISTA DE TABLAS	VI
RESUMEN	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES	2
Glicerol	2
Transformación catalítica del glicerol	7
Éteres de glicerol	9
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
OBJETIVOS.....	12
Objetivo general.....	12
Objetivos específicos	12
METODOLOGÍA.....	13
Obtención de catalizadores.....	13

Caracterización de catalizadores	15
Pruebas catalíticas.....	17
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
Obtención y caracterización de catalizadores	19
Pruebas catalíticas.....	31
CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de 1 glicerol, 2 carbonato de glicerol, 3 ácido acrílico, 4 epiclorhidrina, 5 1,3-propanodiol.....	3
Figura 2. Difractograma de DRX de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso (c).....	21
Figura 3. Espectros de RMN- ²⁷ Al de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso. Recuadro: ampliación de la región característica de las señales de Al ³⁺ dentro de la estructura de la zeolita.....	22
Figura 4. Espectros RMN- ²⁹ Si de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso (c).....	22
Figura 5. Difractograma de DRX de óxido de zirconio monoclinico (ZrO ₂ -M) (a), tetragonal (ZrO ₂ -T y ZrO ₂ -TSG) (b).....	24
Figura 6. Espectros de infrarrojo del óxido de zirconio monoclinico (ZrO ₂ -M) (a) y tetragonal (ZrO ₂ -T) (b).....	25
Figura 7. Espectros de infrarrojo con adsorción de piridina de los catalizadores ZrO ₂ -M, ZrO ₂ -T y ZrO ₂ -TSG.....	27
Figura 8. Isotermas de adsorción de N ₂ de los catalizadores ZrO ₂ -M, ZrO ₂ -T y ZrO ₂ -TSG.....	28
Figura 9. Espectros de FTIR-Py de los catalizadores impregnados con La ₂ O ₃ de la zeolita H-Y (CBV 740) (a) y ZrO ₂ -T (b).....	30
Figura 10. Conversión de glicerol en dos sistemas de reacción: reflujo y autoclave. Condiciones de reacción: Cat. = A-15, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	31

Figura 11. Conversión de glicerol a diferentes tiempos de reacción. Condiciones de reacción: Cat. = A-15, [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C.....	32
Figura 12. Repetitividad del sistema de reacción de eterificación de glicerol con <i>tert</i> -butanol. Condiciones de reacción: Cat. = A-15, [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	33
Figura 13. Efecto de la temperatura de reacción y la relación molar G/TB sobre la conversión de glicerol (a) y selectividad hacia MTGEs, DTGEs (b). Cat. = ZrO ₂ -T....	34
Figura 14. Evaluación de zeolitas con diferente relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃ y estructura porosa. Condiciones de reacción. [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	36
Figura 15. Fenómenos de transferencia de masa en la reacción de eterificación de glicerol. Condiciones de reacción. Cat. = H-Y 40 (CVB 740), [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	37
Figura 16. Actividad catalítica de las zeolitas modificadas H-Y-DesAl y H-Y-Meso. Condiciones de reacción. [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	38
Figura 17. Actividad catalítica de la zeolita H-Y 40 (CBV 740) impregnada con óxidos de tierras raras. Condiciones de reacción. [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	40
Figura 18. Actividad catalítica de la zeolita H-Y 40 (CBV 740) con intercambio de iones H ⁺ por La ³⁺ . Condiciones de reacción. [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.....	41
Figura 19. Actividad catalítica de los óxidos de zirconio. Condiciones de reacción. [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6.....	42

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Oxidación de glicerol con dos tipos de sistemas catalíticos.....	6
Esquema 2. Reformado de glicerol con vapor.....	6
Esquema 3. Obtención de solketal y 1,3-PDO utilizando diferentes catalizadores ácidos.....	7
Esquema 4. Modos de coordinación de los iones sulfato sobre el $\text{ZrO}_2\text{-T}$	25

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunos derivados importantes del glicerol y su estado actual de producción.....	3
Tabla 1. Algunos derivados importantes del glicerol y su estado actual de producción, continuación.....	4
Tabla 2. Características de las zeolitas comerciales utilizadas como catalizadores.....	19
Tabla 2. Características de las zeolitas comerciales utilizadas como catalizadores, continuación.....	20
Tabla 3. Porcentaje de azufre en los catalizadores sulfatados.....	26
Tabla 4. Propiedades ácidas y texturales de los catalizadores de ZrO_2	27
Tabla 5. Cuantificación de La en los catalizadores soportados e impregnados con La y Ce.....	29

RESUMEN

El interés en el desarrollo de procesos catalíticos que buscan transformar el glicerol en diversidad de productos de mayor valor ha crecido durante los últimos años. En este trabajo de investigación se propone una serie de catalizadores ácidos tipo zeolitas y zirconias para la transformación de glicerol con *terc*-butanol con el objetivo de obtener éteres de glicerol como alternativa a los aditivos oxigenados disponibles en el mercado.

En primer lugar, se obtuvieron los catalizadores de óxido de zirconio por el método de impregnación y se modificaron con ácido sulfúrico para obtener su forma sulfatada. Seguidamente, estos catalizadores se impregnaron con elementos de tierras raras como La y Ce para obtener el óxido correspondiente. La actividad catalítica de los catalizadores preparados se comparó con el catalizador comercial A-15 el cual ha sido ampliamente utilizado en la literatura.

La reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol se exploró inicialmente con A-15 para establecer un punto de comparación, posteriormente, se evaluaron los catalizadores preparados utilizando porcentaje de conversión y selectividad como parámetros de desempeño. Se determinó que, entre los catalizadores propuestos, fueron los de acidez de Brønsted los que presentaron mejor actividad catalítica siendo la zeolita H-Y (CBV 740) y el ZrO_2 sulfatado los más destacados, con una conversión entre el 25 y 30 % y selectividad hacia los productos de interés DTGEs de aproximadamente 20 %.

Palabras clave: Óxido de zirconio sulfatado, acidez tipo Brønsted, elementos de tierras raras.

INTRODUCCIÓN

La catálisis heterogénea juega un rol importante en el desarrollo de la sociedad. Su aplicación en áreas como petroquímica, alimentos, sostenibilidad energética y medioambiente, ha permitido el desarrollo de procesos industriales, más limpios y eficientes, que hacen posible el aprovechamiento de los recursos disponibles y la valoración de subproductos obtenidos de los procesos industriales. Entre los catalizadores más importantes se encuentran los sólidos con características ácidas superficiales.

Las zeolitas sobresalen entre los catalizadores industriales por su diversidad estructural y variedad de aplicaciones. Son utilizadas en gran parte de los procesos industriales porque poseen excelente actividad y estabilidad, con un tiempo de vida útil de varios años y continúan siendo objeto de investigación por su potencial catalítico en nuevas reacciones de interés medioambiental como la transformación de glicerol (uno de los *Top 12* bloques de construcción según el departamento de energía de los Estados Unidos¹) en productos de mayor valor agregado.

De acuerdo con lo anterior, resulta apropiado el estudio de sistemas catalíticos ácidos que puedan ser aplicados en reacciones encaminadas al desarrollo de procesos sostenibles. Por tal razón, este trabajo se enfoca en el estudio de catalizadores ácidos tipo zeolitas y zirconias y su aplicación en la reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol.

ANTECEDENTES

En esta sección se describirán algunas generalidades sobre el glicerol, detallando su importancia y algunas de sus variadas aplicaciones. Se especificarán algunos trabajos recientes en los que se ha usado este compuesto como punto de partida para la obtención de derivados de alto valor económico e importancia industrial. En adición se citan algunos trabajos relevantes relacionados con la eterificación de glicerol.

Glicerol

El glicerol es un compuesto no tóxico, no contaminante, incoloro e inodoro de alto índice de viscosidad que hace parte de los sistemas biológicos como producto de la degradación de lípidos e intermediario en la fermentación de azúcares. A gran escala, el glicerol aparece como producto de la saponificación de grasas y aceites, y más recientemente, como principal subproducto del proceso de transesterificación de ácidos grasos en la obtención de Bio-diesel. Es usado en gran variedad de productos como humectante, aditivo en productos alimenticios, suavizante y excipiente en la elaboración de cosméticos y medicinas, y como antiséptico, entre otros.

Químicamente, el glicerol (Figura 1) pertenece a la familia de los alcoholes, posee dos grupos hidroxilo primarios y uno secundario por lo que puede participar de una amplia gama de reacciones químicas entre las que se destacan: la reducción²⁻⁴, oxidación⁵⁻⁸, oligomerización⁹⁻¹², deshidratación¹³⁻¹⁷, esterificación^{18,19}, eterificación²⁰⁻²⁶, etcétera²⁷⁻³⁰. Por su versatilidad química es considerado por el Departamento de

Energía de los Estados Unidos (DOE)¹ desde el 2004 como parte del *Top 12* de los productos derivados de la biomasa con mayor potencial para la producción de sustancias químicas de valor agregado que podrían soportar, económica y técnicamente, la producción de combustibles, energía y materias primas con un menor costo ambiental que los derivados del petróleo, y se ha mantenido en revisiones posteriores^{31,32},

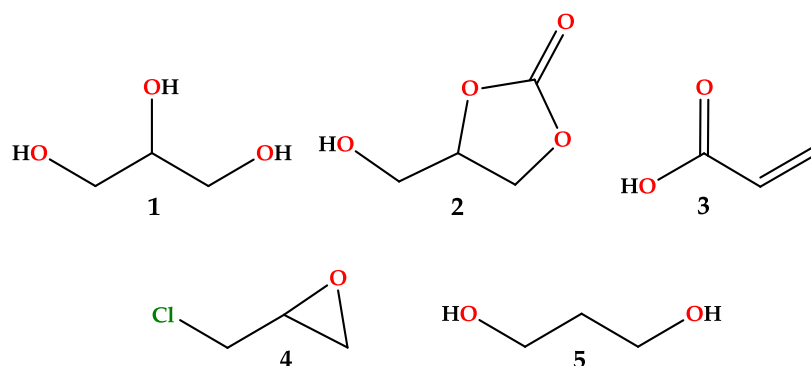


Figura 1. Estructura de 1 glicerol, 2 carbonato de glicerol, 3 ácido acrílico, 4 epiclorhidrina, 5 1,3-propanodiol.

Compañías como Dow®, Huntsman y Arkema han aprovechado la versatilidad química del glicerol, además de su disponibilidad y fácil implementación, para desarrollar procesos catalíticos eficientes para la producción y comercialización de epiclorhidrina, ácido acrílico, carbonato de glicerol y propilenglicol³² (Figura 1) que pueden ser usados como precursores en la fabricación de plásticos, resinas epóxicas, detergentes o como disolventes polares.

Durante la última década se han identificado cerca de veinte compuestos derivados del glicerol, entre precursores e intermediarios, con algún impacto significativo en la reducción de la dependencia de los derivados del petróleo (Tabla 1). Ejemplo de

ello son: la acroleína, gliceraldehído, ácido láctico, 3-hidroxipropanal, gas de síntesis, por mencionar algunos.

Tabla 1. Algunos derivados importantes del glicerol y su estado actual de producción^{31,32}.

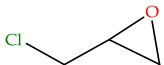
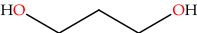
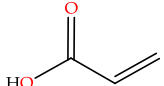
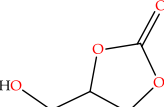
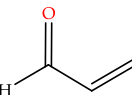
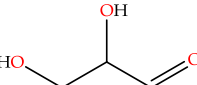
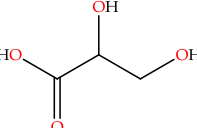
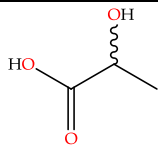
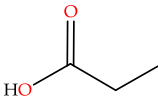
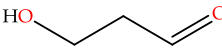
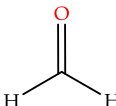
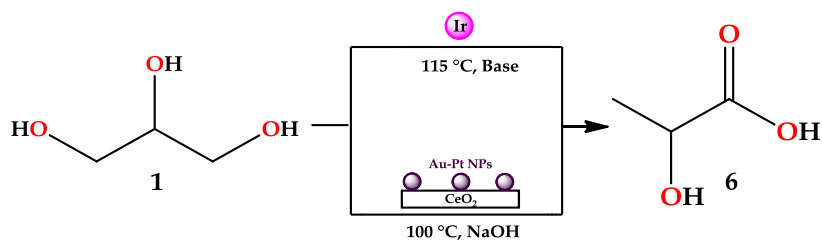
Compuesto	Estructura	Proceso	Estado
Epiclorhidrina		Cloración	Comercializado
PDO		Hidrogenólisis	Comercializado
Ácido acrílico		Deshidratación oxidativa	En proceso de comercialización
Carbonato de glicerol		Carbonatación	Comercializado
Acroleína		Deshidratación	Laboratorio
Gliceraldehído		Oxidación	Laboratorio
Ácido glicérico		Hidrogenólisis - Oxidación	Laboratorio
Etilenglicol		Hidrogenólisis	Laboratorio
Acetaldehído		Deshidratación	Laboratorio

Tabla 1. Continuación...

Compuesto	Estructura	Proceso	Estado
Ácido láctico		Oxidación	Laboratorio
Acetol		Deshidratación	Laboratorio
3-hidroxipropanal		Deshidratación	Laboratorio
Formaldehído		Deshidratación	Laboratorio
Gas de síntesis	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	Reformado	Laboratorio

La amplia diversidad de productos, así como la aparición de procesos que se aplican con éxito en la industria, han mantenido el interés por el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos que permitan explotar el potencial que ofrece el glicerol como materia prima.

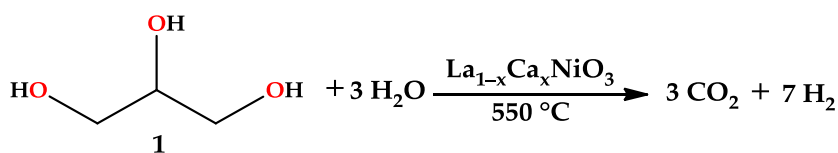
Robert H. Crabtree y colaboradores³³ reportaron la síntesis de catalizadores de deshidrogenación de $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{NHC})_2$ (NHC = Carbenos N-heterocíclicos) activos en la oxidación de glicerol en medio básico para la obtención de ácido láctico, un importante precursor polimérico, obteniendo una conversión de glicerol del 94 % y selectividad del 97 %. (Esquema 1).



Esquema 1. Oxidación de glicerol con dos tipos de sistemas catalíticos.

H.J. Heeres y colaboradores⁵ propusieron un catalizador bimetálico de Au-Pt soportado sobre CeO₂ nano-cristalino, también, para la obtención de ácido láctico con un porcentaje de conversión de 99 % y 80 % de selectividad, con la ventaja de usar un catalizador heterogéneo (Esquema 1).

Gong Jilong y colaboradores³⁴, por otra parte, reportaron el reformado de glicerol con vapor para la obtención de H₂, utilizando catalizadores tipo perovskitas (Esquema 2) alcanzando una conversión cuantitativa de glicerol con una alta producción de H₂.



Esquema 2. Reformado de glicerol con vapor³⁴.

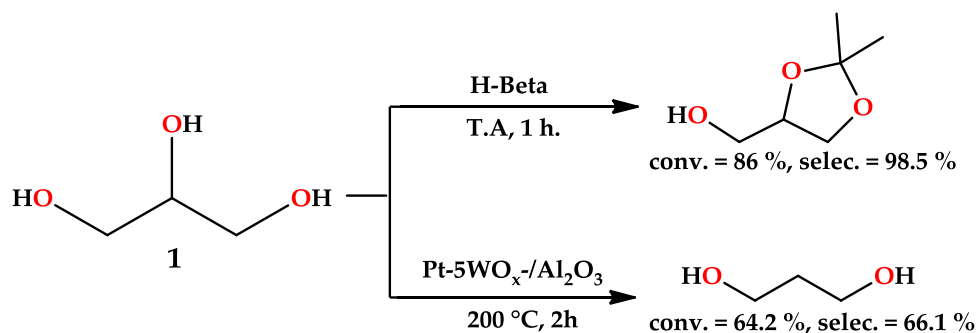
En resumen, la transformación de glicerol en productos de valor comercial e importancia industrial se puede justificar basándose en varios argumentos: 1) el glicerol es un subproducto de la producción de Bio-diesel ampliamente disponible; 2) la funcionalidad química del glicerol abre diversas rutas sintéticas que pueden ser

alcanzadas con ayuda de un catalizador adecuado; 3) es posible escalar los procesos sin muchas dificultades técnicas.

Transformación catalítica del glicerol

Los procesos catalíticos constituyen uno de los pilares más importantes en el laboratorio y la industria. Cerca del 90 % de las transformaciones químicas involucran un catalizador en alguna etapa del proceso. De estos, una buena parte corresponde a catalizadores ácidos, ya que favorecen la activación de grupos funcionales como alcoholes, dando lugar a reacciones de isomerización, alquilación, eterificación, acetilación o deshidratación. Ejemplo de ello, son la producción de dietiléter, ésteres o compuestos insaturados.

Shanbhag y colaboradores³⁵ exploraron diferentes zeolitas ácidas para la acetilación de glicerol con acetona. En este estudio se determinó el papel de los sitios ácidos en la formación de solketal (DL-1,2-isopropilidenglicerol) encontrando una relación directamente proporcional entre la fuerza ácida y la conversión de glicerol (Esquema 3).



Esquema 3. Obtención de solketal y 1,3-PDO utilizando diferentes catalizadores ácidos.

Shanhui Zhu y colaboradores³⁶ estudiaron el efecto de los diferentes tipos de ácidos (Brønsted y Lewis) sobre la hidrogenólisis de glicerol catalizada por Pt-WO_x/Al₂O₃. En ese trabajo se determinó el papel de los sitios ácidos, mostrando una relación lineal entre la cantidad de sitios Brønsted y la selectividad hacia 1,3-propanodiol (Esquema 3).

La transformación catalítica de glicerol requiere la presencia de grupos ácidos de Brønsted que activen los grupos hidroxilo haciendo posible su participación en reacciones de sustitución o eliminación. En la reacción de eterificación, reacción de estudio del presente trabajo, la importancia de los sitios ácidos ha sido discutida ampliamente en la literatura.

Por un lado, Lingaiah³⁷, Castilla³⁸, entre otros³⁹⁻⁴⁶ reportan una variedad de sistemas catalíticos en los que se evidencia una dependencia directa entre la conversión de glicerol en éteres de *terc*-butanol y la cantidad y fuerza de los sitios ácidos tipo Brønsted en el catalizador. Asimismo, Hou y colaboradores²⁰ reportan que la eterificación de glicerol no tiene lugar sobre sitios ácidos tipo Lewis, por lo que sólidos como AlCl₃, FeCl₃ y Al₂O₃ no presentan actividad, en adición, se corroboró que la reacción no procede sobre sólidos básicos como MgO u óxidos de tierras raras como La₂O₃, Eu₂O₃ o Nd₂O₃.

Por otra parte, hay reportes que indican que no existe relación entre la conversión de glicerol y la acidez del catalizador, tal como lo presenta en su trabajo Gonzalo-Arellano²¹ y L. Frusteri⁴⁷.

Otro aspecto importante en la conversión del glicerol está relacionado con las propiedades superficiales del material catalítico, la porosidad y área superficial tienen, también, un rol importante en el desarrollo de la reacción. Por un lado, la porosidad del catalizador permite un mejor acceso a los sitios activos facilitando la

interacción entre los reactivos, mientras que por el otro, un área superficial expone una mayor cantidad de sitios ácidos. En este aspecto no se tiene información precisa sobre las características ideales que debe presentar un catalizador para una óptima eterificación de glicerol, sin embargo, existe un consenso generalizado que un tamaño de poro pequeño impide la estrecha interacción entre el glicerol y el alcohol (generalmente *terc*-butanol) limitando la conversión de glicerol⁴⁸⁻⁵⁶.

Éteres de glicerol

El *Top 12* de los derivados de la biomasa propuestos en 2004 por el DOE¹ hacen referencia a 12 bloques de construcción que permiten la obtención de diversos compuestos de valor agregado con una importante aplicación industrial y comercial. El glicerol en particular constituye una referencia para la obtención de productos para los sectores alimenticio (fertilizantes, pesticidas, preservativos, etc.), hogar (pinturas y resinas) y transporte (anticorrosivos, lubricantes y aditivos oxigenados para motores diesel), por mencionar algunos.

En particular, los éteres 1,2 y 1,3-di-(*terc*-butil)-glicerol éteres (DTGE) y el 1,2,3-tri-(*terc*-butil)-glicerol éter (TTGE), son de gran interés por su similitud estructural con los aditivos oxigenados ya conocidos: metil *terc*-butil éter (MTBE) y etil *terc*-butil éter (ETBE) que actúan como un potenciador de octano en combustibles diesel aumentando la eficiencia de los motores y minimizando el desgaste.

La producción de DTGE y TTGE mediante la eterificación de glicerol con *terc*-butanol o isobuteno ha sido ampliamente estudiada⁵⁷⁻⁶³. La resina ácida Amberlyst-15 (A-15) es, tal vez, el catalizador más estudiado para esta reacción⁶⁴⁻⁷² y

probablemente el más destacado, con una conversión aproximada del 80 % y una selectividad hacia DTGE+TTGE cercana al 30 %.

Debido a sus conocidas propiedades ácidas, zeolitas como H-Y, H-Beta y H-ZSM-5 también han sido estudiadas⁷³⁻⁷⁷, sin embargo, debido a la variabilidad estructural y de acidez superficial resultante de las diferentes condiciones de síntesis y modificaciones post-sintéticas, se puede obtener un amplio intervalo de conversión y selectividad hacia los DTGE+TTGE. Gonzalez-Arellano y colaboradores,²¹ por ejemplo, encontraron que la zeolita ZSM-5 presenta una buena actividad catalítica para la eterificación de glicerol con alcohol bencílico, con una conversión de glicerol entre el 60 y 70 %, mostrando el potencial de estos sólidos para la reacción de eterificación.

Otros catalizadores estudiados para la eterificación de glicerol son, por ejemplo, Nafion⁷⁸, Indion-130⁷⁹, carbones provenientes de desechos industriales⁸⁰⁻⁸³, heteropoliácidos⁸⁴, diversas sílicas funcionalizadas⁸⁵⁻⁸⁹, y zirconias modificadas⁹⁰. Jaworsky y colaboradores³⁸ reportaron el uso de zirconia sulfatada en la eterificación de glicerol con alcohol bencílico obteniendo una conversión del 70 % y selectividad hacia 1,2-di(bencil), 1,3-di(bencil) glicerol éter y 1,2,3-tri(bencil) glicerol éter de 30 %.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La producción mundial anual de glicerol alcanzó en 2015 cerca de 800.000 toneladas⁹¹ lo que significó la saturación del mercado⁹² y su clasificación como desperdicio, con las consecuencias ambientales que esto conlleva. Las proyecciones actuales pronostican un crecimiento en la producción entre 6 y 8 % anual hasta el 2024^{91,93}, es decir, unas 2.700.000 toneladas. Esto, junto con las proyecciones desfavorables de mercado, permite prever un aumento del glicerol residual. A pesar de los importantes logros alcanzados con la producción de epíclorhidrina, PDO y acroleína, en la eterificación de glicerol para la obtención de aditivos oxigenados para combustibles, aún existen retos considerables que deben ser superados, como: baja conversión, pobre selectividad hacia los productos de interés y escasa estabilidad del catalizador. Afrontar estos retos ha motivado a la comunidad científica a proponer y desarrollar sistemas catalíticos más activos y estables, que permitan superar los inconvenientes planteados haciendo de la eterificación de glicerol un proceso atractivo a gran escala.

Debido al potencial catalítico de las zeolitas, en particular la zeolita Y, y a las propiedades ácidas del óxido de zirconio, este trabajo está enfocado en el estudio de estos sistemas en la reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol. Se busca que estos sólidos presenten una mejor conversión de glicerol y selectividad hacia DTGE y TTGE, asimismo, que exhiban una mayor estabilidad. Además, se espera identificar los parámetros más relevantes en la transformación de glicerol con *terc*-butanol posibilitando investigaciones futuras orientadas a la obtención de sistemas más óptimos.

OBJETIVOS

Objetivo general

Modificar los óxidos de zirconio y zeolitas H-Y con La_2O_3 y Ce_2O_3 y establecer el efecto de estas modificaciones sobre sus propiedades ácidas y su actividad en la reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol

Objetivos específicos

- Preparar los catalizadores de ZrO_2 y H-Y y modificarlos con La_2O_3 y Ce_2O_3 por el método de impregnación húmeda.
- Caracterizar los catalizadores preparados mediante técnicas que permitan obtener sus propiedades texturales y superficiales. Principalmente, fuerza ácida y composición química.
- Evaluar la actividad de los catalizadores preparados en la reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol teniendo en cuenta variables de operación como temperatura de reacción y relación molar glicerol/alcohol.

METODOLOGÍA

En esta sección se describirán de manera general los procedimientos seguidos para la obtención de los catalizadores tipo zeolita y ZrO_2 , así como las modificaciones realizadas con La_2O_3 y Ce_2O_3 y las técnicas y métodos empleados para su caracterización. Además, se describirá brevemente el montaje experimental utilizado para la reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol y el análisis de los productos.

Obtención de catalizadores

Las zeolitas NH_4 -ZSM-5 (CBV3024E), H-Beta (CP811), NH_4 -Y (CBV 500), H-Y (CBV 720), H-Y (CBV 740) y H-Y (CBV 760) fueron proporcionadas por el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia (España). Las zeolitas en forma amoniacal fueron calcinadas a $540\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en flujo de O_2 (0.1 L/min) para obtener su forma ácida.

En el caso de la zeolita H-Y (CBV740) se sometió a dos tratamientos adicionales con el fin de obtener una forma dealuminada (H-Y-DesAl) y otra meso-estructurada (H-Y-Meso). Para obtener la zeolita H-Y-DesAl se trataron 0,2 g de H-Y con HCl 2,0 M (100 mg/mL) por 2 h a temperatura ambiente. El sólido recuperado se lavó con abundante agua hasta alcanzar un pH neutro y se calcinó a $540\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. Para preparar la zeolita H-Y-Meso se siguió el procedimiento reportado por García-Martínez,⁹⁴ se sumergió una cantidad de H-Y en una solución de NH_4OH 0,4 M (15 mg H-Y/mL) con 140 mg de bromuro de cetil-tri-metil amonio (99,9 %, Merck). Esta mezcla se calentó en un autoclave por 10 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Pasado este tiempo, se lavó el

sólido obtenido con 500 mL de agua desionizada y se calcinó en condiciones similares a las de la H-Y-DesAl.

Los catalizadores de ZrO_2 se obtuvieron por precipitación con NH_4OH (25 %, Merck®) usando $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99,5 %, Merck®) como precursor. Para esto, se disolvieron 25 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de H_2O desionizada; esta solución se llevó a pH ~10 adicionando NH_4OH al 25 %, lentamente. La suspensión resultante se dejó reposar por 24 horas, transcurrido este tiempo se filtró y lavó con abundante agua desionizada (hasta no detectar cloruros en el sobrenadante). Después, se secó por 12 h a 120 °C y finalmente se calcinó a 650 °C durante 4 h para obtener ZrO_2 en fase monoclinica ($\text{ZrO}_2\text{-M}$). Para la preparación del ZrO_2 sulfatado, fase tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-T}$), se siguió el procedimiento descrito anteriormente; una vez lavado, el sólido se sumergió en 10 mL de H_2SO_4 1,0 N por 24 h a temperatura ambiente, luego, se secó y calcinó en condiciones similares a las del $\text{ZrO}_2\text{-M}$. Alternativamente, se obtuvo $\text{ZrO}_2\text{-T}$ por el método sol-gel. En este caso, se preparó una solución de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 30 mg/mL en n-propanol (98 %, EM) y se le agregó agua desionizada hasta obtener un gel. Este se separó por centrifugación, se lavó con agua y se secó por 12 h a 120 °C. Finalmente, se sumergió en H_2SO_4 1,0 N por 24 h, se centrifugó, secó y calcinó para obtener el $\text{ZrO}_2\text{-TSG}^{95}$.

Para establecer el efecto de los elementos de tierras raras sobre la actividad de los catalizadores, se modificaron con La_2O_3 y Ce_2O_3 por el método de impregnación húmeda a partir de los nitratos correspondientes, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (96 %, Merck®) y $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98,5 %, Merck®). Para obtener el óxido soportado sobre la zeolita H-Y (CBV 740) o ZrO_2 , se pesó una cantidad dada del nitrato de lantánido para obtener una carga nominal de metal de 0,5 % y se disolvió en 25 mL de agua destilada. Esta solución se adicionó lentamente al soporte, posteriormente se calentó a 90 °C hasta obtener un semisólido que se llevó a sequedad. Por último, el sólido

impregnando se calcinó a 550 °C por 2 h para obtener el óxido soportado. Este procedimiento se repitió para obtener catalizadores al 1,0 y 2,0 %.

Dada la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas, también se determinó el efecto de la presencia de iones de elementos de tierras raras sobre la actividad catalítica, sustituyendo una porción de iones H^+ por La^{3+} . Para ello, la zeolita H-Y (CBV 740) se trató con una solución de $La(NO_3)_3$ 1,0 M por 2, 8 y 24 h a 70 °C para obtener un intercambio iónico del 1, 5 y 10 %.

Caracterización de catalizadores

Para determinar las características estructurales y químicas de los catalizadores preparados y modificados, se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X en polvo (DRX), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Elemental (A.E), Adsorción-Desorción de N_2 , Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Aluminio y Silicio (RMN- ^{27}Al , RMN- ^{29}Si) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier con Molécula Sonda (FTIR-Py). A continuación se detallan los equipos y procedimientos seguidos en cada técnica.

La identificación de la fase cristalina de los catalizadores preparados se obtuvo por DRX en un equipo X'PertPro PANalytical utilizando un tubo de Cu como fuente de radiación ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) y una velocidad de barrido de 3,5 °/min, entre 20 y 90 °2 θ . Además, la indexación de los picos se realizó utilizando el método Rietvelt en el software GSAS (General Structure Analysis System).

La composición superficial de los catalizadores se determinó cualitativamente mediante espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, en un

espectrómetro Shimadzu® FT-IR-4800 con resolución óptica de 4 cm^{-1} y dispositivo ATR. Como pre-tratamiento, las muestras se calentaron durante 2 h a 110 °C y se enfriaron en un desecador para obtener una superficie limpia.

En el caso de los catalizadores sulfatados, $\text{ZrO}_2\text{-T}$ y $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$, el contenido de azufre se determinó mediante A.E en un instrumento FlashEA serie 1112 Thermo.

Las propiedades texturales de los catalizadores como área superficial, volumen y tamaño de poro fueron determinadas por Adsorción-Desorción de N_2 en un instrumento Micromeritics ASAP 2020 con desgasificador automático. El área superficial se determinó utilizando la metodología propuesta por Brunauer-Emmett-Teller (BET) y el volumen y tamaño de poro a través de la aproximación Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Los espectros de $\text{RMN-}^{27}\text{Al}$ y $\text{RMN-}^{29}\text{Si}$ para las zeolitas se obtuvieron en un espectrómetro Bruker 400 Ultrashield Advance II a 400 MHz utilizando una sonda para sólidos y la técnica de ángulo mágico.

La acidez superficial de los catalizadores se determinó por FTIR-Py usando piridina como molécula sonda, los experimentos se llevaron a cabo en el departamento de Química de la Universidad de Poitiers (Francia), en un espectrofotómetro Nicolet Magna 550 con resolución óptica de 2 cm^{-1} . Como pre-tratamiento, las muestras fueron calentadas hasta 450 °C ($1,5\text{ °C/min}$). La adsorción de piridina se realizó a 150 °C y una vez alcanzados 133 Pa a 150 °C , la celda se evacuó a 350 °C para eliminar la piridina fisisorbida. La concentración de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se determinó por integración de las bandas alrededor de 1545 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , respectivamente.⁹⁶

Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas se efectuaron utilizando un sistema de reflujo y un reactor presurizado (autoclave) con Amberlyst-15 (A-15) como catalizador y una relación molar glicerol/*terc*-butanol (G/TB) 1/3, según lo sugerido por algunos reportes bibliográficos^{97,98}. Una vez definido el sistema de reacción, se realizaron pruebas adicionales para definir el tiempo y concentración de catalizador más adecuados para la reacción. Se estudiaron tiempos de reacción entre 2 y 12 h y concentraciones de catalizador entre 3 y 7 % con respecto a la cantidad inicial de glicerol (1,26 g).

Tras definir las condiciones iniciales de trabajo, se utilizaron los catalizadores preparados para estudiar el efecto de la temperatura en un intervalo entre 65 y 95 °C y la relación molar G/TB entre 1/1 y 1/5. Para ello, 1,00 mL de glicerol (99 %, Merck) y entre 1,3 y 6,5 mL de *terc*-butanol (99,5 %, Merck®) se mezclaron con 0,08 g de catalizador y se llevaron a un reactor tipo Parr presurizado con recubrimiento de teflón. Luego, el reactor se purgó 3 veces con N₂ para eliminar la humedad del medio. Seguidamente, se conectó a un controlador de temperatura (± 2 °C) y se llevó a la temperatura de trabajo donde se mantuvo por 6 h con agitación magnética. Transcurrido este tiempo, se enfrió en un baño de hielo hasta alcanzar temperatura ambiente. Al final de la reacción, el catalizador se separó por centrifugación a 6000 rpm y la mezcla de reacción se preparó para el análisis.

Para la preparación de la muestra, se tomaron 200 mg de la mezcla de reacción y se mezclaron con 31 µL de n-butanol (se inyectó 1 µL de la solución anterior). Los productos de reacción se analizaron en un Cromatógrafo de Gases HP 6890 con detector de ionización por llama, utilizando una columna DB-Wax (30 m x 0.25 mm

x 0.25 μm). Las condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis fueron:
Inyector: 250 °C, flujo de He = 1,3 mL/min. Horno: Ti = 40 °C, Tf = 250 °C (20 °C/min).
Detector: 250 °C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la preparación de catalizadores y catalizadores modificados, se aplicaron metodologías experimentales utilizadas por el grupo LICAP de la Universidad del Valle, donde se han utilizado sólidos similares con actividad catalítica.

Obtención y caracterización de catalizadores

Zeolitas

A excepción de las zeolitas con contra-ion NH_4^+ , que fueron calcinadas, todas las zeolitas se usaron sin tratamiento adicional. Las características de estos catalizadores comerciales se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de las zeolitas comerciales utilizadas como catalizadores.

Zeolita	Celda unitaria (Å)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Área superficial (m^2/g)	Acidez ($\mu\text{mol H}^+/\text{g}$)
NH_4 -ZSM-5	-	30	405	-
H-Beta ⁹⁹	-	13	580	470
NH_4 -Y (CBV500)	24,53	5.2	750	-
H-Y (CBV 720)	24,28	30	780	197
H-Y (CBV740)	24,28 ^a	40 ^a	550 ^b	450 ^c

Tabla 2. Características de las zeolitas comerciales utilizadas como catalizadores.
Continuación...

Zeolita	c.u (Å)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Área superficial (m ² /g)	Acidez (μmol H ⁺ /g)
H-Y (CVB760)	24,24	60	720	134
H-Y-DesAl	24,24 ^a	92 ^a	-	-
H-Y-Meso	24,28 ^a	34,5 ^a	-	-

^a Valores calculados a partir de los datos de DRX. ^b Datos BET. ^c Acidez determinada por FTIR-Py.

La zeolita H-Y (CBV740) se sometió a dos tratamientos: uno de dealuminación con HCl 2,0 M (H-Y-DesAl) y otro de mesoestructuración en medio básico con CTAB (H-Y-Meso). Por un lado, el difractograma de DRX (Figura 2) muestra que H-Y-DesAl conserva la cristalinidad en un 90 %, mientras que la relación SiO₂/Al₂O₃ aumenta de 36 a 92, lo que confirma la lixiviación de Al³⁺ de la estructura.

Los espectros RMN-²⁷Al de las zeolitas muestran (Figura 3) dos picos a 0 y 60 ppm correspondientes a Al³⁺ externo a la estructura, como Al₂O₃ (EFAL), y Al³⁺ tetra-coordinado (AlO₄⁻), respectivamente.¹⁰⁰ En los espectros se observa un aumento en la intensidad de la señal a 0 ppm para las dos zeolitas modificadas, H-Y-DesAl y H-Y-Meso, indicando que el Al³⁺ lixiviado podría quedar depositado sobre la superficie de la zeolita.

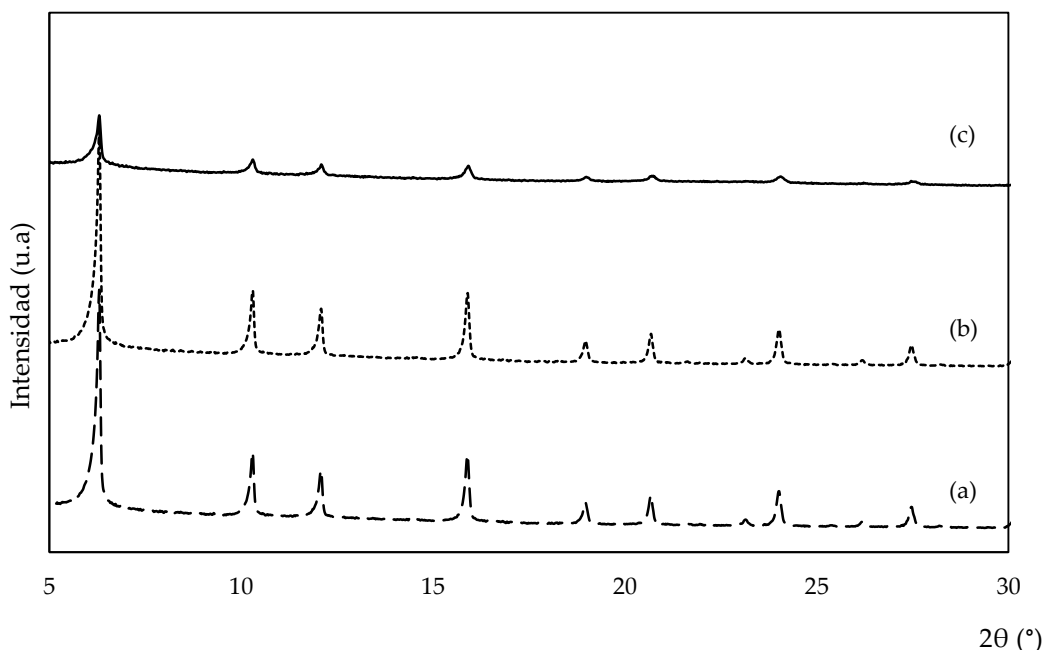


Figura 2. Difractograma de DRX de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso (c).

En el espectro de RMN- ^{29}Si de la zeolita H-Y-DesAl (Figura 4) se observan dos picos a -82 y -88 ppm, asignados a centros de Si tetra-coordinados $\text{Si}(\text{OAl})_4$ y trí-coordinados $\text{O-Si}(\text{OAl})_3$; a diferencia de la zeolita H-Y (CBV 740) sin modificar, que presenta una señal a -88 ppm y otras de baja intensidad por debajo de -90 ppm asociadas a átomos Si bi-coordinados $\text{SiO}_2\text{-(OAl)}_2$ ¹⁰⁰. Esta diferencia en la distribución de Al^{3+} en la estructura de la H-Y-DesAl, tiene como consecuencia una re-distribución de los sitios ácidos y de su fortaleza, ya que esta última depende directamente del entorno de los centros de Al^{3+} , de acuerdo con lo reportado por Corma y colaboradores.¹⁰¹

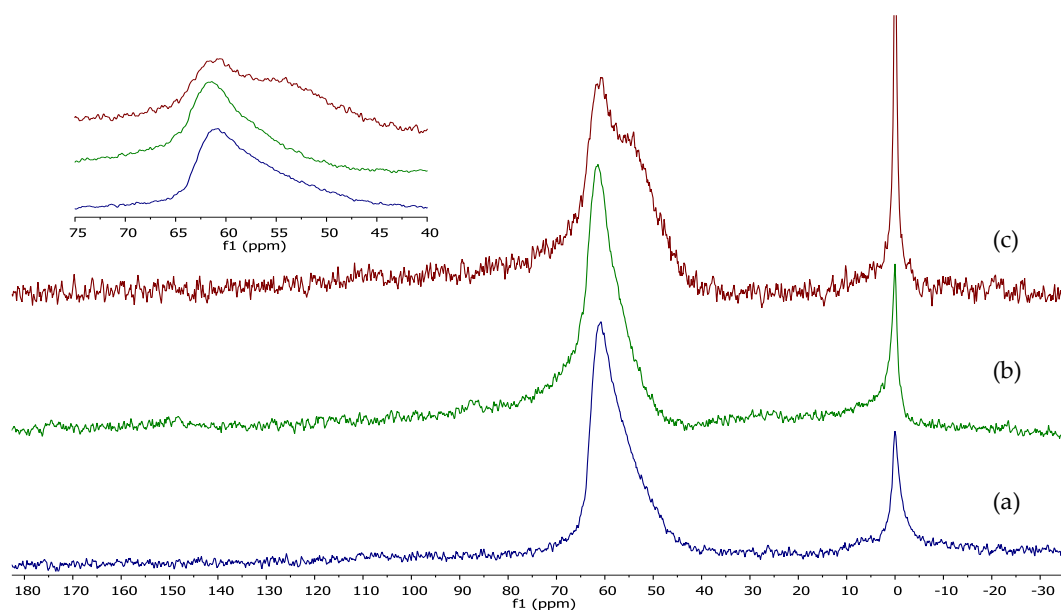


Figura 3. Espectros de RMN- ^{27}Al de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso (c). **Recuadro:** ampliación de la región característica de las señales de Al^{3+} dentro de la estructura de la zeolita.

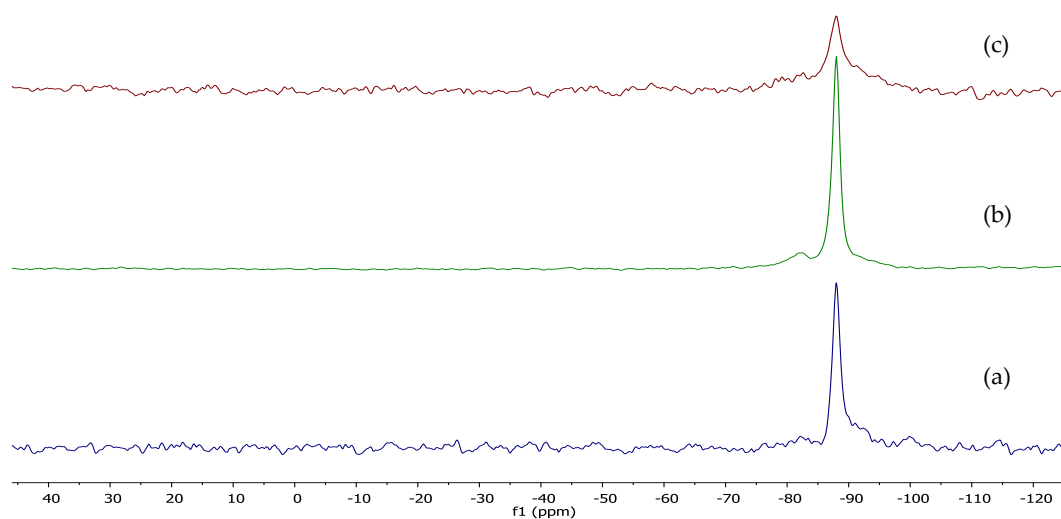


Figura 4. Espectros RMN- ^{29}Si de las zeolitas H-Y (CBV740) (a), H-Y-DesAl (b) y H-Y-Meso (c).

Por otra parte, el espectro de difracción de la zeolita H-Y-Meso (Figura 2c) muestra una disminución de la intensidad de los picos característicos de la zeolita H-Y, evidenciando una pérdida de la estructura cristalina cercana al 80 %. En concordancia con el espectro de RMN-²⁷Al (Figura 3), que presenta una banda ancha entre 40 y 60 ppm asignada a Al³⁺ desordenado¹⁰⁰ en el sólido. El espectro RMN-²⁹Si de esta zeolita presenta una señal en -88 ppm de baja intensidad, en comparación con la zeolita sin tratamiento (Figura 4) indicando una menor concentración de centros Si-(O-Al)₄.

Óxidos de zirconio (ZrO₂)

Los óxidos de zirconio se prepararon por precipitación de ZrOCl₂·8H₂O con NH₄OH. El difractograma de rayos X del ZrO₂ obtenido tras la calcinación a 650 °C (ZrO₂-M) (Figura 5) muestra un sólido cristalino puro, con picos de difracción entre 24 y 35 °2θ, característicos de los planos (110), (11 $\bar{1}$), (111) y (202) de la fase monoclinica de este óxido. Cabe destacar, que para este catalizador no se identificó ninguna fase cristalina adicional del ZrO₂ o del precursor metálico. El proceso de sulfatación realizado sobre el Zr(OH)₄ permitió obtener el ZrO₂ en fase tetragonal (ZrO₂-T). El espectro de difracción del catalizador sulfatado (Figura 5b) presenta cuatro picos de difracción entre 30 y 60 °2θ correspondientes a los planos (011), (110), (112) y (121) de la fase tetragonal del ZrO₂, evidenciando un efecto estabilizador de fase por parte de los iones sulfato. Asimismo, el óxido de zirconio obtenido por el método sol-gel (ZrO₂-TSG), mostró un patrón de difracción con picos bien definidos de mayor intensidad que la ZrO₂-M, similar al obtenido por precipitación.

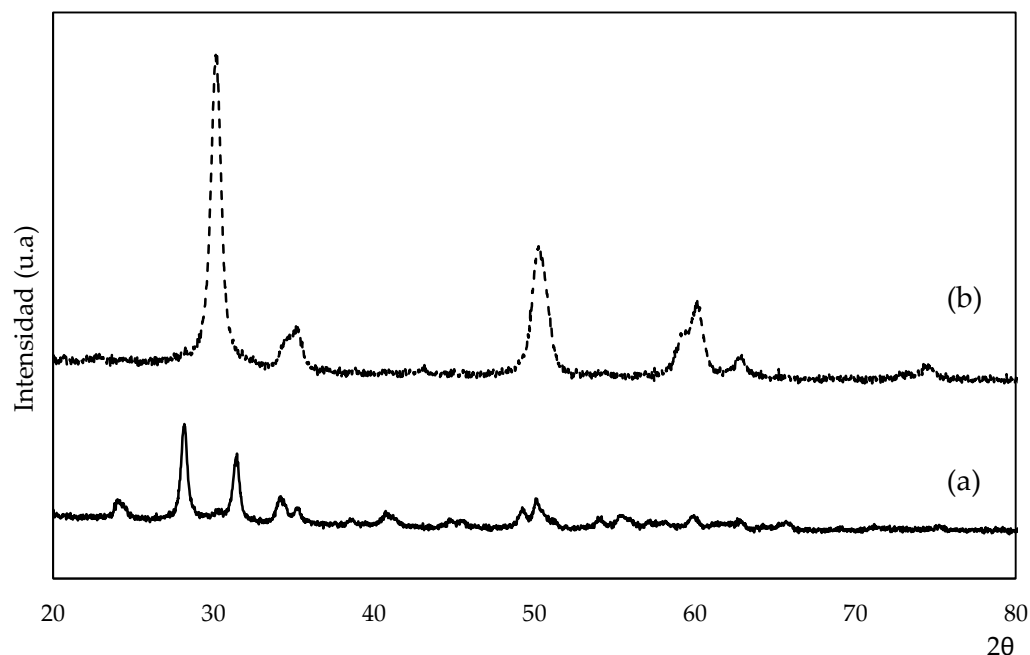


Figura 5. Difractograma de DRX de óxido de zirconio monoclinico ($\text{ZrO}_2\text{-M}$) (a), tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-T}$ y $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$) (b).

El espectro de FTIR-ATR (Figura 6) de $\text{ZrO}_2\text{-M}$ permitió identificar los grupos funcionales superficiales del catalizador, en este se muestra una banda centrada en 740 cm^{-1} atribuida a la vibración de tensión del enlace Zr-O y dos bandas a 1615 y 3280 cm^{-1} características de las vibraciones de flexión (νOH) y tensión (δOH) de agua fisisorbida. El análisis FTIR-ATR también permitió descartar la presencia de especies cloradas como ZrO-Cl , o de CO en la superficie del catalizador, que podrían tener efectos desfavorables en la actividad catalítica.

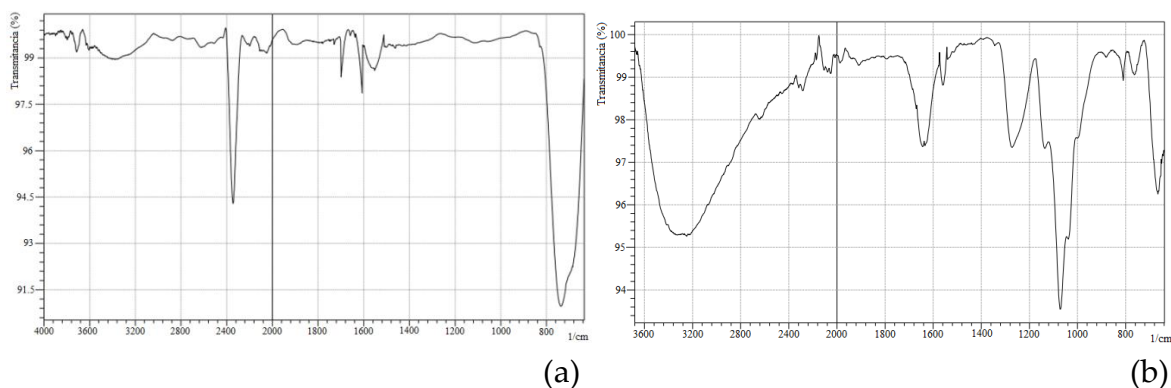
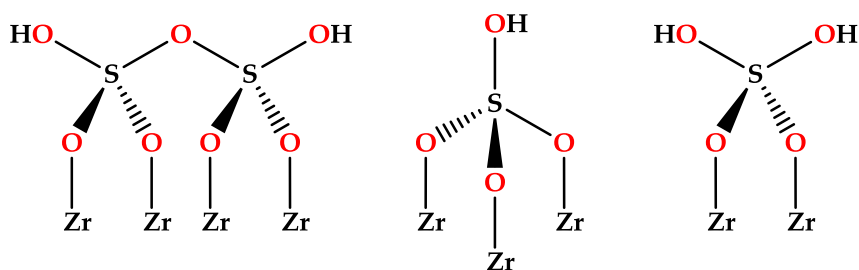


Figura 6. Espectros de infrarrojo del óxido de zirconio monoclinico ($\text{ZrO}_2\text{-M}$) (a) y tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-T}$) (b).

A su vez, en el espectro FTIR-ATR del $\text{ZrO}_2\text{-T}$ se observa una serie de bandas en la región entre 900 y 1300 cm^{-1} con picos en 995 , 1040 , 1078 , 1140 y 1280 cm^{-1} , característicos de los iones HSO_4^- bidentados⁹⁵ (Esquema 4), que podrían dar origen a una mayor acidez en este catalizador. Para verificar la presencia de iones sulfato en los catalizadores sulfatados, se determinó la presencia de azufre por análisis elemental (Tabla 3). Se observa que la $\text{ZrO}_2\text{-T}$ presenta una mayor cantidad de azufre lo que se ve reflejado en una mayor acidez superficial de este catalizador.



Esquema 4. Modos de coordinación de los iones sulfato sobre el $\text{ZrO}_2\text{-T}$.

Tabla 3. Porcentaje de azufre en los catalizadores sulfatados.

Catalizador	Azufre (%)	Hidrogeno (%)
ZrO ₂ -M	-	0,34
ZrO ₂ -T	0,59	0,61
ZrO ₂ -TSG	0,44	0,47

La acidez de los óxidos de zirconio ZrO₂-M, ZrO₂-T y ZrO₂-TSG se determinó a través de espectroscopia FTIR-Py. Los espectros de estos catalizadores (Figura 7) muestran dos bandas a 1545 y 1444 cm⁻¹ pertenecientes a la piridina coordinada a los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente. La concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis se determinó por integración de las bandas mencionadas. De acuerdo con estos resultados, los óxidos de zirconio pueden ordenarse según su acidez en el orden ZrO₂-M<ZrO₂-TSG<ZrO₂-T (Tabla 4). La mayor acidez del ZrO₂-T en comparación con el método sol-gel, se puede explicar por la menor estabilidad observada para este catalizador durante el proceso de sulfatación donde se observó una degradación gradual a diferentes tiempos y concentraciones de sulfatación.

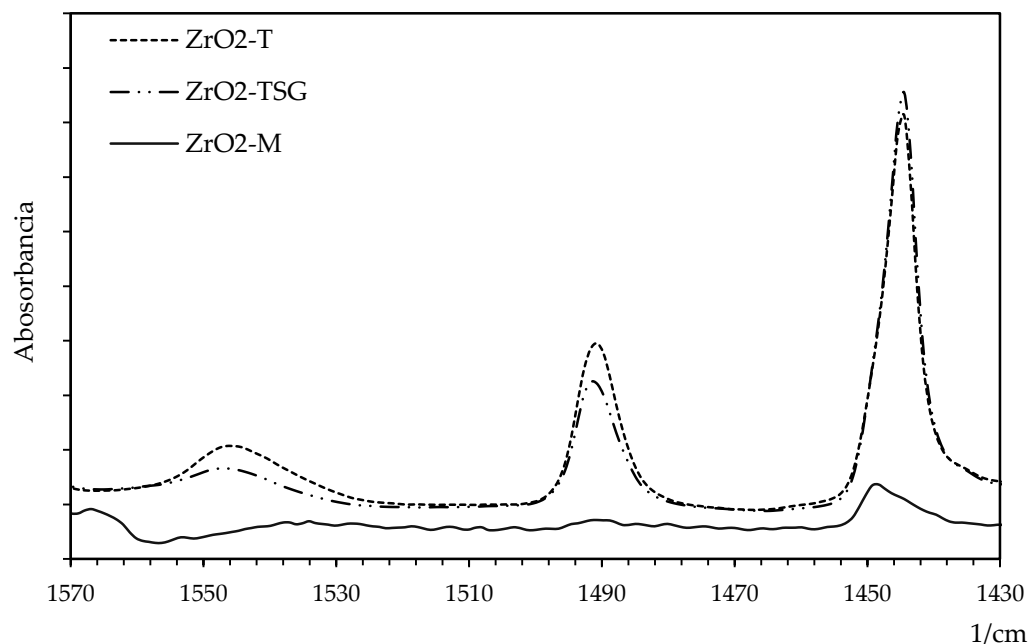


Figura 7. Espectros de infrarrojo con adsorción de piridina de los catalizadores ZrO₂-M, ZrO₂-T y ZrO₂-TSG.

Tabla 4. Propiedades ácidas y texturales de los catalizadores de ZrO₂.

Cat.	Área superficial (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Vol. Poro (cm ³ /g)	Acidez (μmol/g)		Tamaño de partícula (nm)*
				Brønsted	Lewis	
ZrO ₂ -M	8,5	-	-	0.0	110	400
ZrO ₂ -T	43	9,5	0,10	57	153	140
ZrO ₂ -TSG	59	6,6	0,10	42	144	101

*Determinado utilizando la Ecuación de Scherer.

Las propiedades texturales de los catalizadores de ZrO₂ se determinaron por adsorción-desorción de N₂ (Figura 8). Como se puede observar, el ZrO₂-M presenta

una isoterma de adsorción tipo III propia de sólidos no porosos o macroporosos, lo que explica la baja área superficial encontrada para este sólido.

Por otra parte, los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-T}$ y $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$ presentaron isothermas de adsorción tipo IV característica de sólidos meso-porosos, con áreas superficiales entre 40 y 60 m^2/g . Cabe resaltar que tanto $\text{ZrO}_2\text{-T}$ como $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$ presentan ciclos de histéresis H2 asociados a estructuras porosas complejas en las cuales los poros podrían estar parcialmente bloqueados.

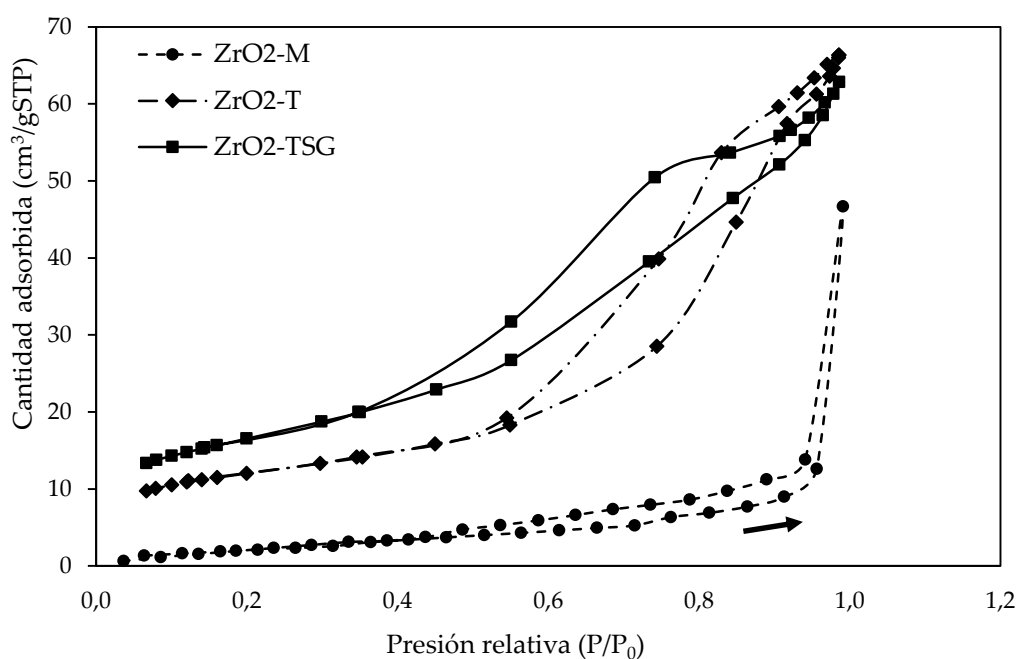


Figura 8. Isothermas de adsorción de N_2 de los catalizadores $\text{ZrO}_2\text{-M}$, $\text{ZrO}_2\text{-T}$ y $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$.

Catalizadores modificados con elementos de tierras raras (La y Ce)

Para las modificaciones con La se escogió la zeolita H-Y (CBV 740). Esta zeolita se modificó por el método de impregnación húmeda para obtener La_2O_3 soportado

entre el 0,5 y 2 %, de igual forma que para el ZrO₂-T. En otro procedimiento, la misma zeolita se sometió a intercambio iónico con La³⁺ por el método de inmersión con intercambio entre 1,0 y 10,0 %. La carga de La en todos los catalizadores soportados e intercambiados se verificó mediante complexometría con EDTA, los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Cuantificación de La en los catalizadores soportados e impregnados con La y Ce.

Catalizador	Carga Nominal (%)	Carga Real (%)	Diferencia (%)
H-Y + La ₂ O ₃ 0.5	0,5	0,34	0,16
H-Y + La ₂ O ₃ 1.0	1,0	0,88	0,12
H-Y + La ₂ O ₃ 2.0	2,0	1,78	0,22
H-Y + La ³⁺ 1.0	1,0	1,67	-0,67
H-Y + La ³⁺ 5.0	5,0	5,01	-0,01
H-Y + La ³⁺ 10.0	10,0	10,02	-0,02
ZrO ₂ -T + La ₂ O ₃ 0.5	0,5	0,43	0,07
ZrO ₂ -T + La ₂ O ₃ 1.0	1,0	0,96	0,04
ZrO ₂ -T + La ₂ O ₃ 2.0	2,0	1,98	0,02
ZrO ₂ -T + Ce ₂ O ₃ 0.5	0,5	0,47	0,03

El análisis FTIR-Py de los catalizadores soportados, tanto zeolitas como ZrO₂, mostró una reducción gradual de la acidez de Brønsted (Figura 9); de 445 a 344 μmol H⁺/g para las zeolitas y 57 a 9 μmol H⁺/g para los ZrO₂-T conforme se aumenta la cantidad de La₂O₃ soportado. No obstante, la cantidad de sitios ácidos Lewis

incrementó ligeramente en las zeolitas de 211 a 249 $\mu\text{mol H}^+/\text{g}$ con el incremento de La de 1,0 a 2,0 %, mientras que para el $\text{ZrO}_2\text{-T}$ se mantuvo constante.

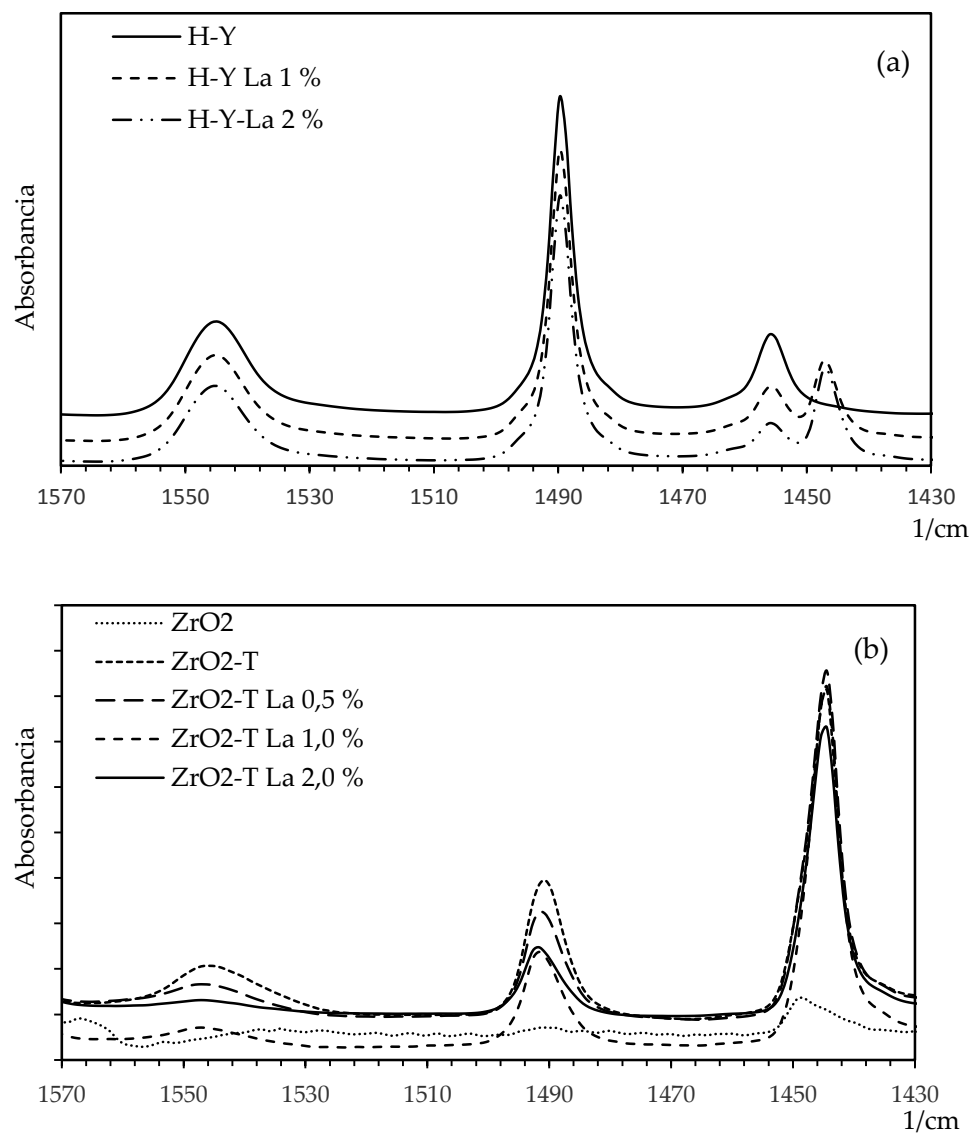


Figura 9. Espectros de FTIR-Py de los catalizadores impregnados con La_2O_3 de la zeolita H-Y (CBV 740) (a) y $\text{ZrO}_2\text{-T}$ (b).

Pruebas catalíticas

Evaluación del sistema A-15

A través de una serie de pruebas catalíticas con A-15 se definieron las condiciones iniciales de reacción, tiempo y concentración de catalizador y repetitividad del sistema. La Figura 10 muestra la conversión de glicerol en condiciones de reflujo y presurizado. La reacción bajo presión autógena presentó una mayor velocidad de conversión de glicerol y se escogió este sistema para realizar las demás pruebas catalíticas. Estas pruebas también permitieron determinar que la concentración de catalizador más adecuada para la reacción es 7 % respecto a la cantidad inicial de glicerol.

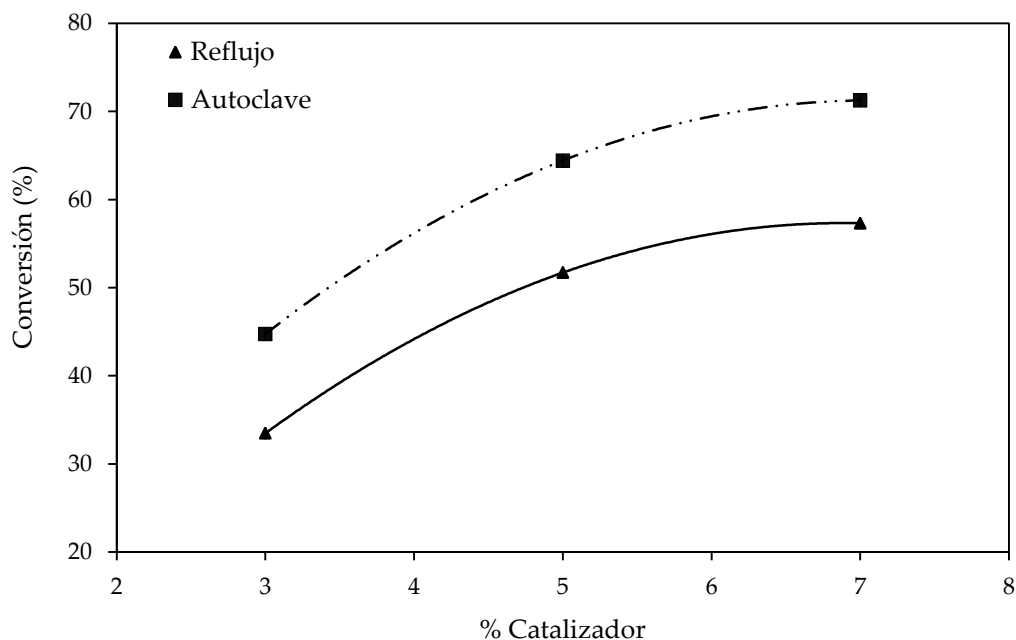


Figura 10. Conversión de glicerol en dos sistemas de reacción: reflujo y autoclave.

Condiciones de reacción: Cat. = A-15, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.

El tiempo de reacción se estudió entre 2 y 12 h (Figura 11) alcanzando la máxima conversión de glicerol (75 %) tras 12 h de reacción. Sin embargo, al pasar de 6 a 12 h, el incremento en la conversión fue de aproximadamente 5 %. Además, la selectividad hacia los productos de DTGEs y TTGE no cambió significativamente entre 6 h (DTGEs = 26,6 %) y 12 h (DTGEs = 24,1 %) por lo que se seleccionó 6 h como tiempo de reacción.

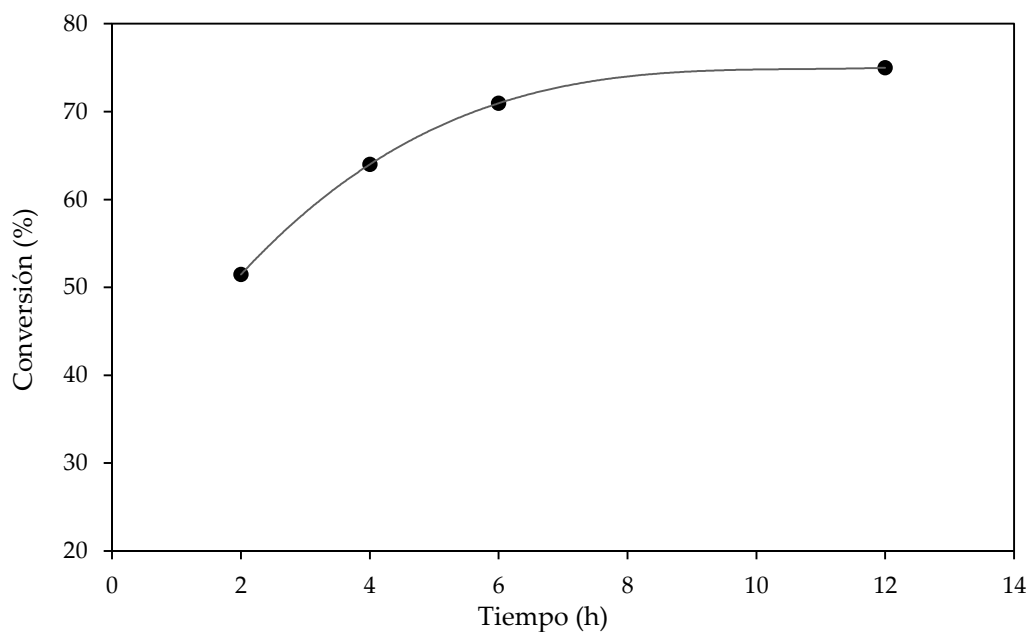


Figura 11. Conversión de glicerol a diferentes tiempos de reacción. Condiciones de reacción: **Cat.** = A-15, **[Cat.]** = 7 %, **G/TB** = 1/3, **T** = 95 °C.

Para verificar la repetitividad de los resultados arrojados por el sistema, se realizaron pruebas catalíticas reproduciendo las mismas condiciones de reacción. La Figura 12 muestra que el sistema de reacción reproduce los resultados de conversión y selectividad con un porcentaje de variación relativa (% RSD) menor al 2 %.

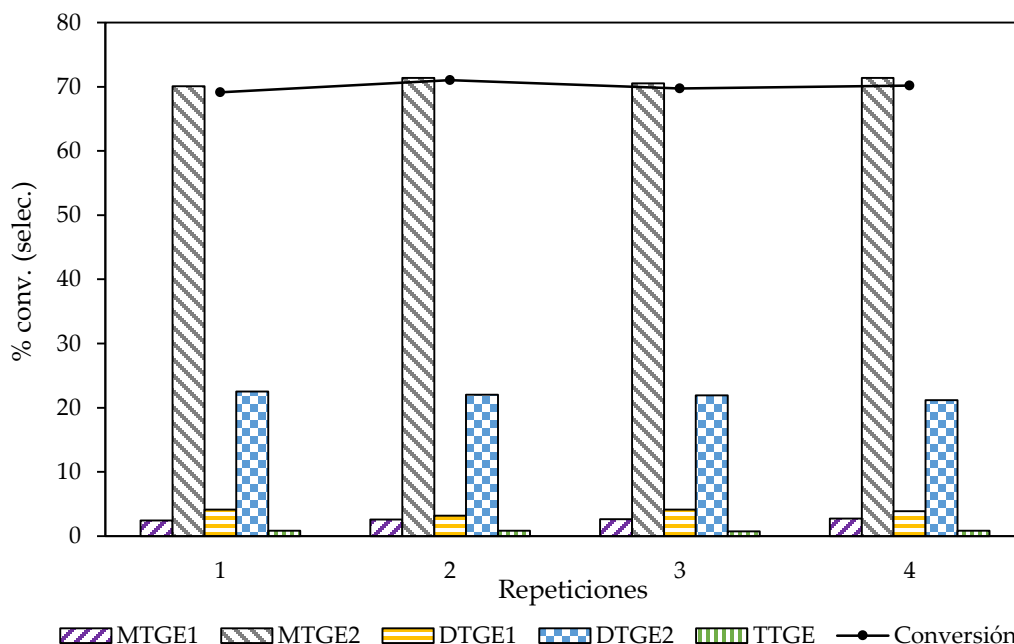


Figura 12. Repetitividad del sistema de reacción de eterificación de glicerol con *terc*-butanol. Condiciones de reacción: Cat. = A-15, [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.

Por último, se estudió el efecto de la temperatura de reacción y la relación molar glicerol/*terc*-butanol sobre la conversión de glicerol y distribución de los productos, utilizando ZrO₂-T como catalizador (Figura 13). Como se esperaba, al elevar la temperatura, aumentó la conversión de glicerol a cualquier relación G/TB. A su vez, la disminución de la relación G/TB acelera la reacción debido a la reducción de la viscosidad de la solución, lo que facilita la difusión de los reactivos al sitio catalítico. No obstante, a relaciones G/TB de 1/5 se observó un descenso en la conversión de glicerol ya que se ven favorecidas reacciones alternas como la producción de isobuteno (IB) por deshidratación de *terc*-butanol.

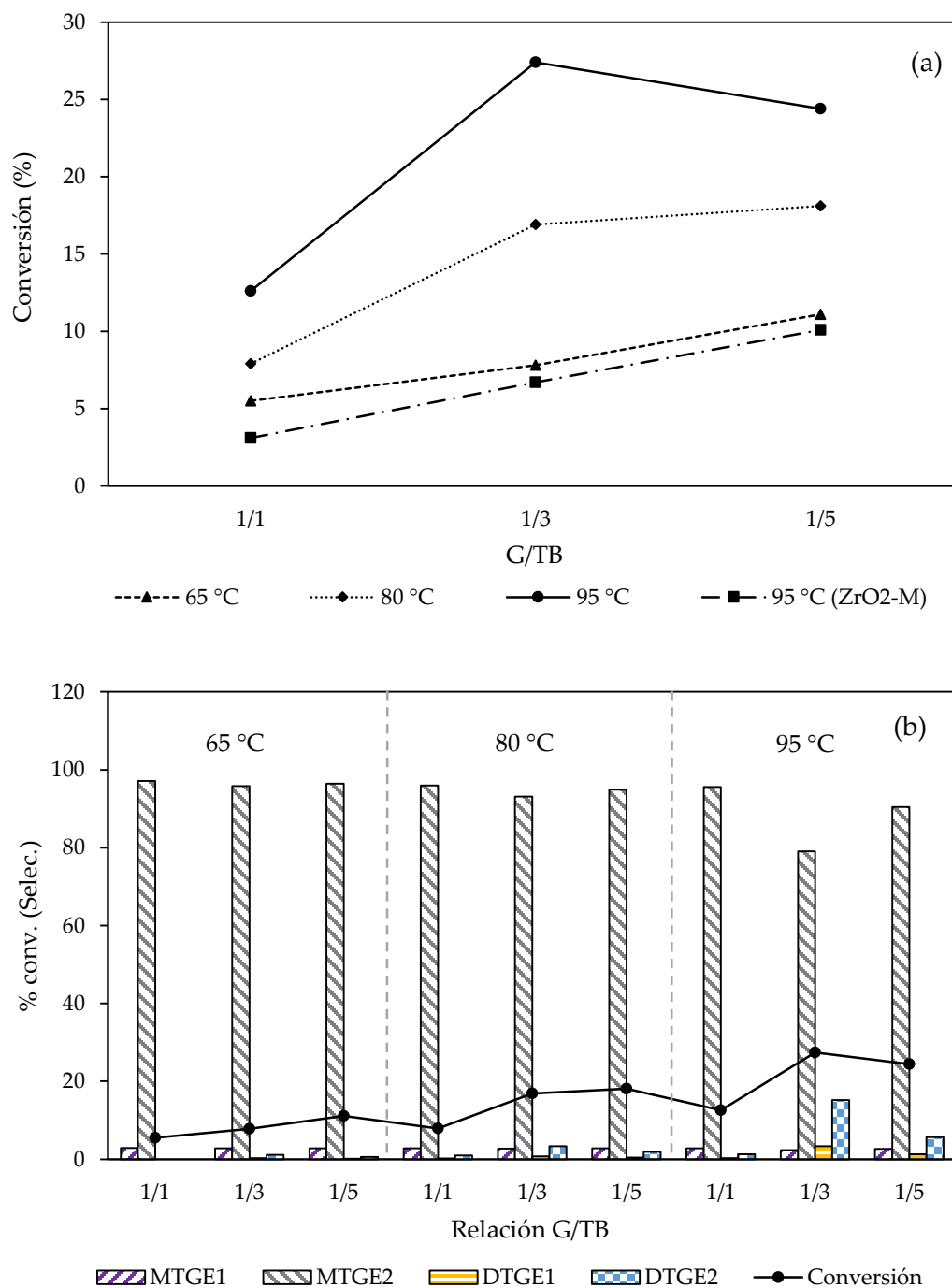


Figura 13. Efecto de la temperatura de reacción y la relación molar G/TB sobre la conversión de glicerol (a) y selectividad hacia MTGEs, DTGEs (b). Cat. = ZrO₂-T.

Cabe resaltar que a bajas temperatura de reacción (65 y 80 °C) la selectividad hacia los DTGEs fue menor al 5 % y que no se detectó TTGE, haciendo poco atractivo el estudio de estas condiciones de reacción. A 95 °C y relación G/TB 1/3 se obtuvo la mayor selectividad hacia los DTGEs, aproximadamente, 18 % por lo que los estudios posteriores se realizaron bajo estas condiciones de reacción.

Zeolitas

Los resultados obtenidos con A-15 permitieron establecer un punto de referencia para la evaluación de los catalizadores propuestos, además permitieron definir la temperatura (95 °C) y concentración de catalizador (7 %) así como el tiempo de reacción (6 h).

Tomando lo anterior como punto de partida, se exploró el desempeño de seis zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y estructura porosa H-ZSM-5 (CBV 8020), H-Beta (CP811) y H-Y con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 14).

Los sólidos que presentaron mayor actividad fueron las zeolitas H-Y (CBV 740) y H-ZSM-5 (CBV 8020) con una conversión aproximada de 31,4 %, seguida de la zeolita H-Beta (CP-811) con un 26,8 %. La H-Y presentó mayor conversión de glicerol al incrementar la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,2 a 40 debido al aumento en la fortaleza de los sitios ácidos Brønsted, de acuerdo con el principio del “*vecino más lejano*”, que expresa que entre mayor sea la separación entre dos átomos de Al mayor es la fortaleza ácida de dicho sitio.^{102,103} A relaciones más altas, la conversión de glicerol disminuyó levemente, probablemente, por una ligera disminución de la concentración de los sitios ácidos.

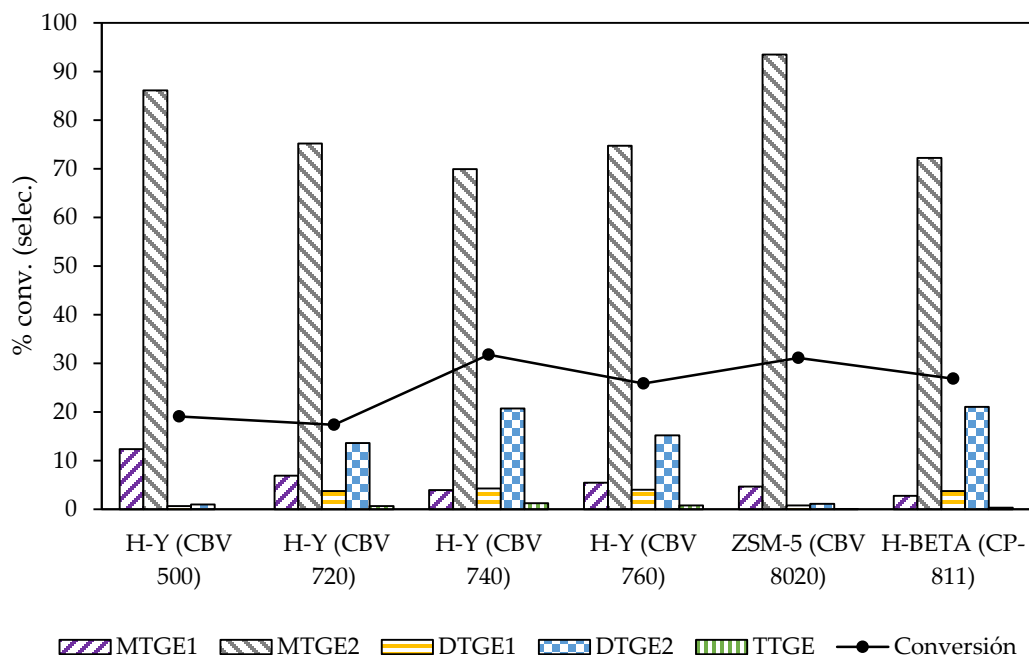


Figura 14. Evaluación de la actividad catalítica de zeolitas con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y estructura. Condiciones de reacción: $[\text{Cat.}] = 7 \%$, $\text{G/TB} = 1/3$, $T = 95$ °C, $t = 6$ h.

La zeolita H-ZSM-5 (CBV 8020), por su parte, presentó una conversión del 31,1 %, sin embargo, la selectividad hacia los DTGE1 y DTGE2 (<5,0 %) disminuyó considerablemente con respecto a la H-Y (CBV 740) (26,0 %). Este fenómeno se explica por la diferencia en el diámetro de poro entre los sólidos. La zeolita H-ZSM-5 (CBV 8020) presenta un diámetro de poro aproximado de 6,36 Å, mientras que en la H-Y es de 11,24 Å, en consecuencia, la adición de un grupo *terc*-butilo, voluminoso, sobre una molécula de MTGEs es menos favorable, lo que resulta en un estancamiento de la eterificación de glicerol en los productos monosustituídos. La zeolita H-Beta (CP-811), a su vez, presentó una conversión de glicerol y selectividad hacia DTGEs de 26,8 % y 25 %, respectivamente. Similar a la H-ZSM-5 (CBV 8020), la zeolita H-Beta (CP811) presenta un diámetro de poro de 6,68 Å. No obstante, esta

última posee mayor área superficial y área accesible lo que favorecería la formación de productos voluminosos DTGEs. Cabe destacar que para todos los catalizadores estudiados, la selectividad hacia TTGE fue menor al 3,0 %.

Debido a la estructura altamente porosa y gran área superficial de la zeolita H-Y, antes de continuar con las modificaciones estructurales y superficiales, se verificó la presencia de fenómenos de transferencia de masa que pudieran limitar la velocidad de reacción. Para ello, se realizó la reacción de eterificación de glicerol a tres diferentes velocidades de agitación (Figura 15). Los resultados muestran una conversión de glicerol similar para las tres velocidades descartando así la presencia de estos fenómenos. Para las reacciones subsecuentes, se utilizó una velocidad de agitación de 700 rpm con el fin de obtener una buena homogeneización del sistema.

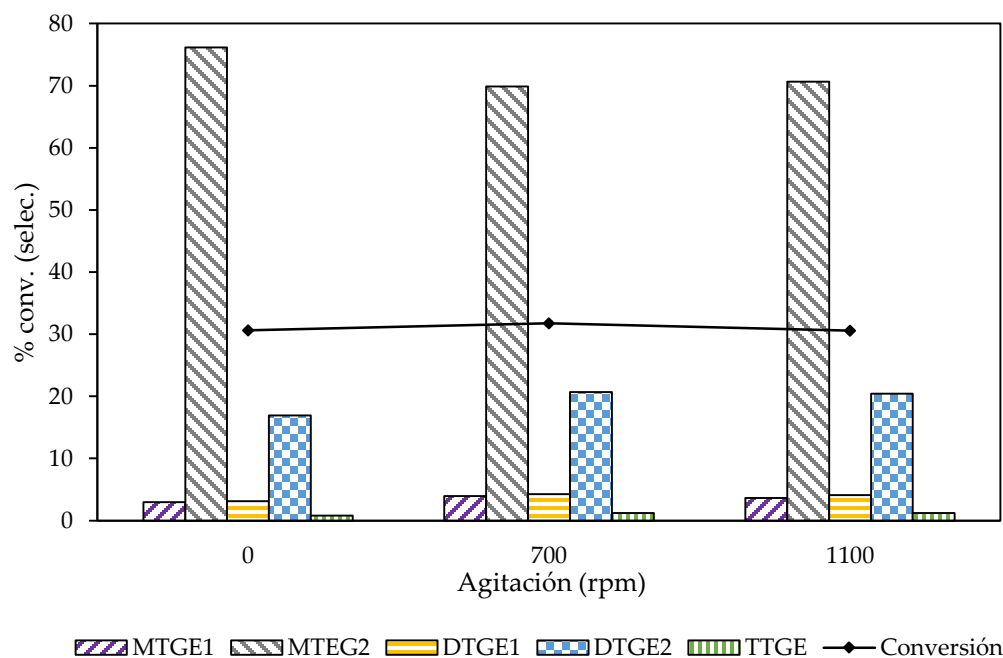


Figura 15. Fenómenos de transferencia de masa en la reacción de eterificación de glicerol. Condiciones de reacción: **Cat.** = H-Y (CVB 740), **[Cat.]** = 7 %, **G/TB** = 1/3, **T** = 95 °C, **t** = 6 h.

Para obtener la zeolita H-Y (CBV 740) desaluminada, esta se sometió a un tratamiento con HCl 2,0 M para retirar Al^{3+} de la estructura (Figura 16). Los resultados muestran una disminución importante en la actividad catalítica con una conversión de glicerol del 19,2 %, que podría estar relacionada con la depositación de Al_2O_3 en la superficie del sólido; tal como lo indica el análisis de RMN- ^{27}Al , y la aparición de sitios ácidos de menor fortaleza $\text{Si}-(\text{OAl})_4$ y $\text{Si}-(\text{OAl})_3$ encontrados por RMN- ^{29}Si . Al igual que H-Y-DesAl, el tratamiento de meso estructuración con CTAB también tuvo un efecto inhibitor de la actividad catalítica (conversión = 11,0 %). Los resultados tanto de DRX como de RMN- ^{27}Al y RMN- ^{29}Si muestran para este catalizador una destrucción de la estructura cristalina de la zeolita con la extensa aparición de una fase amorfa caracterizada por la presencia de Al_2O_3 y Al^{3+} desordenado.

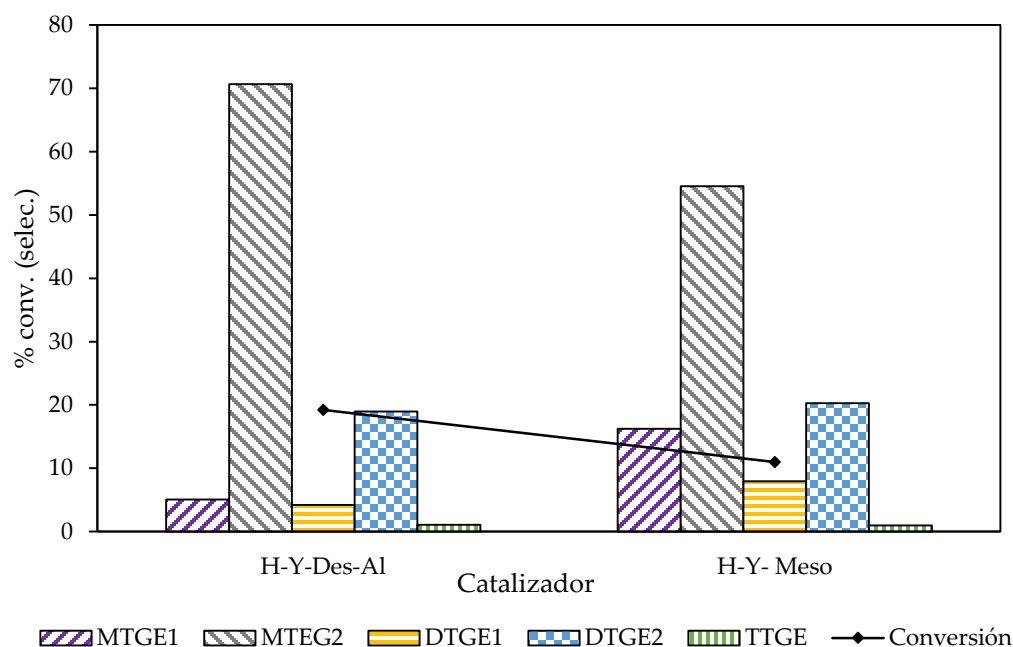


Figura 16. Actividad catalítica de las zeolitas modificadas H-Y-DesAl y H-Y-Meso. Condiciones de reacción: $[\text{Cat.}] = 7 \%$, $\text{G/TB} = 1/3$, $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 6 \text{ h}$.

Cabe destacar que, si bien la zeolita H-Y-Meso presentó una menor conversión, la mesoestructuración tiene un efecto favorable en la distribución de los productos, aumentando la cantidad de DTGEs. En la Figura 16 se observa una mayor formación de los productos MTGE1 y DTGE1, más voluminosos, hecho que estaría relacionado con el incremento del diámetro de poro en este catalizador. Este resultado muestra que la acidez superficial no es el único parámetro que debe considerarse para alcanzar una mayor selectividad hacia DTGEs y TTGEs, la mesoporosidad es también un parámetro que debe analizarse para alcanzar un mayor rendimiento de los productos de interés.

Modificaciones con elementos de tierras raras

A partir de los resultados encontrados tras la desaluminación y mesoestructuración de la zeolita H-Y (CBV 740), las modificaciones con elementos de tierras raras se realizaron sobre la zeolita comercial. Los análisis de FTIR-Py (Figura 9a) muestran una disminución de la acidez de la zeolita al incrementar la cantidad de La_2O_3 depositado, lo que se ve reflejado en la disminución gradual de la actividad catalítica, al igual que para Ce_2O_3 . Esto evidencia la existencia de una relación entre la acidez superficial del catalizador y la conversión de glicerol (Figura 17), por lo que es razonable suponer que el incremento de la acidez, junto con el aumento en el tamaño de poro, conllevarían a un catalizador con mejor conversión de glicerol y alta selectividad hacia los productos DTGEs y TTGE de mayor interés.

Se ha observado que un intercambio iónico parcial en la zeolita H-Y por La^{3+} incrementa la acidez tipo Brønsted cuando se agrega en pequeñas cantidades¹⁰⁴ por

lo que se realizó un intercambio iónico sobre la H-Y (CBV 740) por el método de inmersión.

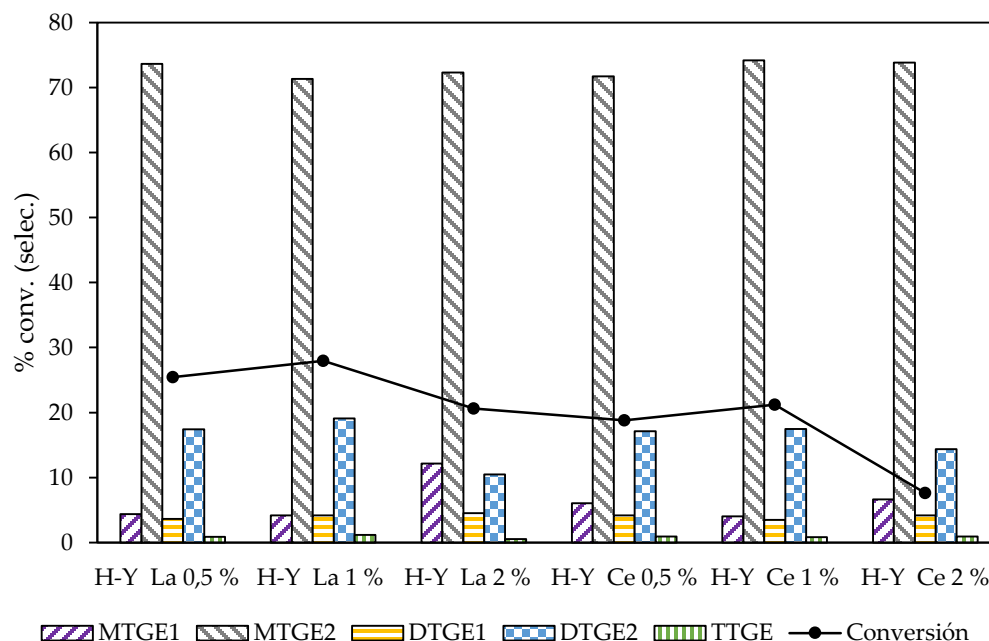


Figura 17. Actividad catalítica de la zeolita H-Y (CBV 740) impregnada con óxidos de tierras raras. Condiciones de reacción: [Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6 h.

En este caso, al igual que con la impregnación de La_2O_3 , se observó una reducción de la actividad catalítica (Figura 18). Este efecto, ha sido también observado por González y colaboradores,⁴¹ quienes atribuyen la disminución de la actividad catalítica a la interferencia estérica que aductos de $\text{La}(\text{OH})_2^+$ pueden tener en el sólido.

Óxidos de zirconio

El óxido de zirconio se preparó por precipitación alcalina lo que permitió obtenerlo en su fase monoclinica $\text{ZrO}_2\text{-M}$. Los análisis de FTIR-Py muestran una baja concentración de sitios ácidos de Brønsted para este catalizador, lo que se ve reflejado en su actividad catalítica (Figura 19). Al incorporar iones sulfato durante el proceso de preparación se estabilizó la fase cristalina tetragonal del ZrO_2 , como lo muestran el análisis de DRX.

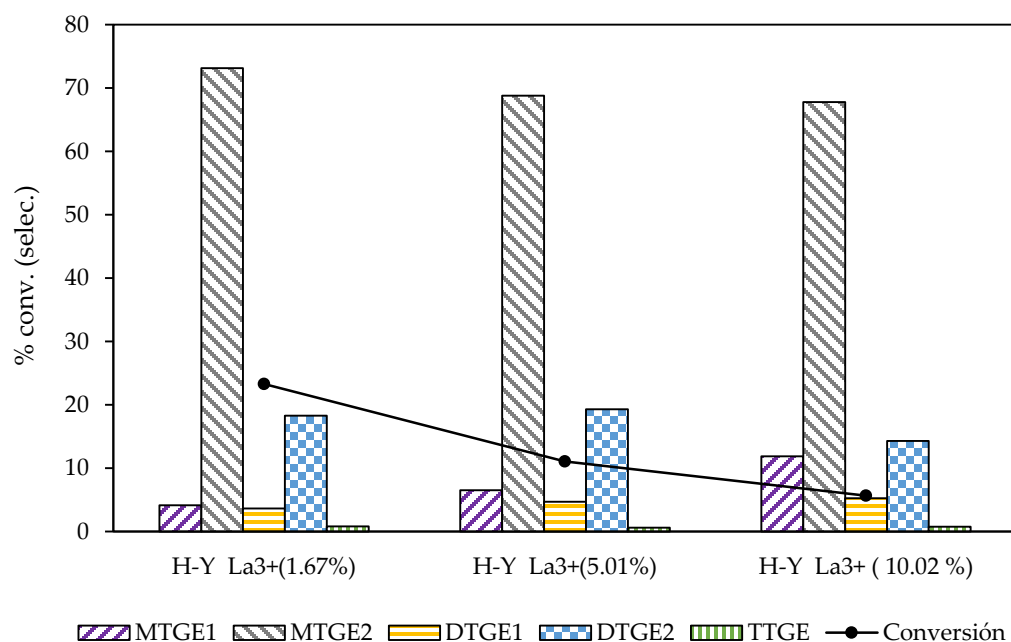


Figura 18. Actividad catalítica de la zeolita H-Y (CBV 740) con intercambio de iones H^+ por La^{3+} . Condiciones de reacción: $[\text{Cat.}] = 7 \%$, $\text{G/TB} = 1/3$, $\text{T} = 95 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{t} = 6$ h.

Esta fase cristalina presenta una distancia $\text{Zr} \cdots \text{Zr}$ 2,97 Å, similar a la distancia entre oxígenos en el ion sulfato (HSO_4^-) 2,72 Å sugiriendo que la estabilización de esta fase

podría ser el resultado de la coordinación de iones sulfato a átomos de Zr adyacentes, esto, a su vez, podría explicar el origen de la mayor acidez Brønsted en este catalizador, hecho que se ve reflejado en el aumento de la actividad catalítica de estos sólidos.

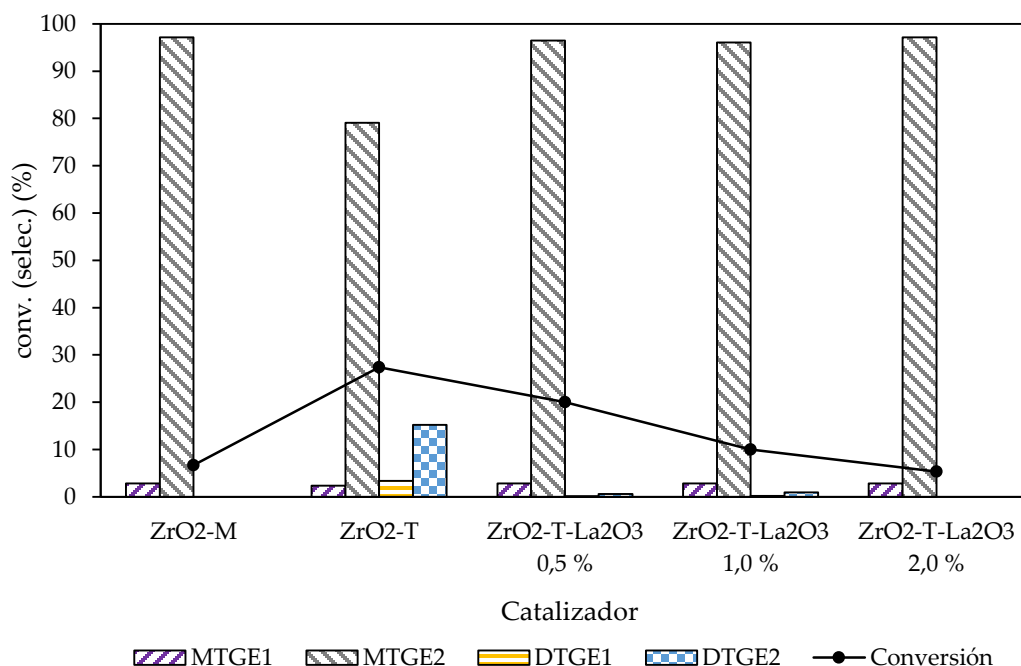


Figura 19. Actividad catalítica de los óxidos de zirconio. Condiciones de reacción.

[Cat.] = 7 %, G/TB = 1/3, T = 95 °C, t = 6.

Debido al aumento en la conversión de glicerol utilizando la fase tetragonal del ZrO₂, se preparó ZrO₂-TSG por el método sol-gel con el objetivo de mejorar las propiedades texturales del sólido. El ZrO₂-TSG, en comparación con ZrO₂-T, muestra un aumento en el área superficial de aproximadamente 20 m²/g, disminución del tamaño de poro de 6,6 nm (3 nm menos que el obtenido por precipitación) y un contenido de azufre 25 % menor que ZrO₂-T (Tablas 3 y 4). Los resultados de actividad catalítica muestran una conversión de glicerol del 15,0 %, en

comparación con 27,4 % del $\text{ZrO}_2\text{-T}$, con una selectividad hacia MTGEs del 100 %, lo que se explica por el menor contenido de azufre en $\text{ZrO}_2\text{-TSG}$ y al posible bloqueo de los poros en este catalizador de acuerdo con el ciclo de histéresis presentado. Este resultado sugiere que la acidez de este catalizador estaría relacionada con el contenido de azufre, en concordancia con la hipótesis del origen de la acidez en el óxido de zirconio. Al igual que para las zeolita H-Y (CBV 740) la adición de elementos de tierras raras sobre el catalizador mostró una reducción gradual de la acidez Brønsted.

CONCLUSIONES

- Se estudiaron diferentes zeolitas ácidas como H-ZSM-5, H-Beta y H-Y. Entre estas, la zeolita H-Y con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ presentó la mejor conversión entre todos los catalizadores propuestos en la presente investigación con una conversión de glicerol de 31.8 %. La exploración de las diferentes zeolitas mostró que no solo la acidez es un factor importante para la obtención de DTGEs y TTGE sino que el tamaño de poro es un factor crítico para obtener una alta selectividad hacia los productos DTGEs, hecho que quedó en evidencia con la zeolita H-Y-Meso.
- Se preparó el óxido de zirconio por impregnación con y sin la adición de sulfatos; lo que permitió obtener la fase monoclinica y tetragonal del óxido. La fase tetragonal presentó una mayor conversión de glicerol que la fase monoclinica, lo que está relacionado con la mayor concentración de sitios ácidos de Brønsted en la fase tetragonal que pueden ser el resultado de la adición de azufre..
- La adición de elementos de tierras raras sobre el $\text{ZrO}_2\text{-T}$ conllevó a la disminución de los sitios ácidos de Brønsted, según se pudo constatar mediante FTIR-Py, que mostraron la aparición de sitios ácidos tipo Lewis en los catalizadores soportados. La actividad de estos catalizadores frente a la esterificación de glicerol fue menor que la obtenida por el ZrO_2 sulfatado. Por lo que se puede concluir que los óxidos de tierras raras son un factor inhibidor de la actividad catalítica, a pesar del incremento de los sitios ácidos de Lewis.

REFERENCIAS

- (1) Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; Golden, CO (United States), 2004.
- (2) Pandhare, N. N.; Pudi, S. M.; Biswas, P.; Sinha, S. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20 (6), 1059.
- (3) Dieuzeide, M. L.; Jobbagy, M.; Amadeo, N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55 (9), 2527.
- (4) Priya, S. S.; Bhanuchander, P.; Kumar, V. P.; Dumbre, D. K.; Periasamy, S. R.; Bhargava, S. K.; Lakshmi Kantam, M.; Chary, K. V. R. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (3), 1212.
- (5) Purushothaman, R. K. P.; van Haveren, J.; van Es, D. S. S.; Melián-Cabrera, I.; Meeldijk, J. D. D.; Heeres, H. J. J. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 147, 92.
- (6) Checa, M.; Auneau, F.; Hidalgo-Carrillo, J.; Marinas, J. M.; Pinel, C.; Urbano, F. J.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Pinel, C.; Urbano, F. J. *Catal. Today* **2012**, 196 (1), 91.
- (7) Auneau, F.; Michel, C.; Delbecq, F.; Pinel, C.; Sautet, P. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17 (50), 14288.
- (8) Chen, L.; Ren, S.; Ye, X. P. *Fuel Process. Technol.* **2014**, 120, 40.
- (9) Barros, F. J. S.; Moreno-Tost, R.; Cecilia, J. A.; Ledesma-Muñoz, A. L.; de Oliveira, L. C. C.; Luna, F. M. T.; Vieira, R. S. *Mol. Catal.* **2017**, 433, 282.
- (10) Karam, A.; Sayoud, N.; De Oliveira Vigier, K.; Lai, J.; Liebens, A.; Oldani, C.;

- Jérôme, F. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 422, 84.
- (11) Martin, A.; Checinski, M. P.; Richter, M. *Catal. Commun.* **2012**, 25, 130.
- (12) Galy, N.; Nguyen, R.; Blach, P.; Sambou, S.; Luart, D.; Len, C. *J. Ind. Eng. Chem.* **2017**, 51, 312.
- (13) Talebian-Kiakalaieh, A.; Amin, N. A. S.; Hezaveh, H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 40, 28.
- (14) Ma, T.; Ding, J.; Shao, R.; Xu, W.; Yun, Z. *Chem. Eng. J.* **2017**, 316, 797.
- (15) Decolatti, H. P.; Dalla Costa, B. O.; Querini, C. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 204, 180.
- (16) Vieira, L. H.; Carvalho, K. T. G.; Urquieta-González, E. A.; Pulcinelli, S. H.; Santilli, C. V.; Martins, L. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 422, 148.
- (17) Yun, D.; Yun, Y. S.; Kim, T. Y.; Park, H.; Lee, J. M.; Han, J. W.; Yi, J. *J. Catal.* **2016**, 341, 33.
- (18) Khayoon, M. S.; Triwahyono, S.; Hameed, B. H.; Jalil, A. A. *Chem. Eng. J.* **2014**, 243, 473.
- (19) Kim, I.; Kim, J.; Lee, D. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 148–149, 295.
- (20) Yuan, Z.; Xia, S.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. *Energy & Fuels* **2011**, 25 (7), 3186.
- (21) Gonzalez-Arellano, C.; Grau-Atienza, A.; Serrano, E.; Romero, A. A.; Garcia-Martinez, J.; Luque, R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 406, 40.
- (22) Davies, T. E.; Kondrat, S. A.; Nowicka, E.; Graham, J. J.; Apperley, D. C.; Taylor, S. H.; Graham, A. E. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4 (3), 835.
- (23) Ikizer, B.; Oktar, N.; Dogu, T. *Fuel Process. Technol.* **2015**, 138, 570.

- (24) Fang, W.; Wang, S.; Liebens, A.; De Campo, F.; Xu, H.; Shen, W.; Pera-Titus, M.; Clacens, J.-M. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (8), 3980.
- (25) Izquierdo, J. F.; Iniesta, E.; Outón, P. R.; Izquierdo, M. *Fuel Process. Technol.* **2017**, 160, 1.
- (26) Cannilla, C.; Bonura, G.; Frusteri, L.; Frusteri, F. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (10), 6019.
- (27) Zhou, C.-H. (Clayton); Beltramini, J. N.; Fan, Y.-X.; Lu, G. Q. (Max). *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (3), 527.
- (28) Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, 10 (1), 13.
- (29) Climent, M. J.; Corma, A.; De Frutos, P.; Iborra, S.; Noy, M.; Velty, A.; Concepción, P. J. *Catal.* **2010**, 269 (1), 140.
- (30) Hirai, T.; Ikenaga, N. O.; Miyake, T.; Suzuki, T. *Energy and Fuels* **2005**, 19 (4), 1761.
- (31) Becker, J.; Lange, A.; Fabarius, J.; Wittmann, C. *Current Opinion in Biotechnology*. Elsevier Current Trends December 1, 2015, pp 168–175.
- (32) Choi, S.; Song, C. W.; Shin, J. H.; Lee, S. Y. *Metab. Eng.* **2015**, 28, 223.
- (33) Sharninghausen, L. S.; Campos, J.; Manas, M. G.; Crabtree, R. H. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5084.
- (34) Wu, G.; Li, S.; Zhang, C.; Wang, T.; Gong, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 144, 277.
- (35) Manjunathan, P.; Maradur, S. P.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, G. V. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 396, 47.

- (36) Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Li, Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, 398, 391.
- (37) Srinivas, M.; Raveendra, G.; Parameswaram, G.; Prasad, P. S. S.; Lingaiah, N. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, 413, 7.
- (38) Jaworski, M. A.; Rodríguez Vega, S.; Siri, G. J.; Casella, M. L.; Romero Salvador, A.; Santos López, A. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, 505, 36.
- (39) Frusteri, F.; Frusteri, L.; Cannilla, C.; Bonura, G. *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 350.
- (40) Liu, F.; De Oliveira Vigier, K.; Pera-Titus, M.; Pouilloux, Y.; Clacens, J.-M.; Decampo, F.; Jérôme, F. *Green Chem.* **2013**, 15 (4), 901.
- (41) González, M. D.; Cesteros, Y.; Salagre, P. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 450, 178.
- (42) Lee, H. J.; Seung, D.; Filimonov, I. N.; Kim, H. *Korean J. Chem. Eng.* **2011**, 28 (3), 756.
- (43) Lee, H. J.; Seung, D.; Jung, K. S.; Kim, H.; Filimonov, I. N. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 390 (1–2), 235.
- (44) Pariente, S.; Tanchoux, N.; Fajula, F. *Green Chem.* **2009**, 11 (8), 1256.
- (45) Yadav, V. P.; Maity, S. K.; Shee, D. *Indian Chem. Eng.* **2017**, 59 (2), 117.
- (46) Calatayud, M.; Ruppert, A. M.; Weckhuysen, B. M. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (41), 10864.
- (47) Frusteri, L.; Cannilla, C.; Bonura, G.; Chuvilin, A. L.; Centi, G.; Frusteri, F. *Catal. Today* **2016**, 277, 68.
- (48) Nandiwale, K. Y.; Patil, S. E.; Bokade, V. V. *Energy Technol.* **2014**, 2 (5), 446.
- (49) Magar, S.; Kamble, S.; Mohanraj, G. T.; Jana, S. K.; Rode, C. *Energy & Fuels*

2017, 31 (11), 12272.

- (50) Celdeira, P. A.; Gonçalves, M.; Figueiredo, F. C. A.; Bosco, S. M. D.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 478, 98.
- (51) González, M. D.; Salagre, P.; Mokaya, R.; Cesteros, Y. *Catal. Today* **2014**, 227, 171.
- (52) González, M. D.; Salagre, P.; Taboada, E.; Llorca, J.; Cesteros, Y. *Green Chem.* **2013**, 15 (8), 2230.
- (53) Zhao, W.; Yi, C.; Yang, B.; Hu, J.; Huang, X. *Fuel Process. Technol.* **2013**, 112, 70.
- (54) Xiao, L.; Mao, J.; Zhou, J.; Guo, X.; Zhang, S. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 393 (1–2), 88.
- (55) Ruppert, A. M.; Parvulescu, A. N.; Arias, M.; Hausoul, P. J. C.; Bruijninx, P. C. A.; Klein Gebbink, R. J. M.; Weckhuysen, B. M. *J. Catal.* **2009**, 268 (2), 251.
- (56) Klepáčová, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, 328 (1), 1.
- (57) Zhou, J.; Wang, Y.; Guo, X.; Mao, J.; Zhang, S. *Green Chem.* **2014**, 16 (11), 4669.
- (58) González, M. D.; Salagre, P.; Taboada, E.; Llorca, J.; Molins, E.; Cesteros, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, 136–137, 287.
- (59) Galhardo, T. S.; Simone, N.; Gonçalves, M.; Figueiredo, F. C. A.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 1 (11), 1381.
- (60) Zhao, W.; Yang, B.; Yi, C.; Lei, Z.; Xu, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (24), 12399.
- (61) Ruppert, A. M.; Meeldijk, J. D.; Kuipers, B. W. M.; Ern , B. H.; Weckhuysen, B. M. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, 14 (7), 2016.

- (62) Melero, J. A.; Vicente, G.; Morales, G.; Paniagua, M.; Moreno, J. M.; Roldán, R.; Ezquerro, A.; Pérez, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 346 (1–2), 44.
- (63) Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. *Chem. Pap.* **2006**, 60 (3), 224.
- (64) Di Serio, M.; Casale, L.; Tesser, R.; Santacesaria, E. *Energy & Fuels* **2010**, 24 (9), 4668.
- (65) Pinto, B. P.; de Lyra, J. T.; Nascimento, J. A. C.; Mota, C. J. A. *Fuel* **2016**, 168, 76.
- (66) Pico, M. P.; Romero, A.; Rodríguez, S.; Santos, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (28), 9500.
- (67) Ozbay, N.; Oktar, N.; Dogu, G.; Dogu, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (26), 8788.
- (68) Pico, M. P.; Rodríguez, S.; Santos, A.; Romero, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (41), 14545.
- (69) Lemos, C. O. T.; Rade, L. L.; Barrozo, M. A. de S.; Fernandes, L. D.; Cardozo-Filho, L.; Hori, C. E. *Energy & Fuels* **2017**, 31 (5), 5158.
- (70) Chang, J.-S.; Zhang, Y.-C.; Chen, C.-C.; Ling, T.-R.; Chiou, Y.-J.; Wang, G.-B.; Chang, K.-T.; Chou, T.-C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (13), 5398.
- (71) Pico, M. P.; Rosas, J. M.; Rodríguez, S.; Santos, A.; Romero, A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2013**, 88 (11), 2027.
- (72) Klepáčová, K.; Mravec, D.; Bajus, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 294 (2), 141.
- (73) González, M. D.; Cesteros, Y.; Llorca, J.; Salagre, P. *J. Catal.* **2012**, 290, 202.
- (74) González, M. D.; Salagre, P.; Linares, M.; García, R.; Serrano, D.; Cesteros, Y. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 473, 75.

- (75) Mravec, D.; Turan, A.; Filková, A.; Mikesková, N.; Volkovicsová, E.; Onyestyák, G.; Harnos, S.; Lónyi, F.; Valyon, J.; Kaszonyi, A. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *159*, 111.
- (76) Saxena, S. K.; Al-Muhtaseb, A. H.; Viswanadham, N. *Fuel* **2015**, *159*, 837.
- (77) Simone, N.; Carvalho, W. A.; Mandelli, D.; Ryoo, R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *422*, 115.
- (78) Frusteri, F.; Arena, F.; Bonura, G.; Cannilla, C.; Spadaro, L.; Di Blasi, O. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *367* (1–2), 77.
- (79) Singh, J.; Kumar, J.; Negi, M. S.; Bangwal, D.; Kaul, S.; Garg, M. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (19), 5213.
- (80) Goncalves, M.; Castro, C. S.; Oliveira, L. C. A.; Carvalho, W. A. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *138*, 695.
- (81) Gonçalves, M.; Mantovani, M.; Carvalho, W. A.; Rodrigues, R.; Mandelli, D.; Silvestre Alberio, J. *Chem. Eng. J.* **2014**, *256*, 468.
- (82) Gonçalves, M.; Souza, V. C.; Galhardo, T. S.; Mantovani, M.; Figueiredo, F. C. A.; Mandelli, D.; Carvalho, W. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (8), 2832.
- (83) Janaun, J.; Ellis, N. *J. Appl. Sci.* **2010**, *10* (21), 2633.
- (84) Yadav, G. D.; Chandan, P. A.; Gopalaswami, N. *Clean Technol. Environ. Policy* **2012**, *14* (1), 85.
- (85) Gu, Y.; Azzouzi, A.; Pouilloux, Y.; Jérôme, F.; Barrault, J. *Green Chem.* **2008**, *10* (2), 164.
- (86) Estevez, R.; Lopez-Pedrajas, S.; Luna, D.; Bautista, F. M. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *213*, 42.

- (87) Frusteri, F.; Cannilla, C.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Mezzapica, A.; Beatrice, C.; Di Blasio, G.; Guido, C. In *Topics in Catalysis*; Springer US, 2013; Vol. 56, pp 378–383.
- (88) Melero, J. A.; Vicente, G.; Paniagua, M.; Morales, G.; Muñoz, P. *Bioresour. Technol.* **2012**, 103 (1), 142.
- (89) Estevez, R.; López, M. I.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Luna, D.; Romero-Salguero, F. J.; Bautista, F. M. *Appl. Catal. A Gen.* **2016**, 526, 155.
- (90) Ozbay, N.; Oktar, N.; Dogu, G.; Dogu, T. In *Topics in Catalysis*; Springer US, 2013; Vol. 56, pp 1790–1803.
- (91) Market-Insight. Glycerol Market Size, Analysis - Global Industry Trends Report 2022 <https://www.gminsights.com/industry-analysis/glycerol-market-size> (accessed Feb 15, 2018).
- (92) Ciriminna, R.; Pina, C. Della; Rossi, M.; Pagliaro, M. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, 116 (10), 1432.
- (93) Hexa Research. Glycerol Market Size & Share | Global Industry Report, 2024 <https://www.hexaresearch.com/research-report/glycerol-industry/> (accessed Feb 15, 2018).
- (94) García-Martínez, J.; Johnson, M.; Valla, J.; Li, K.; Ying, J. Y. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2 (5), 987.
- (95) Mishra, M. K.; Tyagi, B.; Jasra, R. V. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, 223 (1–2), 61.
- (96) Miranda, C.; Urresta, J.; Cruchade, H.; Tran, A.; Benghalem, M.; Astafan, A.; Gaudin, P.; Daou, T. J.; Ramírez, A.; Pouilloux, Y.; Sachse, A.; Pinard, L. *J. Catal.* **2018**, 365, 249.

- (97) Pinto, B. P.; de Lyra, J. T.; Nascimento, J. A. C.; Mota, C. J. A. *Fuel* **2016**, 168, 76.
- (98) Liu, J.; Yang, B.; Yi, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (10), 3742.
- (99) Martínez-Franco, R.; Paris, C.; Martínez-Armero, M. E.; Martínez, C.; Moliner, M.; Corma, A. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (1), 102.
- (100) Sandoval-Díaz, L.-E.; González-Amaya, J.-A.; Trujillo, C.-A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 215, 229.
- (101) Corma, A.; Melo, F. V.; Rawlence, D. J. *Zeolites* **1990**, 10 (7), 690.
- (102) Perea, D. E.; Arslan, I.; Liu, J.; Ristanović, Z.; Kovarik, L.; Arey, B. W.; Lercher, J. A.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 7589.
- (103) Barthomeuf, D. *Mater. Chem. Phys.* **1987**, 17 (1–2), 49.
- (104) Arribas, J.; Corma, A.; Fornés, V.; Melo, F. *J. Catal.* **1987**, 108 (1), 135.

