

**Conversión catalítica de glicerol en compuestos oxigenados
para su uso en combustibles e industria química: Obtención
de solketal**

Tesis de Doctorado

Julián Agustín Vannucci

Presentado ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad
Nacional de La Plata como requisito para la obtención del grado
académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de Tesis:

Dr. Francisco Pompeo

Dra. Nora N. Nichio

Jurado de Tesis:

Dr. Alberto N. Scian

Dr. Germán D. Mazza

Dra. Maria Laura Dieuzeide

Fecha de la defensa oral y pública:

2 de marzo de 2023

Agradecimientos

Al CONICET, por el otorgamiento de la beca doctoral y el financiamiento para la realización de los trabajos de esta tesis.

Al CINDECA y a la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata donde pude desarrollar todas las labores relacionadas con esta tesis y generar las publicaciones derivadas de la misma.

A mis directores Francisco Pompeo y Nora Nichio, por su dirección, seguimiento en mis trabajos experimentales, y las enseñanzas que me ofrecieron durante el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros del grupo de investigación Fede, Martín, Juli y Flor por su colaboración en las distintas etapas de este trabajo.

A mi familia por su amor y cariño a lo largo de toda mi vida, y su apoyo incondicional en todas mis decisiones.

A Maca, mi compañera, por acompañarme todo este tiempo, y motivarme a seguir siempre adelante.

Índice

Agradecimientos	3
Resumen	8
1. Introducción	12
1.1. Biorrefinerías	12
1.2. Marco local	15
1.2.1. Bioetanol en Argentina	15
1.2.2. Biodiésel en Argentina	17
1.2.3. Potencialidad de las biorrefinerías en Argentina	19
1.3. Glicerol	19
1.3.1. Aplicaciones del glicerol	19
1.3.2. Grados de glicerol	20
1.3.3. Procesos de valorización	21
1.4. Objetivos de la tesis	22
2. Revisión Bibliográfica	24
2.1. Solketal	24
2.2. Aplicaciones	24
2.3. Síntesis de solketal	26
2.4. Avances en la obtención de solketal por catálisis heterogénea	28
2.4.1. Zeolitas	28
2.4.2. Sílices mesoporosas	31
2.4.3. Nanotubos	36
2.4.4. Arcillas	37
2.4.5. Carbones	39
2.4.6. Óxidos metálicos	43
2.4.7. Resinas de intercambio iónico	46
2.5. Estudios termodinámicos y cinéticos	48
2.5.1. Estudios termodinámicos	48
2.5.2. Estudios cinéticos	48
2.6. Impacto de las impurezas del glicerol crudo	50
2.7. Avances en procesos de flujo continuo	51

3. Materiales y técnicas experimentales	58
3.1. Materiales	58
3.2. Síntesis de los catalizadores	58
3.2.1. Síntesis de sílice mesoporosa con grupos sulfónicos	58
3.2.2. Síntesis de Zeolitas Beta con Zr incorporados	59
3.2.3. Síntesis de zirconia sulfatada	60
3.3. Técnicas de caracterización de materiales	61
3.3.1. Adsorción - desorción de N ₂	61
3.3.2. Difracción de rayos X	62
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	62
3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	62
3.3.5. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)	62
3.3.6. Espectroscopía infrarroja (IR)	63
3.3.7. Titulación potenciométrica	63
3.3.8. TPD de piridina	64
3.3.9. FTIR de piridina	64
3.4. Medidas de actividad catalítica	65
3.4.1. Equipamiento de reacción	65
3.4.2. Equipamiento para la cuantificación de productos	66
3.4.3. Cálculo de parámetros de actividad	68
4. Selección del catalizador	70
4.1. Caracterización de los catalizadores	73
4.1.1. Difracción de rayos X	73
4.1.2. XPS	74
4.1.3. Adsorción - desorción de N ₂	75
4.1.4. Microscopía electrónica de barrido	77
4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión	78
4.1.6. Espectroscopía infrarroja	79
4.1.7. Titulación potenciométrica	81
4.1.8. TPD con adsorción de Piridina	82
4.1.9. FTIR con adsorción de Piridina	84
4.2. Evaluación de la actividad	84
4.2.1. Estabilidad de los materiales	87
4.3. Conclusión parcial	91

5. Estudio de catalizadores de zirconia sulfatada	93
5.1. Estudio del método de síntesis	93
5.1.1. Efecto de la cantidad de ácido sulfúrico	93
5.1.2. Efecto de la temperatura de calcinación	94
5.1.3. Estabilidad del catalizador Zr-S-400	105
5.2. Estudio cinético y termodinámico	107
5.2.1. Selección de solvente	107
5.2.2. Estudio Termodinámico	108
5.2.3. Estudio cinético	110
5.3. Conclusión parcial	119
6. Análisis tecno-económico del proceso productivo de solketal	121
6.1. Simulación del proceso y diseño de equipos	121
6.2. Análisis económico	124
6.3. Resultados y discusión	126
6.3.1. Análisis técnico	126
6.3.2. Análisis económico	128
6.3.3. Evaluación de la relación Ac:Gli	137
6.4. Conclusión parcial	139
Conclusiones	141
Perspectivas	144
Anexos	146
A.1. Diseño de equipos	146
A.1.1. Mezclador	146
A.1.2. Reactor	146
A.1.3. Columnas de destilación	147
A.1.4. Intercambiadores de calor	149
A.2. Estimación de las inversiones	149
A.3. Balance de materia	153
A.4. Alternativas tecnológicas del proceso productivo	154
A.4.1. Reactor de lecho fijo	155
A.4.2. Reactor de pervaporación	157

Conversión catalítica de glicerol en compuestos oxigenados para su uso en combustibles e industria química: Obtención de solketal

A.4.3.	Destilación reactiva	159
A.4.4.	Estimación de propiedades	161
A.4.5.	Consideraciones y algoritmos	164
A.4.6.	Discusión de resultados	164
A.4.7.	Análisis tecno-económico	172
Nomenclatura		181
Bibliografía		189

Resumen

Esta tesis plantea la síntesis y caracterización de catalizadores para la valorización de glicerol en solketal. En el Capítulo 1 se presenta la importancia de las biorrefinerías para el uso eficiente y sustentable de los recursos provenientes de la biomasa, y se mencionan los tipos de biorrefinerías que se encuentran en la actualidad en el territorio argentino. Teniendo en cuenta los grandes volúmenes de glicerol producidos como subproductos en las industrias de biodiésel, resulta interesante plantear la utilización del mismo para promover el desarrollo de una biorrefinería oleoquímica.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica, donde se abordan las propiedades y aplicaciones del solketal, el cual, por el potencial origen de la biomasa, representa una prometedora alternativa para formulaciones de pesticidas, preparados farmacéuticos, solventes verdes, intermediarios de reacción y aditivos para combustibles. Adicionalmente se abordan los mecanismos de reacción propuestos, catalizadores empleados con sus propiedades, condiciones operativas de la reacción, estudios cinéticos y termodinámicos, y los diferentes esquemas de procesos empleados en literatura.

En el Capítulo 3 se detallan los materiales empleados para llevar a cabo el estudio experimental de la tesis. Se describen los equipos de reacción empleados y las técnicas experimentales de síntesis y caracterización de los catalizadores (adsorción - desorción de nitrógeno, DRX, XPS, FTIR, titulación potenciométrica, TPD con adsorción de piridina y FTIR con adsorción de piridina), y la metodología empleada para la cuantificación de los resultados experimentales.

En base al análisis bibliográfico de los distintos catalizadores empleados en la síntesis de solketal realizado en el Capítulo 2, en el Capítulo 4 se comparan los efectos de las distintas propiedades texturales de materiales zeolíticos, sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos, y óxidos de zirconio funcionalizados en la reacción de solketal. Luego de una completa caracterización de los materiales mediante difracción de rayos X (DRX), adsorción - desorción de N₂, SEM, FTIR, titulación potenciométrica y TPD de piridina, se pudo observar que la presencia de sitios ácidos muy fuertes es esencial para poder catalizar la reacción.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad de los materiales en la reacción de cetalización de glicerol, los materiales fueron sujetos a dos ciclos de reacción, observando una mayor desactivación en los materiales ZBZr₁ y SBA_{sulf}, en comparación al Zr-S-600. Para determinar la causa de pérdida de actividad al reutilizarlos en un nuevo ciclo de reacción,

se caracterizaron los materiales mediante FTIR después de reacción, observándose que la desactivación de los materiales podría ser causada por la adsorción de solketal y glicerol en los poros de los materiales.

En base a la mejor estabilidad del material Zr-S-600, en el Capítulo 5 se realizó una optimización en el método de síntesis de este material, evaluando el efecto de la cantidad ácido sulfúrico impregnado (2, 4, 6 y 8% p/p de S), y la temperatura de calcinación (400 y 600 °C) en la fuerza ácida y la actividad catalítica presentada por el material. A partir de los resultados obtenidos se determinó que la temperatura de calcinación tiene un mayor efecto sobre la densidad de sitios ácidos que la cantidad de ácido sulfúrico impregnado. La actividad de los materiales puede aumentarse desde 0,0075 mol.min⁻¹.g⁻¹ hasta 0,0497 mol.min⁻¹.g⁻¹ al cambiar la temperatura de calcinación desde 600 °C hasta 400 °C.

Ambos materiales fueron caracterizados por adsorción - desorción de N₂, DRX, XPS, Titulación potenciométrica, FTIR con adsorción de piridina, observando que los materiales tratados a 400 °C tienen una mayor fuerza y cantidad de sitios ácidos causados por una mayor presencia de grupos sulfato que aportan sitios ácidos de Brønsted al material. Los estudios de estabilidad mostraron que el material se mantiene estable luego de cuatro ciclos de reacción, manteniéndose la relación de especies sulfato en el material (S/Zr ~ 0,2), la cual fue determinada por XPS.

Adicionalmente, se presenta un estudio termodinámico y cinético realizado a partir de los resultados catalíticos del material Zr-S-400. En primera instancia se realiza un estudio termodinámico del sistema, determinando un valor para la entalpía estándar y la energía libre de Gibbs de -11,6 kJ.mol⁻¹ ± 1,1 kJ.mol⁻¹ y 4,0 kJ.mol⁻¹ ± 0,1 kJ.mol⁻¹ respectivamente, evidenciando el carácter exotérmico de la reacción. Luego se desarrolla un modelo cinético basado en los procesos de adsorción y reacción que ocurren sobre el material según los mecanismos de reacción propuestos en bibliografía. A partir de resultados experimentales, se observa que un modelo sencillo, pseudo-homogéneo, permite describir el sistema correctamente, estimando una energía de activación de 88,1 kJ.mol⁻¹ ± 8,9 kJ.mol⁻¹.

En el Capítulo 6 se evalúa la factibilidad tecno-económica de un proceso de producción de solketal con una capacidad de procesar entre 4.000 y 20.000 tn.año⁻¹ de glicerol. A partir de este estudio se estimaron capitales de inversión entre 1 millón USD y 3 millones USD para plantas con capacidades de procesar 4.000 y 20.000 tn.año⁻¹ de glicerol respectivamente, y que, incluso para plantas con capacidades de procesamiento de

glicerol de $4.000 \text{ tn.año}^{-1}$, los indicadores económicos VAN y TIR muestran que el proceso resulta económicamente viable con precios de solketal mayores a $2.400 \text{ USD.tn}^{-1}$. Mediante un análisis de sensibilidad se pudo observar que el costo de agua de enfriamiento asociada a la condensación del exceso de acetona en las columnas de destilación muestra una mayor influencia sobre el VAN, sobre el cual un 5% de aumento en los costos de agua de enfriamiento podría llevar a una caída del 59% en el mismo. A causa de este factor, se analiza también el impacto de trabajar con relaciones Ac:Gli (acetona:glicerol) en el reactor entre 2:1 y 6:1, y se evalúa el reemplazo de un intercambiador de calor por un aerocondensador.

Por último, se presentan las conclusiones generales y las perspectivas surgidas a partir de este estudio de tesis.



Capítulo 1: Introducción

1. Introducción

En la actualidad, el reemplazo y la reducción del uso de recursos fósiles es uno de los desafíos más críticos para transformar el sistema de suministro de energía y los patrones de consumo. Aun teniendo en cuenta que la exploración de recursos fósiles no convencionales (shale gas, tar sand, entre otros) expandió el espectro de recursos disponibles para la explotación, los recursos fósiles siguen siendo finitos [1]. Dado que, a largo plazo, la escasez de recursos fósiles podría afectar la oferta de productos petroquímicos, se espera que la biomasa se convierta en la principal materia prima para la producción de químicos y combustibles líquidos [2].

En este marco, grandes volúmenes de biomasa serían requeridos, causando un incremento en los precios de alimentos y commodities, y a su vez una indeseable competencia con la producción de alimentos, papel, etc. También puede tener grandes implicancias en la desaparición de biodiversidad, transformación de suelos, y disponibilidad de agua fresca [3]. Por lo tanto, resulta de suma importancia el uso eficiente y sustentable de los recursos provenientes de la biomasa.

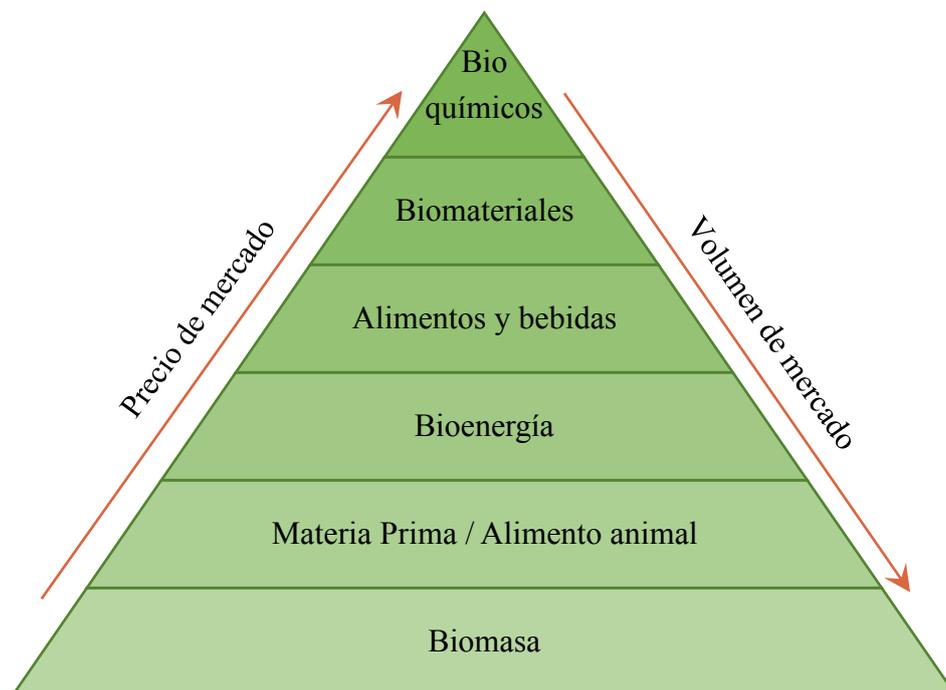


Figura 1.1: Relación de valor de los productos de la biomasa.

1.1. Biorrefinerías

El concepto de biorrefinería fue creado para indicar el procesado eficiente de la biomasa proveniente de plantas, animales y desechos alimenticios en energía, combustibles,

químicos, polímeros, aditivos alimenticios, etc. Tal como en las refinerías de petróleo, las biorrefinerías deben seguir una estrategia de separación de los recursos usados como alimentación en fracciones más útiles, conocidas como plataformas o precursores, teniendo en cuenta los volúmenes y precios de mercado (Figura 1.1). De esta forma, a partir de cada fracción se puede crear una línea de producción para diversificar la cartera de productos, e incrementar el rendimiento económico y la adaptabilidad para reducir las emisiones de carbono. La combinación de estas líneas genera un sistema complejo, en el cual es posible intercambiar corrientes de precursores, productos, desechos y energía para cumplir los requerimientos de cada proceso. La integración de estos procesos es esencial para aumentar la eficiencia energética y reducir desechos y emisiones, lo cual contribuye a una sostenibilidad tanto económica como ambiental de la biorrefinería [4].

Dependiendo del tipo de biomasa utilizada como materia prima se pueden identificar cuatro clases de biorrefinerías (Figura 1.2): cultivo entero, oleoquímica, lignocelulósica y verde [5].

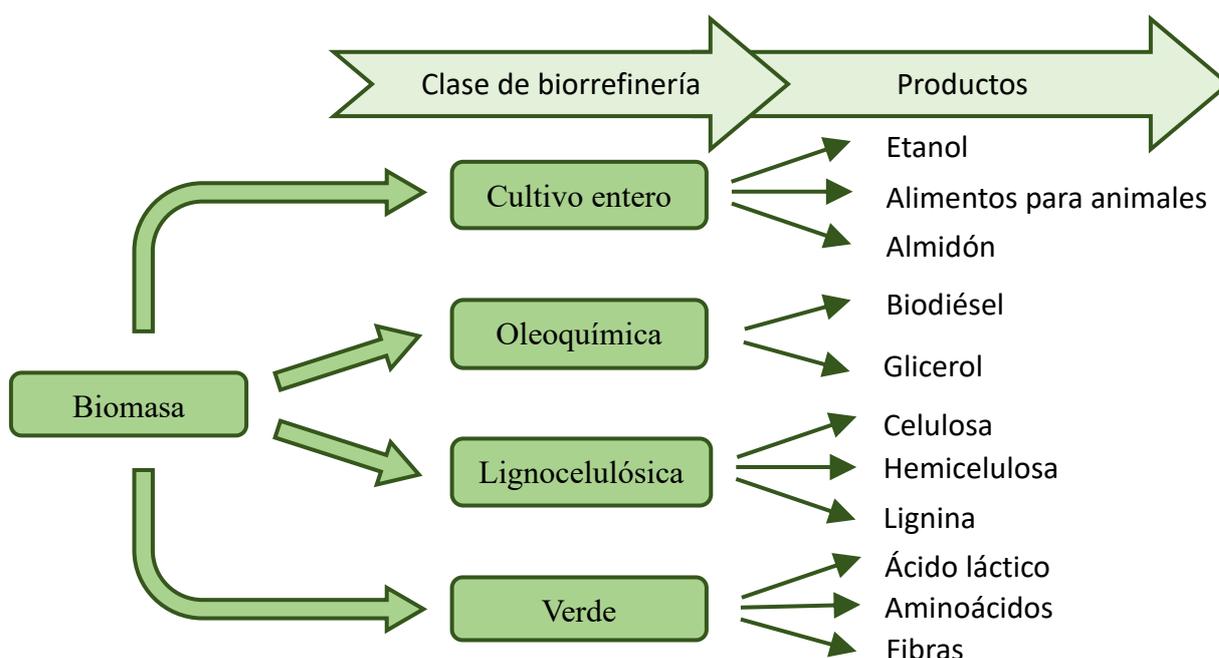


Figura 1.2: Productos derivados de cada clase de biorrefinería.

Las biorrefinerías clasificadas de cultivo entero procesan tanto paja como granos a través de molinadas en seco o húmedas seguidas por procesos de fermentación y destilación. Las molinadas húmedas empiezan con una extracción del agua presente en los granos agregando dióxido de azufre para ablandar el grano y la cáscara de este, y luego proceden

al proceso de molienda. Luego de la molienda, la harina es mezclada con agua y tratada con enzimas, y posteriormente cocinada para romper la estructura del almidón. Mediante un proceso de fermentación, el etanol es destilado, concentrado, purificado y deshidratado. El residuo obtenido es separado en sus fases sólida (granos húmedos) y líquida (licor) las cuales pueden ser combinadas y secadas para producir alimento para animales. A su vez, los granos pueden ser procesados por un lado, en almidón, y luego en polímeros o bioplásticos, o por otro lado, pueden ser convertidos en energía o productos de mayor valor agregado siguiendo los principios de las biorrefinerías con alimentación lignocelulósica [6].

Las biorrefinerías oleoquímicas combinan la producción de biodiésel con la de productos de alto valor agregado basados en aceites vegetales. Utiliza como alimentos ácidos grasos de cultivos oleaginosos, ésteres grasos y glicerol para producir químicos, monómeros funcionales, lubricantes y surfactantes. Es esperado que, con el tiempo, las biorrefinerías oleoquímicas puedan producir compuestos renovables que sirvan de alimentación en refinerías químicas basadas en petróleo [5].

Las biorrefinerías que emplean biomasa lignocelulósica requieren un primer procesado para descomponer la lignocelulosa en celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales luego pueden ser procesados en un gran espectro de productos y bioenergía. Entre los procesos más empleados se encuentra la ruta bioquímica, en la cual se emplean enzimas para hidrolizar la celulosa en glucosa, manosa y xilosa. Estos compuestos luego pueden ser convertidos en biocombustibles (etanol, butanol, hidrógeno) y/o químicos de alto valor agregado. La ruta termoquímica, la cual consiste en la pirogasificación a alta temperatura y presión, permite convertir la biomasa en syngas, el cual luego es purificado y empleado para producir biofuels o una variedad de productos químicos básicos (etileno, propileno, butadieno, etc) [5]. Por otro lado, en los últimos años el proceso “lignin-first” ha ganado relevancia dado que prioriza la despolimerización de la lignina, la cual representa uno de los recursos más prometedores para la producción de hidrocarburos aromáticos, y en los procesos previamente mencionados no se aprovecha correctamente [7].

Por último, las biorrefinerías verdes a través de unas series de etapas de proceso permiten fraccionar pasto en una fase líquida conteniendo compuestos solubles como ácido láctico y aminoácidos, y una fase sólida conteniendo mayoritariamente fibras [5].

1.2. Marco local

La gran magnitud del territorio argentino, el cual alcanza 2,8 millones de km² con una extensión de 3000 km de Norte a Sur y 1000 km de Este a Oeste, y su diversidad climática hacen que el país cuente con una cantidad de recursos naturales excepcionales. Estas condiciones permitieron que, a lo largo de su historia, el país se haya convertido en uno de los principales productores mundiales de cereales y oleaginosas (soja, girasol, maíz, trigo y sorgo), un importante productor de caña de azúcar y presenta un gran potencial para ampliar la producción de ricino, cártamo, colza, etc. [8].

Sobre esta base, el escenario mundial tendiendo al desarrollo del aprovechamiento de los recursos de la biomasa, le otorgó a la Argentina una excepcional oportunidad de desarrollo.

Desde 2006 con el fin de fomentar el uso y desarrollo de biocombustibles en el territorio argentino, se estableció que todo combustible líquido caracterizado como gasoil o diésel comercializado en el país debe contener como mínimo un 10% de biodiésel, mientras que todo combustible líquido caracterizado como nafta debe contener al menos un 12% en bioetanol bajo los lineamientos de la ley 26.093 modificados por la Resolución 37/2016 [9]. En este contexto político, la industria del biodiésel y del bioetanol tuvieron un desarrollo exponencial en la Argentina, incrementando su producción de 711.864 tn.año⁻¹ en 2008, hasta 2.147.270 tn.año⁻¹ en 2019 y de 23.297 m³.año⁻¹ en 2009, hasta 1.073.495 m³.año⁻¹ en 2019, respectivamente [10].

1.2.1. Bioetanol en Argentina

La producción de bioetanol en Argentina es realizada a partir de la caña de azúcar o el maíz. En la Figura 1.3, se muestra la distribución de empresas productoras de bioetanol en el territorio argentino. Dado que la mayor producción de caña de azúcar en Argentina se encuentra ubicada en la región Norte, las empresas de bioetanol que se encuentran en Tucumán, Salta y Jujuy utilizan la caña de azúcar como materia prima. En este proceso, la caña de azúcar es sometida a un proceso de extracción donde el extracto es empleado para la producción de etanol por medio de una fermentación, mientras que el sólido remanente (bagazo), es quemado en calderas para producir energía. Por otro lado, el resto de las empresas aprovechan el almidón de maíz para producir bioetanol. En este proceso el almidón de maíz debe ser hidrolizado para romper su estructura polimérica, y luego

fermentado para producir etanol. En ambas tecnologías el etanol obtenido por medio de la fermentación debe ser destilado, purificado, y deshidratado para su comercialización.



Figura 1.3: Distribución de plantas de bioetanol en el territorio argentino.

La Tabla 1.1 resume las principales empresas productoras de bioetanol, mostrando para cada una de ellas la producción anual registrada en el año 2019.

Tabla 1.1: Principales empresas productoras de bioetanol en Argentina [10].

Empresa	Provincia	Producción (m ³ .año ⁻¹) (2019)	Materia prima
ACA BIO COOPERATIVA LTDA	Córdoba	135.084	Maíz
PROMAÍZ S.A.	Córdoba	141.663	Maíz
SEABOARD ENERGÍAS RENOVABLES Y ALIMENTOS	Salta	124.389	Caña de azúcar
COMPAÑÍA BIOENERGÉTICA LA FLORIDA S.A.	Tucumán	107.829	Caña de azúcar
BIOETANOL RIO CUARTO S.A.	Córdoba	92.558	Maíz
DIASER S.A.	San Luis	88.075	Maíz
BIO LEDESMA S.A.	Jujuy	82.864	Caña de azúcar
VICENTIN S.A.I.C.	Santa Fe	81.736	Maíz
BIO ATAR S.A.	Tucumán	63.725	Caña de azúcar
BIO ENERGÍA SANTA ROSA S.A.	Tucumán	33.087	Caña de azúcar
BIOTRINIDAD S.A.	Tucumán	25.297	Caña de azúcar

1.2.2. Biodiésel en Argentina

Con 2,1 millones de tn en 2019 de producción nacional, el biodiésel representa el biocombustible más importante en Argentina, lo cual posiciona al país como el quinto productor más grande de biodiésel a nivel mundial (Figura 1.4.).

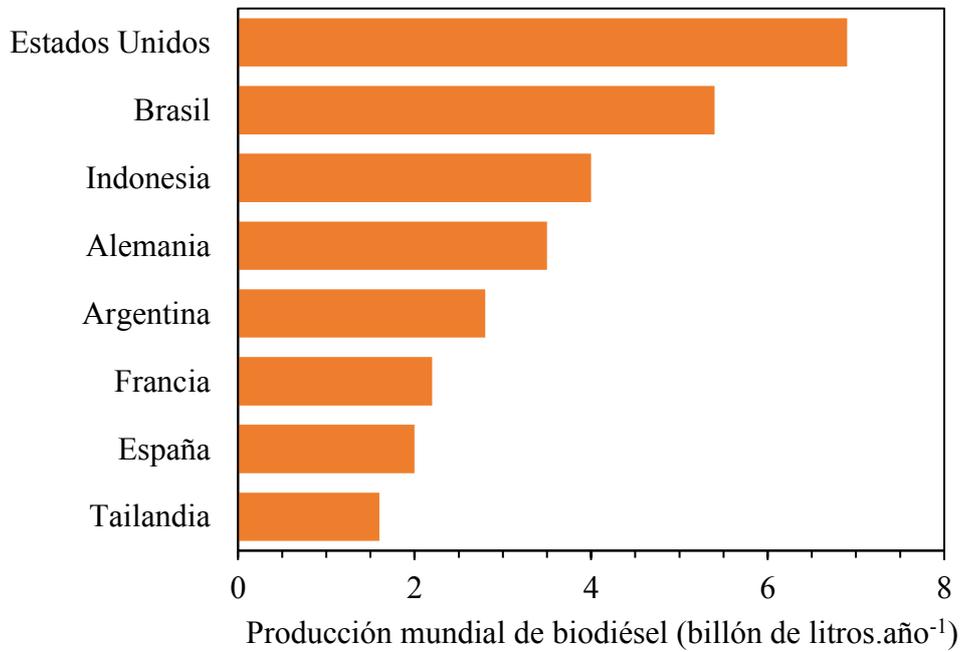


Figura 1.4: Mayores productores de biodiésel a nivel mundial [11].



Figura 1.5: Distribución de plantas de biodiésel en el territorio argentino.

La industria de biodiésel en Argentina está basada mayoritariamente en el uso de granos de soja como materia prima, por lo cual, la producción se encuentra geográficamente concentrada en las provincias de Buenos Aires y Santa Fe (Figura 1.5).

La Tabla 1.2 resume las principales empresas productoras de biodiésel, mostrando para cada una de ellas la producción anual registrada en el año 2019.

Tabla 1.2: Principales empresas productoras de biodiésel en Argentina [10].

Empresa	Provincia	Producción (tn.año ⁻¹) (2019)
T 6 INDUSTRIAL S.A.	Santa Fe	294.753
RENOVA S.A.	Santa Fe	261.745
L.D.C. S.A.	Santa Fe	254.928
PATAGONIA BIOENERGIA S.A.	Santa Fe	235.669
COFCO ARGENTINA S.A.	Santa Fe	116.926
CARGILL S.A.	Santa Fe	111.986
UNITEC BIO S.A.	Santa Fe	69.044
EXPLORA S.A.	Santa Fe	59.623
ESTABLECIMIENTO EL ALBARDON S.A.	Santa Fe	49.432
ROSARIO BIOENERGY S.A.	Santa Fe	48.894
PAMPA BIO S.A.	La Pampa	43.876
ARIPAR S.A.	Buenos Aires	41.154

En estas plantas, la producción de biodiésel se basa en la transesterificación de los triglicéridos que forman partes de los aceites de soja con alcoholes como metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico. Los catalizadores más empleados a nivel industrial son el hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, o el metilato de sodio, dado que permiten operar en condiciones moderadas, y con tiempos cortos de reacción.

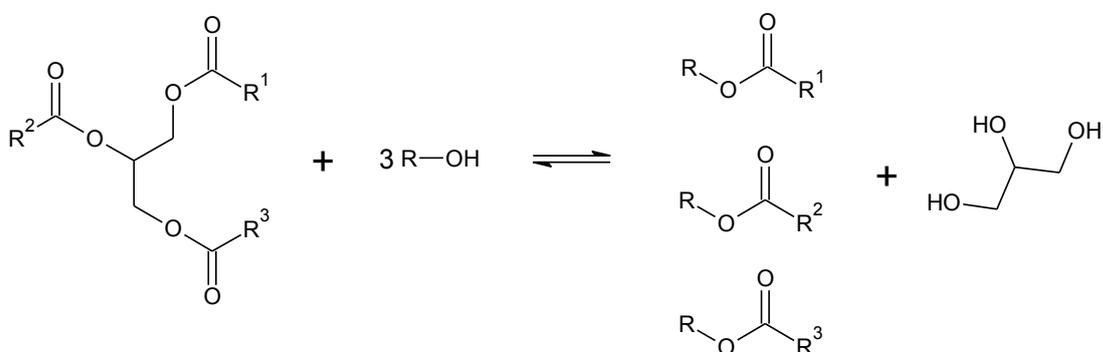


Figura 1.6: Esquema de la reacción de transesterificación.

Como puede verse en la Figura 1.6, el proceso productivo de biodiésel genera como subproducto mayoritario glicerol, en una relación de 10% p/p relativo a la producción de biodiésel. Dado que la corriente de glicerol generada contiene impurezas como jabones, metanol, agua, materia orgánica no glicerol (MONG), restos ácidos, bases y sales, no puede utilizarse directamente en las industrias alimenticias o farmacéuticas, ni puede desecharse directamente hacia el medioambiente [12].

1.2.3. Potencialidad de las biorrefinerías en Argentina

Las biorrefinerías que pueden proyectarse en la Argentina podrían ser del tipo de cultivo entero y oleoquímica, basadas principalmente en la biomasa generada a partir del maíz, caña de azúcar y la soja. Estos tres cultivos son los que representan en la actualidad la mayor rentabilidad para la producción de biocombustibles, y, por lo tanto, se espera que las biorrefinerías se comiencen a desarrollar utilizando estas materias primas. Por lo tanto, resulta estratégico diseñar procesos que permitan valorizar los subproductos de estas industrias, y aumentar tanto el rendimiento económico, como la eficiencia de las biorrefinerías.

1.3. Glicerol

El aumento de la producción de biodiésel a nivel mundial trajo consigo un aumento en la producción de glicerol crudo, y una disminución en el precio de este último [13]. Por lo tanto, la industria del biodiésel se encuentra ahora con la pregunta de cómo convertir el glicerol crudo de bajo valor económico, en productos de altos valor, para aumentar el rendimiento económico, y disminuir los desechos generados [14].

1.3.1. Aplicaciones del glicerol

El glicerol es usado ampliamente en productos alimenticios, personales y productos para el cuidado bucal donde cumple las funciones de emoliente, humectante, solvente y lubricante. A su vez, el bajo índice glucémico del glicerol (3, en comparación al azúcar que tiene 65) lo hace útil como parte de dietas para diabéticos, dado que no incrementa los niveles de azúcar en sangre [15].

Dado que el glicerol no es metabolizado por las bacterias presentes en la boca, causantes de placas y cavidades dentales, este reemplaza al sorbitol en pasta de dientes por su menor costo.

En productos cosméticos para el cuidado de la piel, cremas de afeitar, productos para el cuidado del cabello y jabones, el glicerol actúa principalmente como humectante,

reteniendo la humedad y previniendo el secado de la piel a la vez que le genera suavidad. Además, el uso de glicerol en estos productos aumenta la función protectora de la piel contra la irritación y la penetración de sustancias a través del estrato córneo, tiene acciones plastificantes sobre el estrato córneo acelerando el proceso curativo, reduciendo la dispersión de los tejidos, y estabilizando el colágeno de la piel.

La industria alimenticia, emplea al glicerol como aditivo de alimentos y bebidas, por sus acciones como solvente, endulzante, humectante, y conservante.

1.3.2. Grados de glicerol

Comercialmente el glicerol se clasifica en tres categorías principales: crudo, grado técnico y USP (Farmacopea de Estados Unidos). La Tabla 1.3 muestra las mayores diferencias entre estas tres categorías. Las diferencias entre el glicerol purificado (grado técnico) y el USP, son insignificantes, mientras que las mayores diferencias se encuentran entre el glicerol crudo y el purificado.

El glicerol obtenido de la producción de biodiésel es conocido generalmente como glicerol crudo, y se encuentra presente como un líquido altamente viscoso, de color marrón oscuro, y con pH alcalino o ácido dependiendo del proceso empleado.

Tabla 1.3: Especificaciones de calidad para cada grado de glicerol [13].

Propiedad	Glicerol crudo	Glicerina grado técnico	Glicerina grado USP
Concentración de glicerol	40-88% p/p	98,0% p/p	99,70% p/p
Gravedad específica a 25 °C	N/D	1,262	1,261
Contenido máximo de agua	12% p/p	2% p/p	0,3% p/p
Contenido máximo de cenizas	2% p/p	-	-
Contenido máximo de cloruros	-	10 ppm	10 ppm
Contenido máximo de sulfatos	-	-	20 ppm
Contenido máximo de metales pesados	-	5 ppm	5 ppm
Contenido máximo de compuestos clorados	-	30 ppm	30 ppm
Residuos a la ignición	-	N/D	100 ppm
pH (10% solución)	4 a 9	4 a 9,1	-
Residuos orgánicos	2%	2%	-

Las impurezas presentes en el glicerol crudo consisten usualmente de agua, cenizas, jabones, metanol y otros materiales orgánicos dependiendo de la tecnología empleada y el tipo de aceite utilizado como materia prima [16]. La presencia de estas impurezas hace que el costo de refinamiento del glicerol crudo para emplearlo en los usos tradicionales sea muy elevado [17].

En la actualidad, el glicerol crudo es empleado en fluidos para mejorar la recuperación de petróleo en aquellos casos que los pozos de petróleo se encuentren cerca de las plantas de biodiésel, para evitar gastos excesivos en la logística [18].

1.3.3. Procesos de valorización

En la Argentina, el principal proceso de valorización empleado es la refinación del glicerol crudo a grado técnico o USP. En la actualidad existen cuatro empresas dedicadas a la refinación de glicerina cruda proveniente del biodiésel, las cuales dotan al país de una capacidad máxima de producción de glicerina refinada de 210.000 tn al año, de los cuales 118.000 tn son exportadas [19].

La producción de químicos y aditivos para combustibles a partir de glicerol por medio de transformaciones catalíticas representa una de las aplicaciones con mayor interés a nivel industrial, dado que esto le añadiría valor agregado a la cadena de producción del biodiésel, y, por lo tanto, ayudaría al desarrollo de la industria.

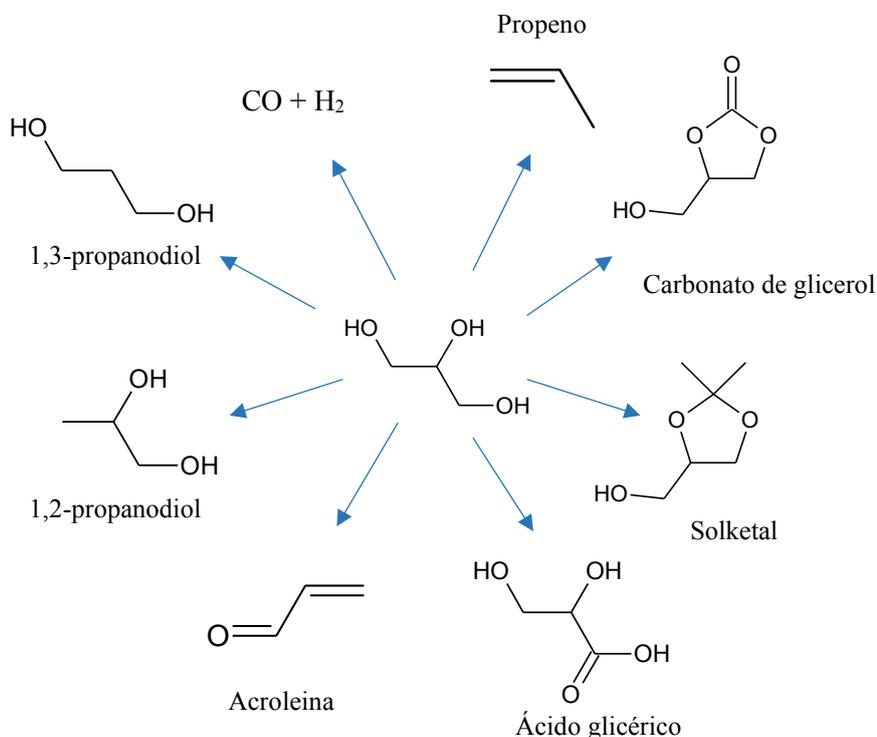


Figura 1.7: Productos que pueden ser obtenidos a partir del glicerol.

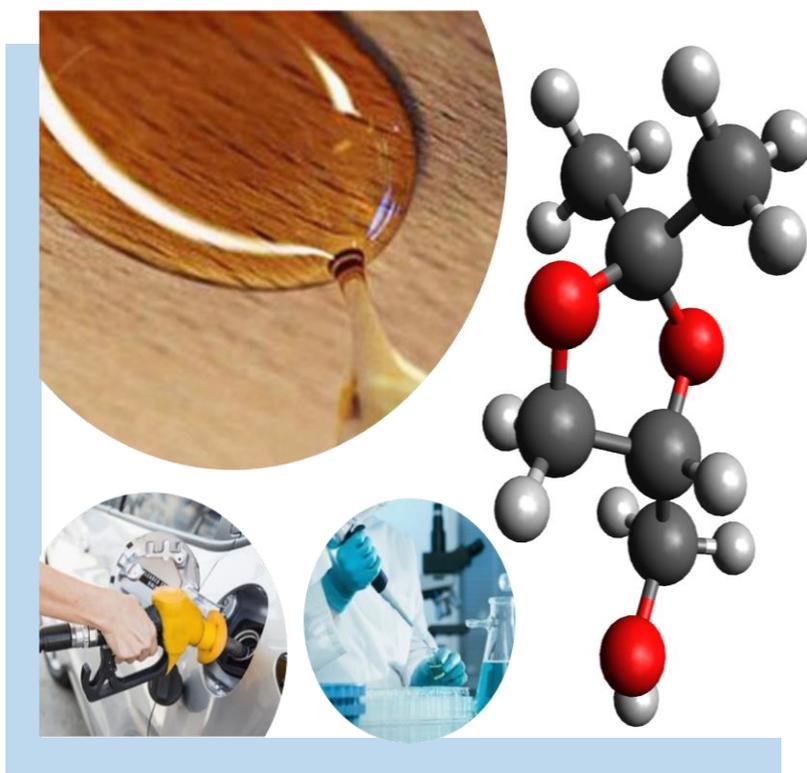
En bibliografía se encuentran diversos caminos de reacción para la conversión catalítica del glicerol en químicos de alto interés en la industria, como la síntesis de carbonato de glicerol a partir de la glicerólisis de urea [20], gas de síntesis a partir del reformado [18], mono, di y triglicéridos mediante la esterificación con ácidos orgánicos [18], ácido glicérico mediante la oxidación [18], 1,3-propanodiol o 1,2-propanodiol a partir de la hidrogenólisis de glicerol [21,22], propeno a partir de la hidro-deoxigenación de glicerol [23], acroleína mediante la deshidratación de glicerol [24], solketal a partir de la cetalización con acetona [25], entre otros (Figura 1.7).

1.4. Objetivos de la tesis

En esta tesis se plantea el estudio de la conversión catalítica del glicerol en productos de alto valor agregado, y el desarrollo de sus procesos productivos asociados. Los objetivos específicos se listan a continuación:

1. Estudiar la síntesis y caracterización de catalizadores activos y selectivos en la cetalización de glicerol con acetona.
2. Relacionar las características estructurales de los materiales con su comportamiento catalítico en la síntesis de solketal.
3. Estudiar la estabilidad y los fenómenos de desactivación de los materiales en la reacción bajo estudio.
4. Desarrollar procesos catalíticos que permitan obtener los productos con alto grado de pureza, y estudiar la prefactibilidad técnica y económica de estos.

Capítulo 2: Revisión Bibliográfica



2. Revisión Bibliográfica

2.1. Solketal

El solketal (2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metanol (Figura 2.1), representa una estructura protegida del glicerol con un grupo acetal isopropilideno. En condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente se encuentra como líquido incoloro. Gracias a su estructura molecular y su grupo funcional hidroxilo, esta molécula tiene la posibilidad de establecer puentes de hidrógenos intermoleculares similares a los alcoholes alifáticos. A diferencia de los alcoholes, el solketal presenta una baja presión de vapor (107 mm Hg a 25 °C), y elevado punto de ebullición (188 °C a 760 mm Hg).

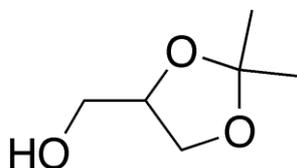


Figura 2.1: Estructura molecular del solketal.

2.2. Aplicaciones

Por sus interesantes propiedades, y su potencial origen de la biomasa, el solketal representa una prometedora alternativa para un gran número de aplicaciones.

Es empleado en la formulación de diversos pesticidas, como en formulaciones de neonicotinoides estables y biológicamente eficientes, para su uso en la protección de plantas [26], ectoparasiticidas que contienen metaflumizona y Amitraz [27] o isoxazolinas [28] como agentes activos, y en formulaciones para combatir artrópodos de baja toxicidad [29].

En la industria polimérica, encuentra aplicación en la síntesis de resinas de poliésteres a bajas temperaturas. Estos poliésteres pueden ser usados para reforzar plásticos, para el reciclado de fibras de plásticos reforzados, y para el re-resinado de componentes de resinas obtenidos por descomposición [30]. También es empleado para la producción de poligliceroles [31], y en la síntesis de plastificantes para polímeros y resinas termoplásticas derivadas de aceites vegetales, las cuales representan un reemplazo al di(2-etilhexil) ftalato (DEHP) el cual está clasificado como sustancia peligrosa, y es obtenido por ruta petroquímica [32].

En preparados farmacéuticos, es empleado como agente promotor de absorción para mejorar la difusión de los compuestos activos en la epidermis, en formulaciones de

tópicos hormonales para el tratamiento de la perimenopausia, menopausia y el tratamiento de las deficiencias provocadas por la amenorrea [33]. También es empleado como agente solubilizante en sistemas biodegradables para la liberación controlada de sustancias medicinalmente activas [34], y en formulaciones para el tratamiento de distintos tipos de cáncer [35].

Por sus excelentes propiedades de solvatación, el solketal es empleado en formulaciones para el acondicionamiento y limpieza de los fieltros de las máquinas de hacer papel [36], en formulaciones de fluidos de extracción de fotorresistencias empleadas en equipos de fotolitografía como reemplazo de los éteres glicólicos, los cuales resultan dañinos para el medioambiente y el cuerpo humano [37], y es empleado para la producción de extractos de camomila ricos en flavonoides o flavona [38].

Además de los usos directos, también puede ser empleado como intermediario hidrofóbico para la síntesis de surfactantes degradables [39], y en productos de interés farmacéutico como prostaglandinas, glicerofosfolípidos o β -bloqueantes como el (S)-propranolol [40].

Como aditivo de combustibles, se ha empleado en formulaciones de nafta, en las cuales no solo actúa como mejorador del octanaje de la formulación, sino que también reduce significativamente la formación de gomas [41], mejora el consumo específico de combustible, y reduce las emisiones de CO e hidrocarburos [42]. Además, los test AquaTox llevados a cabo sobre la toxicidad del solketal, mostraron una concentración letal LC_{50} de 3.162 ppm, demostrando que es menos tóxico para el medioambiente que el metil-tertbutil-eter (MTBE) el cual presenta un $LC_{50} \ll 1.000$ ppm [43]. Estos resultados indican que el solketal tiene un gran potencial para ser utilizado como aditivo en naftas.

El uso de solketal como aditivo en formulaciones de biodiésel, permite reducir la viscosidad de la mezcla, pero a costa de una reducción en los valores del flash point y la estabilidad a la oxidación por debajo de los mínimos establecidos por la regulación europea (EN 590 y EN 14214 respectivamente) [44]. Teniendo en cuenta estos aspectos, en bibliografía se propuso el uso de ésteres de solketal para ser utilizados en formulaciones diésel. Por ejemplo, la esterificación con ácido acético permite obtener una solución efectiva para mejorar la viscosidad a la vez que cumplir con las normativas EN 590 y EN 14214. En comparación con el triacetin glicerol, este compuesto no aumenta la densidad de la mezcla en gran medida [44].

Ésteres alifáticos de 4 a 22 carbonos de solketal también han sido utilizados como aditivos para combustibles diésel, los cuales permiten reducir la temperatura de congelamiento, la temperatura límite de inflamabilidad, y previenen el depósito de microcristales de parafina en condiciones de baja temperatura [45]. Formulaciones empelando solketal-teramil-eter en conjunto con solketal mostraron una mejora en la lubricidad de formulaciones diésel, y la solubilidad del solketal en el mismo [46].

Adicionalmente, el uso de compuestos oxigenados como el solketal en la combustión de carbón pulverizado, permite reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno [47].

2.3. Síntesis de solketal

La síntesis de solketal se realiza por medio de la cetalización del glicerol con acetona. La formación de acetales de glicerol es una reacción reversible catalizada por sitios ácidos, con una constante de equilibrio desfavorable, para lo cual suelen emplearse estrategias para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos como por ejemplo trabajar con mezclas reactivas con exceso de acetona, emplear un equipo que permita la eliminación in-situ del agua generada [48,49], o el empleo de catalizadores con propiedades hidrofóbicas que permitan eliminar el agua formada de los sitios activos [50–52].

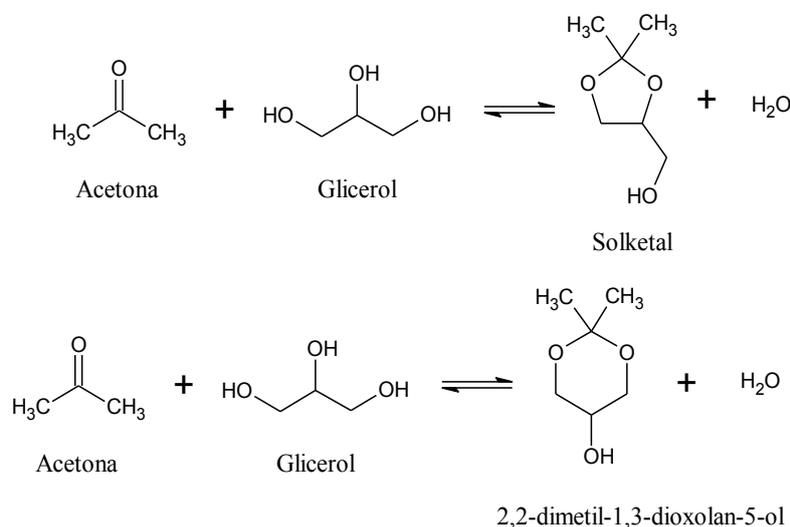


Figura 2.2: Esquema simplificado de las reacciones involucradas en la formación de solketal por cetalización de glicerol con acetona.

La reacción de cetalización de glicerol tiene como producto el solketal, y su isómero el 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol (Figura 2.2). Entre estos dos compuestos, el isómero se

encuentra desfavorecido por efectos estéricos debido a que uno de los grupos metil se encuentra en la posición axial de la conformación de silla [53,54].

Los mecanismos de reacción reportados en bibliografía muestran dos vías de formación, dependiendo si la reacción se lleva a cabo en presencia de sitios ácidos de Lewis [55] o de Brönsted [56,57] (Figura 2.3). En presencia de sitios ácidos de Lewis, el grupo carbonilo de la acetona es coordinado y activado por el sitio ácido, de una manera similar a las reacciones de reducción de Meerwein-Ponndrof-Verley y oxidación de Oppenauer. Luego, el carbono del grupo carbonilo puede ser atacado por uno de los grupos alcohólicos del glicerol, formando así solketal o su isómero [55]. Por otro lado, la presencia de sitios ácidos de Brönsted permite formar un ion carbonio, el cual se estabiliza por resonancia con los pares de electrones del átomo de oxígeno adyacente. A continuación, un ataque nucleofílico rápido del grupo hidroxilo secundario del glicerol permite la formación del solketal [56].

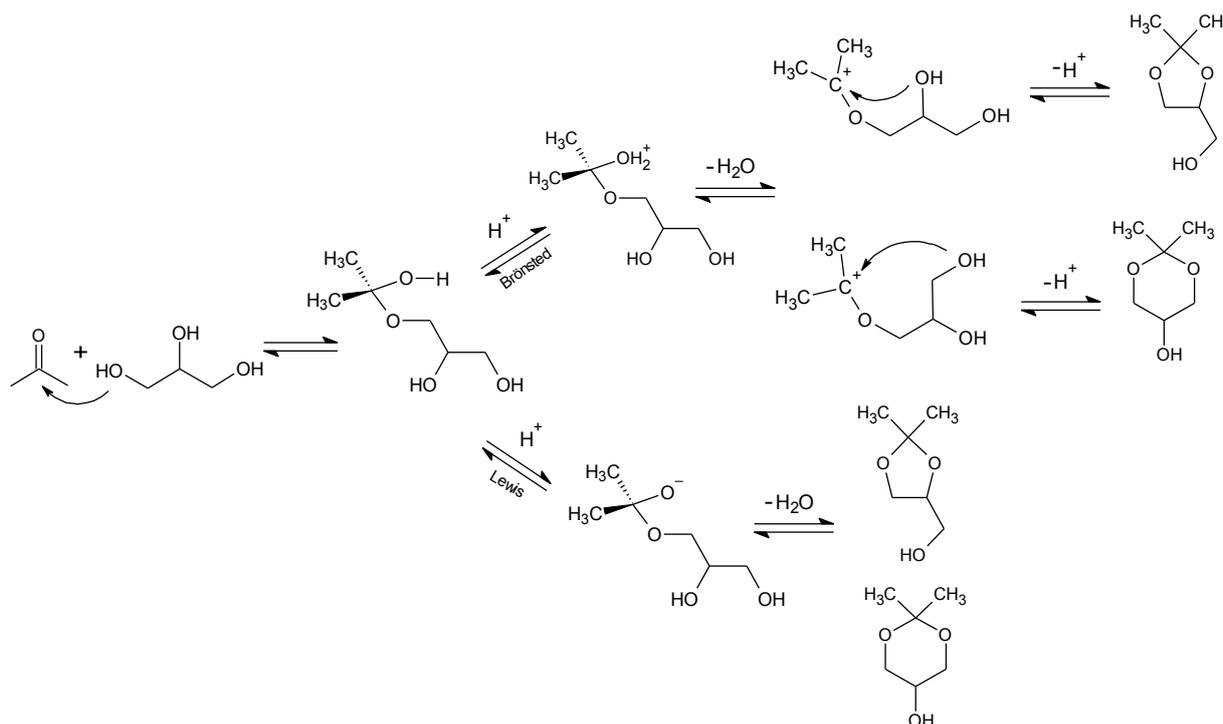


Figura 2.3: Mecanismos de reacción propuestos para la cetalización de glicerol sobre catalizadores ácidos [57].

2.4. Avances en la obtención de solketal por catálisis heterogénea

2.4.1. Zeolitas

Las zeolitas representan una clase de materiales con una gran variedad de aplicaciones en los procesos industriales, y en la actualidad son empleados a escala industrial [58]. La matriz microporosa de aluminosilicatos le otorga una carga eléctrica negativa, que resulta de gran utilidad para el intercambio de cationes. Al intercambiar los cationes presentes en las zeolitas por protones (H^+) se pueden obtener catalizadores ácidos los cuales resultan interesantes para la síntesis de solketal.

Da Silva et al. [50], reportaron una buena performance de la zeolita Beta, con una conversión de glicerol del 90% en comparación con las zeolitas ZSM-5 y USY las cuales mostraron conversiones del 25% y 55% respectivamente en la cetalización de glicerol operando a 70 °C en 30 minutos de reacción y relación Ac:Gli = 1:1. La mayor actividad catalítica de la zeolita Beta fue atribuida al mayor tamaño de poro en comparación con la ZSM-5 en la cual la reacción solo se lleva a cabo en la superficie externa, y la mayor composición silíceas de la zeolita Beta en comparación a la USY, la cual le otorga un carácter hidrofóbico que evita la difusión de moléculas de agua dentro de los poros y, a su vez, expulsa el agua formada durante la reacción preservando así la fuerza de los sitios ácidos y minimizando la reacción inversa. Para solucionar el problema de difusión observado en zeolitas con estructuras ZSM-5, Kowalska-Kus et al. [59], modificaron mediante molienda mecánica zeolitas comerciales ZSM-5 alcanzando un alto rendimiento en partículas finas (alrededor del 95%), y observaron una buena actividad catalítica en la cetalización de glicerol (conversión de glicerol del 93% y rendimiento a solketal del 90% luego de 1 hora de reacción a 70 °C y relación Ac:Gli = 3:1), con una buena estabilidad luego de ser sujeto a cuatro ciclos de reacción.

Estudios realizados sobre los efectos del tamaño de los cristales y el rol de la acidez a temperatura ambiente con dos zeolitas beta con tamaño de cristal de 135 nm (H-Beta 1) y 450 nm (H-Beta 2), mostraron que luego de 1 hora de reacción a temperatura ambiente la zeolita H-Beta 1 permitía alcanzar una conversión del 86% con una selectividad a solketal del 96%, mientras que la zeolita H-Beta 2 alcanzaba una conversión del 38% con una selectividad a solketal del 95% a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 2:1. La mayor actividad catalítica observada en la zeolita con menor tamaño de cristal fue atribuida al menor camino de difusión de los reactivos sobre esta. A su vez, a partir de los estudios de acidez empleando zeolitas beta con tamaño de cristal de 135 nm, y con

distintas cantidad de sitios ácidos en el rango 1,10 – 1,51 mmol NH₃.g⁻¹ permitieron dilucidar que la disminución de sitios activos fuertes provoca una disminución en las conversiones de glicerol sin afectar la selectividad a solketal [60].

Kowalska-Kus et al. [61], modificaron zeolitas MFI, BEA y MOR mediante tratamientos alcalinos con NaOH 0,2 M para desilicar y otorgarle mesoporosidad a los materiales, y tratamientos ácidos con HNO₃ 0,5 M o ácido cítrico 0,5 M para dealuminizar los materiales. En estos estudios se pudo observar, que la mesoporosidad otorgada por el tratamiento alcalino resulto en un incremento en la conversión de glicerol observada de un 40%, 62% y un 72% en el caso de las zeolitas MFI, MOR y BEA respectivamente, hasta valores del 81% a 70 °C y relación Ac:Gli = 1:1, mientras que el posterior tratamiento ácido no generó un aumento significativo en la actividad de los materiales.

Priya et al. [62], estudiaron el efecto de varios metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu y Zn) impregnados sobre mordenita. Estos materiales mostraron una cantidad de sitios ácidos en el orden: H-MOR > Cu-MOR > Zn-MOR > Ni-MOR > Co-MOR > Fe-MOR. A pesar de la mayor acidez de la mordenita protonada (7,3 mmol NH₃.g⁻¹) esta permite alcanzar una conversión del 66% y selectividad a solketal del 64% luego de 15 minutos de reacción, mientras que todos los materiales impregnados con metales mostraron conversiones entre el 86 y el 95% con selectividades a solketal entre 81 y 89%, siendo el catalizador Cu-MOR con una acidez de 6,7 mmol NH₃.g⁻¹ el que mostró mejores resultados alcanzando una conversión del 95% con selectividad a solketal del 98% a 100 °C y relación Ac:Gli = 3:1. Este comportamiento los autores lo atribuyen a la mejor interacción entre el Cu y el soporte lo cual influencia la progresión de la reacción. Zeolitas Y en su forma sódica (NaY) y protonada (HY), y Y ultra estable (HUSY) fueron empleadas como soportes de niobio [51]. Los ensayos termogravimétricos mostraron un aumento en el carácter hidrofóbico de la superficie del material con el aumento de la adición de niobio. Con respecto al soporte utilizado se observó una pérdida de agua del 18%, 3% y 7% para las zeolitas NaY, HY y HUSY impregnadas con un 5% de Nb respectivamente. Los ensayos catalíticos no mostraron actividad para el caso de la zeolita NaY impregnada con Nb, lo cual era esperable por su leve acidez. Mientras que para la zeolita HY impregnada con Nb, se atribuyó a la gran hidrofobicidad de este material en comparación con la zeolita HY sin impregnar. En el caso de la zeolita HUSY impregnada con 5% de Nb, se observó una conversión de glicerol del 66% a 40 °C y relación Ac:Gli = 2:1, con una selectividad a solketal del 98%.

Óxidos de vanadio fueron impregnados sobre zeolitas con estructura FER, en su forma microporosa pura (FER), y micro/mesoporosa (ITQ-6). En todos los casos los soportes mostraron una alta estabilidad estructural, con formación de especies V_2O_5 sobre el soporte FER, mientras que sobre la superficie del soporte micro/mesoporoso se observó una predominancia de especies VO_4 y VO_x , lo cual contribuyó a una mayor cantidad de sitios ácidos y actividad catalítica sobre el catalizador soportado sobre ITQ-6 (0,255 mmol $NH_3 \cdot g^{-1}$, con conversión de glicerol cercana al 100% a 60 °C y con relación Ac:Gli = 3:1) en comparación al soportado sobre FER (0,116 mmol $NH_3 \cdot g^{-1}$, conversión de glicerol del 60%) [63].

Talebian-Kiakalaieh et al., impregnaron heteropoliácidos HPW sobre zeolitas Y ultra estables, los cuales mostraron una estructura mesoporosa y una elevada fuerza de sitios ácidos, alcanzando conversiones del 98% a 40 °C y relación Ac:Gli = 10:1. A su vez, se estudiaron los efectos de las impurezas de glicerol sobre este material, donde se observó que la presencia de metanol y sales resulta en una reducción en el rendimiento a solketal desde 97,7% hasta un 86,8-89,7%, mientras que la conversión de glicerol permaneció casi intacta a 40 °C y con una relación Ac:Gli = 10:1 [64]. Rahaman et al. [65], funcionalizaron zeolitas HY con n-octadeciltriclorosilano (OTS), para otorgarle una mayor hidrofobicidad. Los resultados mostraron un aumento en la actividad catalítica desde un 28% en la zeolita HY hasta un 89% de conversión de glicerol en el material funcionalizado a 30 °C, 60 min de reacción y una relación Ac:Gli = 12:1.

Janiszewska et al. [66], modificaron silicalita-1 (MFI) con soluciones de sales de amonio como NH_4F , NH_4Cl , NH_4NO_3 y NH_4OH para generar sitios ácidos en el material. El uso de NH_4OH permite generar una gran cantidad de grupos Si-OH en la superficie externa en comparación a la cantidad total de silanoles, pero siguen siendo predominantes los grupos silanoles internos. En el caso del modificador NH_4NO_3 , la contribución de grupos OH externos es la más grande en comparación al resto de las muestras, mientras que el uso de NH_4Cl y NH_4F provoca la eliminación de los grupos OH externos y genera un aumento en los grupos OH internos, OH vecinos y aquellos que se encuentran en los silanoles nido. La acidez de Lewis de estos materiales se crea luego del tratamiento térmico el cual genera la condensación de los grupos OH vecinos, de esta forma los materiales modificados con NH_4Cl y NH_4F muestran una mayor acidez (255 y 305 $\mu mol \cdot g^{-1}$ respectivamente) que los modificados con NH_4OH y NH_4NO_3 (225 y 220 $\mu mol \cdot g^{-1}$ respectivamente).

En la Tabla 2.1 se resumen las condiciones operativas y la performance de zeolitas en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.1: Cetalización de glicerol sobre zeolitas.

Material	T (°C)	m _{cat} /m _{gli} (%)	Ac:Gli	t (min)	X _{Gli} (%)	S _{solk} (%)	Y _{solk} (%)	Ref.
Beta	70	20	1:1	40	90	100	90	[50]
H-SM60u	70	5	3:1	60	92	97	89	[59]
H-Beta	T _{amb}	5	2:1	60	85	98	83	[60]
(MFI-AT, BEA-AT, MOR-AT)	70	1	1:1	-	80	98	78	[61]
Cu-MOR	100	43	3:1	15	95	98	93	[62]
Nb-HUSY	40	2	2:1	180	66	98	65	[51]
V-ITQ-6	60	5	3:1	120	100	99	99	[63]
HR/Y-W	40	10	10:1	90	100	98	98	[64]
OTS-HY	30	5	12:1	60	89	95	84	[65]
Sil-1_F	70	1	1:1	1	62	95	59	[66]

2.4.2. Sílices mesoporosas

Los materiales mesoporosos basados en sílice han tomado relevancia en el campo de la catálisis debido a sus propiedades térmicas y texturales [67]. Adicionalmente, la posibilidad de incorporar grupos funcionales, como tioles, amino o sulfónicos permiten cambiar considerablemente las propiedades superficiales de la sílice inerte. En bibliografía, sílices SBA-15 funcionalizadas con grupos arenosulfónicos con una densidad de sitios ácidos de 1,05 meq.g⁻¹ fueron empleados para la síntesis de solketal, alcanzando conversiones de glicerol del 82,5%, las cuales son similares a las conversiones del 85,1% logradas con resinas de intercambio comerciales como la Amberlyst-15 en 30 minutos de reacción a 70 °C y relación Ac:Gli = 6:1 [68]. Ferreira et al. [69], inmovilizaron heteropoliácidos tungstofosfórico (PW), tungstosilicico (SiW), molibdofosfórico (PMo) y molibdosilicico (SiMo) sobre sílica, observando a 70°C y relación Ac:Gli = 6:1 valores de TOF (“turnover frequency”) de 4,33, 3,5, 1,6 y 1,0 s⁻¹ para los materiales PW, SiW, PMo y SiMo respectivamente, los cuales se encuentra en concordancia con la fuerza ácida de los mismos. Gadamsetti et al. [70], estudiaron una

serie de catalizadores de molibdofosfato soportado sobre SBA-15, con concentraciones de MoPO que variaban en el rango de 5% a 50% en peso. Los autores observaron que la acidez y la conversión de glicerol de estos materiales aumenta con la concentración de MoPO incrementando de 0,19 mmol.g⁻¹ de sitios ácidos y una conversión del 69% luego de 2 horas de reacción usando un 5% en peso de MoPO hasta 0,96 mmol.g⁻¹ de sitios ácidos y una conversión del 100% en materiales con concentraciones de MoPO de 40% en peso a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 3:1. Aumentar la concentración de MoPO por encima del 40% provoca una disminución en la acidez del material (0,48 mmol.g⁻¹ y conversión del 72% con concentración de 50% en peso de MoPO). La menor acidez de este material es atribuida a la presencia de enlaces Mo-O-Mo los cuales fueron detectados por microscopía Raman (señal Mo-O-Mo en 864 cm⁻¹) las cuales indican la formación de estructuras de polimolibdato debido a la aglomeración de especies MoPO en la superficie.

Chen et al. [71], emplearon sales de heteropoliácido, Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ soportadas sobre KIT-6. Los ensayos realizados mostraron un rendimiento superior sobre los heteropoliácidos H₃PW₁₂O₄₀ soportados sobre sílice, alcanzando un 95% de conversión en 15 minutos de reacción a 25 °C y relación Ac:Gli = 6:1.

Li et al. [55], incorporaron Zr y Hf en la estructura de sílices TUD-1, los cuales pueden actuar como sitios ácidos de Lewis. Estos materiales mostraron valores de TOF de 339 h⁻¹ para Zr-TUD-1 y 320 h⁻¹ para Hf-TUD-1 los cuales mostraron ser superiores al TOF de 105 h⁻¹ del material Al-TUD-1 y 54 h⁻¹ de la zeolita Y a 80 °C y relación Ac:Gli = 1:1. Especies ZrMo fueron incorporadas sobre sílices con estructura KIT-6 por medio de un método “one-pot” [72]. Los materiales sintetizados mostraron una buena dispersión de Zr y Mo cuando la relación Zr o Mo/Si fuera de 5 o menor, observando que estos aportan sitios ácidos de Brønsted y de Lewis al material aumentando desde 0,08 mmol.g⁻¹ para la sílice sin incorporación de metales, hasta una acidez de 0,64 mmol.g⁻¹ para el material con una relación Zr o Mo/Si de 5. El material con relación Zr/Si de 5 fue el material que obtuvo la mejor performance catalítica con una conversión de glicerol de 84% en 1 hora de reacción, y fue sujeto a 5 ciclos de reacción a 50 °C y relación Ac:Gli = 8:1 para los cuales no se observó una disminución apreciable en la actividad catalítica.

Abreu et al. [73], prepararon óxidos de vanadio soportados sobre sílices con estructura MCM-41, sintetizando los materiales por impregnación y el método hidrotérmico. El material preparado por impregnación mostró una mayor actividad en comparación al

material sintetizado por vía hidrotérmica observando un valor de TOF de $0,15 \text{ min}^{-1}$ y una conversión de glicerol del 67% para el material impregnado con una relación molar $V/(V+Si)$ de 3,1 y un TOF de $0,12 \text{ min}^{-1}$ y conversión de glicerol de 40% a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y relación Ac:Gli 6,5:1 para el material sintetizado por método hidrotérmico con la misma relación $V/(V+Si)$. Por el contrario, al ser sujeto a tres ciclos de reúso, el material preparado por impregnación mostró una pérdida de actividad de 67 a 27% luego de tres ciclos causada por la lixiviación de especies de vanadio presentes en la superficie.

Sílices MSU-X, y SBA-16 fueron empleadas como soporte de especies de niobio, observando que los materiales soportados sobre sílice MSU-X no muestran conversiones de glicerol elevadas (20 ~ 30% a $50 \text{ }^\circ\text{C}$), mientras que en el caso de los materiales soportados sobre SBA-16 se observa que la conversión de glicerol depende de la temperatura utilizada en la síntesis hidrotérmica. Los materiales sintetizados a menor temperatura permitieron obtener conversiones de glicerol del 60% mientras que los tratados a 373 K obtuvieron conversiones del 30%. La diferencia en actividad entre ambos soportes fue atribuida al mayor tamaño de poros del material SBA-16 lo cual permite que los sitios activos sean más accesibles [74].

Calvino-Casilda et al. [57], emplearon “mesostructured cellular foams” (MCFs) modificadas con 3-mercaptopropil-trimetoxisilano (MPTMS) y metales como Nb y Ta para mejorar la oxidación del MPTMS. Los resultados del trabajo mostraron que la incorporación de Nb o Ta permiten generar una densidad de sitios ácidos de Brønsted de $0,32 \text{ mmol.g}^{-1}$ y $0,57 \text{ mmol.g}^{-1}$ respectivamente, y aumentan el diámetro medio de poro de 22,6 nm para el material sin uso de Nb o Ta hasta 27,8 nm cuando se utiliza Nb y 37,1 nm al utilizar Ta. Los ensayos catalíticos mostraron que el material preparado utilizando Ta permite alcanzar un rendimiento del 44% a solketal al utilizar una cantidad equimolar de reactivos a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, y es el material con mejor rendimiento debido a la mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted y a su mayor tamaño de poro.

Hussein et al. [75], sintetizaron galosilicatos mediante la impregnación de lactato de galio o dicitratogalato (III) de amonio sobre una sílice MCM-41 y posterior tratamiento térmico para eliminar los compuestos orgánicos. Los análisis superficiales mediante adsorción-desorción de N_2 mostraron una disminución más pronunciada en la superficie específica del material al utilizar el complejo de citrato. Este efecto puede estar relacionado con la carga negativa de este complejo en comparación a la carga neutra del lactato de galio, lo cual puede aumentar las interacciones con el soporte y afectar la dispersión homogénea

de las especies de Ga en la superficie, induciendo así la formación de óxidos de galio agregados. Este efecto también se ve reflejado en los ensayos de acidez, los cuales muestran una densidad de sitios ácidos de $0,39 \text{ mmol.g}^{-1}$ para el material impregnado utilizando lactato como precursor, y $0,21 \text{ mmol.g}^{-1}$ para el que fue impregnado utilizando el complejo de citrato. Debido a estas propiedades, el material sintetizado mediante el lactato de galio tuvo una mayor performance catalítica observando un TOF de 768 h^{-1} a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y relación Ac:Gli = 4:1.

Kao et al. [76], sintetizaron materiales de niobio soportados sobre sílice mediante el método de deposición química de vapor utilizando NbOCl_3 como precursor de niobio. Los materiales fueron calcinados a temperaturas de 350 , 500 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$ observando solo actividad catalítica para los materiales calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual se ve favorecida la presencia de estructuras NbO_4 , mientras que, a mayores temperaturas o tiempos de calcinación, se tienden a formar las especies menos activas NbO_6 o Nb_2O_5 . La concentración de Nb se estudió entre 5 y 40% p/p, observando un máximo en estructuras NbO_4 para el material con 15% p/p de Nb, el cual mostró una acidez de $199,3 \text{ } \mu\text{mol.g}^{-1}$ y la mejor performance catalítica alcanzando una conversión de 45% con un 80% de selectividad a solketal con una relación Ac:Gli = 2:1.

Huang et al. [77] impregnaron óxidos de tungsteno sobre sílices MCM-41 con relaciones másicas de tungstato de amonio a MCM-41 entre 1 y 30% , y luego fue calcinado a 350 y $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h . Los resultados de TPD de NH_3 mostraron que la acidez total de los materiales aumenta con la cantidad de tungstato de amonio utilizada en la síntesis, pero a su vez se observa un aumento en la cantidad de sitios ácidos débiles a costa de una disminución de sitios ácidos fuertes. Los autores asocian este fenómeno con la aglomeración parcial de las especies WO_3 que son formadas al calcar una excesiva cantidad de tungstato de amonio, los cuales cubren los sitios activos. La fuerza de los sitios ácidos a su vez se vio notablemente incrementada cuando se utilizó una temperatura de calcinación de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ en lugar de $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Con estos resultados los autores determinaron que el material impregnado con una relación másica de 20% de tungstato de amonio y calcinado a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ permite alcanzar el mayor rendimiento a solketal (88%) a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y con relación Ac:Gli = 4:1, con bajas tasas de leaching, lo que permite reusarlo efectivamente en otros ciclos catalíticos.

Vivian et al. [78] prepararon dos series de galosilicatos mesoporosos por medio de un procedimiento “one-pot” utilizando dos fuentes de sílice distintas (se empleó tetraetil

ortosilicato mezclado con metiltrietoxisilano (Me), propiltrietoxisilano (Pr) o feniltrietoxisilano (Ph)) utilizando Pluronic F127 (F) o P123 (P) como agentes estructurantes. En estos materiales se determinó que la adición de grupos metilo en las formulaciones permite controlar el balance entre la hidrofobicidad e hidrofiliidad del material. La menor hidrofiliidad observada en el material Ga-P-5-Me permite remover el agua generada en los sitios activos del material favoreciendo así la formación de solketal. Por el contrario, la presencia de grupos más grandes como propil o fenil muestran una mayor hidrofobicidad, pero a su vez evitan que el glicerol se pueda adsorber en las proximidades de los sitios ácidos. La buena performance de los galosilicatos está relacionada con la eficiente inserción del galio en sitios únicos de la estructura de sílice, lo cual permite generar una combinación de sitios ácidos de tipo Lewis y Brönsted [79].

Tabla 2.2: Cetalización de glicerol sobre materiales basados en sílices mesoporosas.

Material	T (°C)	m _{cat} /m _{gli} (%)	Ac:Gli	t (min)	X _{gli} (%)	S _{solk} (%)	Y _{solk} (%)	Ref.
Ar-SBA-15	70	5	6:1	30	80	-	-	[68]
PW/S	70	5	6:1	180	97	97	94	[69]
MoPO/SBA-15	T _{amb}	5,4	3:1	120	100	98	98	[70]
Cs _{2,5} /KIT-6	25	5	6:1	15	95	98	93	[71]
Hf-TUD-1	80	2,5	1:1	360	52	99	52	[55]
ZrMo-KIT-6	50	5	8:1	240	86	98	84	[72]
V/MCM-41	60	10	6,5:1	60	86	96	83	[73]
Nb-SBA-16	50	-	-	1.440	64	98	63	[74]
Ta/MP-MCF	40	1	1:1	180	73	99	72	[57]
XS-GaLac	80	1,1	4:1	180	34	95	32	[75]
Si-15% Nb	-	2	2:1	-	45	80	36	[76]
WO _x /MCM-41	50	10	6:1	120	-	-	88	[77]
Ga-P-5-Me	50	1	4:1	120	25	84	21	[78]
PSF/K-SiO ₂	25	5	10:1	90	83	98	81	[80]

Zhou et al. [80] trabajaron con óxidos de silicio modificados con KH560, y funcionalizados con grupo p-fenosulfónicos (PSF). Este material mostró una superficie específica mayor en comparación a la resina PSF (77,8 m².g⁻¹ y 1,5 m².g⁻¹ respectivamente) conteniendo aproximadamente la mitad de densidad de sitios ácidos

(2,6 mmol.g⁻¹ y 5,4 mmol.g⁻¹ respectivamente). A pesar de la mayor acidez, la resina PSF mostró una menor actividad (75% de conversión de glicerol a 25°C y relación Ac:Gli = 10:1) que el material PSF/K-SiO₂ (87% de conversión de glicerol), posiblemente por la baja área superficial de la resina, lo cual reduce la accesibilidad a los sitios ácidos. Por otro lado, la superficie específica del material PSF/K-SiO₂ promueve la accesibilidad a los sitios ácidos, y mejora la actividad en la cetalización de glicerol.

En la Tabla 2.2 se resumen las condiciones operativas y la performance de sílices mesoporosas en la cetalización de glicerol.

2.4.3. Nanotubos

Los materiales nanoestructurados como los nanotubos han recibido un gran interés a nivel mundial por sus propiedades estructurales únicas, y sus potenciales aplicaciones en catálisis [81]. En bibliografía, nanotubos de titanio (TNTs) con distintos tratamientos hidrotérmicos fueron empleados como catalizadores para la cetalización de glicerol [82]. Los resultados de este trabajo mostraron que el tiempo de tratamiento hidrotérmico tiene un importante efecto en el decrecimiento del orden estructural de los nanotubos de titanio, y sobre las propiedades texturales y ácidas del sólido. El catalizador con la mejor performance fue el catalizador sujeto al mayor tiempo de tratamiento hidrotérmico (72 h), el cual alcanzó una conversión de glicerol del 44,4% con selectividades a solketal de más del 98% trabajando a 50 °C con una relación molar 1:1 de reactivos y 6 horas de reacción [82].

Gomes et al. [83] estudiaron la incorporación de Pt, Ni y Co en nanotubos de titanio y su efecto en la cetalización de glicerol. En el caso del material con Co incorporado, aun mostrando una buena dispersión del metal en los nanotubos, su baja estabilidad dificulta la interacción entre el glicerol y la acetona, alcanzando una conversión de glicerol menor al 7% a 50 °C y relación Ac:Gli = 4:1. El catalizador con Ni incorporado también muestra una baja conversión de glicerol (< 7%) el cual fue asociado al leaching de las especies metálicas lo cual causa un colapso en la estructura de los nanotubos. A diferencia de los materiales impregnados con Ni o Co, el material con Pt incorporado mostró una conversión de glicerol cercana al 47% con selectividades a solketal del 10% en 24 horas de reacción. Adicionalmente, la fuerte interacción de las especies Cl-Pt y PtO_x con el soporte mejoran la estabilidad de estos catalizadores en comparación a los materiales con Ni o Co, permitiendo que luego de 4 ciclos de reacción, el material siga siendo activo, con una conversión de glicerol del 17%.

Bivona et al. [84], sintetizaron nanotubos de Sn-Si, los cuales aún en ausencia de tratamiento hidrotérmico, mostraron estructura tubular y una elevada área superficial ($754 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). El catalizador sintetizado sin tratamiento hidrotérmico mostró una buena performance en la reacción, alcanzando un rendimiento a solketal del 58% con 97% de selectividad a solketal a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, relación Ac:Gli = 4:1 y en 6 horas de reacción. El material demostró ser estable en 4 ciclos de reacción sin observar una caída apreciable en el rendimiento o selectividad a solketal. Nanotubos de óxidos de vanadato con incorporación de Ni, Co o Pt también fueron empleados por su elevada estabilidad térmica y su resistencia al agua, lo cual evitaría el debilitamiento de los sitios ácidos durante el transcurso de la reacción [85]. La incorporación de Ni no muestra un efecto muy marcado sobre la actividad de estos materiales, manteniéndose el TOF a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ en 37 h^{-1} para el nanotubo de óxido de vanadato sin incorporación de metal y 36 h^{-1} para el que tiene incorporado Ni. Por el contrario, la presencia de Ni permite mejorar la estabilidad del material, el cual en su estado puro se desactivaba por una remoción de agente estructural provocando el colapso de la estructura tubular. Los materiales con incorporación de Pt o Co mostraron TOF de 29 y 27 h^{-1} respectivamente, mostrando una fuerte desactivación por lixiviación de los óxidos metálicos durante la reacción [85].

En la Tabla 2.3 se resumen las condiciones operativas y la performance de nanotubos en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.3: Cetalización de glicerol sobre materiales basados en nanotubos.

Material	T ($^\circ\text{C}$)	$m_{\text{cat}}/m_{\text{gli}}(\%)$	Ac:Gli	t (min)	$X_{\text{Gli}}(\%)$	$S_{\text{solk}}(\%)$	$Y_{\text{solk}}(\%)$	Ref.
H-TNT72	50	-	8:1	360	85,4	10	8	[82]
Pt-TNT	50	-	4:1	360	86,5	10	8	[83]
Sn-NTs	50	11	4:1	360	64	99	63	[84]
Ni/VOxNT	50	5	1:1	360	67	22	15	[85]

2.4.4. Arcillas

Las arcillas constituyen otro tipo de materiales versátiles, las cuales encuentran aplicación no solamente en materiales cerámicos y de construcción, sino que también son comúnmente utilizadas como adsorbentes, catalizadores o soportes para catalizadores [86]. Las arcillas catiónicas presentan láminas de aluminosilicatos cargadas negativamente que permiten la incorporación de cationes en las capas interlaminares para

balancear las cargas. El intercambio de estos cationes con protones permite generar catalizadores con interesantes propiedades ácidas las cuales resultan de gran utilidad en la síntesis de solketal. Roldán et al. [49], trabajaron con montmorillonitas K10 funcionalizadas con HCl 1 M por 8 horas, para estudiar la catalización de glicerol en un reactor de membrana. La membrana zeolítica utilizada en este trabajo (NaA), se caracteriza por permitir la pervaporación de agua e impedir que moléculas más grandes como la acetona puedan pasar por esta membrana, lo cual permite desplazar el equilibrio químico hacia los productos y alcanzar así conversiones de glicerol superiores al 90% con relación molar Ac:Gli = 2:1, en comparación al sistema convencional que solo alcanzaba una conversión del 44%. Nanda et al. [43], realizaron un screening de distintos sólidos ácidos comerciales, en el cual se puede observar que la montmorillonita K-10 permite lograr una conversión de glicerol del 69% y resulta comparable a las conversiones de glicerol del 85%, 88% y 79% a 40 °C y relación Ac:Gli = 6:1, obtenidas por una zeolita beta, una resina Amberlyst-15 y zirconio sulfatado respectivamente.

Timofeeva et al. [87], estudiaron el efecto del tratamiento ácido con HNO₃ sobre arcillas naturales de tipo montmorillonita. El aumento de la concentración de HNO₃ permite obtener una mayor área superficial en la arcilla causada por la lixiviación de los cationes Al⁺³, y a su vez aumenta la cantidad de sitios ácidos de Brønsted generados sobre el material hasta concentraciones de HNO₃ 0,5 M. Este comportamiento también fue reportado por Alali et al. [88] sobre arcillas algerianas al tratarlas con HCl.

Zahid et al. [89] estudiaron el impacto en la acidez superficial de arcillas tipo kaolin al ser funcionalizadas con HCl en concentraciones 1 M, 3 M, 5 M y 7 M a 100 °C por 3 horas. El tratamiento ácido permitió aumentar la superficie específica de la arcilla desde 12,49 m².g⁻¹ hasta 100 m².g⁻¹ cuando se funcionalizó con una concentración de HCl 3 M. Concentraciones más altas que 3 M producen una disminución en la superficie específica hasta 17 m².g⁻¹ causado por el leaching ácido de la estructura arcillosa. La arcilla funcionalizada con una concentración 3 M también mostró la mejor actividad catalítica (rendimiento del 84% a 50 °C y relación Ac:Gli = 10:1).

Entre otras arcillas, los fosfatos laminares de zirconio α, resultaron interesantes para la síntesis de solketal por su alta densidad de sitios ácidos superficiales, alta estabilidad térmica, resistencia al agua, y capacidad de intercambio iónico. Li et al. [90], estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y ácidas de estos materiales. La calcinación a temperaturas mayores a 300 °C inestabiliza la

estructura laminar del material, descomponiéndolo a ZrP_2O_7 . A su vez, dado que la fuerte acidez de estos materiales es causada por los grupos P-OH de la matriz laminar $Zr(HPO_4)_2$, los materiales tratados a temperaturas menores a 300 °C muestran una mayor densidad de sitios ácidos, y por lo tanto una mayor conversión de glicerol en 1 hora. Entre los materiales estudiados los materiales tratados térmicamente a 200 °C y 300 °C fueron los más activos mostrando conversiones de glicerol del 85,7 y 85,2% respectivamente y selectividades del 98,6 y 96,8% a 50 °C y relación Ac:Gli = 10:1.

Li et al. [91], prepararon una serie de organofosfatos de zirconio con diferentes cantidades de grupos fenilo mediante un método hidrotérmico. El incremento en la proporción de grupos fenilo genera un aumento en el carácter hidrofóbico del material, pero a su vez se observa una disminución en la cantidad de sitios ácidos presentes en el material. La mayor actividad catalítica fue observada con el material ZrPP-20 con un TOF de 117,9 h^{-1} a 40 °C y relación Ac:Gli = 10:1 debido a su abundante acidez, y el balance entre la hidrofobicidad e hidrofilia del material.

En la Tabla 2.4 se resumen las condiciones operativas y la performance de materiales arcillosos en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.4: Cetalización de glicerol sobre materiales arcillosos.

Material	T (°C)	$m_{cat}/m_{gli}(\%)$	Ac:Gli	t (min)	$X_{Gli}(\%)$	$S_{solk}(\%)$	$Y_{solk}(\%)$	Ref.
K10	-	1	2:1	3.000	-	-	90	[49]
K10	40	-	6:1	4 ^a	69	99	68	[43]
0,5M MM	50	0,7	4,1:1	30	75	98	73	[87]
AL1	40	4,3	4:1	15	80	70	56	[88]
K3	50	1,5	6:1	90	84	91	77	[89]
ZrP-200	50	5	10:1	180	86	98	84	[90]
ZrPP-20	40	5	10:1	360	90	95	85	[91]

^a WHSV en (h^{-1})

2.4.5. Carbones

Debido a la extensa área superficial de los carbones activados, una distribución de tamaño de poros que se encuentra entre los rangos de microporos y mesoporos, y la posibilidad de funcionalizar sus superficies con grupos químicos, hace que estos materiales sean de gran interés para su aplicación como adsorbentes o catalizadores.

Carbones activados comerciales fueron empleados como soporte de Ni y Zr [92]. La incorporación de Ni en un 5% p/p provoca una disminución del área superficial del material de 780 a 582 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, indicando una oclusión parcial de los poros debido a la interacción metálica. Adicionalmente, la incorporación de Ni en el soporte incrementa el número de sitios ácidos observándose una relación directa entre la cantidad de Ni incorporado y la conversión de glicerol lograda con el catalizador. Según los autores, el catalizador incorporando 5% p/p de Ni representa el mejor catalizador con Ni dado que permite obtener una conversión completa del glicerol y con una selectividad del 86% a solketal, 10% al isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol y 4% a productos indeseados a 45 °C y relación Ac:Gli = 8:1. Por otro lado, la incorporación de Zr en un 1% p/p incrementa la microporosidad del soporte, y el mismo agrega sitios ácidos al material, pero alcanza conversiones menores a las observadas en los catalizadores con Ni incorporado. El aumento de la cantidad de Zr en el catalizador de 1 a 5% p/p permite incrementar la conversión de glicerol de 54% a 67% con selectividades del 63% a solketal y 37% al isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol para el catalizador con incorporación del 5% p/p de Zr. Dada la selectividad de los materiales con Zr a los cetales cíclicos, y la actividad catalítica de las especies de Ni, los autores estudiaron catalizadores que contengan ambos materiales en su fórmula. Entre los materiales estudiados, el catalizador con 1% p/p de Zr y 5% p/p de Ni mostró ser el más activo convirtiendo en 3 horas el total del glicerol con selectividades de 74% y 26% al solketal y el isómero respectivamente, sin observarse otros subproductos. Adicionalmente, la presencia de Zr en el material permite la estabilización de las especies NiO evitando que la mismas sean lixiviadas durante la reacción, permitiendo así que el catalizador pueda ser reutilizado en 4 ciclos de reacción con una pérdida de un 3% en la conversión alcanzada, sin observarse cambios en la selectividad alcanzada por el mismo [92].

Nandan et al. [93], estudiaron materiales compuestos de sílice-carbón, los cuales fueron sintetizados mediante el método térmico e hidrotérmico, utilizando como fuente de carbón y agente estructurante a la glucosa, y luego fueron funcionalizados con ácido sulfúrico. Para ambas técnicas de síntesis, se observó que un aumento en la relación glucosa/TEOS (tetraetil ortosilicato) genera un incremento en el área microporosa pasando de representar un 30,8% con una relación glucosa/TEOS de 0,3/1 a un 64,48% para una relación de glucosa/TEOS de 2/1 en los materiales sintetizados por el método térmico, mientras que para los materiales sintetizados por el método hidrotérmico se

observa un aumento desde 8,83% hasta 49,2% para las relaciones glucosa/TEOS de 0,3/1 y 2/1 respectivamente. Por otro lado, se observa un aumento en la acidez de los materiales hasta 2,25 mmol.g⁻¹ para una relación glucosa/TEOS de 2/1 al sintetizarlo por el método hidrotérmico con respecto a la acidez de 1,35 mmol.g⁻¹ obtenida con la misma relación glucosa/TEOS por el método térmico. Entre los materiales sintetizados, el material con la mejor performance en la cetalización de glicerol fue el sintetizado por el método hidrotérmico utilizando relación de glucosa/TEOS de 2/1 el cual permitió convertir un 82% con selectividad a solketal del 99% en 30 min de reacción a 70 °C y relación Ac:Gli = 6:1, y pudo ser efectivamente reutilizado en 4 ciclos de reacción sin sufrir problemas de leaching, ni pérdida de actividad catalítica.

Rodrigues et al. [94], funcionalizaron carbones activados preparados a partir de residuos agrícolas con ácido nítrico y sulfúrico. La funcionalización con ácido nítrico permite generar una mayor cantidad de grupos ácidos (6,52 mmol.g⁻¹ para el material funcioanlizado con HNO₃ 15M) en la superficie del carbón, mediante la oxidación de los carbones superficiales en grupos -COOH y -OH, mientras que el uso de ácido sulfúrico permite generar 1,88 mmol.g⁻¹ con una misma concentración de ácido, pero además de grupos -COOH y -OH genera grupos -SO₃H sobre la superficie del material, otorgándole una mayor relación de ácidos fuertes en comparación a las muestras tratadas con ácido nítrico. Aún con una menor cantidad de sitios ácidos totales, el mayor carácter hidrofóbico de los materiales tratados con ácido sulfúrico hace que el material preparado por tratamiento con ácido sulfúrico 18 M sea el más activo en la cetalización de glicerol con una conversión del 97% con alta selectividad a solketal a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 4:1. Goncalves et al. [95], emplearon glicerina cruda obtenida de la producción de biodiésel como fuente de carbono y agente estructurante para la preparación de carbones ácidos mediante una carbonización en presencia de ácido sulfúrico en medio hidrotérmico. Variando la relación molar de glicerol:ácido sulfúrico empleado en la síntesis desde 2:1 hasta 1:3, los autores pudieron sintetizar materiales con similares cantidades de grupos ácidos carboxílicos, pero con distintas concentración de grupos sulfónicos. Los estudios de actividad catalítica permitieron determinar que la concentración de grupos sulfónicos juega un rol importante en la cetalización de glicerol con acetona, observando conversiones del 60% y 40% a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 4:1 en 20 min de reacción para los materiales sintetizados con relaciones glicerol:ácido sulfúrico de 1:2 y 1:3 respectivamente, y alcanzan el equilibrio químico en

60 min, mientras que los materiales sintetizados con relaciones de 2:1 y 1:1 que presentan menor densidad de grupos sulfónicos, muestran conversiones de aproximadamente el 10% y 25% en 20 min respectivamente sin lograr alcanzar el equilibrio químico luego de 4 horas de reacción. Fernández et al. [96], sintetizaron carbones mediante un tratamiento hidrotérmico, utilizando glucosa y celulosa como fuente de carbón, y luego fueron funcionalizados con ácido sulfúrico. Los materiales mostraron una estructura microporosa con poros de tamaño promedio entre 0,55 y 0,80 nm, y sitios ácidos producidos por la oxidación de los carbones y la adición de grupos sulfónicos. Aquellos materiales que fueron tratados en condiciones hidrotérmicas más duras (mayor tiempo de tratamiento), presentaron una menor acidez, indicando una mayor formación de aromáticos. La actividad catalítica a 25 °C y relación Ac:Gli = 10:1 de los materiales abarca el rango de TOF de 193 h⁻¹ para el material tratado por 40 h en ácido clorhídrico 2M, hasta 2.194 h⁻¹ para el material tratado por 20 h con ácido clorhídrico 2 M, observando una disminución en los TOF con el número de sitios ácidos sulfónicos que presentan los materiales, lo cual puede estar relacionado con que algunos grupos no puedan ser accesibles según la naturaleza del material.

Ballotin et al. [97] sintetizaron carbones ácidos anfífilicos mediante la reacción de bio-oil con ácido sulfúrico. Estos carbones poseen nanoestructuras hidrofóbicas como grafenos, nanotubos y nanografitos, embebidas en un carbón amorfo con alta concentración de oxígenos y grupos sulfónicos hidrofílicos con fuerte acidez (aproximadamente 0,3 mmol.g⁻¹). Las propiedades anfífilicas de este material hacen que el mismo genere una emulsión, la cual se mantiene estable cuando se termina la agitación. Con este catalizador los autores pudieron alcanzar una conversión del 98% en 2 horas de reacción con una relación Ac:Gli de 10:1 y 45 °C. Al someterlo a 4 ciclos de reacción se pudo comprobar la estabilidad del material, el cual sufrió una leve disminución en la actividad catalítica disminuyendo desde una conversión del 98% en el primer ciclo hasta 95% en el cuarto ciclo.

Ghosh et al. [98] prepararon catalizadores basados en carbón, funcionalizados con ácido sulfúrico mediante la mezcla de CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio), glucosa y ácido p-toluenosulfónico seguido de un tratamiento térmico a 180 °C por 24 horas (GS-SO₃H), y lavado con agua para eliminar el ácido sulfónico que quedó sin reaccionar, y compararon su actividad con dos sólidos ácidos funcionalizados con ácido p-toluenosulfónico sin usar un surfactante (G-SO₃H y GL-SO₃H). El uso del surfactante

hace que el material final tenga una menor superficie específica ($90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ comparado a los $471 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y $352 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de los materiales G-SO₃H y GL-SO₃H respectivamente), lo cual puede ser causado por el bloqueo de los mesoporos por el surfactante. Entre estos tres materiales, el GS-SO₃H mostró la mejor performance, alcanzando una conversión de glicerol del 91% y una selectividad a solketal del 98% en condiciones ambientales y relación Ac:Gli = 4:1, debido a su balance entre la acidez aportada por los grupos -SO₃H y la hidrofobicidad aportada por la molécula CTAB.

En la Tabla 2.5 se resumen las condiciones operativas y la performance de carbones funcionalizados en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.5: Cetalización de glicerol empleando materiales basados en carbón.

Material	T (°C)	$m_{\text{cat}}/m_{\text{gli}}$ (%)	Ac:Gli	t (min)	X _{Gli} (%)	S _{solk} (%)	Y _{solk} (%)	Ref.
Ni-Zr/AC	45	4	8:1	180	100	74	74	[92]
HSCS	70	5	6:1	30	82	99	81	[93]
AC-S-18	T _{amb}	2,7	4:1	360	97	98	95	[94]
GC-1:2	T _{amb}	3	4:1	120	80	95	76	[95]
Cel-215-2M-20h-S	25	1	7:1	240	-	-	86	[96]
BS	45	0,6	10:1	120	98	-	-	[97]
GS-SO ₃ H	T _{amb}	5	4:1	240	91	98	89	[98]

2.4.6. Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos modificados presentan un gran potencial en la catálisis heterogénea por su buena estabilidad térmica, su actividad, y su regenerabilidad. En la cetalización de glicerol, óxidos de zirconio promovidos con MoO_x, WO_x, y SO₄²⁻ fueron estudiados por Reddy et al. [99]. La incorporación de los óxidos en la estructura del óxido de zirconio permite estabilizar la fase tetragonal, siendo las especies molibdato las cuales muestran una mayor influencia en la estabilización de la fase tetragonal. Entre los óxidos utilizados en el trabajo, se observó que el material al que se le incorporó SO₄²⁻ logra una mayor área superficial luego del tratamiento térmico, dado que los iones sulfato permiten inhibir el crecimiento de cristales. Adicionalmente, la incorporación de estos materiales promueve la acidez del material, y por lo tanto la actividad catalítica de los mismos siguiendo el orden SZr > MoZr > WZr > Zr los cuales presentan una densidad de sitios ácidos de 0,69,

0,47, 0,39 y 0,21 mmol.g⁻¹ respectivamente, y permiten alcanzar una conversión del 98%, 88%, 80% y 10% respectivamente con selectividades del 97% para todos los casos al someterse a 90 minutos de reacción a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 6:1. Mallesham et al. [56], observaron una tendencia similar al promover óxidos de estaño con MoO_x y WO_x, para los cuales los materiales muestran una densidad de sitios ácidos de 81,45, 61,81 y 46,74 μmol.g⁻¹ para los materiales MoSn, WSn y SnO₂ respectivamente, y permiten alcanzar a temperatura ambiente y relación Ac:Gli = 1:1 conversiones del 61%, 55% y 15% con selectividades del 96% respectivamente.

Zhang et al. [100], estudiaron la incorporación de Zn, Cu, Ni y Co sobre AlPO₄. La presencia de estos metales generó un aumento en el área superficial de 35,3 hasta 143,1 m².g⁻¹, un aumento en el tamaño de poro de 5,97 hasta 9,25 nm y en el volumen de poro de 0,10 hasta 0,42 cm³.g⁻¹. Los autores relacionan la mayor área observada al incorporar los metales con que el fosfato de aluminio puro se aglomera y sinteriza a altas temperaturas disminuyendo así la superficie específica. Por otro lado, los óxidos mixtos exhiben una resistencia significativa a la aglomeración y al sinterizado debido a la naturaleza cooperativa de los cationes presentes en el óxido, lo cual permite obtener superficies BET más grandes. Los materiales M-NiAlPO₄, M-CuAlPO₄, M-CoAlPO₄, M-ZnAlPO₄ y M-AlPO₄ presentan una densidad de sitios ácidos de 120, 101, 97, 71 y 59 μmol.g⁻¹ respectivamente, y conversiones de glicerol de 75,4, 69,4, 67,2, 66,2 y 57,3% en 1 hora de reacción respectivamente a 80°C y relación Ac:Gli = 8:1. El catalizador M-NiAlPO₄ fue reciclado 5 veces observando una reducción continua en la actividad llegando a perder un 80% de su actividad total luego de 5 ciclos catalíticos. Esta disminución considerable de la actividad fue atribuida a la pérdida de sitios ácidos durante los reusos del catalizador.

Óxidos de niobio, modificados superficialmente con surfactantes para mejorar las propiedades hidrofóbicas del material fueron empleados por Souza et al. [52]. En su trabajo sintetizaron dos óxidos de niobio en los cuales se utilizó como surfactante CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) donde uno de los catalizadores fue tratado por 12 horas (S4), mientras que el otro por 48 horas (S4-2D), y un tercer catalizador donde no se empleó surfactante (S4-SS). Los resultados mostraron un menor grado de hidrofobización en el catalizador tratado por 48 horas que el tratado por 12 horas, y se observaron densidades de sitios ácidos de 90,1, 63,3 y 58,5 μmol.g⁻¹ y áreas superficiales de 135, 167 y 198 m².g⁻¹ para los materiales S4-SS, S4-2D y S4 respectivamente. A partir

de los estudios de la actividad catalítica de los mismos a 50 °C y relación Ac:Gli = 4:1, los autores reportaron que la actividad de los materiales sigue el orden: S4-2D > S4-SS > S4 con TOF de 1.106, 716 y 618 h⁻¹ respectivamente. Rodrigues et al. [101], prepararon óxidos mixtos de niobio-aluminio por medio de un proceso sol-gel, con el objetivo de estudiar la sinergia entre estos dos metales, y su contribución a la actividad catalítica. Los autores estudiaron el efecto de la relación Nb:Al entre 1:0,05 y 1:1, para los cuales observaron un aumento en la cantidad de sitios ácidos con el incremento de Al en estos óxidos desde 0,09 hasta 0,65 mmol.g⁻¹, observando sitios ácidos de Brönsted relacionados con las uniones Nb-OH-Al con leves contribuciones de Nb-OH-Nb, y sitios Lewis que pueden surgir a partir de las especies NbO_x y Al₂O₃. A pesar de la menor cantidad de sitios ácidos presentada por los materiales con bajo contenido de aluminio, los catalizadores 1Nb:0,05Al y 1Nb:0,1 Al mostraron conversiones del 84 y 83% respectivamente mientras que los materiales 1 Nb:1Al y 1Nb:0,6 Al mostraron conversiones del 62 y 52% respectivamente en 6 horas de reacción a 50 °C y relación Ac:Gli = 4:1. Este efecto fue atribuido a la mayor hidrofobicidad de los materiales con menor contenido de aluminio, lo cual permite remover el agua formada durante la reacción de los sitios activos.

Da Silva et al. [102], emplearon una serie de sales de silicotungstato con Al, Ni, Co, Cu y Fe. La fuerza ácida de estos materiales mostró la siguiente tendencia: Fe_{4/3}SiW₁₂O₄₀ ≈ Cu₂SiW₁₂O₄₀ > Al_{4/3}SiW₁₂O₄₀ > Co₂SiW₁₂O₄₀ > Ni₂SiW₁₂O₄₀ con una densidad de sitios ácidos de 1,2, 1,4, 1,3, 0,7, y 0,8 mEq.g⁻¹ respectivamente. Los ensayos catalíticos mostraron que con una conversión del 98% en 1 hora de reacción a 25 °C y relación Ac:Gli = 20:1, el catalizador Fe_{4/3}SiW₁₂O₄₀ fue el más activo. Aunque las sales son solubles en el medio de reacción, estas pudieron ser separadas del medio mediante la evaporación de acetona en vacío y la extracción del solketal utilizando etil acetato. El catalizador junto con el glicerol que quedó sin reaccionar pudo ser reutilizado en 4 ciclos de reacción sin observar disminuciones significativas en la actividad catalítica del material, demostrando la estabilidad del mismo.

Miao et al. [103], sintetizaron una serie de fosfatos de titanio mesoporosos (M-TiPO) con una composición controlada siguiendo un método “one-pot”. Los autores encontraron que la incorporación de especies de fósforo altamente dispersas en la estructura de M-TiPO, transforman los enlaces del material de Ti-O-Ti a enlaces Ti-O-P, mejorando las propiedades ácidas del material. La mayor acidez y actividad catalítica se observó sobre

el catalizador que contenía una relación molar P/Ti = 0,75 con una densidad de sitios ácidos de 0,77 mmol.g⁻¹ y alcanzando una conversión de 91% con 94% de selectividad a solketal a 50 °C y relación Ac:Gli = 8:1.

Hidalgo-Carrillo et al. [104], emplearon un catalizador no ácido de TiO₂ comercial (Aeroxide Evonik P25) a 30 °C y en presencia de luz solar simulada. Los autores pudieron ver, que, dado que el material no presenta sitios ácidos, en ausencia de luz solar no presenta actividad catalítica en la reacción. Por otro lado, al incidir luz solar simulada, el catalizador permite alcanzar un rendimiento a solketal del 84% (a 30 °C y relación Ac:Gli = 13:1), demostrando así que la reacción puede ser llevada a cabo por un mecanismo fotocatalítico. Los autores proponen un mecanismo por el cual la absorción de un fotón genera un hueco en el semiconductor, y subsecuentemente el glicerol se oxida formando un radical muy activo que reacciona con el grupo carbonil de la acetona y genera el hemiacetal.

En la Tabla 2.6 se resumen las condiciones operativas y la performance de óxidos metálicos funcionalizados en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.6: Cetalización de glicerol empleando materiales basados en óxidos metálicos.

Material	T (°C)	m _{cat} /m _{gli} (%)	Ac:Gli	t (min)	X _{gli} (%)	S _{solk} (%)	Y _{solk} (%)	Ref.
SZr	T _{amb}	5	6:1	90	98	97	95	[99]
MSn	T _{amb}	5	1:1	90	61	96	58	[56]
M-NiAlPO ₄	80	4	8:1	60	75	75	56	[100]
S4-2D	70	-	4:1	60	70	-	-	[52]
1Nb:0,05Al	50	2,7	4:1	360	84	98	82	[101]
Fe _{4/3} SiW ₁₂ O ₄₀	25	0,3 ^a	20:1	60	98	97	95	[102]
M-TiPO-0,75	50	5	8:1	240	91	94	85	[103]
P25 ^b	30	0,8	13:1	1.440	87	97	84	[104]

^a % molar.

^b Experimento llevado a cabo en condiciones fotocatalíticas.

2.4.7. Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son empleadas ampliamente en una gran variedad de procesos industriales como separación, purificación, descontaminación de procesos, y catálisis. La gran cantidad de sitios ácidos de las resinas sulfónicas hacen que estos materiales sean de gran interés para reacciones de cetalización. En bibliografía, diferentes

autores han empleado estos materiales para la síntesis de solketal [43,105–109]. Esteban et al. [108], estudiaron el rendimiento de las resinas comerciales Amberlyst 35 (A35), Amberlyst 36 (A36), Purolite CT275DR, Purolite CT276, y Lewatit GF101. Todas las resinas mostraron una performance aceptable en la reacción, alcanzando a 40 °C y relación Ac:Gli = 6:1 valores de TOF de 0,41, 0,38, 0,30, 0,27 y 0,23 min⁻¹ para las resinas GF101, CT275DR, A35, A36 y CT276 respectivamente. Al comparar los datos catalíticos con la caracterización de los materiales, la menor acidez, y el mayor tamaño de los macroporos de la resina GF101 con respecto a la CT275DR muestra que no solo la fuerza y cantidad de los sitios ácidos influye en la actividad de estos materiales, sino que también el tamaño de los poros los cuales permiten facilitar el acceso de glicerol dentro de los mismos. Los ensayos de estabilidad mostraron que, aunque la resina GF101 muestra los valores de TOF más elevados, el mismo sufre un decaimiento del 50% luego de 5 ciclos de reacción, mientras que el catalizador CT276 resulta ser el más estable con una pérdida del 18% en la actividad luego de 5 ciclos de reacción.

Laskar et al. [110], sintetizaron resinas fenosulfónicas mesoporosas por condensación y polimerización de ácido p-fenolsulfónico en una solución acuosa de formaldehído. El material sintetizado tiene un área superficial de 60 m².g⁻¹ con tamaño de poros entre 1 y 26 nm confirmando la mesoporosidad del material, y presenta una densidad de 648 μmol.g⁻¹ sitios ácidos de Brönsted de acidez moderada.

En la Tabla 2.7 se resumen las condiciones operativas y la performance de resinas de intercambio iónico en la cetalización de glicerol.

Tabla 2.7: Cetalización de glicerol empleando resinas de intercambio iónico.

Material	T (°C)	m _{cat} /m _{gli} (%)	Ac:Gli	t (min)	X _{gli} (%)	S _{solk} (%)	Y _{solk} (%)	Ref.
Amberlyst 35	40	-	6:1	4 ^a	88	98	86	[43]
DT-581	58	5	20:1	120	-	-	95	[105]
PD206	20	-	5:1	-	95	100	95	[109]
Amberlyst-36	25	-	40:1	2 ^a	95	97	92	[106]
Amberlyst-46	60	1	6:1	30	-	-	84	[107]
GF101	40	0,5	4,5:1	360	-	-	45	[108]
PSF	60	8	5:1	240	97	100	95	[110]

^a WHSV en (h⁻¹)

Con estas propiedades superficiales, el material es capaz de convertir un 97% de glicerol con 100% de selectividad a solketal en 4 horas de reacción a 60 °C con una relación Ac:Gli de 5:1, y demostró ser estable en 4 ciclos de reacción sin pérdidas apreciables en la actividad del catalizador.

2.5. Estudios termodinámicos y cinéticos

La estimación de parámetros cinéticos y propiedades termodinámicos resulta esencial para obtener un mayor conocimiento del comportamiento del sistema reactivo, y son herramientas de gran utilidad para el diseño de reactores y procesos químicos. En bibliografía se pueden encontrar varios estudios termodinámicos y cinéticos para la síntesis de solketal [111–116].

2.5.1. Estudios termodinámicos

Nanda et al. [111], estudiaron la reacción de cetalización de glicerol empleando etanol como solvente, determinando un $\Delta H^0 = -30,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G^0 = -2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Moreira et al. [116], consideraron la no idealidad de la fase líquida, para el cual las actividades de cada especie fueron estimadas mediante el método de contribución de grupos UNIFAC. Los resultados permitieron predecir un $\Delta H^0 = -20,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G^0 = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, los cuales son levemente diferente a los obtenidos por Nanda et al. [111], enfatizando así la importancia de incluir los aspectos no ideales en la determinación de las propiedades termodinámicas.

Cornejo et al. [115], realizaron un estudio termodinámico en condiciones sin solvente, para el cual pudieron determinar un $\Delta H^0 = -6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G^0 = 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aun teniendo en cuenta que los valores obtenidos por Cornejo et al., no pueden ser fácilmente comparables con los obtenidos por Nanda et al., y Moreira et al., debido a que estos últimos emplearon un solvente en sus estudios, es importante mencionar que todos los estudios determinaron un carácter exotérmico para la reacción. En su estudio analizan el rango de temperatura entre 25 y 50 °C y observan que la conversión incrementa con el aumento de la relación Ac:Gli, hasta valores de 6:1.

2.5.2. Estudios cinéticos

Entre los estudios cinéticos realizados sobre solketal, se identificó un único trabajo en la búsqueda bibliográfica, en el cual se estudia la reacción catalizada en fase homogénea por ácido sulfúrico, estimando una energía de activación de $87,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [114].

Nanda et al. [111], expresaron la velocidad de reacción en la forma de un modelo de Langmuir-Hinshelwood tomando como etapa limitante la reacción en la superficie. El

modelo descrito consiste en 5 pasos. En el primer paso se da la adsorción de glicerol y acetona sobre la superficie del catalizador. A continuación, se produce una reacción superficial entre acetona y glicerol que permite la producción de un hemicetal adsorbido. Otra reacción superficial, permite la formación de un intermediario de reacción y agua. Finalmente, la reacción finaliza con la formación de solketal, y la desorción del solketal y agua. La combinación de las ecuaciones correspondientes a cada paso, y considerando que el agua es el compuesto más adsorbido en el catalizador, permiten obtener la Ec 2.1.

$$r = k \frac{C_G C_A - \frac{C_S C_W}{K_c C_G}}{(1 + K_W C_W)^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde los parámetros k , K_w , K_c representan la constante cinética de la reacción, la constante de equilibrio de adsorción de agua en la superficie del catalizador, y la constante de equilibrio de la reacción respectivamente. Mientras que C_G , C_A , C_S , C_W representan las concentraciones de glicerol, acetona, solketal y agua respectivamente. Este modelo permitió estimar una energía de activación de $55,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ usando Amberlyst-35 como catalizador y etanol como solvente.

Rossa et al. [113], emplearon zeolitas Beta en su forma protonada para estudiar la cinética de la reacción de cetalización de glicerol. En su estudio, utilizaron un modelo basado en la ley de la potencia, obteniendo una energía de activación de $44,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Esteban et al. [112], Moreira et al. [116] y Cornejo et al. [115], plantearon tres modelos de reacción, basados en una baja adsorción de las especies sobre el catalizador (LRA), Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinselwood (LHHW). Los modelos ER, a diferencia de los LHHW, se basan en la consideración que únicamente uno de los reactivos es adsorbido sobre el sólido, mientras que el otro reacciona directamente desde la fase líquida, mientras que el modelo LRA representa un modelo pseudohomogeneo que no tiene en cuenta la adsorción de especies sobre el catalizador. A su vez, teniendo en cuenta que en resinas de intercambio iónico la constante de adsorción de agua es muy alta en comparación con otros componentes, tanto para el modelo ER y LHHW se consideró que el agua era el componente mayoritariamente adsorbido. Las Ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4 muestran las expresiones de la velocidad de reacción para los modelos LRA, ER y LHHW respectivamente.

$$r = k C_G C_A - C_S C_W \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$r = k \frac{C_G C_A - C_S C_W}{(1 + K_W C_W)} \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$r = k \frac{C_G C_A - C_S C_W}{(1 + K_W C_W)^2} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Los estudios realizados sobre la resina de intercambio iónico Lewatit GF101, determinaron que el modelo de Eley-Rideal describe mejor el comportamiento de la reacción, y estimaron una energía de activación de 124 kJ.mol⁻¹ al trabajar sin solvente [112]. Por otro lado, los resultados obtenidos utilizando etanol como solvente y Amberlyst-35 como catalizador pueden ser descritos de forma precisa con el modelo LHHW, con el cual se pudo estimar una energía de activación de 69 kJ.mol⁻¹ [116]. Estudios realizados sobre Purolite CT-275 en presencia de etanol para solubilizar la mezcla reactiva, indican que el modelo LRA describe de manera más precisa los datos cinéticos sobre este material, estimando una energía de activación de 39,78 kJ.mol⁻¹ [115].

2.6. Impacto de las impurezas del glicerol crudo

Uno de los factores claves para la industrialización de los procesos de valorización de glicerol, es su grado de pureza. El glicerol crudo que se obtiene de la producción del biodiésel normalmente es considerado como un desecho por la cantidad de ésteres, metanol, ácidos grasos, agua y sales orgánicas [117]. Para compañías de biodiésel de gran escala, la purificación del glicerol crudo resulta económicamente viable, mientras que en compañías más pequeñas no es posible pensar en esta opción debido a los altos costos asociados. Es por esto que, el estudio del efecto de las distintas impurezas del glicerol sobre los catalizadores es importante para reducir los costos en los procesos de purificación.

Vicente et al. [68], estudiaron la posibilidad de utilizar glicerol técnico o crudo para la síntesis de solketal sobre SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos. La presencia de agua mostró un efecto adverso en la actividad catalítica, disminuyendo la conversión alcanzada de glicerol de 88% para el caso que se utiliza glicerina de grado farmacéutica a un 80% para la glicerina de grado técnica y de grado crudo, como era de esperarse dado que la misma genera una barrera termodinámica, lo cual limita el avance de la reacción. Por otro lado, la presencia de iones sodio en el glicerol crudo genera un intercambio catiónico con los protones presentes en los grupos sulfónicos, lo cual provoca una gran desactivación en el catalizador, y en el segundo ciclo de reacción el material alcanza una conversión menor al 10% al utilizar glicerina cruda, mientras que con glicerina de grado técnico o farmacéutico la actividad catalítica se mantiene estable por 3 ciclos de reacción.

Este mismo comportamiento se pudo observar en otros catalizadores, como Amberlyst-15, zeolita H-beta [118], oxihidroxidos de niobio [52], Amberlyst-36 [106,119].

Guidi et al. [106], estudiaron la cetalización de glicerol con acetona usando seis tipos de glicerol distintos, incluyendo puro, húmedo y un grado similar al crudo, en flujo continuo con un catalizador de fluoruro de aluminio AlF_3 . Este catalizador, a diferencia de la resina comercial Amberlyst 36 la cual sufre una gran desactivación con concentraciones de Na del 2,5% p/p, presenta una notable resistencia a la presencia de estos iones alcanzando conversiones similares a los casos que se emplearon glicerol sin presencia de sodio. Los análisis por difracción de rayos X, mostraron que la presencia de sodio genera un cambio de fase en la fase no activa del material formando chiolita ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), mientras que la fase activa $\text{Al}_2[(\text{F}_{1-x}(\text{OH})_x)_6(\text{H}_2\text{O})_y]$ permanece inalterada [106]. Talebian-Kiakalaieh et al. [64], estudiaron el impacto sobre la conversión y rendimiento cuando al glicerol se lo modifica con porcentajes de agua del 15% p/p, metanol entre 0 y 10% p/p, concentraciones de cloruro de sodio entre 0 y 15% p/p observando una disminución en el rendimiento a solketal desde 98% en el caso que se utiliza glicerol con agua únicamente hasta un 88% cuando se utilizan concentraciones de metanol del 10% y cloruro de sodio del 15%, mientras que la conversión de glicerol se mantuvo constante en 97% a 40 °C y relación Ac:Gli = 10:1.

2.7. Avances en procesos de flujo continuo

El uso de procesos de flujo continuo en comparación de los clásicos procesos batch, ofrece muchas ventajas, tales como: un mejor control de la transferencia de calor y materia, control del proceso, mayor seguridad, eficiencia y una rápida transferencia de escalas de laboratorio a piloto o industrial [120].

Clarkson et al. [48], emplearon una columna de destilación reactiva (Figura 2.4), en las cuales algunas etapas contenían el catalizador en suspensión (Amberlyst DPT-1). En este esquema de reacción, la acetona cumple la función de reactivo, agente de mezcla para mejorar la transferencia de materia entre las tres fases, y agente de stripping para poder remover el agua generada en la reacción, y así desplazar la reacción hacia los productos. La columna de destilación diseñada consiste en un total de 15 etapas, en las cuales las primeras dos etapas, contando desde el tope de la columna, operan sin presencia de catalizador, y con uso de un reboiler para mantener la temperatura de tope en 90 °C con el objetivo de eliminar el agua presente en el glicerol. Las siguientes 10 etapas son de

reacción, las cuales permiten alcanzar una conversión de glicerol del 98%. Finalmente dada la diferencia en volatilidad entre el solketal y acetona, el empleo de tres etapas de destilación sin presencia de catalizador permite la purificación final del producto. Para este diseño, el glicerol es alimentado por el primer plato a una temperatura de 90 °C, mientras que la acetona es alimentada en el último plato de reacción a su temperatura de ebullición (70 °C).

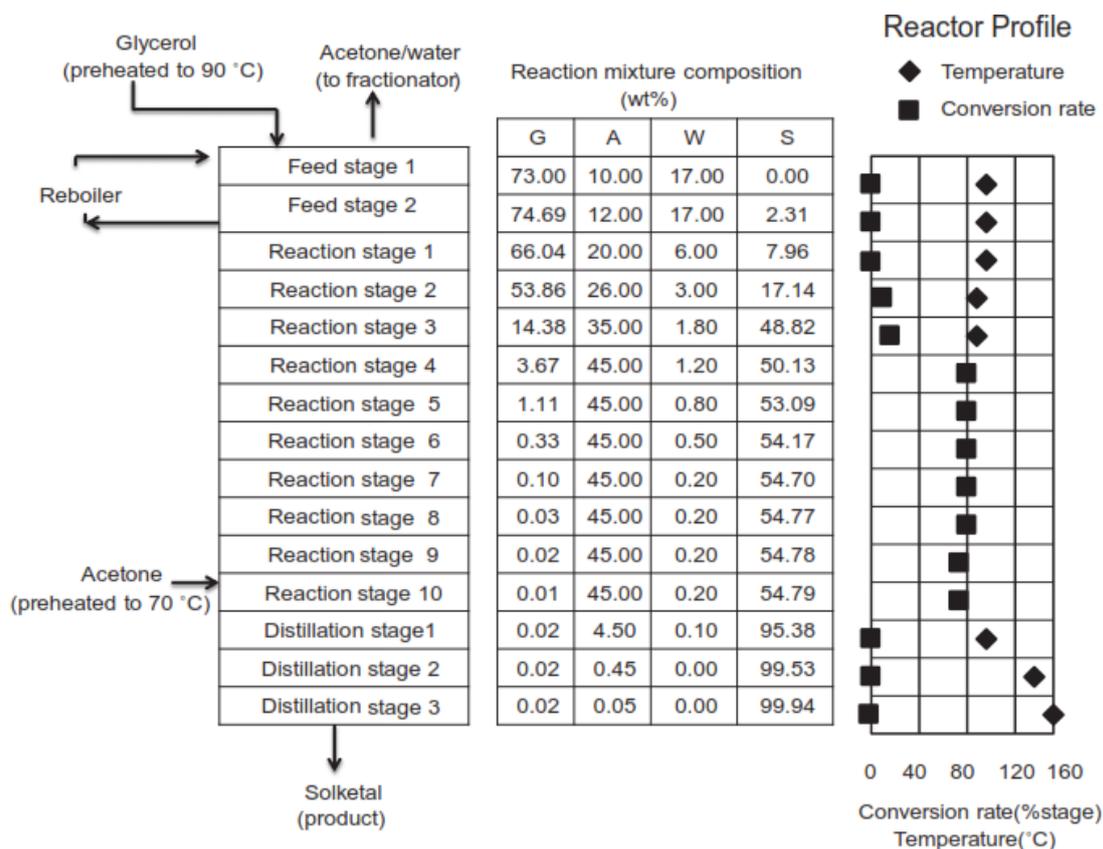


Figura 2.4: Diagrama de la columna de destilación reactiva utilizada por Clarkson et al. [48].

Nanda et al. [43], reportaron el uso de un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable 316 con 9,55 mm de diámetro externo, 6,34 mm de diámetro interno y 600 mm de longitud para la síntesis de solketal en flujo continuo. La alimentación al reactor estaba compuesta por una solución homogénea de los reactivos y etanol como solvente mezclados en una relación molar acetona:glicerol:etanol de 6:1:1. En este proceso se pudieron obtener rendimientos del 88% a 40 °C y WHSV de 4h⁻¹ utilizando Amberlyst-36. Shirani et al. [109], emplearon un esquema similar utilizando un reactor de 8 mm de diámetro interno y 30 cm de longitud (Figura 2.5), para estudiar la síntesis de solketal en

flujo continuo empleando acetona supercrítica y Purolite PD206, obteniendo rendimientos del 95% al trabajar a 20 °C, 120 bar y relación Ac:Gli = 5:1. Ambos procesos fueron optimizados mediante funciones objetivo basados en parámetros exergéticos utilizando Purolite PD206 como catalizador [121,122]. Los resultados de estos análisis indicaron que las condiciones óptimas para la producción de solketal utilizando etanol como solvente se dan a una temperatura de 35,1 °C, presión de 26,7 bar, relación molar Ac:Gli de 4,5:1, caudal de alimentación de 0,4 ml.min⁻¹ y 2,2 g de catalizador, obteniendo para estas condiciones, un costo e impacto medioambiental por unidad de exergía para el producto de 5.032,9 USD.GJ⁻¹ y 143,9 mPts.GJ⁻¹ [121]. Por otro lado, utilizando acetona supercrítica, las condiciones óptimas fueron encontradas a una temperatura de 40,66 °C, presión de 42,31 bar, relación molar acetona:glicerol de 4,97:1, caudal de alimentación de 0,49 ml.min⁻¹ y una carga de catalizador de 0,5 h, alcanzando valores de destrucción exergética normalizada, eficiencia exergética universal y eficiencia exergética funcional de 6,18%, 90,36% y 17,33% respectivamente.

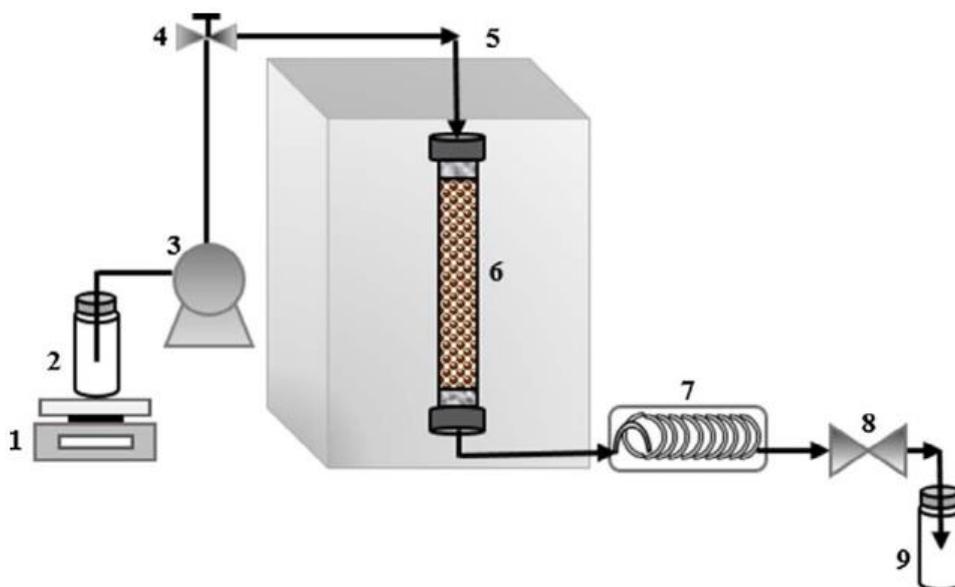


Figura 2.5: Esquema del proceso utilizado por Aghbashlo et al. [122].

Cornejo et al. [115], emplearon un reactor de flujo continuo tubular de acero inoxidable de 6 mm de diámetro interno y 640 mm de longitud para la síntesis de solketal sin solvente (Figura 2.6). Previo a la entrada del reactor utilizaron un mezclador de alta presión, para asegurar una mezcla completa la entrada al reactor. El sistema se presurizó con N₂ para asegurar que todo el sistema reactivo se encontraba en fase líquida.

Huang et al. [123], sintetizaron films de zeolita ZSM-5 sobre microcanales capilares de diferentes relaciones longitud a diámetro en flujo continuo, para su uso como microreactor en la síntesis de solketal a partir de glicerol.

El uso de este tipo de reactor permite un rápido mezclado del glicerol con la acetona en condiciones sin solvente, ofrece una extensiva interfaz de contacto entre los reactivos y el catalizador sólido y asegura el flujo de reactivos altamente viscosos sin generar caídas de presión adversas, o bloqueo de los microcanales. Estos reactores permitieron obtener rendimientos a solketal del 61% con relación Ac:Gli de 8:1, y manteniendo el rendimiento estable luego de 100 horas de reacción en línea [124].

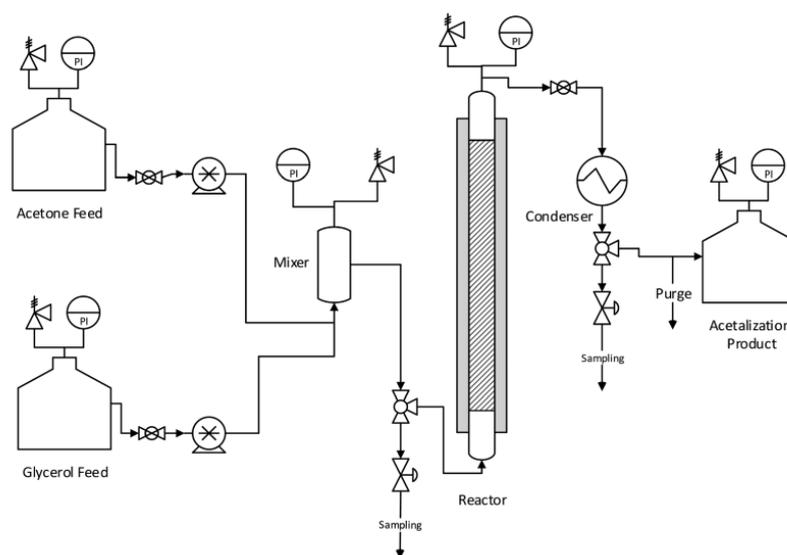


Figura 2.6: Esquema del proceso empleado por Cornejo et al. [115].

Li et al. [125], modelaron una columna de destilación reactiva utilizando el módulo Radfrac y el modelo de etapas de equilibrio de Aspen V8.4 y fueron validados mediante resultados experimentales en una columna de destilación continua de 4 m de altura y 50 mm de diámetro interno. La validación del modelo mostró menos de un 5% de desviación de los resultados experimentales, y el mismo pudo ser empleado para optimizar el proceso evaluando el impacto de diversos parámetros como la presión, la relación acetona glicerol de entrada, la relación de reflujo y el número de etapas. El aumento en la relación de reflujo genera un aumento en la conversión de glicerol, siendo el mismo más pronunciado hasta llegar a 2,4 donde se observa un punto de inflexión. Esto se debe a que, hasta relaciones de reflujo de 2,4, el sistema se encuentra limitado principalmente por el equilibrio químico, mientras que para relaciones de reflujo más grandes la velocidad de reacción se convierte en el limitante de la conversión alcanzada. El aumento en el número

de etapas de reacción, generan un incremento marcado en las conversiones de glicerol observadas, aumentando desde un 52% de conversión hasta un 65% al pasar de 3 etapas reactivas hasta 9, mientras que el aumento en las etapas de rectificación o agotamiento generan un leve incremento en las conversiones de glicerol, consiguiendo un aumento desde 58% a 60% al pasar de 2 a 8 etapas de rectificación, y de 55,5% hasta 57,5% al pasar de 2 a 8 etapas de agotamiento.

Los autores a su vez proponen un sistema empleando una columna reactiva dividida por una pared (RWDC, Figura 2.7), y lo comparan con una columna convencional. Esta columna promueve una mayor eficiencia en la purificación de solketal dado que simula una columna de destilación junto con una destilación reactiva en una misma unidad. Los resultados muestran que el reactor RWDC permite reducir un 14% el consumo de energía, y reduce el costo anual total en 18% y las emisiones de CO₂ en un 16% [125].

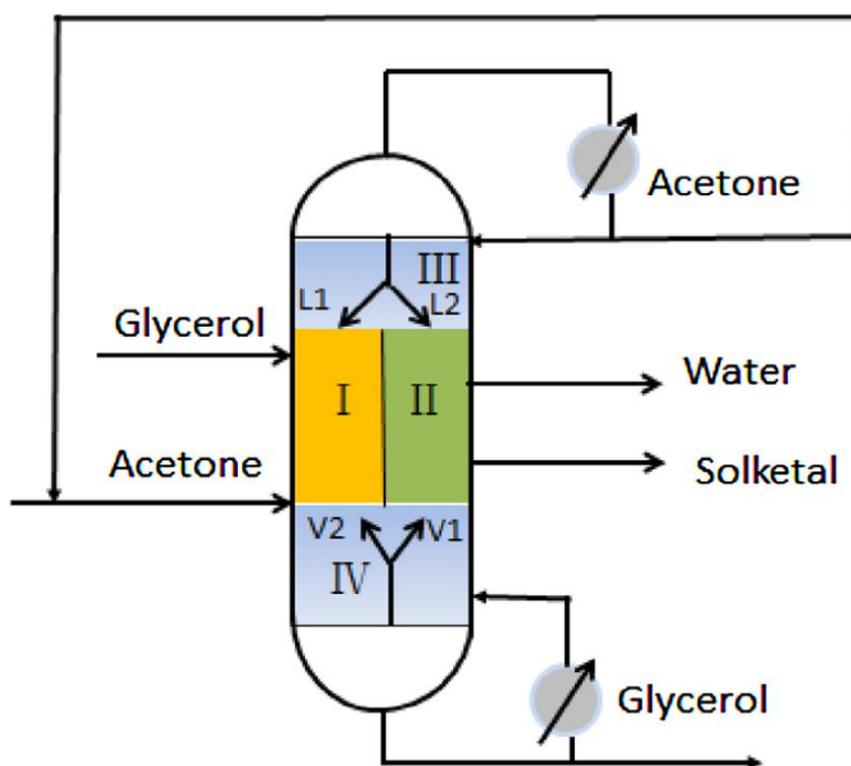
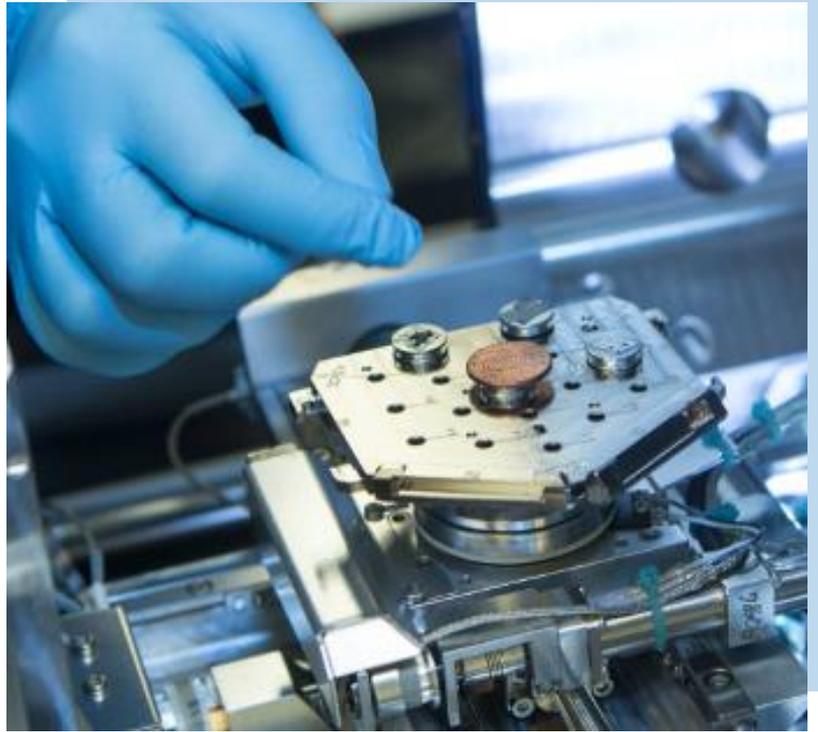


Figura 2.7: Esquema del proceso RWDC empleado por Li et al. [125].

Moreira et al. [126], estudiaron la síntesis de solketal en un reactor de lecho fijo con adsorción. Para esto estimaron las constantes de adsorción sobre Amberlyst-35 en 3,58, 44,7, 2,08, 47,4 y 15,2 L.mol⁻¹ para la acetona, glicerol, solketal, agua y etanol respectivamente, mostrando así que el agua es el componente mayor adsorbido mientras

que el solketal es el componente menos adsorbido. Los resultados experimentales permitieron demostrar que se puede producir solketal en un reactor de lecho fijo con adsorción a 40 °C, permitiendo alcanzar conversiones del 81% y 63% cuando se utilizan relaciones molares de acetona a glicerol de 2 a 1 y 1 a 1 respectivamente, las cuales son más elevadas que las conversiones de equilibrio para ambas relaciones (62% para una relación 2 a 1, y 43% para una relación 1 a 1).



Capítulo 3: Materiales y técnicas experimentales

3. Materiales y técnicas experimentales

En este Capítulo se reportan los materiales, equipos de reacción, técnicas de síntesis, caracterización y cuantificación empleadas para el desarrollo del estudio experimental de esta tesis.

3.1. Materiales

En esta tesis se emplearon glicerol 99,5% p/p (Cicarelli) y acetona 99,5% p/p (Anedra) como reactivos, etanol absoluto 99,5% p/p (Cicarelli) y acetonitrilo 99,8% p/p (Anedra) como solventes.

Para la síntesis de los catalizadores, se empleó ácido sulfúrico 98% p/p (Cicarelli), etanol absoluto, óxido de zirconio comercial cod. FZO 936/01 (MEL Chemicals), cloruro de zirconilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Aldrich), Pluronic 123 (Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), ácido clorhídrico (HCl, Baker), 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS, Fluka), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30% en vol., Panreac), aluminio metálico (Mallinckrodt chemical works), hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH, Aldrich), sílice fumante (Degussa), ácido nítrico 65% p/p (Anedra), ácido fluorhídrico (Cicarelli).

En la cuantificación de los productos de reacción, se empleó n-propanol 99,3% p/p (Anedra) como patrón externo, y Solketal 98,2% p/p (TCI Chemicals) para calibrar la señal del solketal.

3.2. Síntesis de los catalizadores

3.2.1. Síntesis de sílice mesoporosa con grupos sulfónicos

La sílice mesoporosa SBA-15 se funcionalizó con grupos organosulfónicos empleando 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) como precursor, como se muestra en la Figura 3.1.

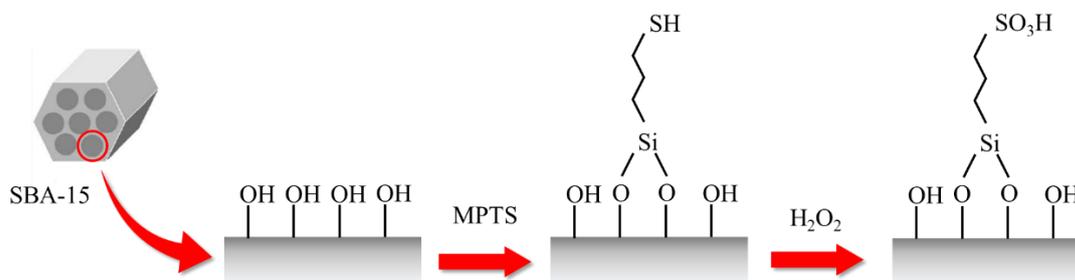


Figura 3.1: Esquema de funcionalización de SBA-15 con MPTMS.

El procedimiento se llevó a cabo mediante la técnica de sol-gel, por co-condensación de MPTMS y TEOS en presencia de Pluronic 123, en medio ácido de HCl. La etapa de oxidación de los grupos mercaptopropil se realizó sumergiendo el sólido obtenido en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30% en vol) siguiendo la metodología descrita por Bossaert et al. [127]. Los sólidos obtenidos se lavaron con etanol para eliminar el estructurante. El material húmedo se suspendió (1% p/p) en una solución 1 M de H_2SO_4 por 2 h. El polvo luego fue lavado con agua y etanol y secado por 2h a 120°C . La composición molar fue: 1 TEOS: 0,11MPTMS: 0,018PEO: 6,5HCl: 27,1 H_2O . El material fue denominado SBA_{sulf} .

3.2.2. Síntesis de Zeolitas Beta con Zr incorporados

Las zeolitas beta con zirconio incorporado en su estructura fueron sintetizadas mediante el tratamiento ácido de una semilla de zeolita beta y posterior incorporación de Zr seguido de una cristalización (Método 1), y mediante el tratamiento ácido de una zeolita beta previamente cristalizada seguido por la incorporación de Zr (Método 2) (Figura 3.2).

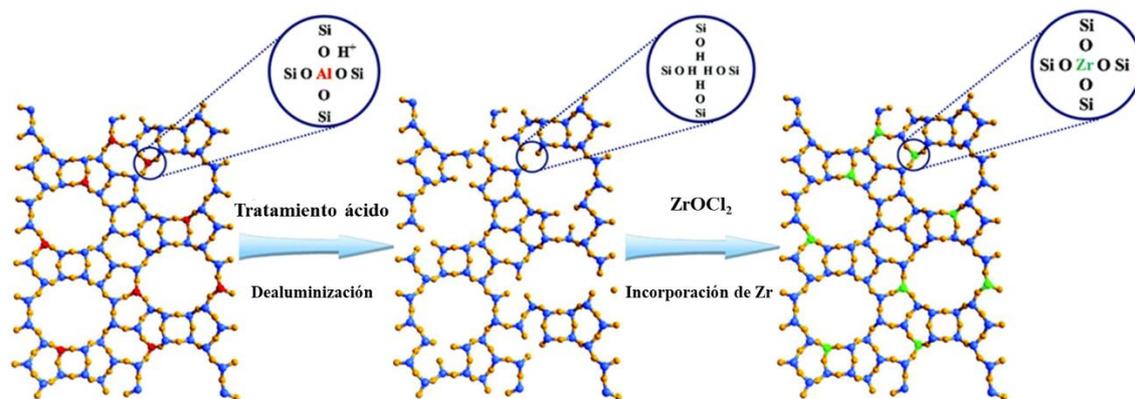


Figura 3.2: Esquema de incorporación de Zr en la zeolita beta.

Los procedimientos de síntesis de las zeolitas se desarrollan a continuación

Método 1: Este método involucra dos etapas: la elaboración de la semilla beta, y la síntesis en sí de la zeolita beta con el Zr incorporado en la estructura, a partir de la semilla [128,129]. Para la elaboración de la semilla se mezclaron aluminio metálico, TEAOH, agua desionizada y sílice fumante (fumed silica) bajo agitación durante 2 h. La composición molar de la mezcla final fue 1,0 SiO_2 : 0,56 TEAOH: 0,02 Al_2O_3 : 15 H_2O . La mezcla permaneció en un autoclave de acero inoxidable provisto de una funda de teflón a 140°C durante 72 h. El producto fue recuperado por centrifugación, se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH menor a 9, y se secó a 100°C .

Las zeolitas libres de aluminio fueron preparadas por tratamiento de 1 g de zeolita con 50 ml de una solución 6 M de HNO_3 a 80 °C por 24 h. El sólido fue recuperado por centrifugación, lavado con agua desionizada y secado a 100 °C durante toda la noche.

La zeolita con Zr libre de aluminio fue sintetizada en medio fluoruro. TEOS fue hidrolizado en una solución de TEAOH bajo agitación. Una solución acuosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ fue agregada a la mezcla y se agitó magnéticamente hasta evaporar completamente el etanol producido en la hidrólisis del TEOS. Luego se añadió HF y se obtuvo una pasta muy densa que se homogenizó con espátula. Finalmente, se añadió una suspensión acuosa de semilla de zeolita beta de-aluminizada. La composición final del gel fue SiO_2 : 0,02 ZrO_2 : 0,56 TEAOH: 10 H_2O : 0,56 HF.

La cristalización se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable provisto de una funda de teflón a 140 °C dotada con un sistema de rotación (60 rpm). Tras 20 días de calentamiento, el producto sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada, se secó a 100 °C y se calcinó a 580 °C durante 4 h. La muestra se nombró ZBZr_1 .

Método 2: La zeolita beta con aluminio fue sintetizada en medio fluoruro siguiendo el procedimiento reportado por Corma et al. [130]. Luego, la muestra se sometió a un tratamiento ácido con HNO_3 12M a 80 °C por 20 h para remover el aluminio. Una solución acuosa de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se mezcló con la zeolita beta libre de aluminio y se colocó en estufa a 80 °C durante 15 h. La zeolita beta con zirconio fue obtenida por calcinación a 600 °C por 8 h. La muestra fue nombrada ZBZr_2 .

3.2.3. Síntesis de zirconia sulfatada

Para la síntesis de zirconia sulfatada, primero se trató térmicamente un óxido de zirconio comercial (Zr), a 600 °C por 5 horas, resultando en la muestra Zr_{600} . Ambos materiales, Zr y Zr_{600} fueron impregnados con una cantidad apropiada de solución 0,5 M de H_2SO_4 siguiendo una técnica de impregnación húmeda (Figura 3.3). El exceso de agua fue evaporado en un baño de agua a 60 °C, asistido por ultrasonido, secado en estufa, y luego fue calcinado en aire a 400°C (Zr-S-400 , $\text{Zr}_{600}\text{-S-400}$) y 600 °C (Zr-S-600) por 5 horas.

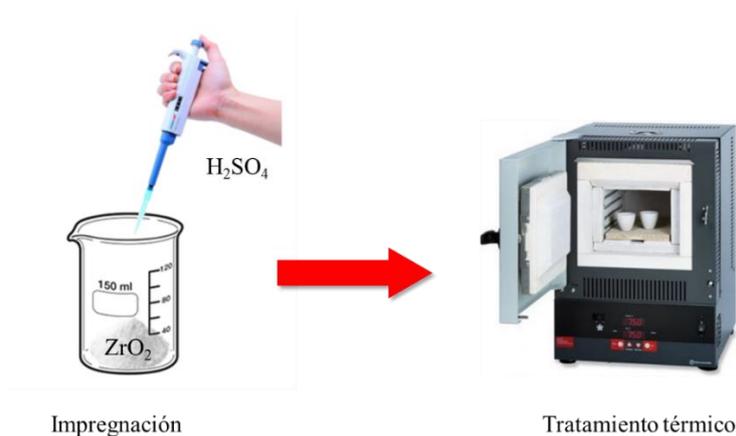


Figura 3.3: Esquema funcionalización del óxido de zirconio.

3.3. Técnicas de caracterización de materiales

3.3.1. Adsorción - desorción de N_2

Las propiedades texturales de los sólidos pueden ser caracterizadas mediante la ayuda de las isothermas de adsorción - desorción de N_2 . Las medidas fueron realizadas a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) en el instrumento Micrometrics ASAP 2020. Antes de la adsorción, los materiales fueron desgasificados mediante calentamiento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en una presión menor a 4 Pa por 12 h (para el caso de las zeolitas beta, la temperatura fue de $300\text{ }^\circ\text{C}$).

La superficie específica de los materiales fue calculada a partir de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a presiones relativas en el rango de $0,05-0,30$ [131].

La distribución de poros fue determinada utilizando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [132]. La rama de adsorción elegida para la aplicación del método depende de la geometría de poro. Para geometrías de poro esférica (asociado con ciclo de histéresis H1), la rama de desorción puede ser aplicada dado que refleja la transición del equilibrio de fases, mientras que si se quisiera aplicar la rama de adsorción habría que agregar correcciones para tener en cuenta los estados metaestables que ocurren en la adsorción. Por otro lado, en geometrías tipo "slit", rendija o cuello de botella (asociado con ciclos de histéresis H2 o H3) la rama de adsorción es más realista, dado que en el proceso de desorción pueden ocurrir bloqueos de poro o percolación [133].

La superficie de microporos, y los volúmenes de microporos fueron estimados empleando el método t-plot.

3.3.2. Difracción de rayos X

Las fases cristalinas presentes en los catalizadores fueron identificadas empleando la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas fueron obtenidos empleando un difractómetro de polvo Philips 3710 X'Pert provisto de radiación $\text{CuK}\alpha$. Los difractogramas fueron obtenidos para un rango de 2θ entre 10 y 70° con un paso de $0,04^\circ/\text{min}$. La identificación de las fases cristalinas se realizó con ayuda de la base de datos JCPDS.

3.3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para estudiar las características morfológicas, y determinar el tamaño de los cristales, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Para llevar a cabo las medidas se empleó un microscopio Philips SEM 505, y en cada ensayo las muestras sólidas fueron cubiertas con una delgada capa de oro para evitar la distorsión de las imágenes provocada por una acumulación de cargas.

3.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes TEM fueron obtenidas empleando un microscopio JEOL JEM-2100 Plus equipado con un EDS Oxford X-MAX 65T. Para poder determinar la distribución atómica de los distintos compuestos, las muestras fueron dispersadas en etanol en ultrasonido, depositadas sobre una grilla de cobre de mesh 300. Las observaciones en modo HRTEM y HAADF, obteniéndose también imágenes y espectros de rayos X utilizando una aceleración de 200 kV .

3.3.5. Espectroscopía de fotoelectrones (XPS)

A partir del efecto fotoeléctrico, en el cual un flujo de fotones de energía suficiente provoca la emisión de un electrón con una energía cinética determinada que puede ser medida, es posible medir las energías de enlace de las distintas especies presentes en la superficie del material. Dado que estas energías de enlace son características de cada especie química, la espectroscopía de fotoelectrones (XPS) permite estudiar y cuantificar los elementos químicos presentes en la superficie de los materiales.

Las medidas de XPS fueron realizadas empleando una fuente no-monocrómica de $\text{MgK}\alpha$ (XR50, Specs GmbH) y un analizador hemiesférico de energía de electrones (PHOIBOS 100, Specs GmbH) operando con un paso de energía de 40 eV . Para los estudios se tomó

la energía del C 1s en 284,6 eV como referencia, y se empleó el software CasaXPS para analizar los espectros.

3.3.6. Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja permite realizar un análisis cualitativo, y detectar moléculas presentes en el material según las bandas de absorción observadas en el espectrograma. Las bandas de absorción corresponden a las interacciones de las especies con la luz infrarroja, y la frecuencia en la cual se observa la absorción es característica de cada especie.

Las medidas de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier fueron realizadas en el rango de 400-4.000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} , empleando un espectrofotómetro de infrarrojo modelo Bruker IFS 66 FT-IT. Para cada ensayo, las muestras fueron preparadas en forma de pastillas con una concentración aproximada de 1% p/p en KBr.

3.3.7. Titulación potenciométrica

La fuerza y número de sitios ácidos de un sólido puede ser estimada mediante una titulación potenciométrica con n-butilamina. La n-butilamina es considerada una base fuerte, la cual permite titular la acidez total del sólido sin distinguir el tipo de acidez. Como criterio, se considera que el potencial inicial E_0 es un índice de la fuerza de los sitios, siguiendo los rangos descritos en la Tabla 3.1

Tabla 3.1: Fuerza de los sitios ácidos según el potencial inicial.

Fuerza del sitio	E_0 min	E_0 max
Muy fuerte	100 mV	-
Fuerte	0	100 mV
Débil	-100 mV	0 mV
Muy débil	-	-100 mV

Por otro lado, la cantidad de mmol de n-butilamina por gramo de muestra consumido para alcanzar el plateau en la curva de titulación resulta un indicador de la densidad de sitios ácidos de la muestra [134,135].

Las mediciones fueron realizadas suspendiendo 0,05 g de los sólidos en acetonitrilo, manteniendo agitación constante por 3 horas. Luego, la solución es titulada con una

solución 0,05M de n-butilamina en acetonitrilo, a una razón de 0,05 mL.min⁻¹, y la variación de potencial es medida empleando un pH-metro digital (Metrohm 794 Basic Titrino).

3.3.8. TPD de piridina

La cantidad y fuerza de los sitios ácidos puede ser evaluada por desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés) con piridina. En los experimentos se empleó aproximadamente 10 mg de catalizador y se cargó en un tubo de cuarzo junto con lana de cuarzo. El catalizador es pretratado in-situ con flujo de N₂ (30 ml.min⁻¹) a 350 °C por 1 h. Luego de enfriar a temperatura ambiente, la muestra es saturada con piridina.

A continuación, se pasa nitrógeno puro, incrementando la temperatura hasta 150 °C, y se mantiene hasta que se deja de detectar piridina adsorbida físicamente.

El experimento de TPD se lleva a cabo con un calentamiento de 12 °C.min⁻¹ en flujo de nitrógeno desde 150 °C hasta 750 °C. La piridina que sale de la muestra es alimentada a un reactor de metanación donde al mezclarse con una corriente de H₂ se convierte la piridina en CH₄ empleando un catalizador de Ni. El CH₄ es medido continuamente con un detector FID. La calibración del sistema se lleva a cabo mediante el ingreso de pulsos de una corriente con 1,26% de CO₂/N₂.

3.3.9. FTIR de piridina

El análisis infrarrojo de sólidos con piridina adsorbida permite determinar la naturaleza de los sitios ácidos y la cantidad de cada uno presente sobre el material. Esta técnica se basa en que las bandas IR del ion piridinio formado en sitios ácidos Brønsted (B), y el complejo coordinado que se forma en sitios Lewis (L) se encuentran bien diferenciadas, 1.540 cm⁻¹ y 1.450 cm⁻¹ respectivamente. La cuantificación de la piridina adsorbida en cada uno de los sitios puede ser realizada empleando las Ecs. 3.1 y 3.2 [136].

$$C(B) = \frac{1,88 \cdot A(B) \cdot R_m^2}{W} \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$C(L) = \frac{1,42 \cdot A(L) \cdot R_m^2}{W} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde C es la concentración en mmol.g⁻¹, A es la absorbancia integrada de la banda correspondiente al sitio Lewis o Brønsted en cm⁻¹, R es el radio de la muestra en cm, y W es el peso de la muestra en mg.

Los espectros FTIR fueron medidos con un equipo Thermo Nicolet iS10. Antes de realizar el análisis, el catalizador fue calentado a 400 °C en condición de vacío por 1 hora,

para generar una superficie limpia para el análisis. Luego, el catalizador fue enfriado a temperatura ambiente para medir el espectro del blanco, y posteriormente se inyectó piridina en la celda a temperatura ambiente. El exceso de piridina fue desorbido en vacío desde temperatura ambiente hasta 400 °C con pasos de 100 °C, midiendo el espectro en cada paso.

3.4. Medidas de actividad catalítica

3.4.1. Equipamiento de reacción

Los ensayos de reacción fueron realizados empleando un reactor discontinuo tipo batch de vidrio marca Büchi de 200 ml (Figura 3.4), equipado con manómetro, agitación magnética y entrada y salida de gases.



Figura 3.4: Reactor discontinuo Büchi

La temperatura fue controlada empleando un baño con una mezcla de etilenglicol-agua conectado a un criostato, el cual permite asegurar que en todo momento la temperatura del baño se mantenga constante.

Para llevar a cabo los experimentos, se siguió el siguiente protocolo:

En primer lugar, se configura la temperatura deseada en el criostato. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se incorpora la mezcla reactiva junto con el catalizador al reactor, se cierra, y se presuriza con N₂ a 2 bar. A continuación, se selecciona la velocidad de

agitación deseada en la platina, y se mantiene la agitación por el tiempo de reacción deseado. Al terminar la experiencia, el reactor es enfriado en un baño con agua a 5 °C, se despresuriza, y la mezcla reactiva es separada del catalizador por centrifugación y filtración.

3.4.2. Equipamiento para la cuantificación de productos

Para el análisis y cuantificación de los productos se empleó un cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP505A equipado con una columna capilar PE-Elite Wax con un detector de ionización de llama (FID).

La identificación de los productos se realizó inyectando patrones de glicerol, acetona y solketal. El programa de temperaturas empleado (Figura 3.5), se seleccionó de manera de que los picos asociados a los reactivos, productos y el patrón externo se encuentren bien resueltos y espaciados para asegurar su correcta cuantificación.

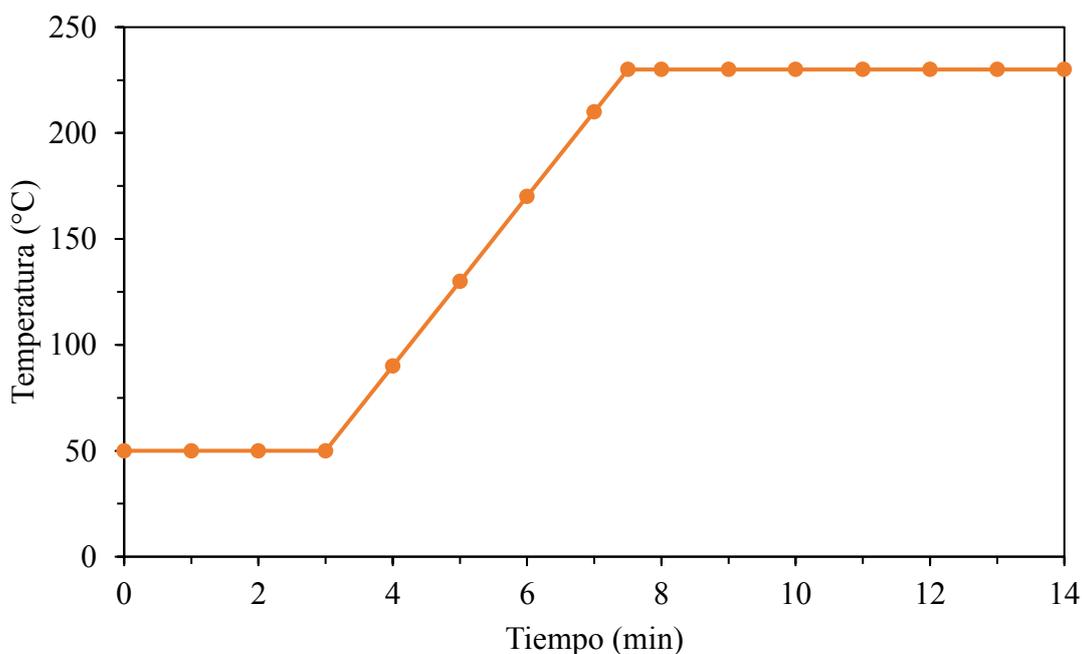


Figura 3.5: Programa de temperatura para el GC-FID

La cuantificación de los productos se realizó utilizando como patrón externo n-propanol. Los factores de respuesta de los componentes puros referenciados al propanol fueron calculados a partir del número efectivo de átomos de carbono de cada compuesto, como se muestra en la Ec. 3.3 [137,138].

$$Fr_i = \frac{PM_i \cdot ECAN_{ref}}{PM_{ref} \cdot ECAN_i} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Tabla 3.2: Número efectivo de átomos de carbono para cada átomo

Átomo	Tipo de enlace	Valor
C	Alifático	1,00
C	Olefínico	1,00
C	Acetilénico	1,30
C	Carbonilo	0,00
O	Alcohol primario	-0,60
O	Alcohol secundario	-0,75
O	Alcohol terciario	-0,25
O	Éter	-1

donde Fr es el factor de respuesta en unidades de masa, PM es el peso molecular, ECAN es el número efectivo de átomos de carbono, ref indica el componente de referencia.

El número efectivo de átomos de carbono puede ser calculado teniendo en cuenta el número total de átomos de carbono y los grupos funcionales. En la Tabla 3.2 se encuentran los valores de ECAN para los átomos presente en el compuesto.

Los valores calculados de ECAN, y factores de respuesta considerando al n-propanol como referencia se encuentran resumidos en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Número efectivo de átomos de carbono para cada átomo

Compuesto	PM	ECAN	Fr
n-Propanol	60,09	2,40	1,00
Acetona	58,08	3,00	0,77
Glicerol	92,09	1,05	3,50
Solketal	132,16	3,40	1,55
2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol	132,16	3,25	1,62

A partir de los factores de respuesta se puede calcular la relación de masa de compuesto respecto a la masa del compuesto de referencia (m_i/m_{ref}), a partir de la relación de áreas (A_i/A_{ref}) como se muestra en la Ecuación 3.4.

$$\frac{m_i}{m_{ref}} = Fr_i \cdot \frac{A_i}{A_{ref}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Para verificar que los factores de respuesta permiten predecir correctamente la composición de la mezcla, se realizó un conjunto de soluciones conteniendo solketal y n-propanol, y se comparó la relación de las áreas medidas con la que se obtendría a partir de la Ec. 3.4.

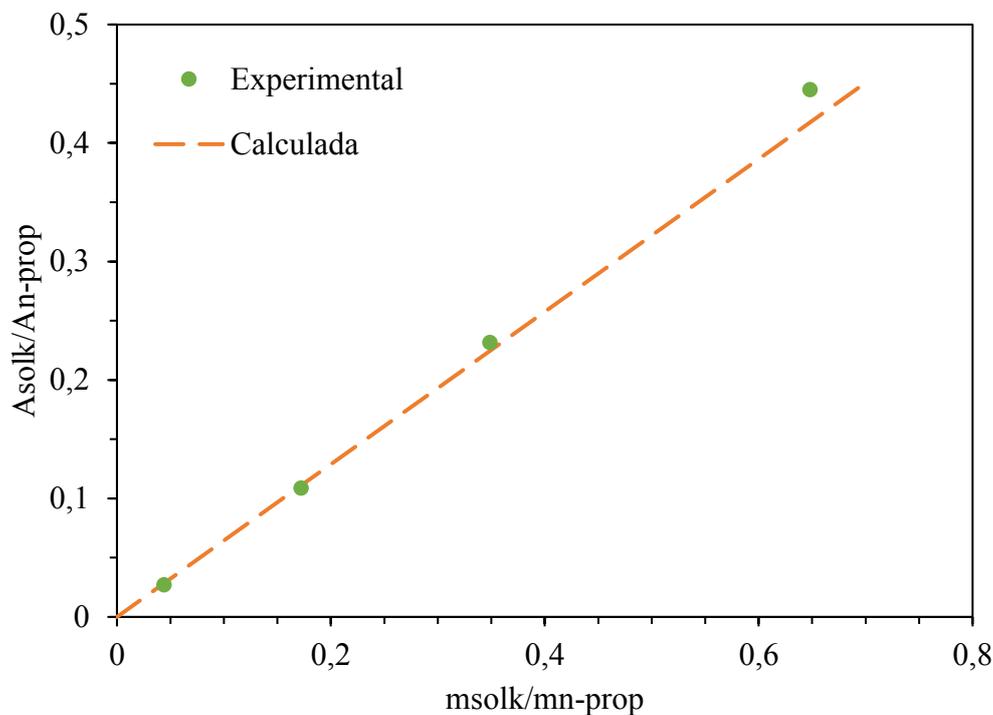


Figura 3.6: Comparación entre valores experimentales y calculados a partir de Ec 3.4.

Los resultados mostrados en la Figura 3.6, muestran que las diferencias observadas entre los puntos experimentales y los calculados por el factor de respuesta son muy pequeñas, confirmando que el método de cuantificación resulta adecuado.

3.4.3. Cálculo de parámetros de actividad

La conversión de glicerol se calculó a partir del cociente entre los moles de glicerol reaccionados y los moles de glicerol iniciales como se muestra en la Ec. 3.5.

$$X = \frac{\text{moles}_{i,Glü} - \text{moles}_{f,Glü}}{\text{moles}_{i,Glü}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. 3.5}$$

Mientras que la selectividad se calculó como el cociente entre los moles de solketal producidos y los moles de glicerol reaccionados, como se muestra en la Ec, 3.6.

$$S = \frac{\text{moles}_{f,Solk}}{\text{moles}_{i,Glü} - \text{moles}_{f,Glü}} \cdot 100\% \quad \text{Ec. 3.6}$$

Capítulo 4: Selección del catalizador



4. Selección del catalizador

En el Capítulo 2 se discutió la performance catalítica de distintas especies de materiales como zeolitas, nanotubos, sílices, arcillas, carbones, óxidos metálicos y resinas de intercambio iónico en la producción de solketal. Entre estos se decidió sintetizar materiales basados en zeolitas, sílices mesoporosas funcionalizadas y óxidos de zirconio funcionalizados, dado que estos materiales poseen fuertes propiedades ácidas, tienen marcadas diferencias en sus propiedades texturales, y son comercializados a nivel industrial actualmente, por lo cual su aplicación tecnológica resultaría más sencilla.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, compuestos de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos por medio de átomos de oxígeno. Una estructura completamente silícea (combinación de tetraedros de SiO_4) da como resultado sílice SiO_2 , el cual es un sólido sin carga. A medida que se incorpora Al en la matriz, la carga +3 del Al hace que la estructura quede cargada negativamente, y por lo tanto se requiere la presencia de cationes externos para mantener la carga de la estructura neutra. Estos cationes externos son intercambiables, y son los que dan lugar al gran potencial para el intercambio iónico que tienen estos materiales.

La cantidad de Al presente en la estructura puede variar en un rango amplio, partiendo desde $\text{Si}/\text{Al} = 1$ hasta ∞ para una estructura completamente silícea. Generalmente entre mayor la relación Si/Al , mayor es la estabilidad hidrotérmica y la hidrofobicidad, mientras que se reduce la capacidad de intercambio iónico. Dentro de los atlas de tipos de estructuras zeolíticas se encuentran alrededor de 133 estructuras diferentes [139]. Como se evidenció en el Capítulo 2, las zeolitas más activas en la cetalización de glicerol suelen ser aquellas que poseen estructuras porosas formadas por anillos de por lo menos 12 átomos de oxígeno, como es el caso de las estructuras de las zeolitas beta (BEA) y zeolitas Y (FAU). La Figura 4.1 muestra la estructura cristalina de una zeolita Beta, donde se pueden visualizar los anillos formados por 12 átomos que suelen tener un diámetro de poro que ronda los 7 Å.

Recientemente las zeolitas beta con incorporación de metales de transición en su estructura han captado la atención de diversos investigadores por su capacidad de activar grupos carbonilo [140,141]. En particular, zeolitas beta con Zr incorporado en su estructura han sido empleados con éxito en reacciones con mecanismos de tipo Meerwein-Ponndorf-Verley, como por ejemplo en la reducción de furfural [141,142], ciclohexanona [143,144], 1,4-ciclohexanodiona [140] y metil-levulinato [145]. Además

de poseer una buena actividad catalítica en estas reacciones, su estabilidad térmica permite que los mismos puedan ser recalcinados y reutilizados luego de los ciclos de reacción. Teniendo en cuenta que en presencia de sitios Lewis, la reacción de cetalización de glicerol procede por un mecanismo similar al mecanismo de reducción Meerwein-Ponndorf-Verley [55], la utilización de estos materiales para la síntesis de solketal resulta prometedora.

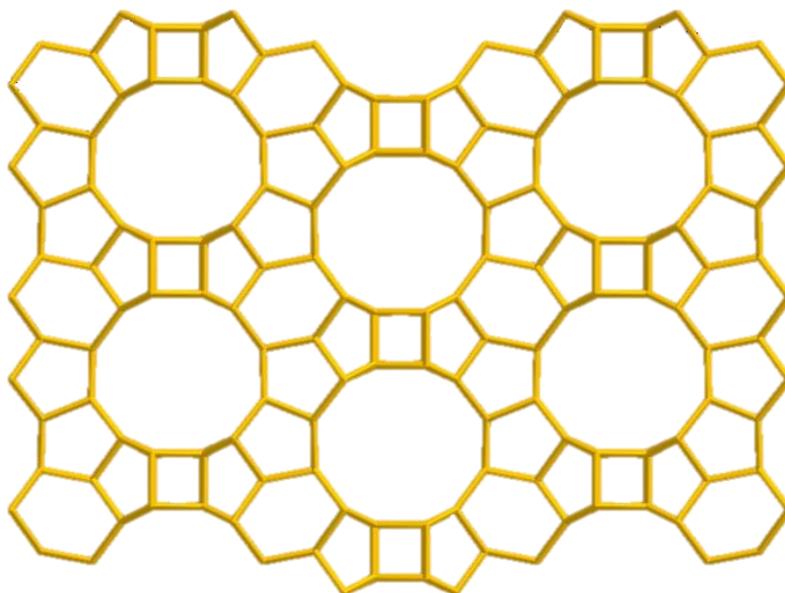


Figura 4.1: Matriz de una zeolita beta.

Las sílices mesoporosas ordenadas, son materiales que poseen características de ordenamiento estructural semejante al de las zeolitas, pero con mayor tamaño de poro. Estas se encuentran constituidos por un arreglo tridimensional de tetraedros de sílice unido por sus vértices, y suele estar formado casi exclusivamente por sílice amorfa. Los materiales mesoporosos basados en sílice se convirtieron en un foco de investigación desde el 1992 cuando se reportó la serie de materiales M41S. Para la síntesis de estos materiales se suelen emplear surfactantes catiónicos de cadena larga como agentes estructurantes para la síntesis de poros ordenados. En la actualidad existe una gran cantidad de materiales mesoestructurados con distintos rangos en el tamaño de poro y geometrías (hexagonal, cúbica, etc) y morfología de partículas (discos, esferas, hilos, etc). Entre las distintas sílices mesoporosas, las sílices de tipo SBA (Santa Barbara Amorphous) son las más estudiadas [146]. Estos materiales tienen áreas superficiales cercanas a los $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, poros de tamaño uniformes (en el rango de 4 y 30 nm), paredes

estructurales gruesas, y pequeños tamaños de cristalita. La ventaja de utilizar materiales de tipo SBA-15 como soporte está relacionada con su alta relación entre superficie y volumen, y su estabilidad térmica. La Figura 4.2 muestra un esquema de la estructura ordenada hexagonal de las SBA-15.

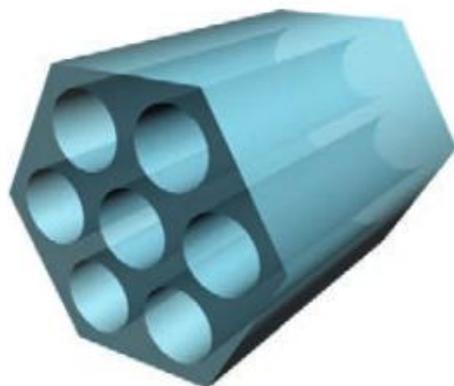


Figura 4.2: Esquema de la estructura de una SBA-15.

La funcionalización de estos materiales con grupos propilsulfónicos da lugar a un sólido con fuertes propiedades ácidas [147], por lo cual este tipo de material podría ser empleado como catalizador en la reacción de cetalización de glicerol.

Los óxidos de zirconio han ganado interés como soporte de catalizadores o catalizadores debido a sus sitios ácidos y básicos débiles, y su estabilidad frente a atmósferas oxidantes o reductoras [148]. Se conocen tres fases cristalinas del óxido de zirconio, la fase monoclinica que es estable hasta 1.200 °C, la fase tetragonal que es estable entre 1.200-2.400 °C y la fase cúbica que es estable hasta 2.700 °C (Figura 4.3).

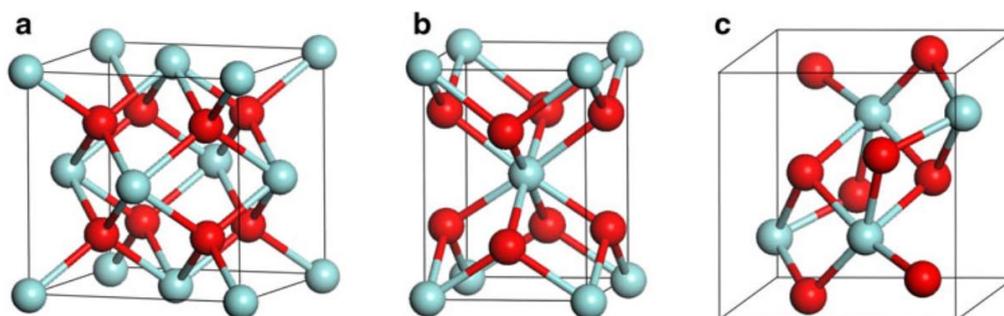


Figura 4.3: Estructuras de las celdas cristalinas del óxido de zirconio. Las esferas en rojo y en azul representan los átomos de oxígeno y zirconio respectivamente **a.** Cúbica **b.** Tetragonal **c.** Monoclinica [149].

La fase tetragonal también puede existir de manera metaestable hasta temperaturas de 650 °C. El área superficial de estos materiales no es tan amplia como la de los óxidos de sílice o alúmina, y suelen estar en el rango entre 40 – 100 m².g⁻¹ [150].

Es posible generar sitios ácidos en los óxidos de zirconio mediante modificaciones con especies tales como WO₄²⁻, SO₄²⁻ y MoO₄²⁻. Entre estos, el tratamiento de ZrO₂ con H₂SO₄ para incorporar grupos SO₄²⁻ sobre el material permite generar sitios tipo Brønsted y Lewis, los cuales inducen una acidez muy fuerte sobre el óxido. Gracias a la naturaleza de estos sitios ácidos, la zirconia sulfatada ha sido empleada en procesos petroquímicos como la alquilación, acilación, isomerización y cracking [151–154], en la deshidratación de etanol [155], en la síntesis de aromáticos [156] y en la glicosilación estereo controlada [157].

El procedimiento empleado para la síntesis de cada catalizador se encuentra descrito en el Capítulo 3. En este Capítulo se caracterizarán sus propiedades, teniendo como objetivo entender como las distintas propiedades texturales y ácidas de los mismos afectan en la actividad catalítica y la estabilidad de estos en la cetalización de glicerol.

4.1. Caracterización de los catalizadores

4.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.4 se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenidos para las muestras ZBZr₁ y ZBZr₂.

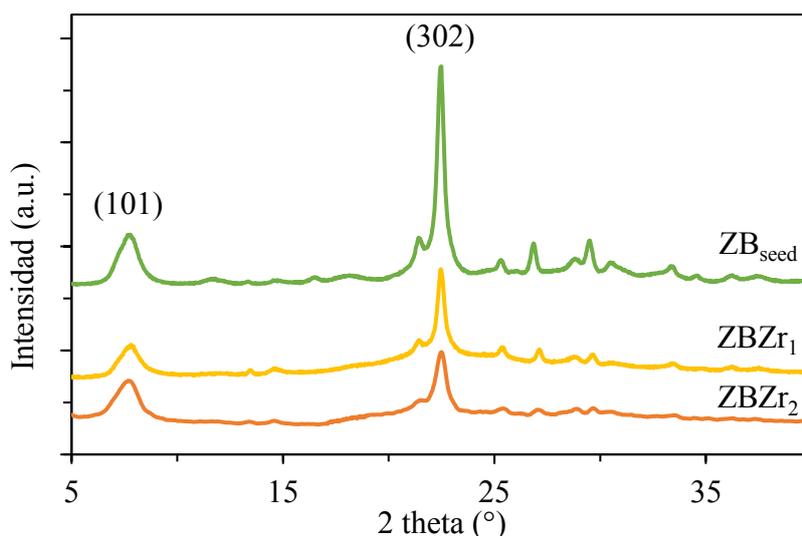


Figura 4.4: Patrón de difracción de rayos X de las muestras ZBZr₁ y ZBZr₂.

En ambas muestras se observan los picos característicos de la estructura de zeolita beta para valores de 2θ de $7,7^\circ$ y $22,5^\circ$ los cuales representan los planos $[1\ 0\ 1]$ y $[3\ 0\ 2]$ respectivamente, esto descarta el posible colapso de la estructura zeolítica causado por la dealuminación y posterior incorporación de Zr [158]. En ninguna de las muestras se observan picos pertenecientes al óxido de zirconio, lo cual indica que el Zr se encuentra disperso en la matriz zeolítica.

El patrón de difracción de rayos X para la muestra Zr-S-600, y el óxido comercial de zirconio (Zr) se muestran en la Figura 4.5. Ambos materiales presentan los picos característicos de la fase monoclinica ($2\theta = 28,19^\circ, 31,48^\circ, 34,17^\circ, 50,13^\circ$) y la fase tetragonal del óxido de zirconio ($2\theta = 30,18^\circ$), siendo la fase monoclinica la predominante (JCPDS 86-1451, JCPDS 81-1544).

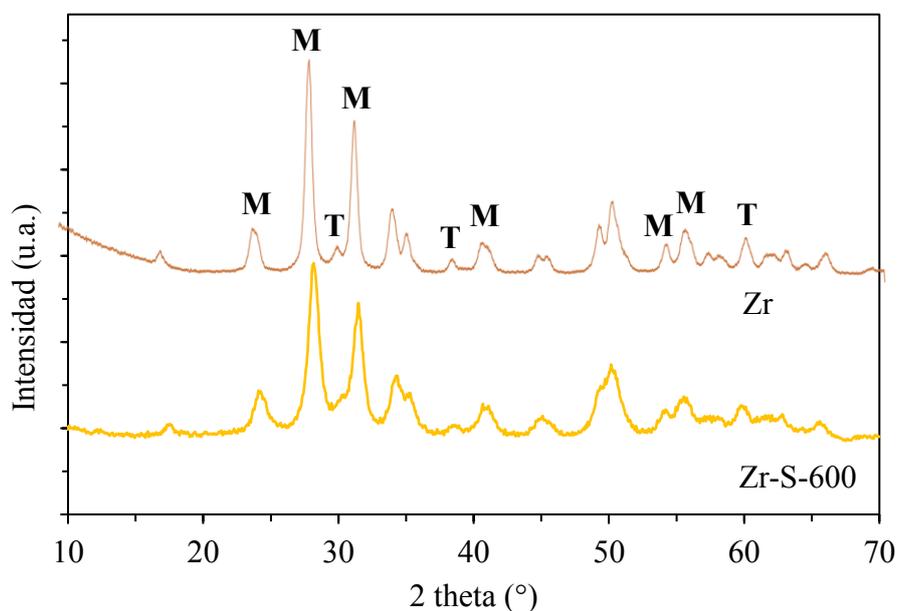


Figura 4.5: Patrón de difracción de rayos X del óxido de zirconio comercial (Zr) y el material Zr-S-600.

Dado que ambos difractogramas muestran los mismos picos característicos, es posible concluir que la impregnación de grupos sulfatos y posterior calcinación no generan modificaciones en la estructura cristalina del material.

4.1.2. XPS

La cantidad de Zr presente en las superficies de las zeolitas fue explorada por XPS. Los resultados muestran una relación atómica Si/Zr de 102,6 y 86,4 para las muestras ZBZr₁

y $ZBZr_2$ respectivamente. No se observaron trazas de Al en la superficie externa para ambos materiales.

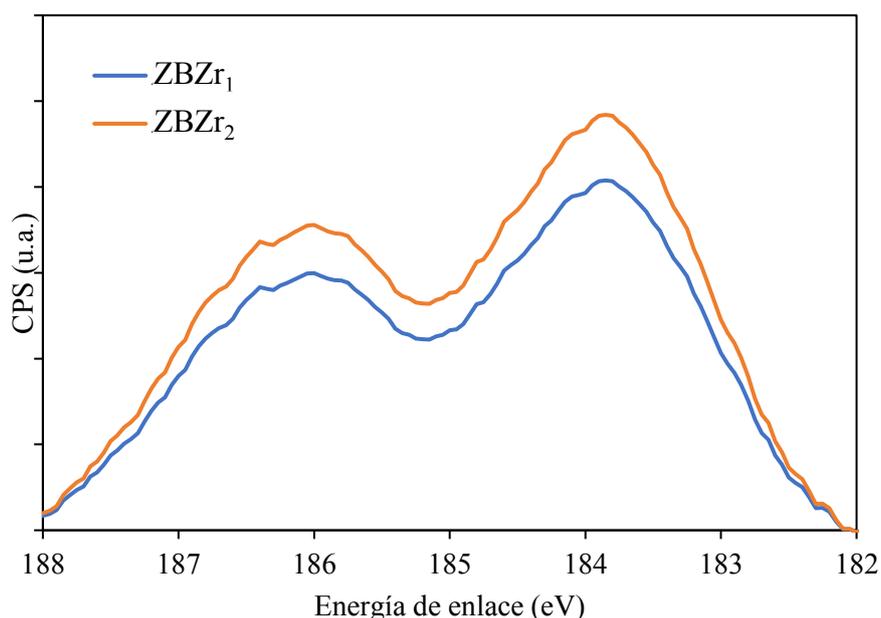


Figura 4.6: Espectro XPS de la zona Zr 3d5/2 de los materiales $ZBZr_1$ y $ZBZr_2$.

Las energías de enlace para el Zr 3d 5/2 en ambas muestras (Figura 4.6) aparecen corridas a energías superiores ($\sim 183,8$ y $\sim 186,2$ eV), comparado a la energía de enlace del ZrO_2 (182,0 y 184,5 eV) [159]. Este corrimiento es consistente con especies de Zr electro deficientes presentes en enlaces Zr-O-Si, los cuales pueden estar relacionados con la incorporación de Zr en la estructura de la zeolita, o con nanopartículas de Zr dispersas sobre la superficie del material [144,160,161].

4.1.3. Adsorción - desorción de N_2

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los materiales se muestran en la Figura 4.7, y los valores de las propiedades texturales se presentan en la Tabla 4.1.

De acuerdo a la clasificación IUPAC para los diferentes tipos de isotermas [162], la muestra $ZBZr_1$ presenta una isoterma tipo I, típica de estructuras microporosas, los materiales $ZBZr_2$, SBA_{sulf} y Zr-S-600 muestran isotermas de tipo IV, caracterizadas por la presencia de un ciclo de histéresis.

Para las zeolitas, la presencia del ciclo de histéresis en el rango de presión correspondiente a la condensación capilar, indica una modificación estructural del ordenamiento

microporoso original hacia un material micro-mesoporoso desordenado inducido por el tratamiento de la dealuminación y posterior incorporación de zirconio.

En el caso de la sílice mesoporosa, la presencia de grupos funcionales sulfónicos cambia el rango de presión en el cual se posiciona el ciclo de histéresis.

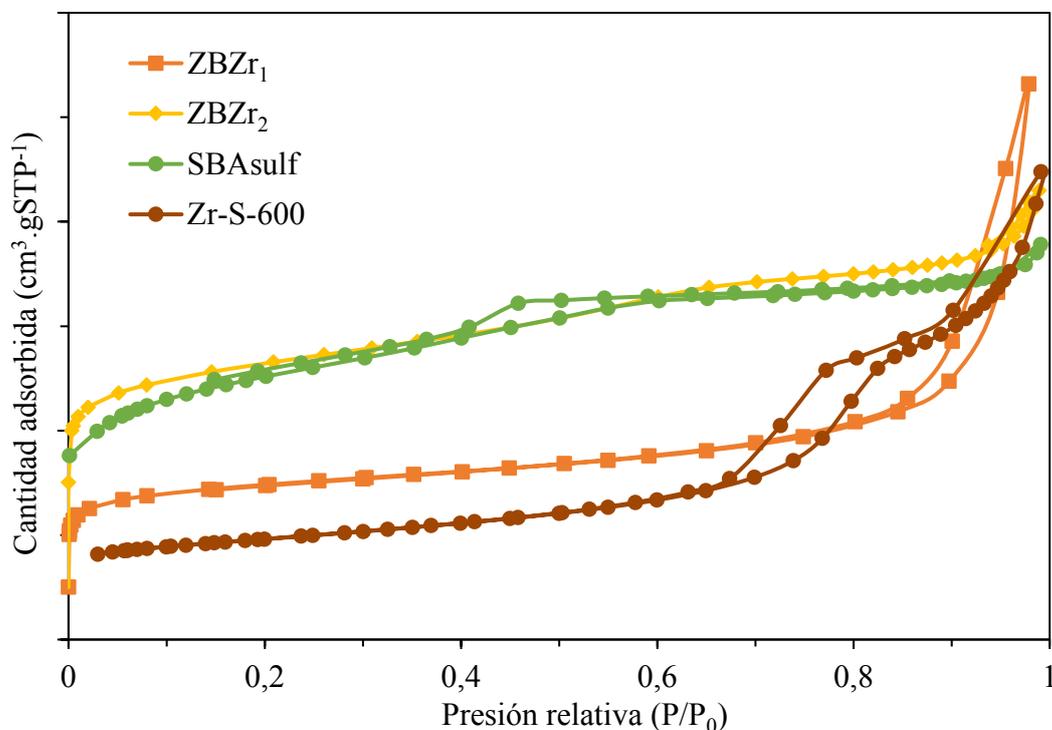


Figura 4.7: Isothermas de adsorción - desorción de N₂ de los materiales ZBZr₁, ZBZr₂, SBA_{sulf} y Zr-S-600.

Tabla 4.1: Propiedades ácidas y texturales de los materiales.

Muestra	BET				Titulación potenciométrica	
	Área (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹)			E ₀ (mV)	meq n-butilamina.g ⁻¹
	S _{BET}	S _{micro}	V _{tot}	V _{micro}		
SBA _{sulf}	470	140	0,36	0,06	550	0,54
ZBZr ₁	311	232	0,50	0,09	440	0,31
Zr-S-600	86	0	0,29	0	310	0,52
ZBZr ₂	538	353	0,35	0,14	175	0,30

De hecho, se espera que el valor de cierre del ciclo de histéresis se encuentre a $P.P_0^{-1} > 0,42$, típico de SBA-15 no funcionalizada, sin embargo fue observado a $P.P_0^{-1} < 0,4$ para el material SBA_{sulf} , indicando un bloqueo de poros por la funcionalización [163].

En el Zr-S-600 no se observa presencia de microporos, con un valor de cierre para el ciclo de histéresis de $P.P_0^{-1} > 0,67$ a partir de lo cual se puede inferir que el diámetro de poros en la zirconia sulfatada es mayor al material SBA_{sulf} .

4.1.4. Microscopía electrónica de barrido

El análisis SEM de las zeolitas $ZBZr_1$ y $ZBZr_2$ (Figura 4.8) fue realizado para determinar el tamaño de cristalita, y la morfología de estos.

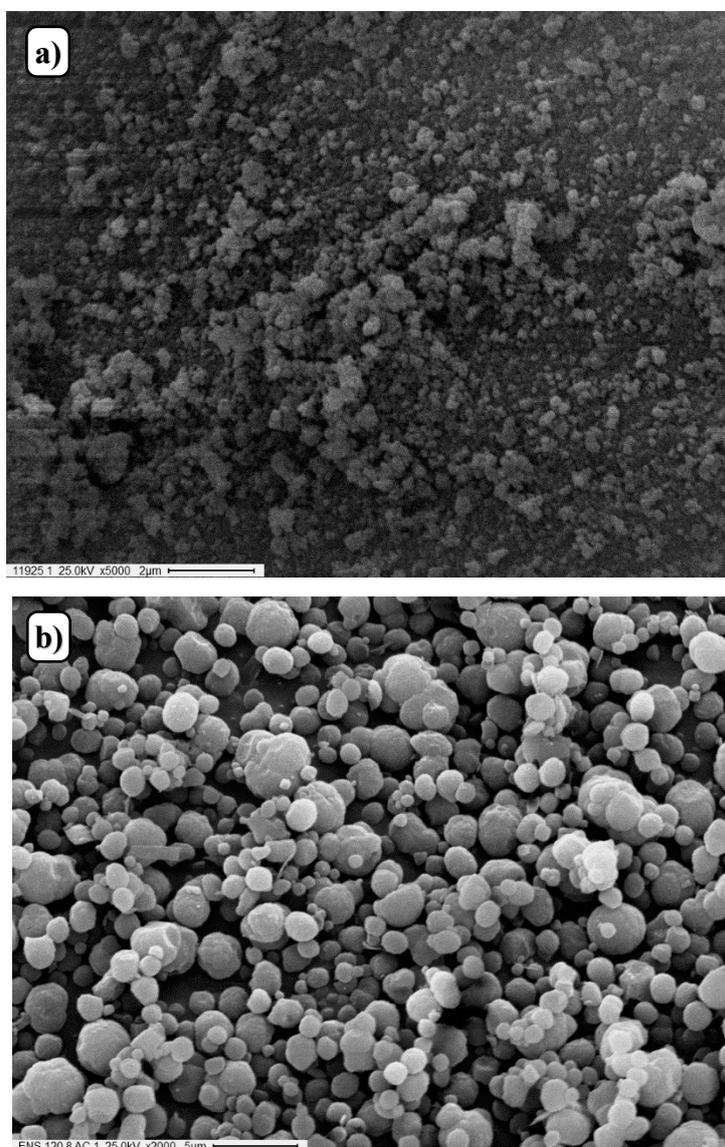


Figura 4.8: Imágenes SEM de los materiales a) $ZBZr_1$ y b) $ZBZr_2$.

Los resultados muestran que el tamaño de cristalita para la zeolita ZBZr₁ varía entre 50 y 400 nm con un tamaño promedio de 260 nm. Para la zeolita ZBZr₂, el tamaño de cristalita se encuentra en el rango de 750-2.200 nm con un tamaño promedio de 1.500 nm. Ambos sólidos presentan una morfología esférica.

4.1.5. Microscopía electrónica de transmisión

La Figura 4.9 muestra las imágenes HAADF-STEM con el mapeo elemental para el material ZBZr₁. Se observa una dispersión homogénea de las especies de Zr, y se observa la presencia de Al en una relación atómica Si/Al de 180.

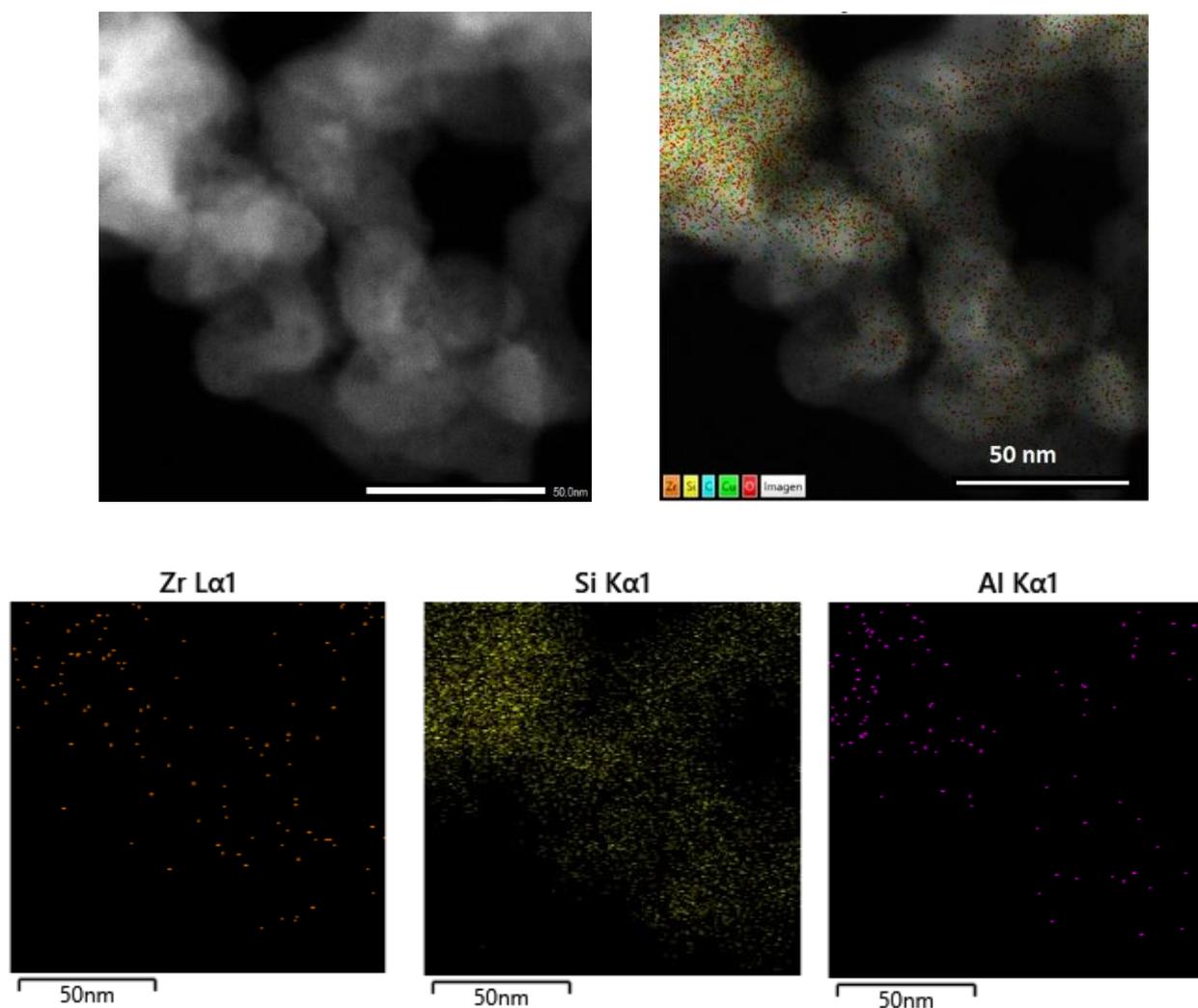


Figura 4.9: Imágenes HAADF-STEM y mapeo elemental EDS para la muestra ZBZr₁.

Por otro lado, en la muestra ZBZr₂ (Figura 4.10) la cantidad de Al detectada es despreciable. La diferencia observada con los resultados obtenidos por XPS revelan que

una pequeña cantidad de Al residual permanece en el interior de la estructura zeolítica del material $ZBZr_1$.

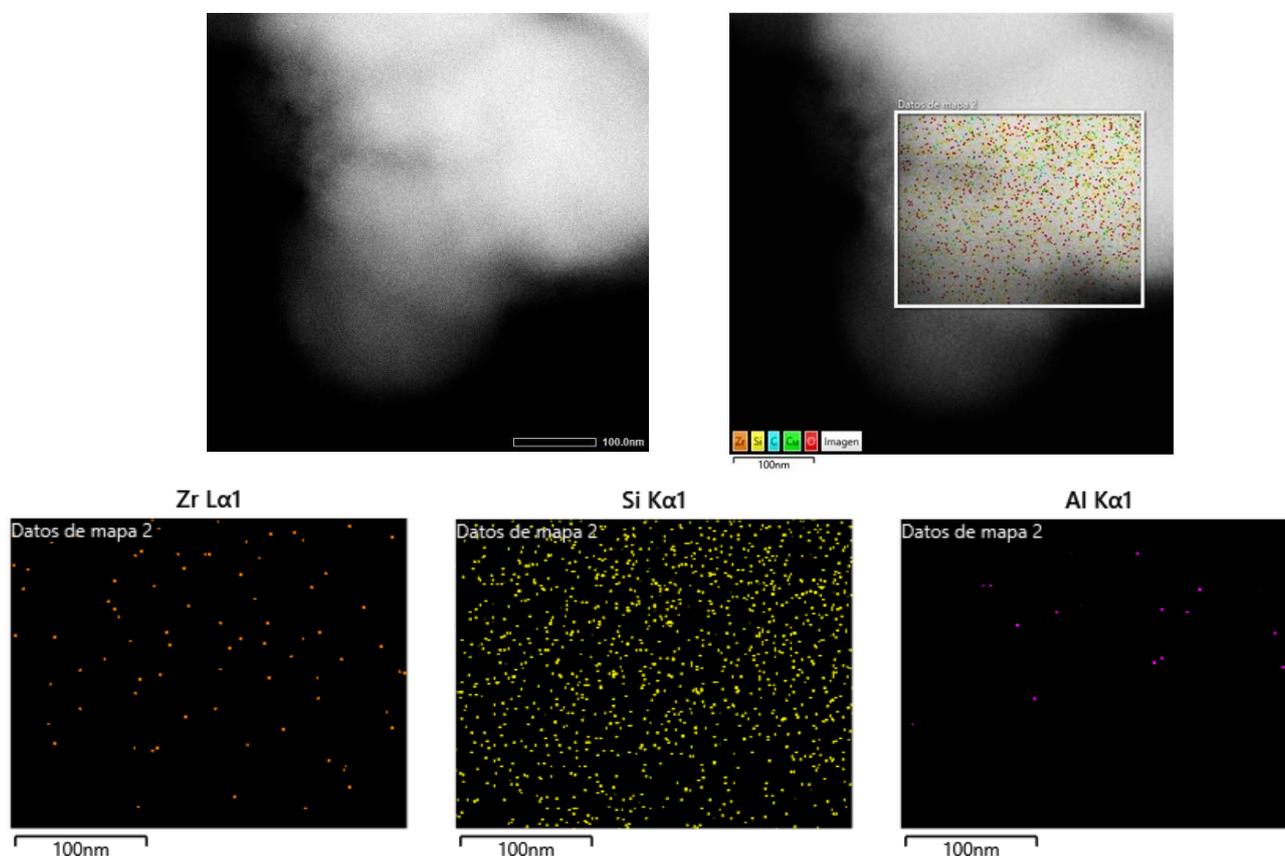


Figura 4.10: Imágenes HAADF-STEM y mapeo elemental EDS para la muestra $ZBZr_2$.

4.1.6. Espectroscopía infrarroja

La Figura 4.11 muestra el análisis por espectroscopía infrarroja de una SBA-15 sin funcionalizar y la muestra funcionalizada (SBA_{sulf}). En ambos materiales, el espectro muestra bandas cerca de 1.200, 1.070, 794 y 470 cm^{-1} asignadas a estiramientos y vibraciones de la red silicea condensada Si-O-Si, y el pico alrededor de 960 cm^{-1} corresponde a grupos Si-OH no condensados. La amplia banda ubicada en 3.400 cm^{-1} y el pico en 1.630 cm^{-1} se deben a estiramientos y vibraciones de H_2O adsorbida [164,165]. En el espectro correspondiente a la muestra SBA_{sulf} , la banda Si-O ubicada en 1.200 cm^{-1} se amplía hacia número de ondas más altos e incrementa en intensidad, debido a las vibraciones S=O asociada con las bandas de adsorción ubicadas en 1.201 y 1.121 cm^{-1} [166].

La señal correspondiente a grupos SH no se observa a 2.600 cm^{-1} , indicando que la presencia de grupos no oxidados no es detectada por esta técnica [167,168]. Adicionalmente, las bandas a 2.940 y 600 cm^{-1} se deben a vibraciones C-H y C-S [166,169].

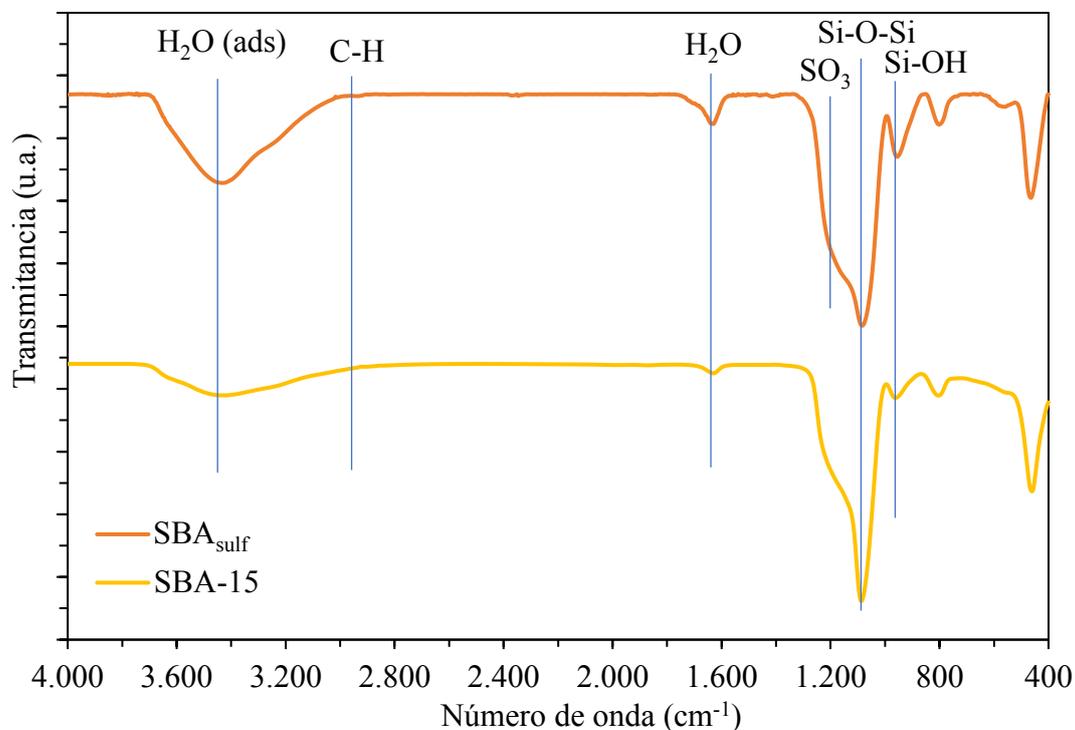


Figura 4.11: Espectro IR de SBA-15 y SBA_{sulf}.

El espectro IR de los materiales ZBZr₁ y ZBZr₂ (Figura 4.12) muestra las bandas características de las vibraciones estructurales correspondientes a las zeolitas beta (527 , 578 y 626 cm^{-1}), vibraciones Si-O-Si (470 cm^{-1}), vibraciones Si-O asociadas a SiO₄ no acoplados (986 cm^{-1}), vibraciones asociadas a simetría y asimetrías externas (803 , 1.256 cm^{-1}) y simetrías internas (1.090 cm^{-1}) de enlaces O-T-O (T = Zr, Al o Si), vibraciones asociadas a H₂O adsorbido (1.630 cm^{-1}) [170], vibraciones de grupos Si-OH internos (3.438 cm^{-1}) [171,172] y grupos OH unidos al Zr (3.634 cm^{-1}) [173]. Al comparar ambas muestras se observa una menor intensidad en la banda ubicada en 986 cm^{-1} en la muestra ZBZr₁ junto con una mayor intensidad en las bandas ubicadas en 803 y 1.256 cm^{-1} . Este fenómeno sugiere que al sintetizar las zeolitas por el método 1, se logra una mejor incorporación de Zr en la estructura de la zeolita.

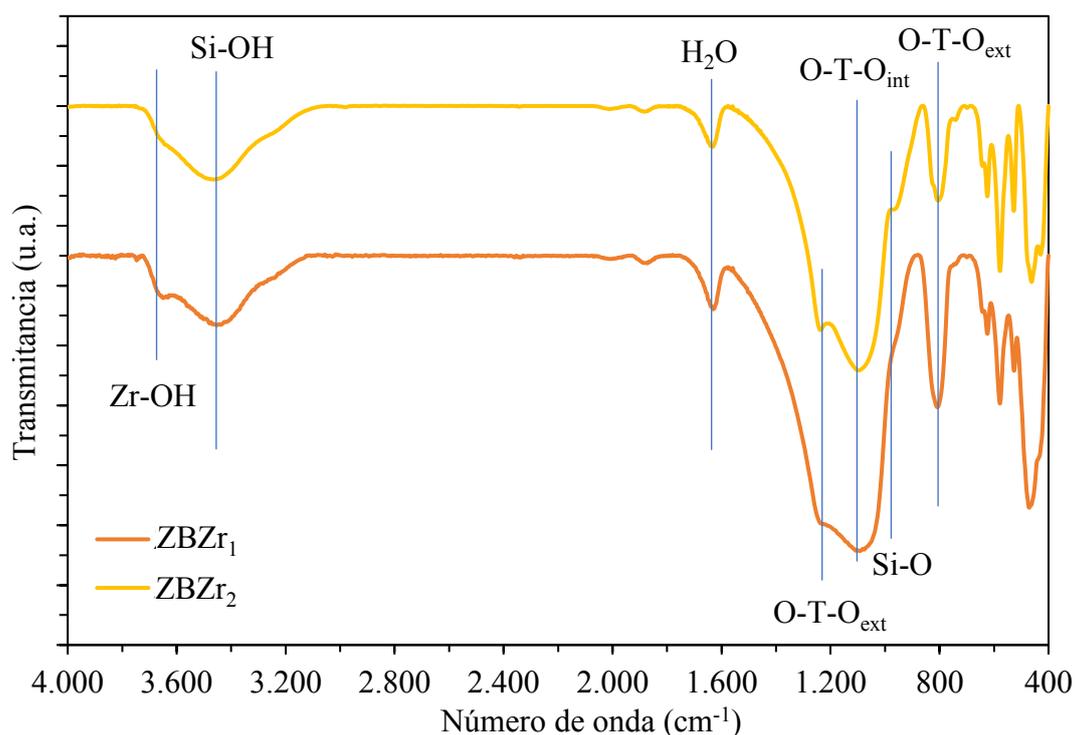


Figura 4.12: Espectro IR de ZBZr₁ y ZBZr₂.

4.1.7. Titulación potenciométrica

Las propiedades ácidas de los distintos materiales fueron comparadas empleando la técnica de titulación potenciométrica. Como se mencionó anteriormente en el Capítulo 3, el potencial inicial permite estimar la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el número de sitios ácidos puede ser estimado a partir del punto en el cual se alcanza el plateau. La Figura 4.13 muestra las curvas de titulación potenciométrica para todos los materiales. Según los potenciales iniciales (E_0) obtenidos, todos los materiales presentan sitios ácidos muy fuertes ($E_0 > 100$ mV), siguiendo el orden: $SBA_{sulf} > ZBZr_1 > Zr-S-600 > ZBZr_2$. Al comparar los potenciales iniciales, y el número de sitios ácidos para las zeolitas, se puede ver que la incorporación de Zr aumenta la fuerza ácida de los sitios ácidos del material, manteniéndose la misma cantidad de sitios ácidos ($\sim 0,30$ meq n-butilamina.g⁻¹), mientras que la fuerza de los sitios ácidos en la zeolita beta sintetizada por el Método 1 es considerablemente mayor que la de la zeolita sintetizada por el Método 2 (Tabla 4.1).

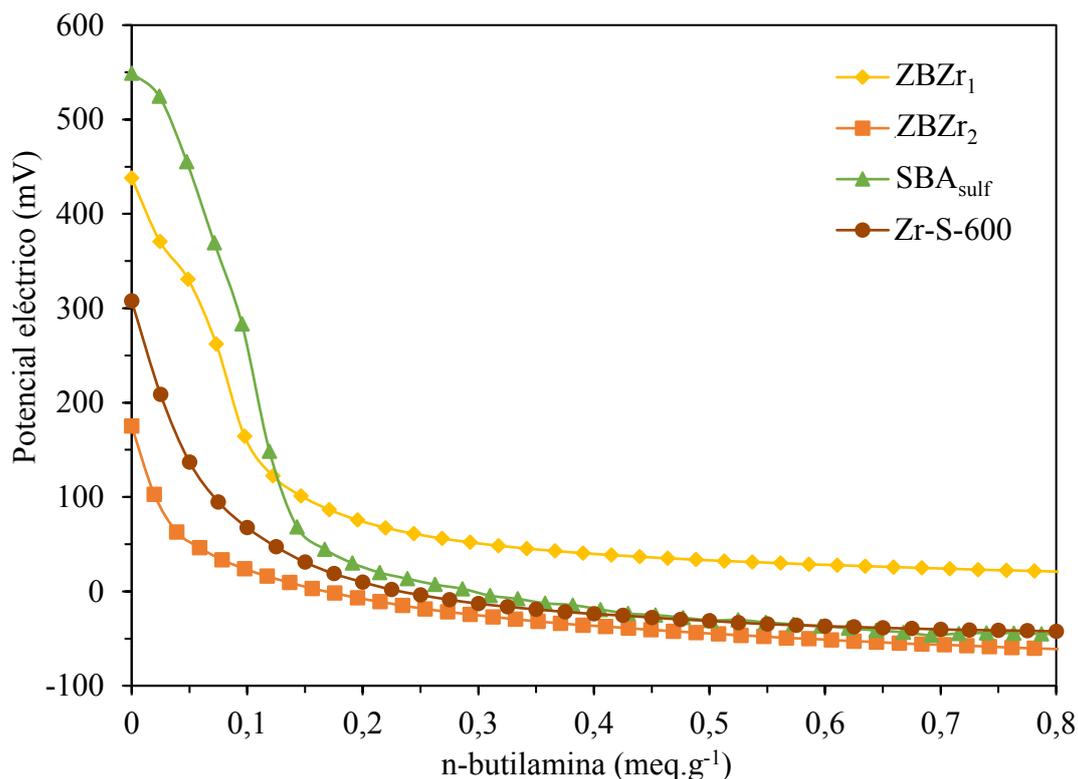


Figura 4.13: Titulación potenciométrica con n-butilamina de los catalizadores estudiados.

4.1.8. TPD con adsorción de Piridina

La Figura 4.14.a muestra el perfil del TPD de piridina para la muestra ZBZr₁. Por medio de esta técnica fue posible cuantificar una cantidad total de sitios ácidos en el material de 0,375 mmol.g⁻¹.

La fuerza ácida de los sitios activos del catalizador fue inferida por medio de la deconvolución del perfil como se muestra en la figura. Esta deconvolución permite cuantificar sitios ácidos débiles, moderados y fuertes de acuerdo con la temperatura de desorción de piridina.

En este material, el 61% de los sitios fue identificado como muy fuertes, con una temperatura máxima de desorción de aproximadamente 660 °C. El 33% de los sitios puede ser considerado como sitios de acidez moderada, con un máximo ubicado en 480 °C. La cantidad de sitios débiles en este material es muy baja (6%), detectada por la presencia de un pico en aproximadamente 360 °C. Por lo tanto, se puede concluir que la muestra ZBZr₁ es un material con una acidez fuerte.

En el caso del catalizador ZBZr₂, la acidez total detectada fue de 0,32 mmol.g⁻¹ mostrando una menor acidez que el material ZBZr₁. El perfil del TPD para esta muestra se puede

deconvolucionar en dos tipos principales de sitios ácidos (Figura 4.15.b). Es importante remarcar que este material tiene una proporción mayoritaria de sitios ácidos débiles con un máximo de desorción en 400 °C, representando un 30% del total.

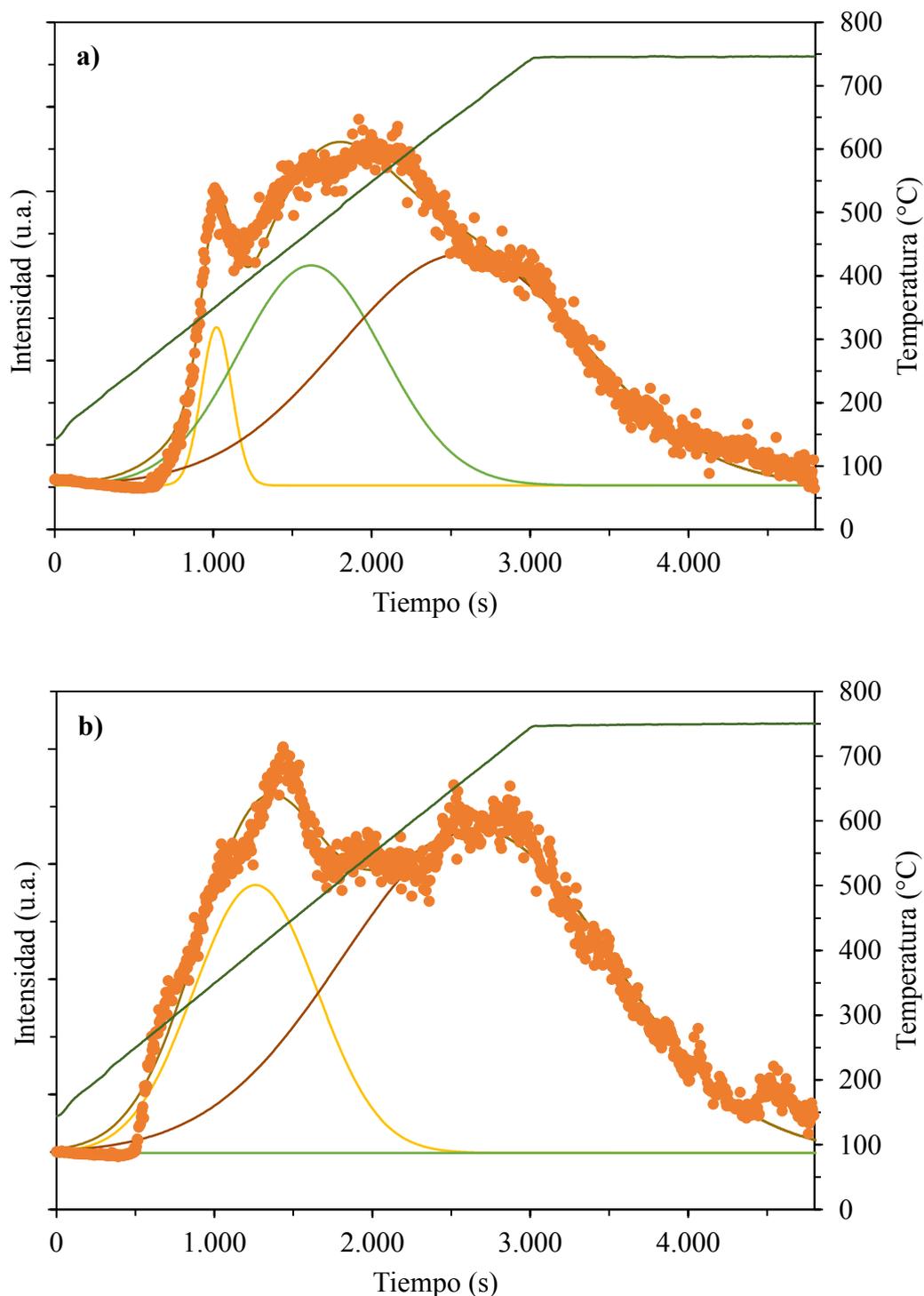


Figura 4.14: TPD de piridina correspondiente a **a)** ZBZr₁ y **b)** ZBZr₂. Amarillo: acidez débil; Verde: acidez media; Rojo: acidez fuerte.

Por otro lado, el segundo tipo de sitio ácido determinado en este material tiene un máximo en 660 °C, y representa el restante 70% de los sitios ácidos. Las diferencias observadas con el material ZBZr₁ son atribuidas a la ausencia de Al en la estructura del material ZBZr₂.

4.1.9. FTIR con adsorción de Piridina

La naturaleza de los sitios ácidos en ambas zeolitas con Zr fue determinada por análisis con FTIR con adsorción de piridina (Figura 4.15). Las bandas características en 1.545 cm⁻¹ y 1.455 cm⁻¹ relacionada con piridina adsorbida en sitios ácidos Brønsted (B) y Lewis (L) respectivamente [56]. Las relaciones B/L fueron estimadas en 1,9 y 0,7 para los materiales ZBZr₁ y ZBZr₂ respectivamente. La mayor relación de sitios ácidos B/L observada en el material ZBZr₁ se encuentra en concordancia con la presencia de Al en la estructura zeolítica de este material.

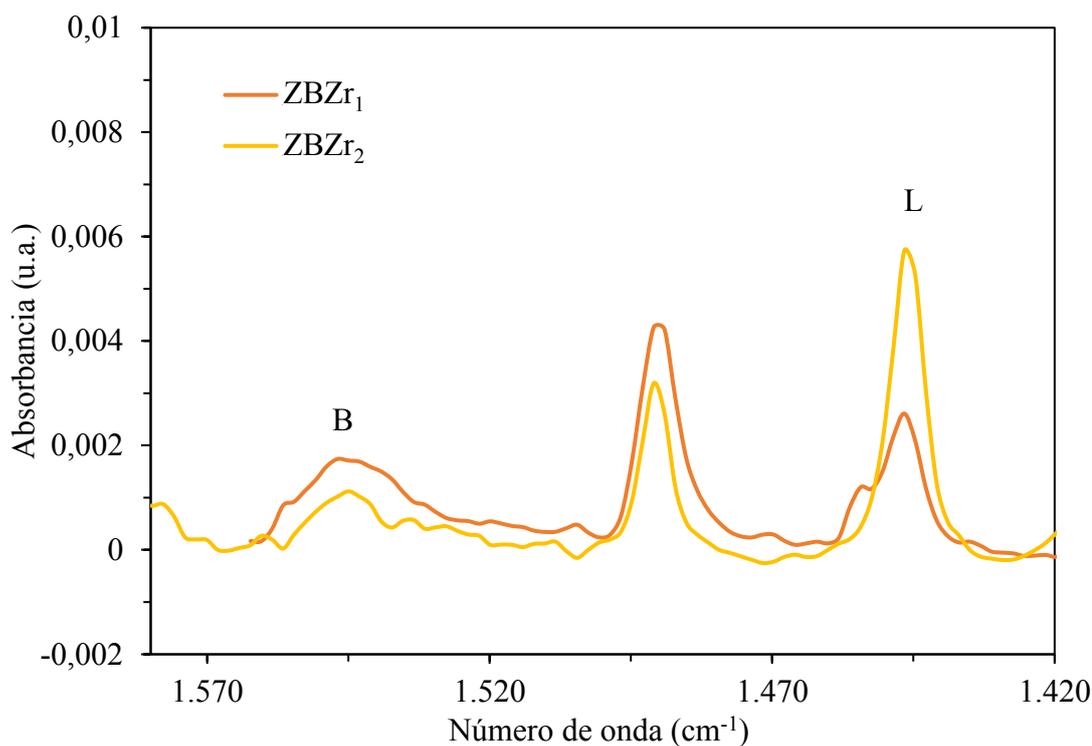


Figura 4.15: Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre ZBZr₁ y ZBZr₂

4.2. Evaluación de la actividad

La Figura 4.16 muestra la conversión de glicerol en la reacción de cetalización de glicerol para los materiales estudiados. El material ZBZr₂ mostró actividad catalítica muy baja (~ 3% de conversión luego de 100 minutos de reacción), lo cual revela que una mayor

proporción de sitios ácidos débiles no solo impacta en la fuerza ácida total del material (observada por un menor potencial eléctrico inicial en el experimento de titulación), sino que también reduce la performance catalítica en la reacción de cetalización.

La menor actividad del sitio ácido en la zeolita podría estar relacionado con la diferente naturaleza del sitio. Li et al. [55] al trabajar con catalizadores con distintas relación de sitios Lewis y Brønsted como Zr-TUD-1 (B/L = 0,24), Hf-TUD-1 (B/L = 0,23) y Sn-TUD-1 (B/L = 0,13) observaron valores de TOF de $\sim 5,4 \text{ min}^{-1}$ para todos los casos. Por el contrario, en un material con mayor cantidad de sitios ácidos fuertes, pero con menor tamaño de microporos y mayor relación B/L (B/L = 1,96) como la zeolita Y ultraestable, se observó un TOF considerablemente menor ($0,9 \text{ min}^{-1}$).

Da Silva et al. [174] estudiaron la actividad de distintos catalizadores homogéneos con sitios ácidos de Lewis y Brønsted. En su estudio determinaron que a una misma concentración de protones en solución, los sitios ácidos de Lewis de la sal $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ resultan más efectivos en la reacción que catalizadores con acidez de Brønsted como H_2SO_4 o ácido p-toluenosulfónico (PTSA). Esta mayor actividad de los sitios Lewis se atribuye a que los cationes Fe^{3+} generan iones H^+ a partir del agua producida en la reacción, mientras que en el caso del H_2SO_4 y PTSA, la concentración de H^+ se mantiene constante a lo largo de toda la reacción. Por lo tanto, podemos concluir que la mayor proporción de sitios ácidos Lewis no es responsable de la menor actividad catalítica de la muestra ZBZr_2 .

Manjunathan et al. [60] reportaron el efecto del tamaño de cristalita de zeolitas beta en la actividad catalítica en la síntesis de solketal. Los autores observaron que con un material con un tamaño de cristalita promedio de 135 nm era posible alcanzar una conversión de glicerol del 86%, mientras que con un material con mayor tamaño de cristalita (450 nm) era posible alcanzar un 38% de conversión aun presentando una mayor densidad de sitios ácidos. En este trabajo, el catalizador ZBZr_2 tiene un mayor tamaño de cristalita y menor fuerza ácida, por lo que es esperable que el material ZBZr_2 tenga una actividad catalítica menor que el ZBZr_1 .

En todos los materiales estudiados solo se identificaron solketal y el isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol como productos, observando para todos los casos selectividades mayores al 85% hacia solketal, alcanzando una selectividad mayor al 95% al alcanzar una conversión cercana al equilibrio. Este comportamiento era esperable, dado que la formación del isómero se encuentra desfavorecido por su estructura [53,54].

En bibliografía algunos autores han identificado otros subproductos como el 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona [74], 1,2,3-propanotriol monoacetato, 2-(1-hydroxypropan-2-yloxy)-propane-1,2-diol and 3-(1-hydroxypropan-2-yloxy)-propan-1,2-diol [82,83,85], en presencia de catalizadores metálicos con propiedades redox como Nb [74], Co, Ni y Pt [83,85]. Por lo tanto, es evidente que la ausencia de estas propiedades en los catalizadores analizados hace que la selectividad hacia solketal sea mayor.

En el caso del catalizador SBA_{sulf} se observa una alta velocidad de reacción al inicio de la reacción, lo cual permite alcanzar conversiones cercanas al equilibrio en 1 hora de reacción utilizando una relación de catalizador a glicerol de 1,2% p/p.

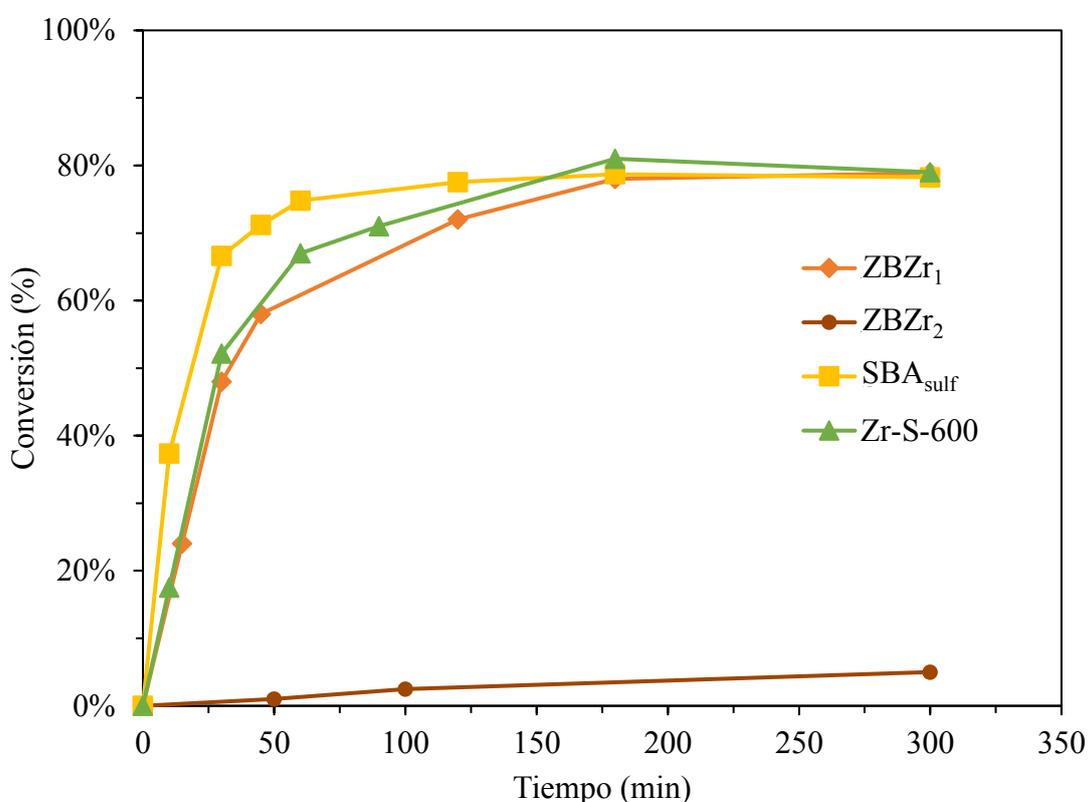


Figura 4.16: Conversión de glicerol en función del tiempo. Condiciones experimentales: 40 °C; 0,2 MPa; relación molar Ac:Gli = 6:1, catalizador: ZBZr₁ = 1,2% p/p, ZBZr₂ = 1,2% p/p, SBA_{sulf} = 1,2% p/p, Zr-S-600 = 2,5% p/p (catalizador/glicerol).

Por el contrario, para la zeolita ZBZr₁ y el catalizador Zr-S-600, al utilizar una relación de catalizador a glicerol de 1,2% p/p y 2,5% p/p respectivamente, se requieren tiempos de reacción cercanos a las 3 horas para alcanzar conversiones similares. Este comportamiento muestra que existe una relación directa entre la densidad de sitios ácidos y la conversión de glicerol.

En la Tabla 4.2 se muestran las velocidades de reacción, las selectividades en los primeros 10 minutos de reacción, y los valores de TOF calculados a partir de la densidad de sitios ácidos (estimados por titulación potenciométrica) determinadas para cada catalizador.

Estudios sobre la cetalización de glicerol empleando zeolitas H-Beta como catalizadores observaron valores de TOF de $7,89 \text{ min}^{-1}$ [62] y $26,79 \text{ min}^{-1}$ [59] sobre zeolitas comerciales con relaciones Si/Al de ~ 8 y ~ 25 respectivamente. Estos resultados muestran que la combinación de sitios ácidos de Brönsted y Lewis producidos por la combinación de Zr y Al son más efectivos en la síntesis de solketal que los sitios ácidos de las zeolitas beta comerciales.

Tabla 4.2: Velocidades de reacción iniciales y selectividades. Condiciones experimentales: 10 min, 40 °C; 0,2 MPa N₂, relación molar Ac:Gli = 6:1.

Muestra	Velocidad de reacción inicial (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)	S _{Solketal} (%)	TOF (min ⁻¹)
SBA _{sulf}	0,0326	89	60,37
ZBZr ₁	0,0139	95	44,84
Zr-S-600	0,0075	89	14,4
ZBZr ₂	-	-	-

4.2.1. Estabilidad de los materiales

Estudiar la estabilidad del catalizador junto con los fenómenos de desactivación de sus sitios activos en más de un ciclo de reacción, resulta esencial cuando se busca una aplicación tecnológica de los mismos. Con este objetivo, luego de un ciclo de reacción se recuperaron los catalizadores, se secaron a 200 °C (SBA_{sulf} y Zr-S-600) y a 300 °C (ZBZr₁), y volvieron a ser empleados en otro ciclo de reacción.

Luego de un ciclo de reacción (Figura 4.17) se observa una gran disminución en la actividad catalítica de los materiales SBA_{sulf} y ZBZr₁, cayendo la conversión observada de 78% a 38% y de 78% a 40% respectivamente. Por otro lado, para el material Zr-S-600 se observa una leve disminución en la conversión observada, de 73% a 65%. Teniendo en cuenta que entre ambas corridas pudo haber pérdida de sólidos finos, la pérdida de actividad observada en el material Zr-S-600 resulta despreciable.

Con respecto a la selectividad, se observó una caída en la selectividad del 97% al 81% en el material SBA_{sulf}, mientras que en el caso de la ZBZr₁ y el Zr-S-600 se observó una

pequeña caída en la selectividad desde 98% al 96%. La mayor selectividad alcanzada por el material ZBZr₁ en comparación al SBA_{sulf} luego del segundo ciclo, puede estar relacionado con efectos estéricos ocurriendo en los microporos del material, los cuales pueden evitar la formación del anillo de 6 miembros del isómero, haciendo de esta forma que la selectividad del catalizador se mantenga aun a bajas conversiones.

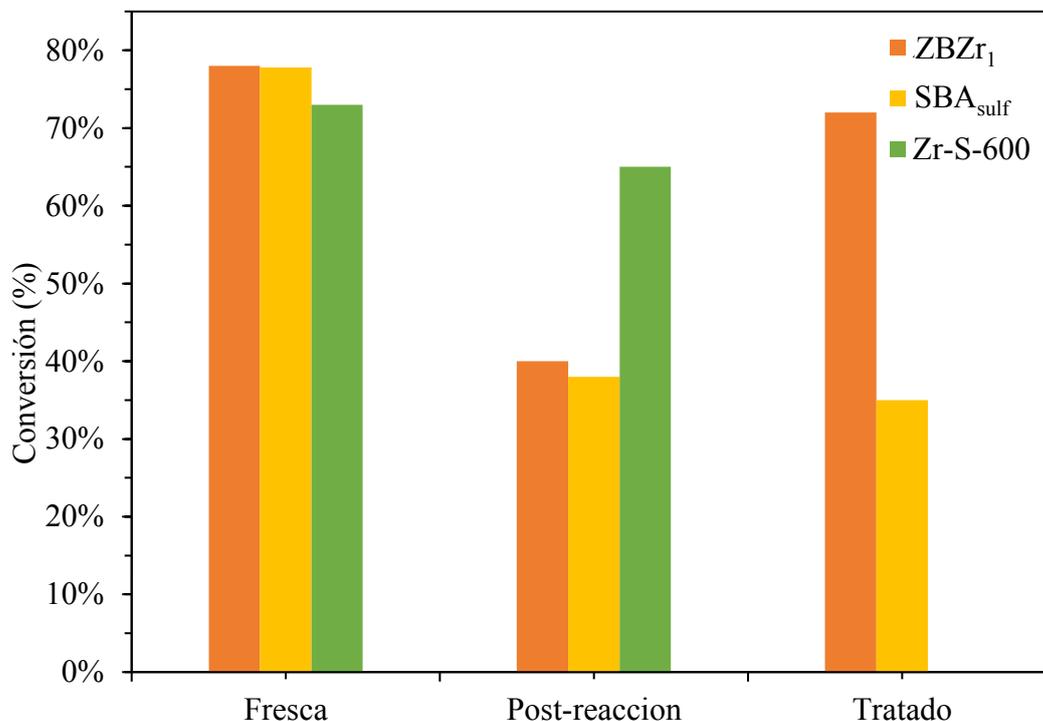


Figura 4.17: Estabilidad de los catalizadores. Condiciones experimentales: 40 °C; 0,2 MPa; relación Ac:Gli = 6:1; % catalizador = 2,5% p/p; tiempo de reacción: SBA_{sulf} = 30 min, ZBZr₁ = 60 min, Zr-S-600 = 90 min.

El decaimiento en la actividad observado en los materiales SBA_{sulf} y ZBZr₁ puede estar relacionado con productos o reactivos adsorbidos fuertemente a los sólidos, los cuales podrían bloquear los poros o desactivar los sitios. Para comprobar esta hipótesis, luego de la primera reacción, el material ZBZr₁ fue sometido a un tratamiento térmico a 580 °C por 5 horas, y el material SBA_{sulf} a un lavado con etanol para eliminar los componentes adsorbidos. Luego del tratamiento los sólidos fueron empleados en otro ciclo y se observó que el material ZBZr₁ reestablece la actividad catalítica del primer ciclo, mientras que para el material SBA_{sulf} no se observó una mejora por aplicar un tratamiento.

En base a estos resultados, se analizaron los espectros IR de las muestras post-reacción para analizar los cambios que sufrió el material luego de ser sujeto a reacción.

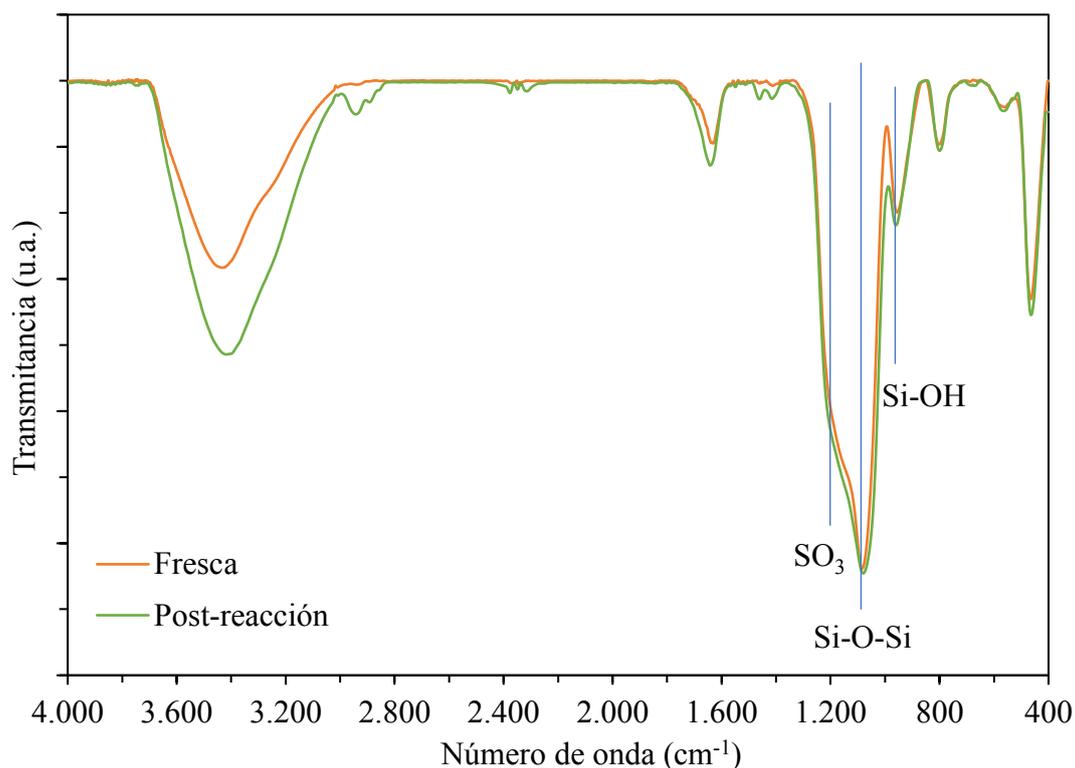


Figura 4.18: Espectro IR del catalizador SBA_{sulf} antes de reacción y luego de reacción.

La Figura 4.18 muestra los resultados obtenidos para el catalizador SBA_{sulf}. Se puede observar que en ambos casos se mantiene la relación entre grupos Si-O-Si, Si-OH y SO₃, indicando que el material no sufre cambios en la estructura ni pérdida de grupos funcionales. A su vez se observan nuevas bandas en 1.415 (grupo metilo), 1.466 (grupo C-H asociado a un anillo), 2.307, 2.369, 2.900 y 2.950 cm⁻¹ (grupos alquilo) junto con un aumento de intensidad en la región de grupos OH (3.000 – 3.700 cm⁻¹), los cuales se asocian con la presencia de grupos hidroxilos posiblemente provenientes de glicerol adsorbido sobre el material (~3.300 cm⁻¹) [175,176].

Para el material ZBZr₁ (Figura 4.19) se observa un aumento en las bandas que se encuentran en 625 cm⁻¹, 520 cm⁻¹, 470 cm⁻¹ los cuales son vibraciones características de enlaces C-O-C-O de acetales y un aumento en la banda de 1.215 cm⁻¹ asociada a enlaces C-O de grupos alcohol [177] lo cual indica la presencia de solketal en el material luego de reacción, y aparece una banda en 3.230 cm⁻¹ [177] la cual está asociada a puentes de hidrógeno intramoleculares, indicando la presencia de glicerol adsorbido. A diferencia de las sílices mesoporosas, el diámetro de poros que presentan las zeolitas beta de 7 Å [173]

es del orden del diámetro de la molécula de solketal, lo cual hace que el compuesto quede retenido en el material, bloqueando los sitios activos.

Luego de un calentamiento a 300 °C, las bandas asociadas a enlaces C-O-C-O disminuyen, alcanzando una intensidad similar a la de la muestra limpia, lo cual indica que con un tratamiento a 300 °C es posible desorber el solketal presente. Por otro lado, se observa una disminución parcial en la banda ubicada en 3.230 cm⁻¹, lo cual indica que luego de un tratamiento a 300 °C, sigue habiendo especies adsorbidas, lo cual explica la disminución observada en la actividad catalítica en el segundo uso.

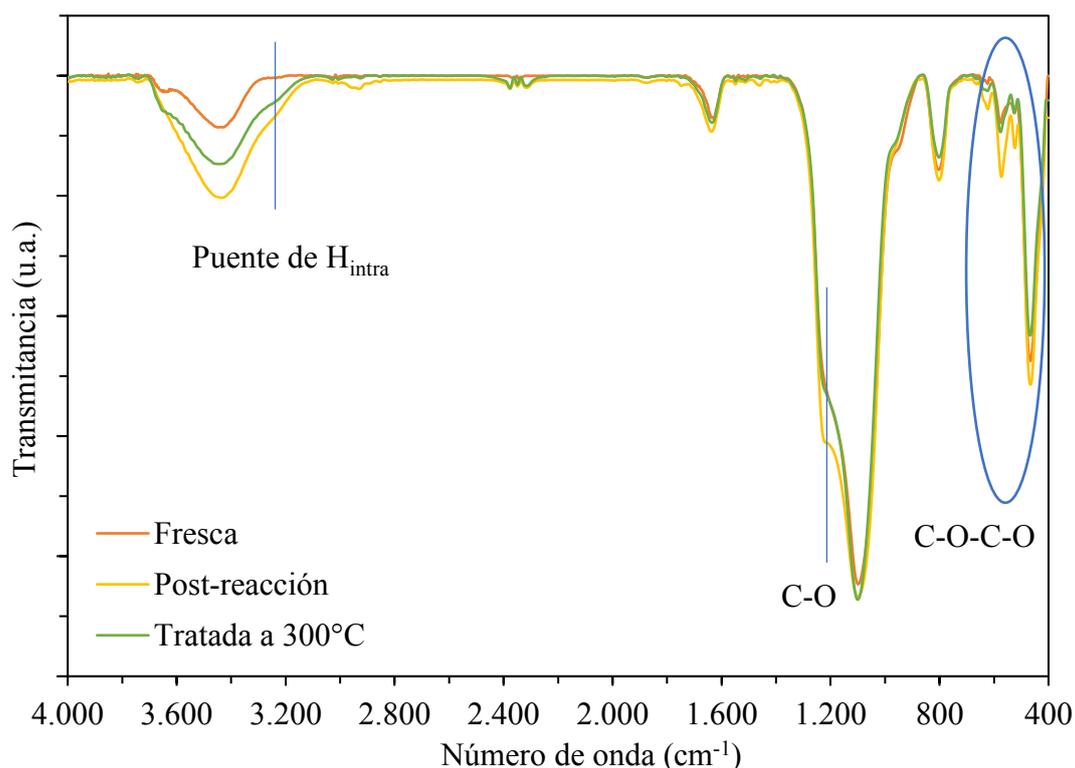


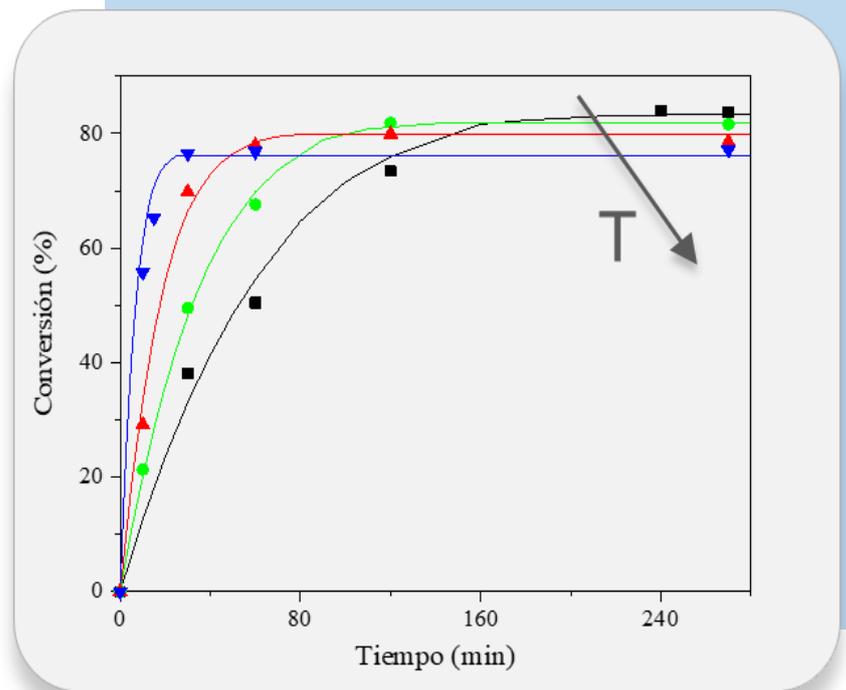
Figura 4.19: Espectro IR del catalizador ZBZr₁ antes de reacción, luego de reacción, y luego de reacción tratada a 300 °C por 12 horas.

Con este análisis, se observa que el bloqueo de los poros producido por la adsorción de glicerol o solketal es uno de los mecanismos de desactivación más importantes sobre el sólido [63,178]. El hecho que el material ZBZr₁ y SBA_{sulf}, presente una mayor desactivación que el material Zr-S-600, indica que los poros bloqueados se encuentran en el orden de los microporos, mientras que los sitios activos ubicados en la superficie externa o en los mesoporos siguen siendo activos.

4.3. Conclusión parcial

En este Capítulo se caracterizaron y evaluaron catalíticamente en la reacción de cetalización de glicerol con acetona los materiales $ZBZr_1$, SBA_{sulf} , y Zr-S-600. Estos materiales mostraron la presencia de sitios ácidos fuertes, identificadas por el potencial inicial (440, 550 y 310 mV respectivamente), los cuales resultan esenciales para catalizar la reacción.

Entre los materiales estudiados, se destaca la buena performance del material Zr-S-600 en la reacción de cetalización de glicerol con el cual se alcanza la conversión de equilibrio en tiempos similares (3 h a 40 °C) al material $ZBZr_1$ con el doble de masa de catalizador (2,5% p/p). Los ensayos de estabilidad mostraron que a diferencia de los materiales SBA_{sulf} y $ZBZr_1$, el material puede ser reutilizado luego de un ciclo de reacción sin requerir un tratamiento post-reacción, con una leve disminución en la conversión (del 73% hasta 65%), debido a la ausencia de microporos los cuales por adsorción se bloquean desactivando el catalizador. En base a su performance, y la mejor estabilidad observada para el material Zr-S-600, su fácil método de preparación y bajo costo, se decidió continuar este trabajo de tesis con este material.



Capítulo 5: Estudio de catalizadores de zirconia sulfatada

5. Estudio de catalizadores de zirconia sulfatada

5.1. Estudio del método de síntesis

Con el objetivo de aumentar la actividad del catalizador, se estudió el efecto de la cantidad de ácido sulfúrico impregnado y la temperatura de calcinación sobre la fuerza ácida y la actividad catalítica del material.

5.1.1. Efecto de la cantidad de ácido sulfúrico

Para evaluar el efecto de esta variable, se sintetizaron 4 materiales utilizando el mismo procedimiento descrito en el Capítulo 3 para zirconia sulfatada, cambiando únicamente la cantidad de solución de ácido sulfúrico 0,5 M impregnada. Estas cantidades se variaron de forma que la cantidad de S presente en la solución sea igual al 2%, 4%, 6% y 8% p/p respecto de la cantidad de óxido de zirconio.

Los resultados de la actividad catalítica (Figura 5.1.a) y titulación potenciométrica (Figura 5.1.b) muestran actividades, fuerza de sitios y cantidad de sitios ácidos similares, lo cual indica que la cantidad de ácido sulfúrico utilizada para impregnar tiene poco efecto sobre el catalizador.

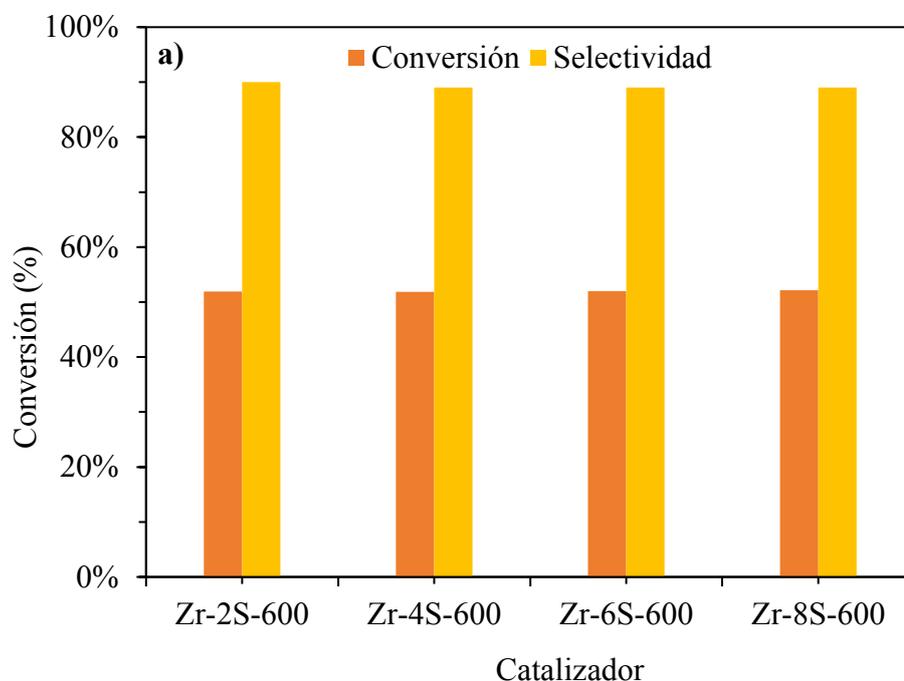


Figura 5.1: a) Efecto de la cantidad de ácido sulfúrico impregnado. Condiciones experimentales: 40 °C; 0,2 MPa; relación Ac:Gli = 6:1; % catalizador = 2,5% p/p; tiempo de reacción: 30 min;

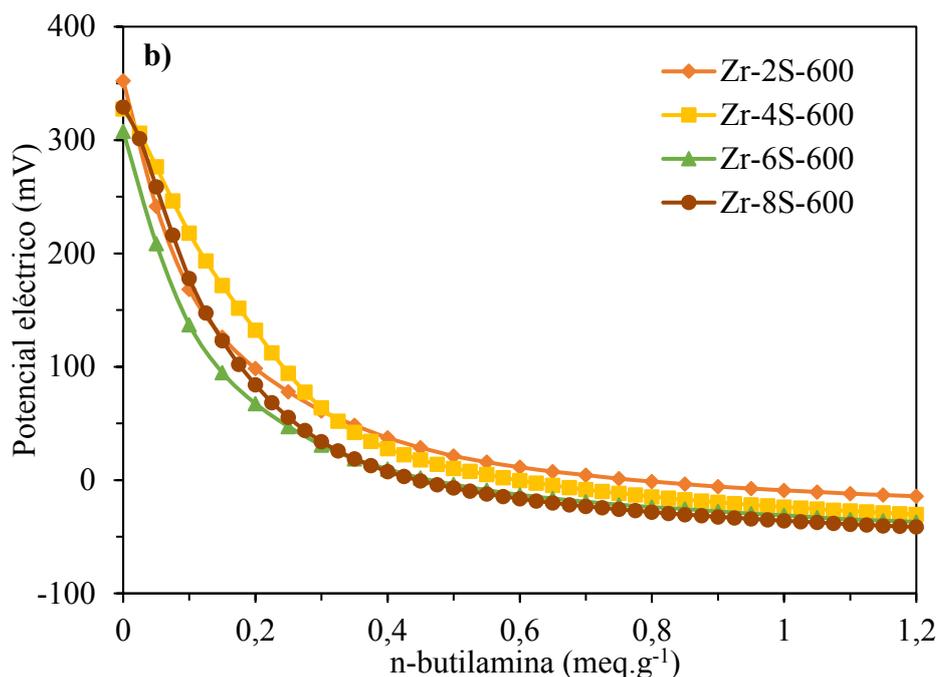


Figura 5.1: b) Titulación potenciométrica con n-butilamina.

5.1.2. Efecto de la temperatura de calcinación

El efecto de la temperatura de calcinación fue evaluado empleando una temperatura de calcinación del material luego de la impregnación de 400 °C y 600 °C (Zr-S-400 y Zr-S-600), y a su vez se analizaron los efectos de calcinar el material a 600 °C previo a la impregnación (Zr₆₀₀-S-400).

5.1.2.1. Evaluación de la actividad

Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica mostraron que los materiales sin impregnación de grupos sulfatos (Zr y Zr₆₀₀) no mostraron actividad apreciable, lo cual evidencia la falta de sitios ácidos fuertes en los materiales de partida. Por el contrario, todas las muestras impregnadas fueron activas en la reacción. La Tabla 5.1 presenta las velocidades de reacción inicial y selectividades determinadas en los primeros 10 minutos de reacción para cada catalizador.

Los resultados muestran que el material precalcinado y sulfatado Zr₆₀₀-S-400 presenta dos tercios de la actividad catalítica del material más activo (Zr-S-400), mientras que el material calcinado a 600 °C (Zr-S-600) resulta el menos activo.

Tabla 5.1: Velocidad de reacción inicial y selectividades sobre catalizador Zr-S calcinado a 400 y 600 °C y Zr₆₀₀-S-400. Condiciones experimentales: 10 min; 40 °C; 0,2 MPa N₂, relación molar Ac:Gli = 6:1, 0,6 % p/p (catalizador/glicerol).

Muestra	Velocidad de reacción inicial (mol.min ⁻¹ .g ⁻¹)	S _{Solketal} (%)	S _{2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol} (%)
Zr-S-400	0,0497	86	14
Zr-S-600	0,0075	88	12
Zr ₆₀₀ -S-400	0,0361	81	19

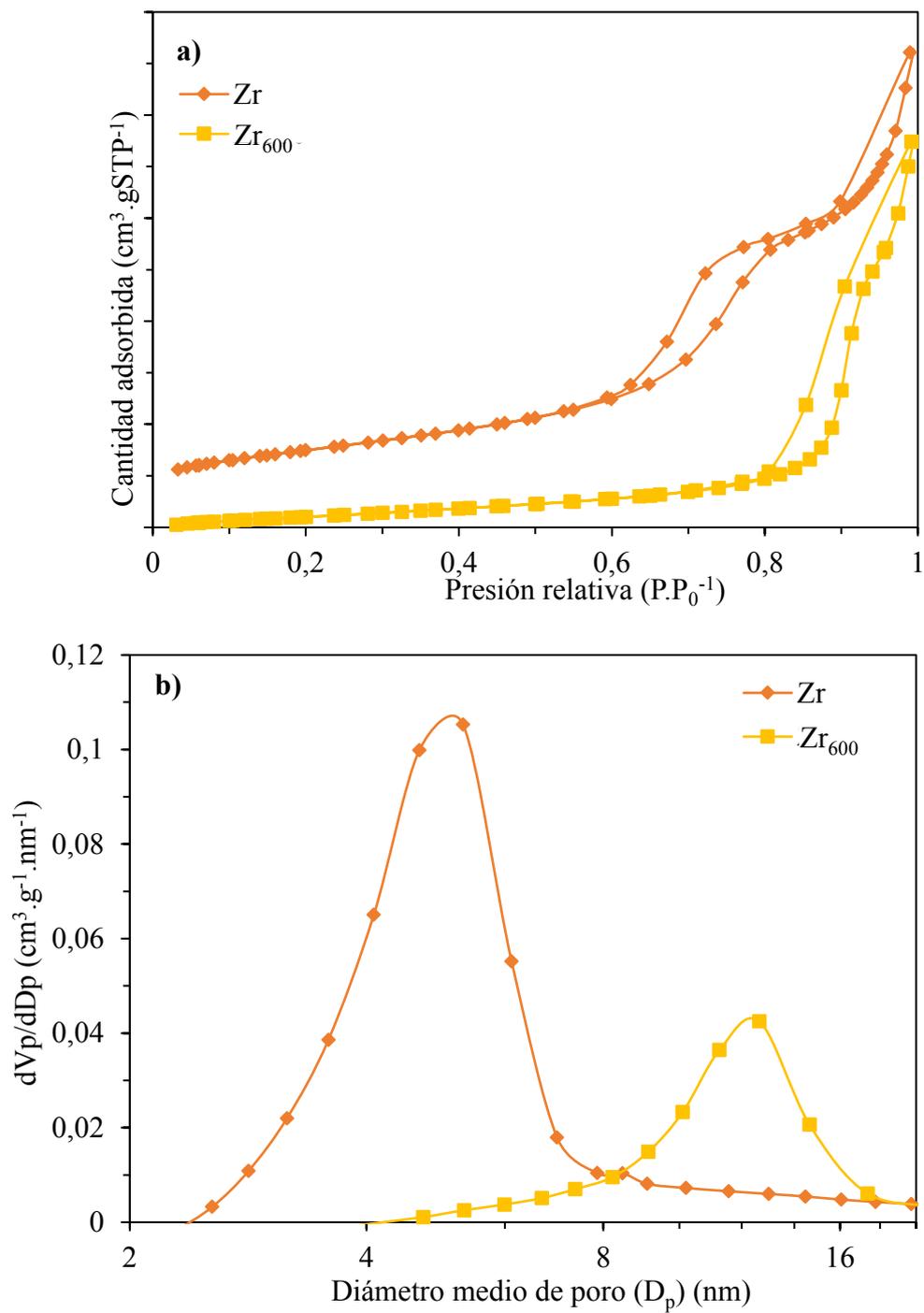
5.1.2.2. Caracterización de los materiales

Las isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los materiales se muestran en la Figura 5.2. Todos los materiales muestran isotermas del tipo IV, las cuales se encuentran asociadas a materiales mesoporosos con un lazo de histéresis del tipo H3 los cuales se forman por agregados de partículas con forma de placas de acuerdo con la clasificación IUPAC [162].

La Tabla 5.2 resume los valores de superficie específica, diámetro medio de poro y volumen total de poro para todas las muestras sintetizadas.

Tabla 5.2: Propiedades ácidas y texturales de los materiales

Muestra	BET			Titulación potenciométrica	
	Área BET (m ² .g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	E ₀ (mV)	meq n-butilamina.g ⁻¹
Zr	105	0,34	5,1	63	0,20
Zr ₆₀₀	49	0,30	12,3	134	0,15
Zr-S-400	58	0,23	5,8	560	0,75
Zr-S-600	86	0,29	5,9	310	0,52
Zr ₆₀₀ -S-400	24	0,13	11	510	0,52



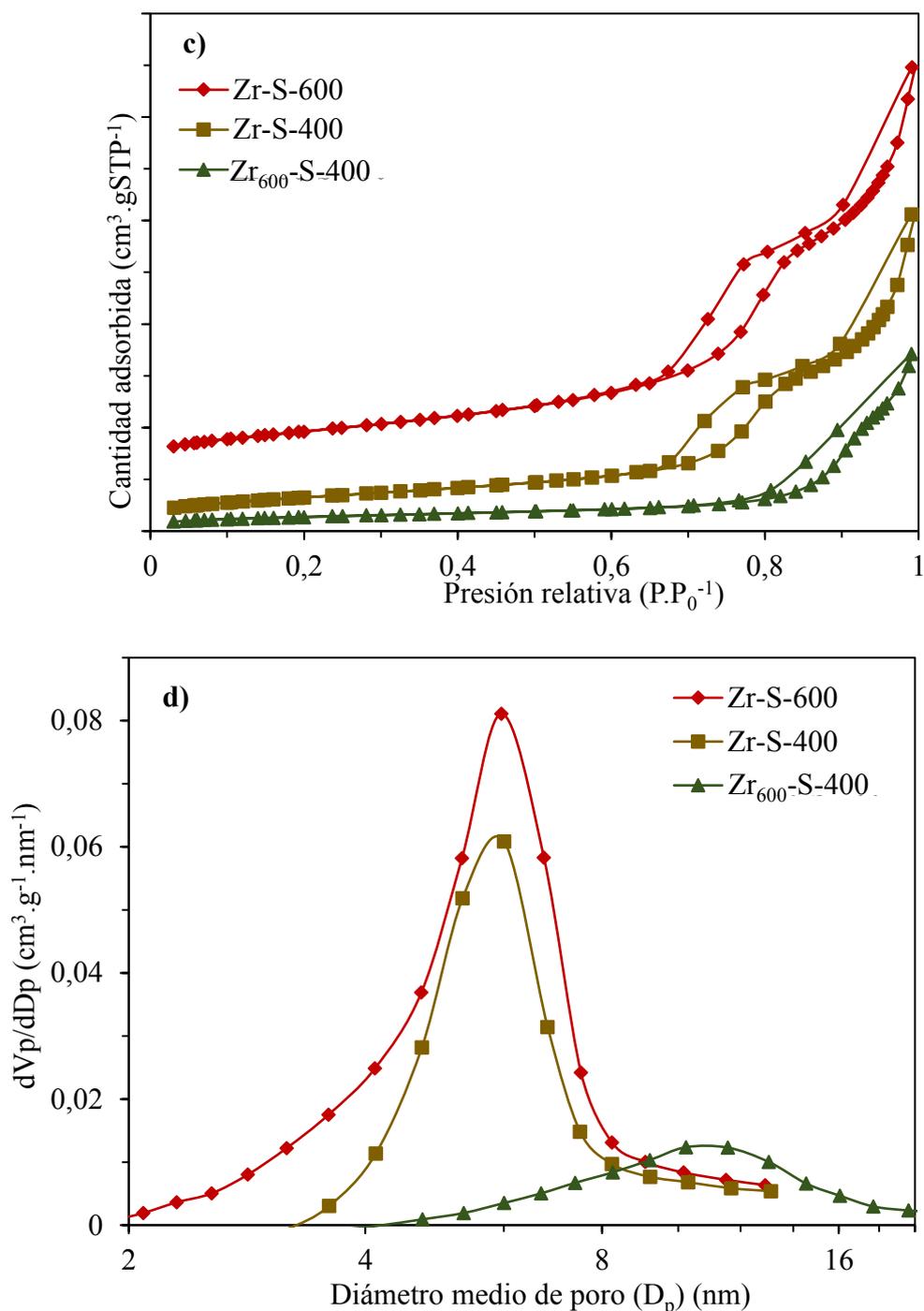


Figura 5.2: **a)** Isotherma de adsorción - desorción de N₂ de las muestras Zr y Zr₆₀₀; **b)** Distribución de tamaño de poros según el modelo BJH de las muestras Zr y Zr₆₀₀; **c)** Isotherma de adsorción - desorción de N₂ de las muestras sulfatadas; **d)** Distribución de poros de las muestras sulfatadas calculadas a partir de la rama de adsorción, asumiendo una geometría de poro tipo slit.

La Figura 5.2.b muestra diámetros de poros en el orden de 5,1 nm y 12,3 nm para los materiales de base Zr y Zr₆₀₀ respectivamente. Este aumento en el diámetro de poro puede estar relacionado con un colapso de los mismos a causa de cambios morfológicos por efectos de la calcinación o por cambios de fase que cambien la estructura de los mismos. En la Figura 5.2.d, se observa como la inclusión de grupos sulfatos reduce el diámetro de poros sobre el material Zr₆₀₀-S-400 desde 12,3 nm hasta 11 nm lo cual se puede explicar por la inclusión de los grupos sulfatos dentro de los poros del material. Por otro lado, en los materiales Zr-S-400 y Zr-S-600, el diámetro de poro incrementa hasta 5,8 nm y 5,9 nm respectivamente, los cuales son mayores a los poros de 5,1 nm observados en el material Zr. A su vez, los materiales funcionalizados muestran menores áreas superficiales en comparación al óxido de partida, mostrando así que la presencia de grupos sulfatos no solo reduce el diámetro por inclusión de los mismos, sino que también retarda los cambios morfológicos producidos por la calcinación. En base a este razonamiento, la mayor área superficial observada en el material Zr-S-600 en comparación al material Zr-S-400 puede ser evidencia de una pérdida de grupos sulfato causado por el incremento en la temperatura de calcinación.

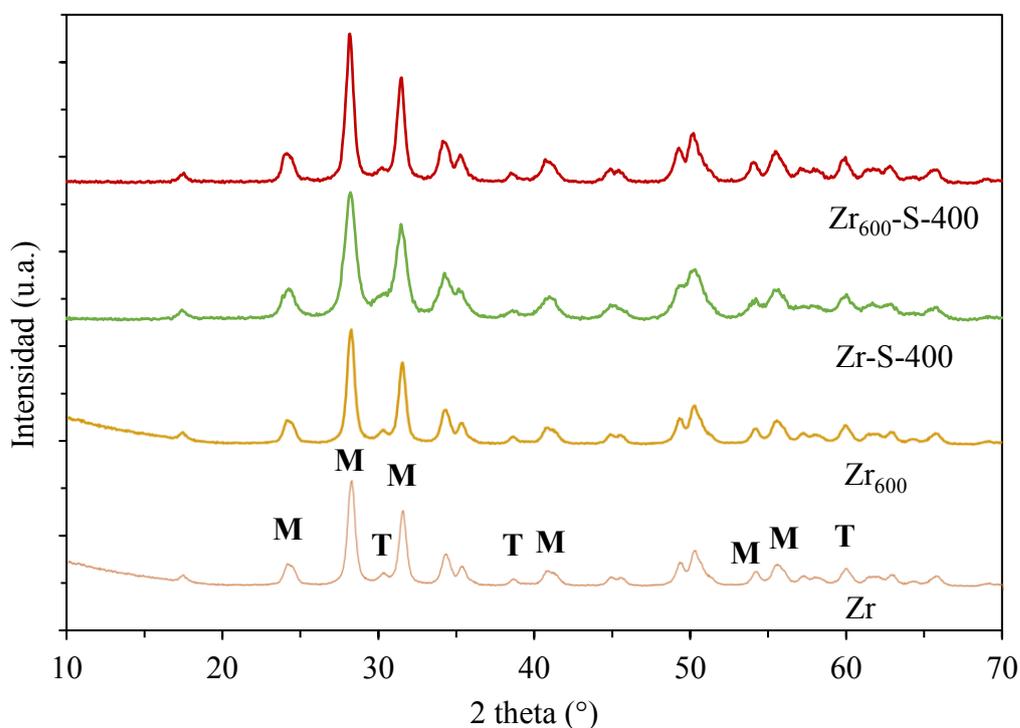


Figura 5.3: Patrón de difracción de rayos X del óxido de zirconio comercial y los óxidos modificados con grupos sulfato. **M:** fase monoclinica, **T:** fase tetragonal.

Los patrones de difracción de rayos X del óxido de zirconio comercial y los materiales impregnados (Figura 5.3) muestran los picos característicos de la fase tetragonal y monoclinica del óxido de zirconio, mostrando una predominancia de la fase monoclinica, y no se observan cambios sustanciales en la estructura cristalina. Estos resultados muestran que los cambios observados sobre los materiales solo ocurren a nivel morfológico.

La Figura 5.4 muestra las curvas de titulación potenciométrica de las muestras analizadas, mientras que los resultados de potencial inicial y cantidad de sitios ácidos se encuentran resumidos en la Tabla 5.2.

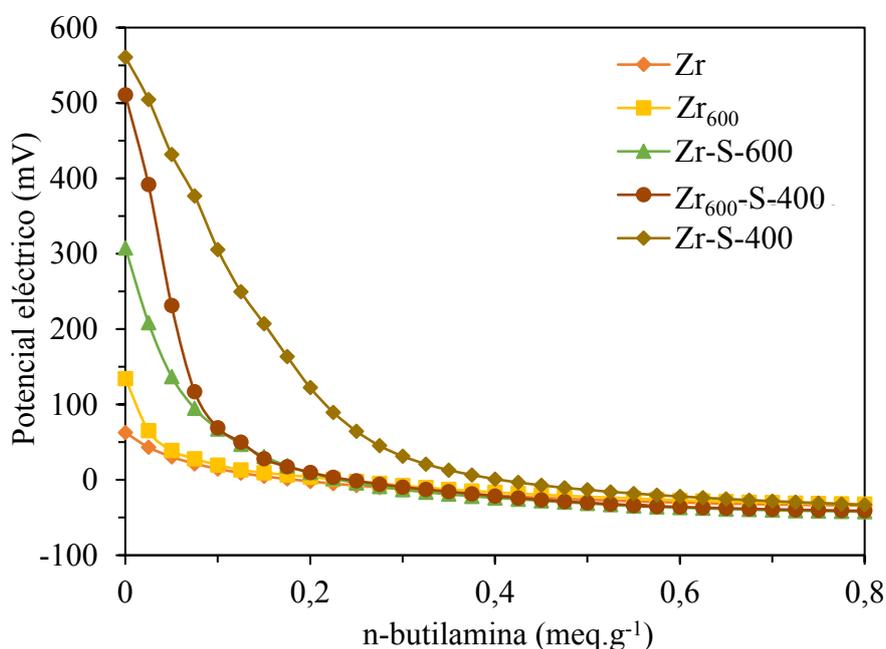


Figura 5.4: Titulación potenciométrica con n-butilamina

Se puede observar que las muestras sulfatadas tienen una fuerza ácida mayor que los óxidos de zirconio Zr y Zr₆₀₀, y que el incremento en la temperatura de calcinación (de 400 °C a 600 °C) genera una disminución en el número de sitios ácidos de la muestra. Este último comportamiento podría estar relacionado con la pérdida de especies de azufre a una temperatura de 600 °C [179]. El material Zr-S-400 mostró la mayor acidez superficial, lo cual concuerda con la mayor actividad catalítica discutida previamente (Tabla 5.2).

Para determinar el tipo de sitio activo del catalizador Zr-S-400 se realizó un análisis infrarrojo de piridina adsorbida. Para zirconias sulfatadas, tradicionalmente se atribuyen los picos de absorción en 1.607, 1.574 y 1.455 cm⁻¹ a sitios Lewis [159,180,181], 1.490

cm^{-1} a sitios Lewis y Brönsted [182], y 1.640, 1.610 y 1.540 cm^{-1} a sitios ácidos Brönsted [183].

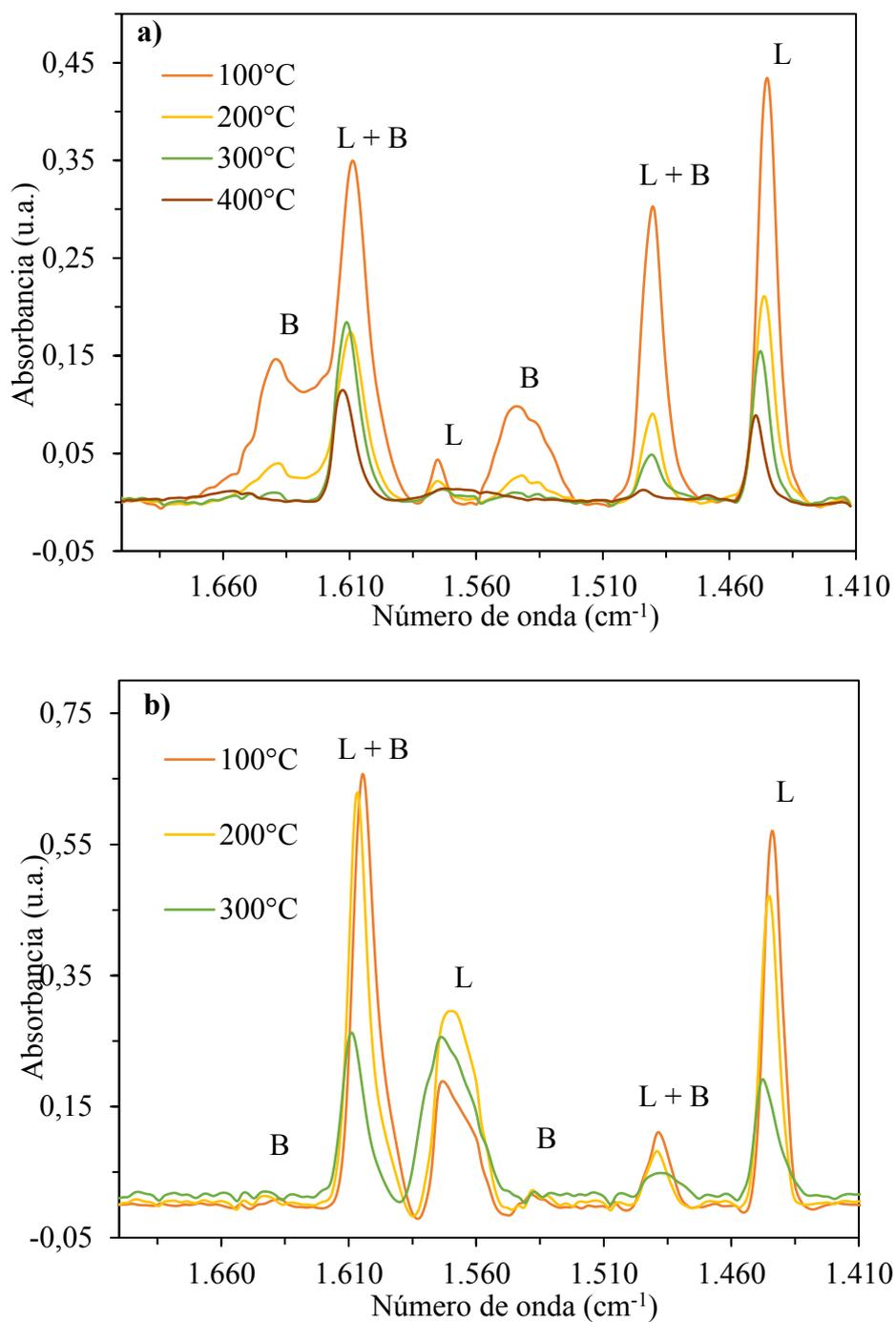


Figura 5.5: a) Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre Zr-S-400 y desorbida a diferentes temperaturas.

b) Espectro FTIR de piridina adsorbida sobre Zr y desorbida a diferentes temperaturas.

L = Lewis; B = Brönsted.

La Figura 5.5.a muestra el espectro FTIR de la muestra Zr-S-400. En este espectro se observan picos en 1.445, 1.490, 1.540, 1.574, 1.610 y 1.640 cm^{-1} indicando la presencia de sitios ácidos Lewis y Brönsted en el material. La Figura 5.5.b. muestra el espectro de la muestra sin sulfatar Zr, donde se evidencian bandas en 1.445, 1.490, 1.574 y 1.610 cm^{-1} indicando la presencia de sitios ácidos Lewis.

La concentración de sitios ácidos Lewis y Brönsted se calculó a partir de las intensidades de las bandas en 1.540 cm^{-1} (B) y 1.440 cm^{-1} (L) y se comparó con los sitios de una muestra de Zr sin sulfatar (Tabla 5.3). Estos resultados muestran que la impregnación de grupos sulfatos genera sitios ácidos Brönsted y a su vez un pequeño incremento en la cantidad de sitios ácidos de Lewis en el material Zr-S-400.

Tabla 5.3: Concentración ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) de sitios ácidos calculados a partir de la adsorción y desorción de pirinda seguida de espectroscopía de absorción infrarroja.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Concentración de sitios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			
	Zr		Zr-S-400	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
100	41	-	53	37
200	33	-	24	7
300	15	-	18	2
400	-	-	9	-

Con el objetivo de comprender como la incorporación de sulfatos genera sitios ácidos Brönsted, se realizó un análisis por XPS de los catalizadores Zr-S-400 y Zr-S-600, observando una relación S/Zr de 0,23 y de 0,10 respectivamente, corroborando así que la menor actividad observada en el catalizador Zr-S-600 está relacionada a la menor presencia de azufre en la superficie del catalizador. En la Figura 5.6 se muestra el espectro XPS en la región de S 2p, donde se observaron picos para energías de enlace de 169 y 170 eV, los cuales están asociados con grupos sulfatos desprotonados y protonados respectivamente [184]. La mayor intensidad del pico ubicado en 169 eV indica una predominancia de las especies de azufre desprotonadas. Este resultado nos indica que los sitios ácidos de Brönsted no se encuentran directamente ligados al azufre, por lo tanto, los grupos sulfatos deben interactuar con el óxido de zirconio, induciendo estos sitios ácidos sobre el Zr.

En la región del Zr 3d (Figura 5.7), se observan picos con energías de enlace correspondiente a Zr^{+4} , siendo una de ellas características de óxidos de zirconio unidos a grupos atradores de electrones (182,8 eV) [159]. Con respecto a las señales del oxígeno (Figura 5.8), se observan señales en 529,1 y 530,6 eV características de óxido de zirconio monoclinico, y una fuerte señal en el caso del material Zr-S-400 en 532,2 eV la cual es asignada a la presencia de átomos de oxígeno en grupos sulfato [159]. Para el catalizador tratado térmicamente a 600 °C, se puede observar una disminución en la señal en 532,2 eV, corroborando así la menor presencia de grupos sulfato en el material.

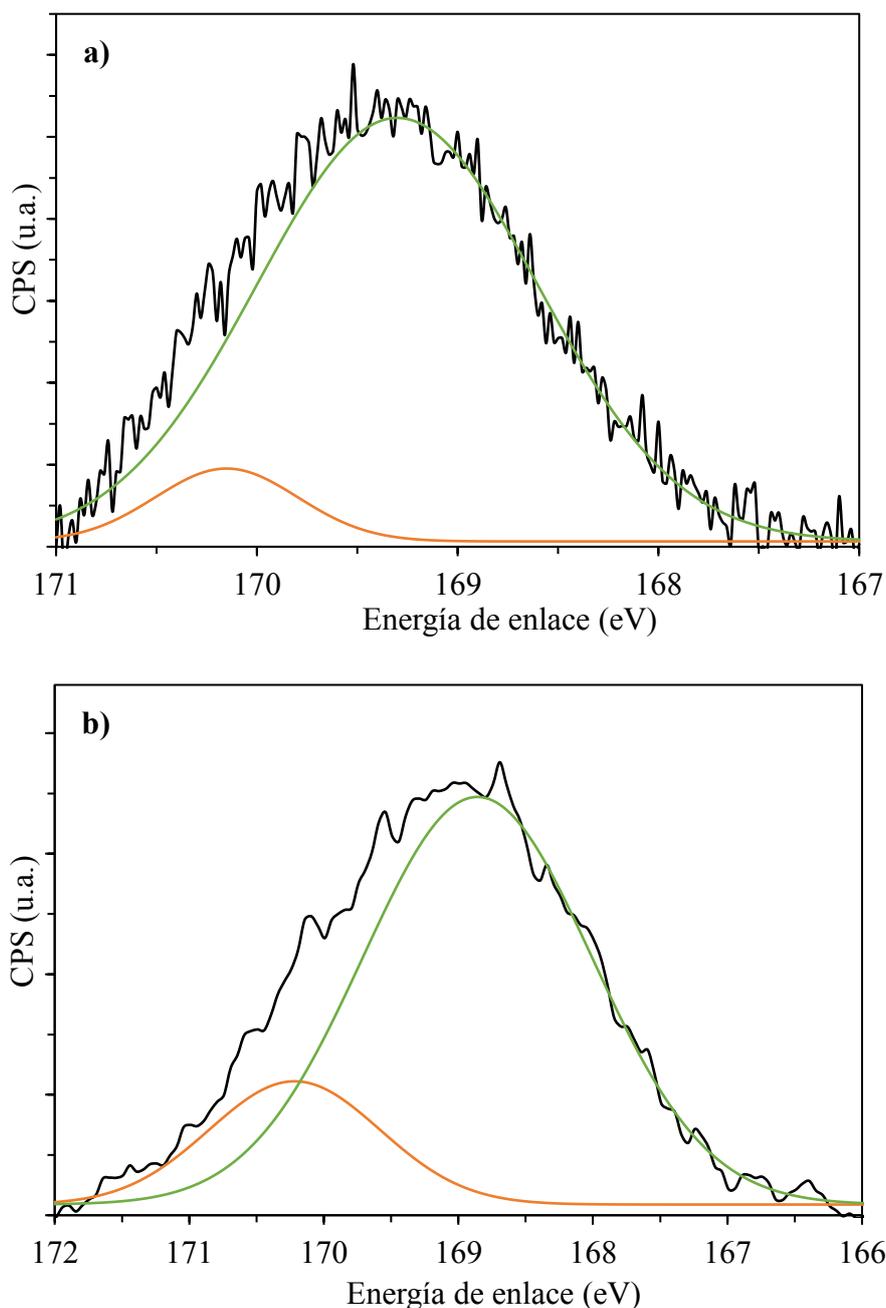


Figura 5.6: Espectro XPS de la región S 2p del material **a)** Zr-S-400 **b)** Zr-S-600

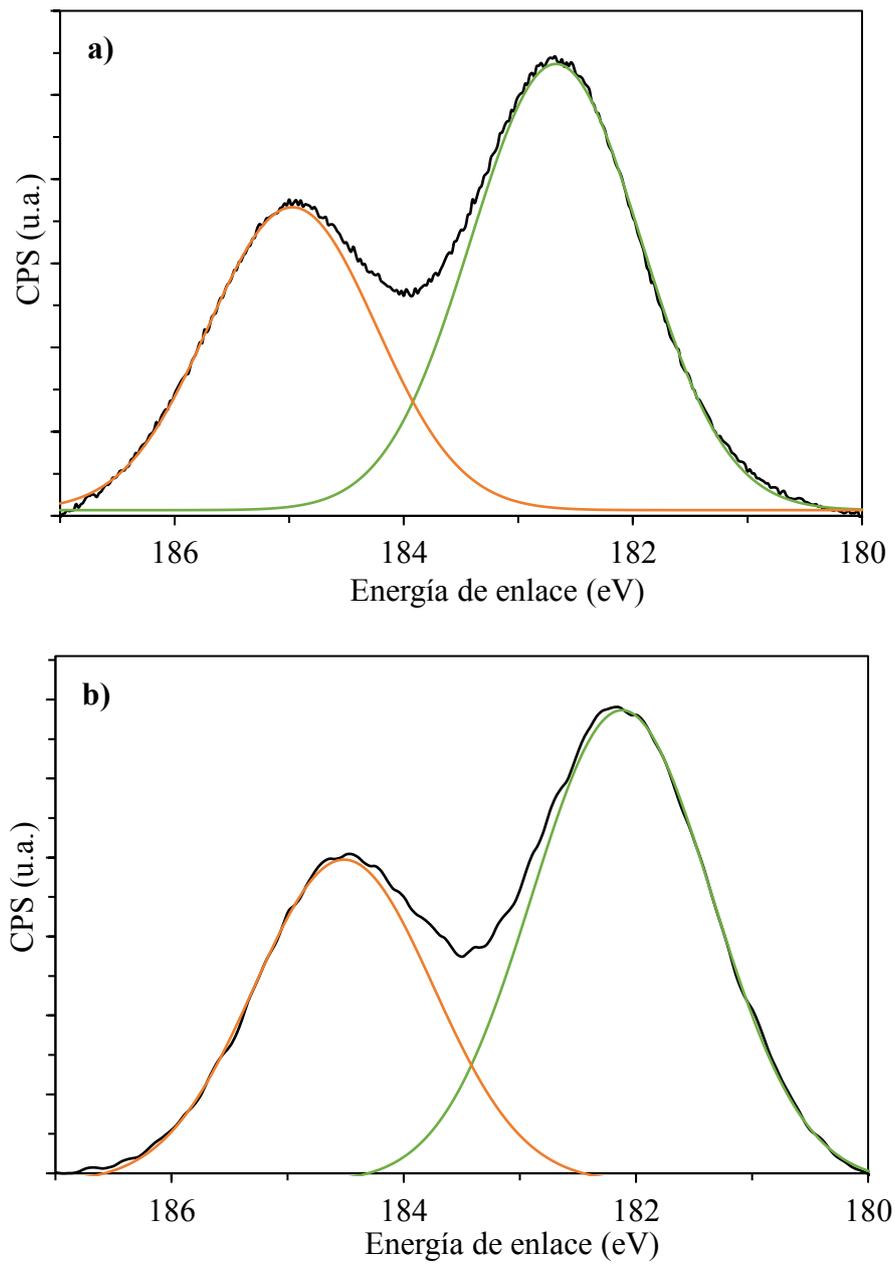


Figura 5.7: Espectro XPS de la región Zr 3d del material **a)** Zr-S-400 **b)** Zr-S-600

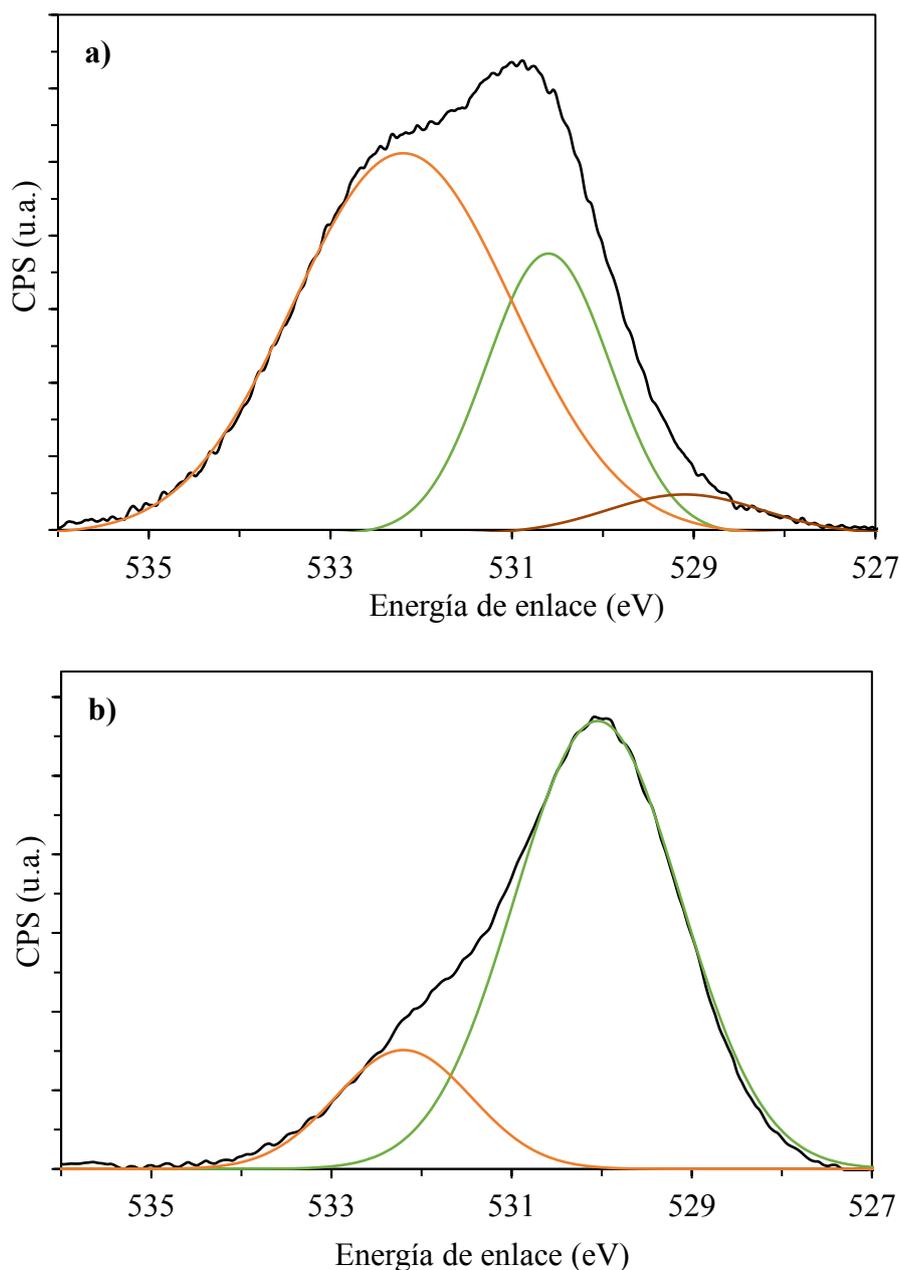
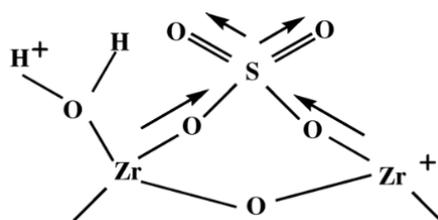


Figura 5.8: Espectro XPS de la región O 1s del material **a)** Zr-S-400 **b)** Zr-S-600

Estos resultados nos indican que el azufre presente en ambas muestras se encuentra mayoritariamente como SO_4^{2-} . En literatura se reportó que estos grupos pueden “quelar” con átomos de Zr (Esquema 5.1) y generar sitios ácidos de tipo Lewis, mientras que al interactuar con agua, se rompe la coordinación entre el Zr y el grupo SO_4^{2-} generando un sitio Brönsted [185].



Esquema 5.1: Estructura de la zirconia sulfatada [185].

5.1.3. Estabilidad del catalizador Zr-S-400

Luego de mejorar el método de síntesis, se realizó un estudio de la estabilidad de material en varios ciclos de reacción. Para este estudio, luego de cada ciclo de reacción la mezcla reactiva fue separada del catalizador por centrifugación y filtración, y posteriormente el catalizador fue reintroducido en el reactor sin ningún tratamiento. Luego de 4 ciclos de reacción (Figura 5.9), se observó solo una disminución del 16% en la actividad catalítica del catalizador. Dado que el proceso de separación puede llevar a pequeñas pérdidas de partículas finas de catalizador, los resultados obtenidos demuestran la buena estabilidad del material.

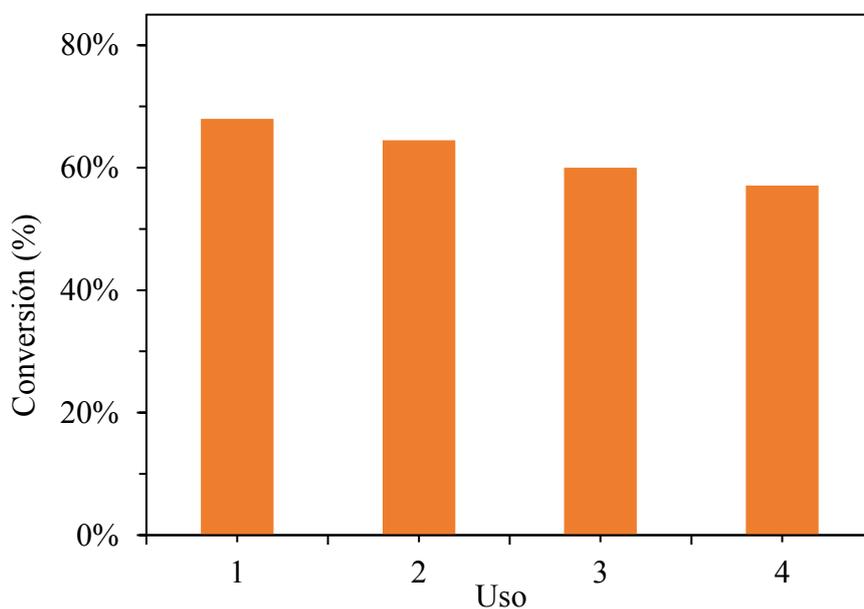


Figura 5.9: Estabilidad de Zr-S-400. Condiciones experimentales: 40 °C; 0,2 MPa N₂; relación molar Ac:Gli = 6:1; 0,3 % p/p (catalizador/glicerol) y 80 min de reacción en cada ciclo de reacción.

Con el objetivo de confirmar que el catalizador no sufrió pérdidas de sitios activos, se realizó un análisis por XPS de la muestra antes de reacción y luego de 4 ciclos para evidenciar si hubo algún cambio en el mismo.

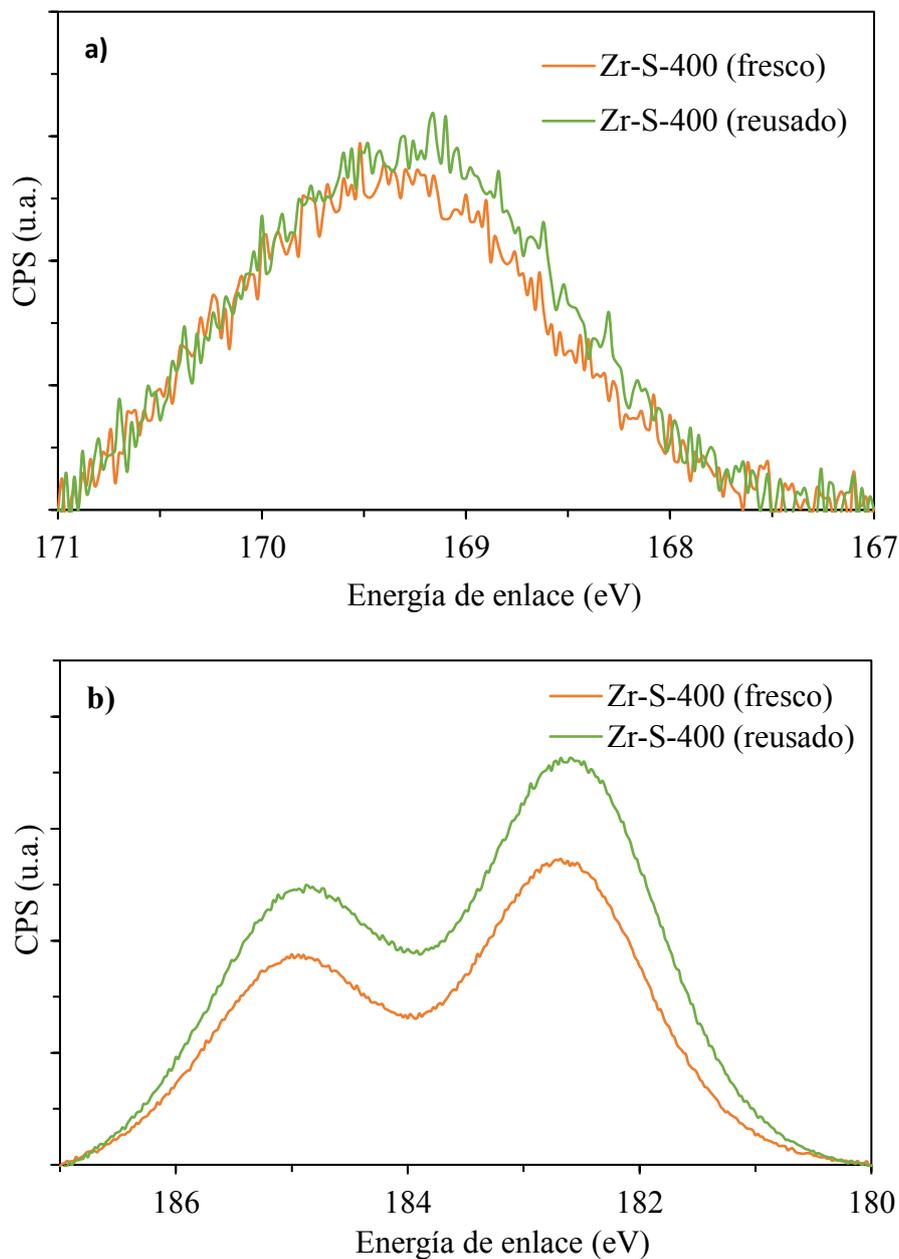


Figura 5.10: a) Espectro XPS de la región S 2p del material Zr-S-400 fresco y luego de 5 usos; b) Espectro XPS de la región Zr 3d.

A partir de este análisis se pudo determinar una relación atómica S/Zr para la muestra fresca y la muestra reusada en 4 ciclos de reacción de 0,23 y 0,18 respectivamente (Figura 5.10). Dado que estos valores son muy similares, y se encuentran dentro del error de la

técnica, queda demostrada la estabilidad de las especies de azufre en las condiciones estudiadas.

5.2. Estudio cinético y termodinámico

La estimación de propiedades termodinámicas y parámetros cinéticos resultan esenciales para obtener un mayor conocimiento del comportamiento del sistema reactivo, además de representar una herramienta de gran utilidad para el diseño de reactores y procesos químicos. Para realizar estos estudios, se utilizó el material Zr-S-400.

Como se mencionó en el Capítulo 2, las selectividades hacia solketal siempre se encuentran por encima del 80% debido a la mayor estabilidad de la molécula de solketal [186]. Por lo tanto, para llevar a cabo este estudio, se despreció la formación del isómero 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-5-ol.

5.2.1. Selección de solvente

Previo al estudio termodinámico y cinético, se evaluó cómo se comporta el sistema en presencia de un solvente. Los resultados mostrados en la Figura 5.11, indican que el agregado de etanol tiene un efecto negativo en la velocidad de reacción.

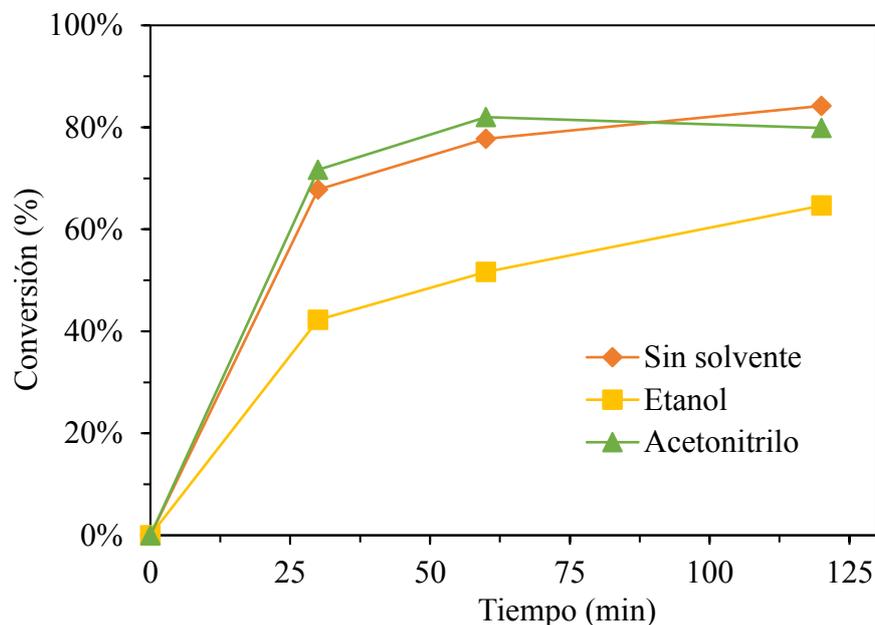


Figura 5.11: Conversión de glicerol en función del tiempo sobre el material Zr-S-400. Condiciones experimentales: 40 °C, 0,2 MPa N₂, relación molar Ac:Gli = 6:1; 1,2 %p/p (catalizador /glicerol). Relación másica solvente:glicerol; etanol = 5:1, acetonitrilo = 25:1.

Este comportamiento puede estar relacionado a que al ser el etanol una molécula prótica, esta puede adsorberse en los sitios activos del catalizador, impidiendo así que los reactivos puedan reaccionar. Por otro lado, el uso de un solvente aprótico como el acetonitrilo, muestra un comportamiento similar al caso sin solvente.

Teniendo en cuenta que para poder disolver completamente la mezcla se requieren 25 gramos de acetonitrilo por cada gramo de glicerol, se decidió continuar el estudio sin utilizar un solvente para reducir los costos del proceso.

5.2.2. Estudio Termodinámico

En este estudio, la constante de equilibrio termodinámico fue determinada teniendo en cuenta la no-idealidad de la fase líquida (Ec. 5.1 - 5.2).

$$K_{eq} = \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{a_{Gly} \cdot a_{Ac}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad \text{Ec. 5.2}$$

Donde x_i representa las fracciones molares de cada componente al llegar al equilibrio, mientras que γ_i representa los coeficientes de actividad de estos componentes en la condición de equilibrio. Para esto se llevó a cabo la reacción en función del tiempo, hasta que no se registraron cambios en las composiciones durante, al menos, una hora.

Para calcular los coeficientes de actividad a las distintas temperaturas, se empleó el método UNIFAC de contribución de grupos [187], con los grupos mostrados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Grupos empleados en el método UNIFAC.

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	CH3	CH2	CH	C	OH	H2O	CH3CO	CH2O	CHO
v_i^{Gly}	0	2	1	0	3	0	0	0	0
v_i^{Ac}	1	0	0	0	0	0	1	0	0
v_i^{Solk}	2	1	0	1	1	0	0	1	1
v_i^W	0	0	0	0	0	1	0	0	0

v_i^{Gly} , v_i^{Ac} , v_i^{Solk} , v_i^W son los números de grupos i en glicerol, acetona, solketal y agua respectivamente.

Este método permite predecir las interacciones entre las moléculas que componen una mezcla líquida a partir de sus grupos funcionales. El uso de modelos que tengan en cuenta la naturaleza no-ideal de la mezcla reactiva es esencial para el desarrollo de procesos

complejos, como destilaciones reactivas, reactores de membrana o reactores cromatográficos.

La energía libre de Gibbs en el estado estándar de la reacción, ΔG^0 , se puede expresar en función de la constante de equilibrio y la temperatura.

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_{eq}) \quad \text{Ec. 5.3}$$

Combinando esta expresión con la definición de energía libre de Gibbs, donde ΔS^0 es la entropía en el estado estándar y ΔH^0 la entalpía en el estado estándar, se obtiene:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Ec. 5.4}$$

De esta manera surge la siguiente relación lineal entre $\ln(K_{eq})$ vs $1/T$ (K^{-1}), que permite estimar los valores de ΔH^0 y ΔS^0 .

$$\ln(K_{eq}) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{Ec. 5.5}$$

5.2.2.1. Linealización de los datos experimentales

La constante de equilibrio fue determinada a cuatro temperaturas diferentes (Figura 5.12).

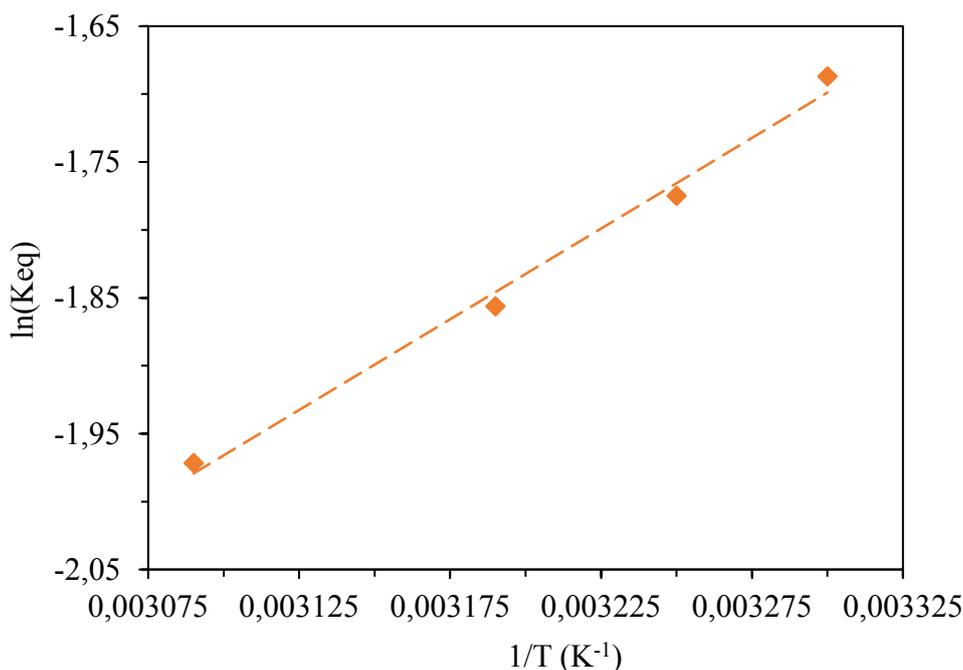


Figura 5.12: Linealización de $\ln(K_{eq})$ vs $1/T$.

Con estos resultados, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura puede expresarse como $\ln(K_{eq}) = 1.397 \frac{1}{T} - 6,304$. La entalpía estándar, y la energía libre de Gibbs estándar fueron estimadas como $-11,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 1,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $4,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivamente, evidenciando el carácter exotérmico de la reacción.

Cornejo et al. [115] realizaron un estudio termodinámico en las mismas condiciones que este trabajo, considerando la mezcla reactiva como ideal. En su trabajo, estimaron valores de entalpía estándar y energía libre de Gibbs de $-6,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $-0,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 0,1$ respectivamente. Se puede observar que mientras que su estudio predice un carácter exergónico, el nuestro predice un carácter endergónico, lo cual remarca la importancia de utilizar un modelo que considere la no idealidad para estos tipos de sistemas bajo estudio.

En bibliografía se encuentran otros estudios donde se determinaron las propiedades termodinámicas utilizando etanol como solvente. Nanda et al. [111], determinaron un $\Delta H^0 = -30,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y un $\Delta G^0 = -2,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 0,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, despreciando el comportamiento no ideal del medio de reacción. Moreira et al. [116] por otro lado estimaron las propiedades termodinámicas en base a actividades obteniendo valores de $\Delta H^0 = -20,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 1,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta G^0 = 1,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 0,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque estos resultados no puedan ser directamente comparables con los valores obtenidos en este trabajo por la diferencia de solventes empleados, es importante remarcar que al tener en cuenta el comportamiento no ideal de la mezcla, Moreira et al. determinaron también un carácter endergónico para la reacción. Esto demuestra la importancia de considerar el término de la no idealidad de la fase líquida en estudios termodinámicos donde la mezcla reactiva es insoluble y se aparta de la idealidad.

5.2.3. Estudio cinético

5.2.3.1. Modelado

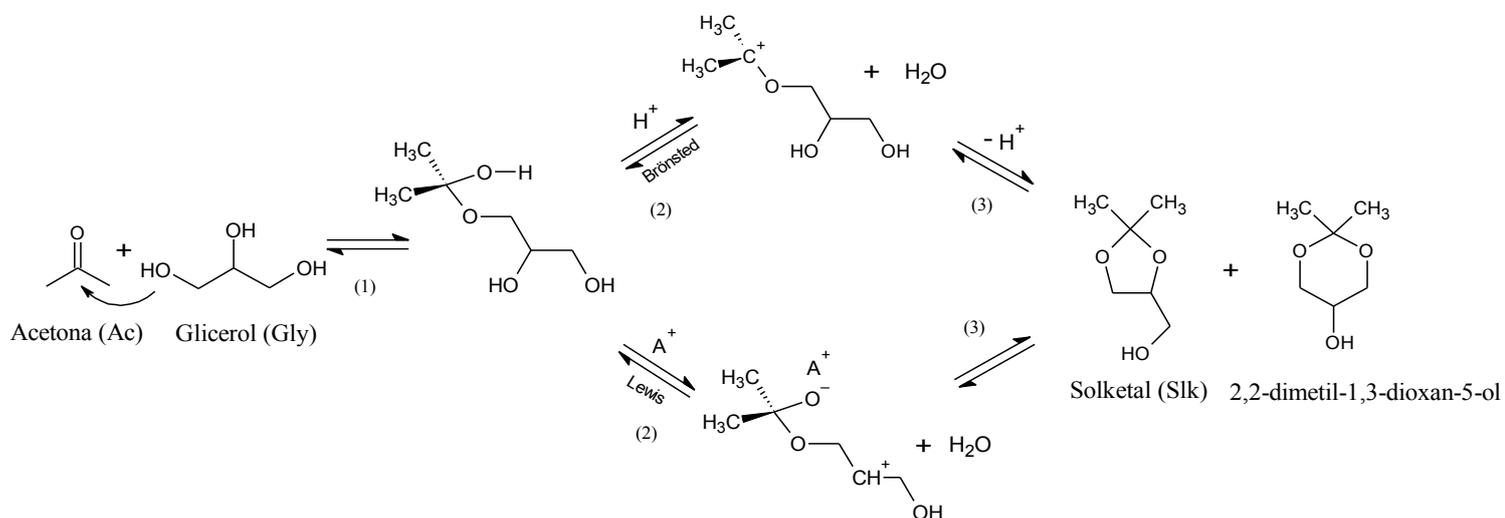
Para realizar el estudio cinético se planteó un mecanismo en base al modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para la reacción de cetalización de glicerol [111,116]. Siguiendo el mecanismo de reacción propuesto en la literatura (Esquema 5.2) [55–57], se tuvieron en cuenta los pasos de reacción descritos en la Tabla 5.2.

En las reacciones que representan las etapas del mecanismo propuesto, el símbolo * representa un sitio activo del catalizador cuando se lo utiliza como participante en la reacción y el supra índice * representa que el componente se encuentra adsorbido sobre el catalizador.

La reacción comienza con la adsorción de ambos reactivos en la superficie del catalizador. Luego, una reacción superficial entre el glicerol adsorbido (Gly^*) y acetona (Ac^*) lleva a la formación del hemiacetal 3-(2-hidroxipropan-2-yloxy)-propano-1,2-diol (HA^*). En el cuarto paso, se forman agua (W) y un intermediario de reacción (Int^*), y es seguido por

Conversión catalítica de glicerol en compuestos oxigenados para su uso en combustibles e industria química: Obtención de solketal

una reacción intramolecular en la cual el intermediario se cicla formando solketal (Solk). En el último paso, el solketal y el agua son desorbidos de la superficie del catalizador.



Esquema 5.2: Mecanismo de reacción propuesto para la catalización de glicerol con acetona.

Mediante un estudio Raman in situ, Calvino-Casildo et al. revelaron que el solketal no se forma sin presencia de catalizador, y observan una incipiente formación del hemicetal [57]. En presencia de un catalizador obtienen selectividades cercanas al 100% a solketal. Por lo tanto, en este estudio se consideró la etapa 3 (formación del hemicetal) como el paso controlante.

Tabla 5.5: Pasos involucrados en el modelo cinético.

Paso	Reacción
1	$Ac + * \leftrightarrow Ac^*$
2	$Gly + * \leftrightarrow Gly^*$
3	$Ac^* + Gly^* \leftrightarrow HA^* + *$
4	$HA^* + * \leftrightarrow Int^* + W^*$
5	$Int^* \leftrightarrow Solk^*$
6	$Solk^* \leftrightarrow Solk + *$
7	$W^* \leftrightarrow W + *$

En base al mecanismo cinético empleado, se plantearon las Ecuaciones 5.6 a 5.12.

$$K_1 = \frac{\theta_{Ac}}{\theta_V \cdot a_{Ac}} \quad \text{Ec. 5.6}$$

$$K_2 = \frac{\theta_{Gli}}{\theta_V \cdot a_{Gli}} \quad \text{Ec. 5.7}$$

$$r = k_3^+ \theta_{Ac} \theta_{Gli} - k_3^- \theta_{HA} \theta_V \quad \text{Ec. 5.8}$$

$$K_4 = \frac{\theta_V \cdot \theta_{HA}}{\theta_{Int} \cdot \theta_W} \quad \text{Ec. 5.9}$$

$$K_5 = \frac{\theta_{Int}}{\theta_{Solk}} \quad \text{Ec. 5.10}$$

$$K_6 = \frac{\theta_{Solk}}{\theta_V \cdot a_{Solk}} \quad \text{Ec. 5.11}$$

$$K_7 = \frac{\theta_W}{\theta_V \cdot a_W} \quad \text{Ec. 5.12}$$

donde θ representa la fracción de sitios activos ocupados por cada especie y θ_V la fracción de sitios activos libres. A partir de las Ecuaciones 5.6 y 5.7 se puede llegar a la expresión:

$$\theta_{Ac} \theta_{Gli} = K_1 \cdot K_2 \cdot a_{Ac} \cdot a_{Gli} \theta_V^2 \quad \text{Ec. 5.13}$$

Por otro lado, empleando las Ecuaciones 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12, se puede llegar a la expresión para θ_{HA} :

$$\theta_{HA} = K_4 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot a_{Solk} \cdot a_W \cdot \theta_V \quad \text{Ec. 5.14}$$

Teniendo en cuenta que el balance de sitios activos:

$$1 = \sum_{i=1}^n \theta_i \quad \text{Ec. 5.15}$$

La velocidad de reacción puede expresarse a partir de las Ecuaciones 5.6 – 5.15, como:

$$r = k \frac{a_{Gly} \cdot a_{Ac} - \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{K_{eq}}}{(1 + \sum_{i=1}^n K_i \cdot a_i)^2} \quad \text{Ec. 5.16}$$

Donde K_{eq} es la constante de equilibrio termodinámico para la reacción, K_i son las constantes de equilibrio de adsorción de los componentes y k es la constante cinética.

En bibliografía, algunos trabajos consideran que el agua es el componente adsorbido con mayor fuerza, y la adsorción del resto de las especies puede ser despreciada [111,112,116].

$$r = k \frac{a_{Gly} \cdot a_{Ac} - \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{K_{eq}}}{(1 + K_W \cdot a_W)^2} \quad \text{Ec. 5.17}$$

Sobre catalizadores basados en zirconia sulfatada, es conocido que la adsorción de agua rompe la coordinación de las especies Zr (IV) unidas a grupos sulfato, generando sitios ácidos Brønsted [185]. Por lo tanto, la presencia de agua no afecta el número de sitios disponible, y la velocidad de reacción puede ser simplificada a la expresión:

$$r = k \left(a_{Ac} \cdot a_{Gli} - \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{K_{eq}} \right) \quad \text{Ec. 5.18}$$

Considerando la constante cinética puede expresarse según la ley de Arrhenius, la energía de activación (E_a) puede estimarse a partir de la Ecuación 5.19.

$$k = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{R.T}\right)} \quad \text{Ec. 5.19}$$

5.2.3.2. Verificación de resistencias a la transferencia de materia

Para verificar que no existan efectos difusivos, se decidió variar la velocidad de agitación entre 500 y 1.400 rpm.

Los resultados (Figura 5.13) muestran que los efectos difusivos son despreciables en este rango, por lo tanto, el estudio cinético puede llevarse a cabo trabajando a 1.000 rpm.

A su vez, se emplearon los criterios de Mears (Ec. 5.20) y Weisz-Prater (Ec. 5.21) para verificar que no existen efectos de difusión externos o internos. Para esto, los coeficientes de difusión fueron estimados utilizando la correlación de Scheibel [188] (Ec. 5.22), los coeficientes de difusión para mezclas multicomponentes se evaluaron con la correlación Perkins y Geankoplis [189] (Ec. 5.23), la tortuosidad a partir de la ecuación de Commiti y Renaud [190] (Ec. 5.24)

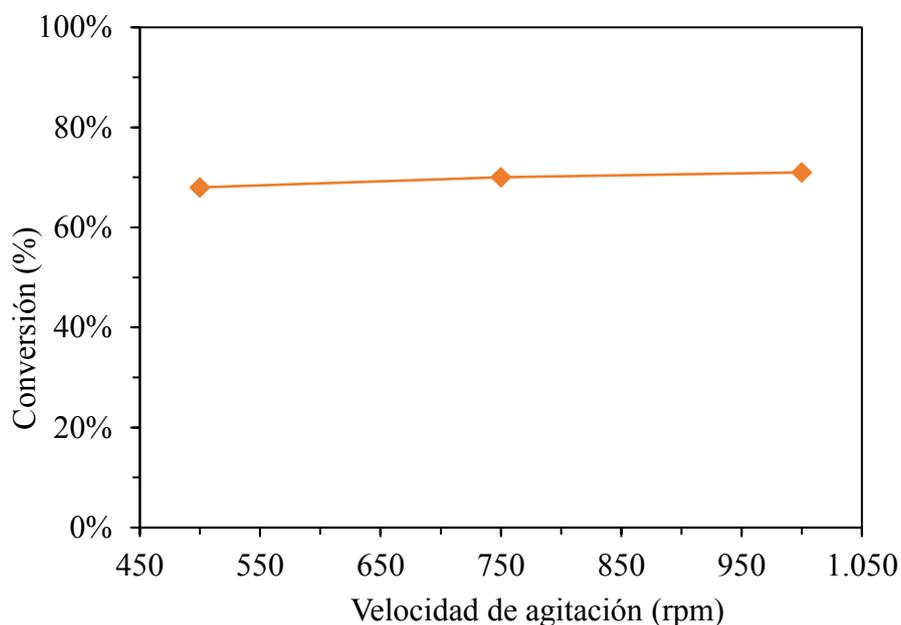


Figura 5.13: Efecto de la velocidad de agitación sobre la conversión de glicerol.

Condiciones de reacción: 30 min, 0,625% p/p, 6:1 Ac:Gli, catalizador: Zr-S-400.

Con estos parámetros, se puede estimar el coeficiente de difusión efectivo utilizando la Ecuación 5.25, y los coeficientes de transferencia de masa con la correlación de Hixson y Baum [191] (Ec. 5.26).

$$N_M = \frac{r \cdot \rho \cdot d \cdot n}{2 \cdot k_m \cdot C_{Gli}} < 0,15 \quad \text{Ec. 5.20}$$

$$N_{WP} = \frac{r \cdot d^2}{D_{eff} \cdot C_{Gli}} < 0,03 \quad \text{Ec. 5.21}$$

$$D_{i,j}^0 = 8,2 \times 10^{-8} \frac{T}{\mu} \frac{\left(1 + \left(\frac{3V_j}{V_i}\right)^{2/3}\right)}{V_i^{1/3}} \quad \text{Ec. 5.22}$$

$$D_{i,m} \cdot \mu_m^{0,8} = \sum_{j=1}^n x_j D_{i,j}^0 \mu_j^{0,8} \quad \text{Ec. 5.23}$$

$$\tau = 1 - p \cdot \ln(\varepsilon_p) \quad \text{Ec. 5.24}$$

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p D_{i,m}}{\tau} \quad \text{Ec. 5.25}$$

$$\frac{k_m \cdot d}{D} = 0,16 \cdot Re^{0,62} \cdot Sc^{0,5} \quad \text{Ec. 5.26}$$

Donde N_M y N_{WP} representan los números de Mears, y Weisz-Prater respectivamente, r la velocidad de reacción, ρ la densidad del líquido, d el diámetro de partícula, n el orden de reacción, k el coeficiente de transferencia de masa, D_{eff} el coeficiente de difusión efectivo, el $D_{i,j}^0$ coeficiente de difusión del componente i en el solvente j , V el volumen molar, $D_{i,m}$ el coeficiente de difusión del componente i en una mezcla multicomponente, μ la viscosidad, ε_p la porosidad de la partícula, τ la tortuosidad, p es un factor que depende de la forma de las partículas y es 0,49 para partículas esféricas, Re el número de Reynolds, y Sc el número de Schmidt.

Para todas las temperaturas se constató que los números de Mears resultaron menores que 10^{-5} , y los de Weisz-Prater menores que 10^{-8} confirmando que tanto la difusión externa como la interna resultan despreciables en las condiciones de operación.

5.2.3.3. Estimación de los parámetros cinéticos

Para la estimación de los parámetros cinéticos, se empleó el algoritmo “Orthogonal Distance Regression” para el ajuste de curvas no lineales, utilizando el software OriginLab. Las diferencias entre los valores estimados y los datos experimentales para la variación de la concentración de glicerol en función del tiempo se minimizaron empleando el criterio chi cuadrado.

Las velocidades de reacción evaluadas experimentalmente fueron estimadas por medio de una discretización centrada (Ecuación 5.27):

$$r^t = \frac{C_{Gli}^{t-\Delta t/2} - C_{Gli}^{t+\Delta t/2}}{\Delta t} \quad \text{Ec. 5.27}$$

Los resultados experimentales fueron ajustados con la expresión descrita por la Ecuación 5.16, considerando al agua, solketal o a ambos como componente adsorbido mayoritariamente, y por la Ecuación 5.18 en la que se considera que la adsorción no afecta a la velocidad de reacción (modelo pseudo homogéneo). Para esto se fijó en el sistema el valor de K_{eq} , empleando los valores obtenidos mediante el estudio termodinámico.

Tabla 5.6: Parámetros cinéticos estimados para los distintos modelos propuestos

Modelo pseudo homogéneo				
Temperatura (°C)	k (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K _{eq}	K _w	K _s
30	0,04544	0,18378	0	0
40	0,11516	0,15863	0	0
50	0,39720	0,13867	0	0
Modelo considerando al agua como el componente adsorbido mayoritariamente				
Temperatura (°C)	k (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K _{eq}	K _w	K _s
30	0,12234	0,18378	22,5077	0
40	0,13750	0,15863	1,23392	0
50	0,76267	0,13867	5,03871	0
Modelo considerando al solketal como el componente adsorbido mayoritariamente				
Temperatura (°C)	k (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K _{eq}	K _w	K _s
30	0,12315	0,18378	0	18,3803
40	0,13807	0,15863	0	3,19712
50	0,77168	0,13867	0	13,8167
Modelo considerando al agua y solketal como el componente adsorbido mayoritariamente				
Temperatura (°C)	k (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K _{eq}	K _w	K _s
30	0,12234	0,18378	17,7501	0,0000
40	0,13750	0,15863	0,0000	1,2426
50	0,76267	0,13867	13,4649	0,0000

El ajuste de la curva para los casos propuestos se muestra en al Tabla 5.6. Al analizar los parámetros ajustados para los modelos que consideran un componente adsorbido, se

pueden ver que los mismos no muestran un comportamiento invariablemente exotérmico como es el caso del proceso de adsorción, sino que los mismos alcanzan un mínimo para 40 °C.

A partir de los valores de constante cinética para cada temperatura mostrados en la Tabla 5.7, se estimó un valor de energía de activación de $88,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 8,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y un factor pre-exponencial (k_0) de $6,55 \times 10^{13} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

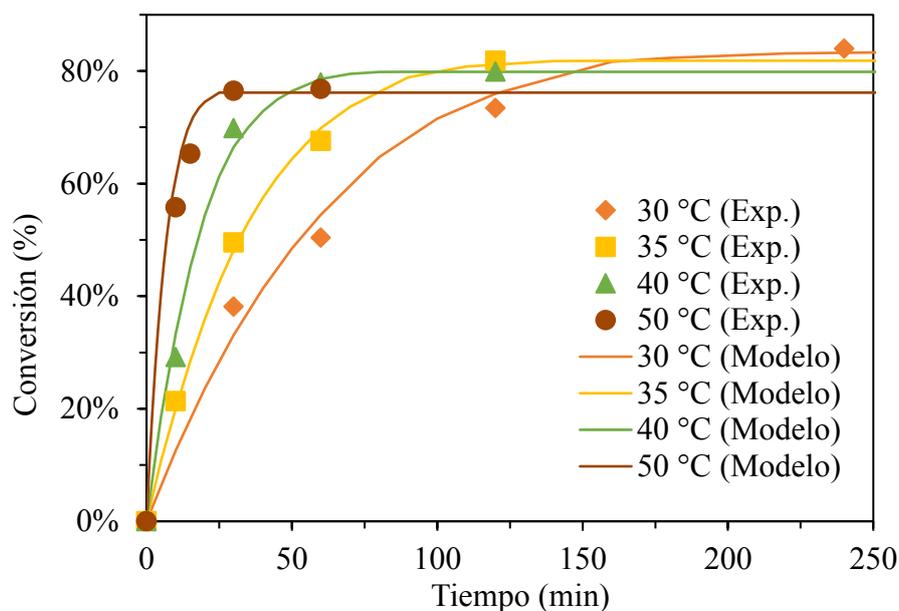


Figura 5.14: Efecto de la temperatura en la conversión de glicerol. Condiciones experimentales: 0,2 MPa N_2 , relación molar Ac:Gli = 6:1, 0,6 % p/p (catalizador: glicerol), Zr-S-400.

Estos resultados se encuentran entre los valores reportados por otros autores. Esteban et al. [112], estimaron una energía de activación de $124,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \pm 12,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ considerando un mecanismo de reacción del tipo Eley-Rideal sobre resinas de intercambio iónico, Lewatit GF101 en ausencia de solvente.

Tabla 5.7: Parámetros cinéticos estimados.

Temperatura (°C)	k (mol.g ⁻¹ .min ⁻¹)
30	0,04544 ± 0,0061
35	0,07126 ± 0,0079
40	0,11516 ± 0,0093
50	0,39720 ± 0,0460

Nanda et al. [111] reportaron energías de activación de $55,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 3,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ empleando un mecanismo de reacción LHHW considerando agua como la especie adsorbida mayoritariamente, sobre Amberlyst-35 y utilizando etanol como solvente. Moreira et al. [116] estimaron un valor de $69,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 6,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ utilizando también Amberlyst-35 y etanol como solvente. Dimitriev et al. [114] determinaron una energía de activación de $87,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ empleando ácido sulfúrico como catalizador.

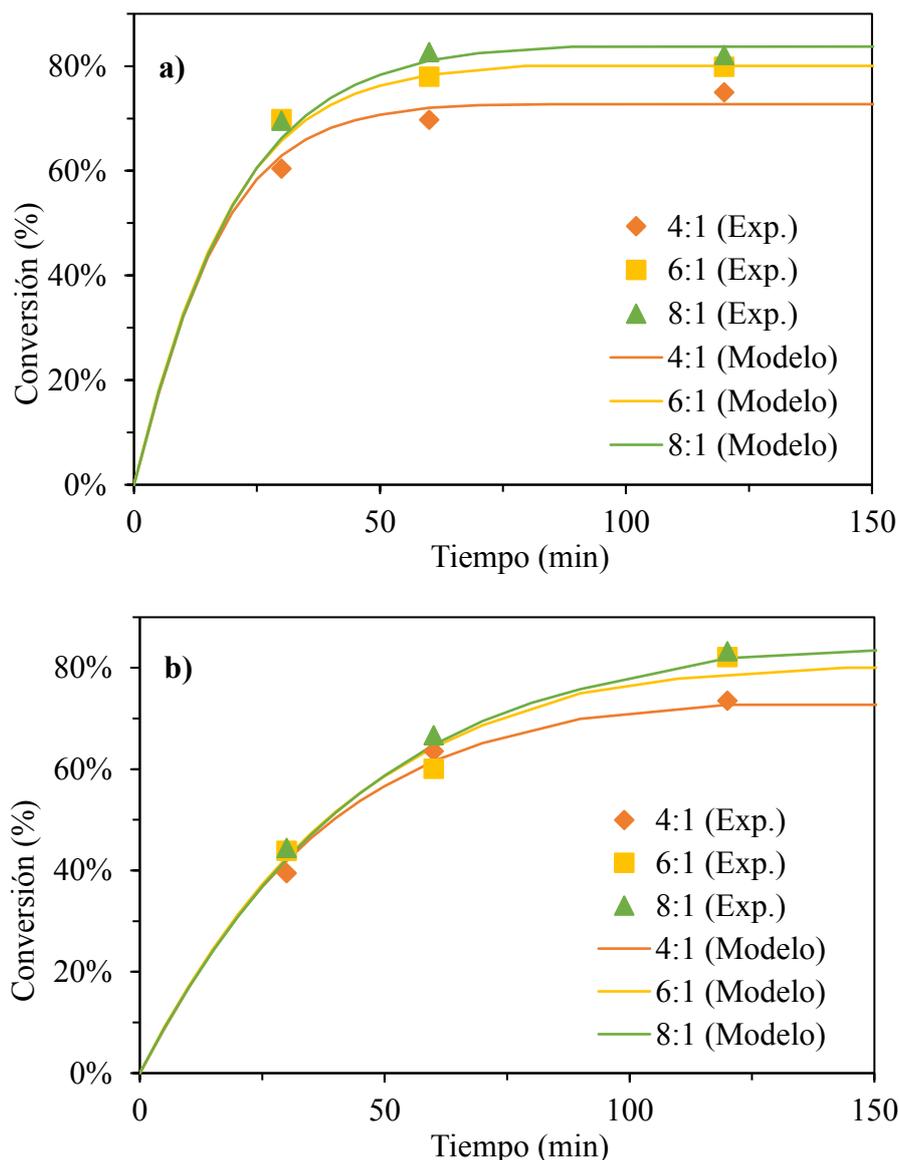


Figura 5.15: Efecto de la relación molar acetona a glicerol inicial sobre la conversión de glicerol. Condiciones experimentales: 0,2 MPa N₂, 40 °C, catalizador Zr-S-400. **a)** 0,6 % p/p (catalizador: glicerol); **b)** 0,3 % p/p (catalizador: glicerol).

Las Figuras 5.15 a y b muestran el efecto de las relaciones molares iniciales de acetona a glicerol sobre la cinética y la termodinámica de la reacción. Como se puede ver en estas figuras, el incremento en la concentración de acetona no solo incrementa la conversión alcanzada en el equilibrio, sino que también mejora la velocidad de reacción. Este último efecto se hace más evidente a menores contenidos de catalizador (Figura 5.15.b).

Dado que una de las impurezas principales en las corrientes de glicerol industrial es el agua, el estudio de la influencia de este componente en la reacción resulta esencial. En este estudio, se agregó agua en la mezcla de reacción para simular diferentes corrientes de glicerol y evaluar el efecto de la presencia de agua en las velocidades de reacción y conversiones en el equilibrio. La Figura 5.16 muestra el efecto del agua en la velocidad de reacción, en concentraciones del 5%, 10% y 20% p/p en relación con la masa total de glicerol. La presencia de agua en la reacción genera efectos severos en la velocidad de reacción y la conversión alcanzada en el equilibrio.

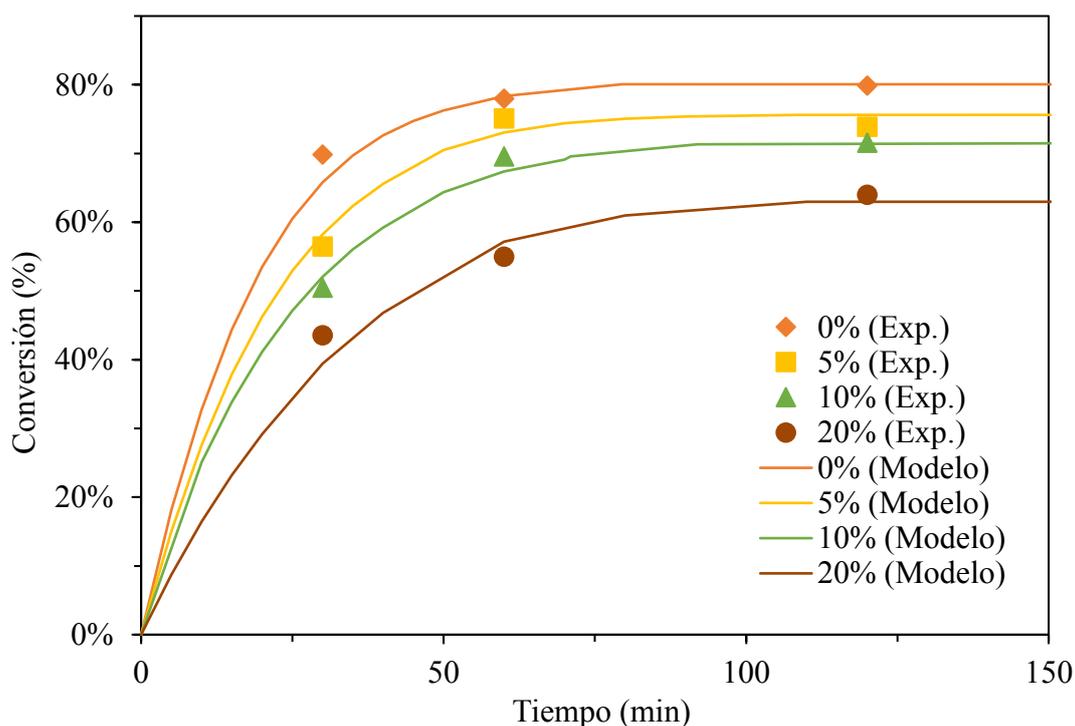


Figura 5.16: Efecto de la composición de agua en la alimentación de glicerol sobre la conversión de glicerol. Condiciones experimentales: 0,2 MPa N₂, 40 °C, relación molar Ac:Gli = 6:1, 0,6 % p/p (catalizador: glicerol), catalizador: Zr-S-400.

Una alimentación de glicerol con un 20 % p/p de agua reduce significativamente la velocidad de reacción, a la vez que genera una disminución en la conversión alcanzada en el equilibrio desde 80% hasta el 63%. Estos resultados remarcan la necesidad de

utilizar corrientes de glicerol purificadas, con concentraciones de agua por debajo del 10% p/p para mejorar la eficiencia del proceso químico.

5.3. Conclusión parcial

En este Capítulo se prepararon catalizadores de zirconia sulfatada, con distintas cantidades de ácido sulfúrico impregnado (2, 4, 6 y 8% p/p de S), y temperatura de calcinación (400 y 600 °C). La caracterización de los materiales, y su evaluación catalítica mostró que la variación de la cantidad de ácido sulfúrico impregnado no genera un efecto significativo sobre la fuerza ácida o actividad catalítica del material en el rango de concentración estudiado, mientras que la temperatura de calcinación si tiene un mayor efecto sobre la cantidad de sitios ácidos.

Entre los catalizadores estudiados, el material Zr-S-400 resultó ser el más activo, presentando una mayor densidad de sitios ácidos (0,75 meq n-butilamina.g⁻¹) y mayor fuerza ácida (560 eV), causada por la generación de sitios Brønsted, como pudo ser determinado por titulación potenciométrica y FTIR con adsorción de piridina. Con este material se pudieron alcanzar conversiones de glicerol del 80% en 1 hora de reacción a 40 °C con una relación molar de acetona a glicerol de 6:1, y una relación másica de catalizador a glicerol de 0,6%. Los estudios de estabilidad mostraron que el material se mantiene estable luego de cuatro ciclos de reacción, manteniéndose la relación de especies sulfato en el material (S/Zr ~ 0,2), la cual fue determinada por XPS.

El equilibrio químico de la reacción fue analizado sobre el catalizador Zr-S-400 empleando el método UNIFAC para determinar los coeficientes de actividad de cada especie. Las propiedades termodinámicas de entalpía estándar y energía libre de Gibbs fueron determinados en $-11,6 \pm 1,1$ kJ.mol⁻¹ y $4,0 \pm 0,1$ kJ.mol⁻¹, respectivamente.

Con respecto a la cinética de la reacción se desarrolló un modelo pseudo-homogeneo simple, en el cual la adsorción de agua en el catalizador no afecta la cantidad de sitios ácidos disponible, y se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales en el rango estudiado. Basados en este modelo, se obtuvo una energía de activación de $88,1$ kJ.mol⁻¹ $\pm 8,9$ kJ.mol⁻¹.

Capítulo 6: Análisis tecno-económico del proceso productivo de solketal



6. Análisis tecno-económico del proceso productivo de solketal

Si bien hay una gran cantidad de artículos científicos publicados sobre esta ruta de valorización de glicerol, son escasas las patentes otorgadas o bajo aplicación. Actualmente, si se buscan patentes en las bases de datos de la USPTO y Lens sobre procesos que involucran palabras clave solketal, glicerol o glicerina, aparecen 8 resultados relacionados con la producción o síntesis de solketal.

La mayor parte de los artículos científicos tiene como objetivo una investigación básica a escala laboratorio, preparando y caracterizando catalizadores, evaluando su actividad, selectividad y estabilidad frente a la reacción de cetalización del glicerol. Estos resultados indican que esta tecnología es nueva y que aún se requiere de más estudios e inversión en I+D para lograr su consolidación.

Un estudio tecno-económico de una planta de co-producción de biodiésel y solketal con una capacidad de planta capaz de procesar $100.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de aceite fue reportado recientemente por Al-Saadi et al. Los autores reportaron un aumento en el capital total invertido de un 46% y un aumento en el VAN a 20 años del 100% en comparación con una planta de producción de biodiésel convencional [192].

El objetivo de este Capítulo es realizar una evaluación técnica y económica de una planta industrial pequeña, capaz de producir solketal con una capacidad de procesamiento que se encuentre entre 4.000 y $20.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de glicerol. Este marco resulta de particular interés para la región latino americana donde una gran cantidad de plantas de biodiésel tienen capacidades de producción cercanas a $200.000 \text{ tn.año}^{-1}$, y por lo tanto tienen alrededor de $20.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de glicerol disponible. El diseño de los equipos y la simulación del proceso se lleva a cabo empleando el software comercial Unisim Design ® R460.1 y su base de datos, con una licencia académica. La evaluación económica se efectúa considerando los egresos por inversiones, los costos fijos y operativos, los ingresos por ventas del producto y el análisis de diversos indicadores económicos. Se presenta además un estudio de sensibilidad de las variables críticas del proceso.

6.1. Simulación del proceso y diseño de equipos

Para proceder al análisis económico, la cinética de reacción y los equilibrios líquido-vapor deben reproducirse correctamente en las simulaciones para que el equipo pueda diseñarse correctamente. Las propiedades de todos los componentes involucrados en el sistema,

salvo el solketal, están disponibles en la base de datos del simulador Unisim Design R460.1.

Para el modelado del solketal fue necesario ingresar los grupos funcionales de la molécula, su punto normal de ebullición y la entalpía de formación calculada a partir de la entalpía de reacción obtenida experimentalmente [193].

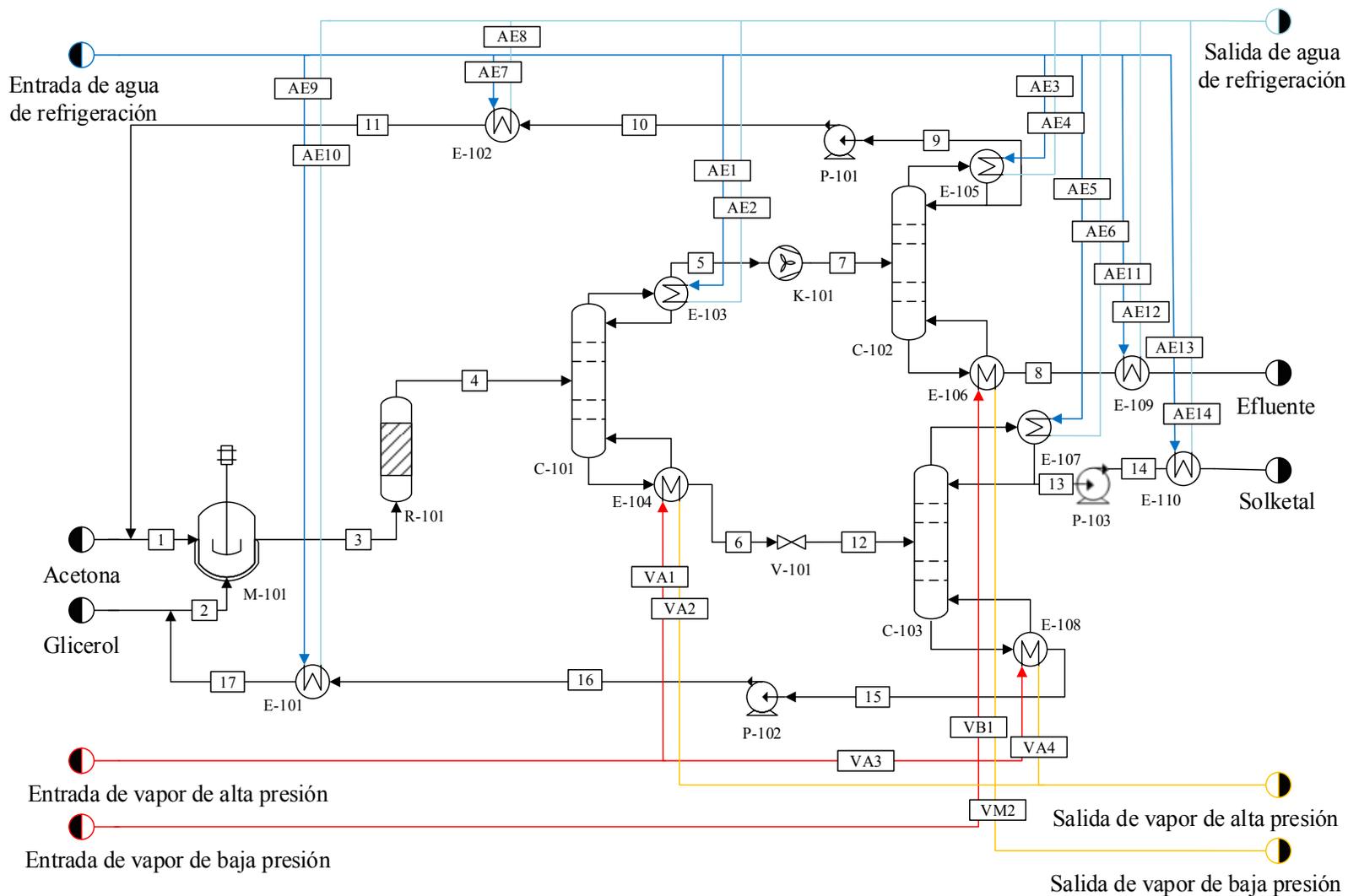
Teniendo en cuenta el comportamiento no ideal de la mezcla reactiva en la fase líquida, los modelos NRTL (Modelo no aleatorio de dos líquidos) y UNIQUAC (Coeficientes de Actividad Cuasi Química Universales) son los más adecuados para llevar a cabo la simulación con precisión [194]. Entre estos modelos se seleccionó el UNIQUAC debido a que por tener en cuenta la contribución entrópica resulta más efectivo que el modelo NRTL [194]. Todas las interacciones de los parámetros químicos del modelo UNIQUAC pueden ser estimadas en combinación con UNIFAC LLE (Equilibrio líquido-líquido). Para el caso de la fase vapor, se empleó el modelo termodinámico Peng-Robinson (PR), y para los fluidos auxiliares, agua de enfriamiento y vapor, se empleó el paquete termodinámico ASME Steam.

En este estudio se considera como materia prima del proceso, glicerol de grado técnico (99,5% p/p de glicerol) ya que los datos cinéticos de la reacción de cetilización fueron obtenidos con soluciones de glicerol con un contenido de agua menor al 10% p/p [193]. Con respecto a la pureza de la acetona, dado que el grado industrial tiene una composición mayor al 99% p/p de acetona, se consideró para la simulación 100 % p/p de acetona.

En el Esquema 6.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso empleado para la simulación. Las corrientes de entrada de acetona y glicerol se introducen con la misma relación molar que fue empleada previamente en esta tesis (6:1) en un mezclador (M-101) con el objetivo de mejorar la dispersión de las dos fases antes de la entrada al reactor (R-101).

En la simulación, se empleó el módulo Mixer de UniSim. El diseño del mezclador se realizó de modo de obtener un tiempo de residencia mucho mayor al tiempo de equilibrio (t_{eq}), que es el tiempo que tarda en estabilizarse la dispersión [195]. (Para más información ver Anexo 1).

El reactor R-101 fue modelado como un reactor de lecho fijo adiabático, empleando el modelo de reactor de flujo pistón de UniSim. La reacción es levemente exotérmica y se lleva a cabo en el rango de temperaturas de 30 °C a 60 °C, y a presión atmosférica.



Esquema 6.1. Diagrama de flujo de proceso de la planta de producción de solketal.

Para la simulación se empleó la expresión cinética mostrada en la Ecuación 6.1, la cual fue obtenida en el Capítulo 5.

$$r = k \left(a_{Gly} \cdot a_{Ac} - \frac{a_{Solk} \cdot a_W}{K_{eq}} \right) \quad \text{Ec. 6.1}$$

donde a_{Gly} , a_{Ac} , a_{Solk} y a_W son las actividades del glicerol, acetona, solketal y agua respectivamente, K_{eq} la constante de equilibrio y k la constante cinética.

Como se observa en el Esquema 6.1, la salida del reactor compuesta por solketal, agua y acetona y glicerol que no reaccionaron, son transferidos a la sección de separación. En esta sección se requieren 3 columnas de destilación (C-101, C-102 y C-103). La primera columna (C-101) opera a presión atmosférica, y permite separar por tope una corriente rica en agua y acetona (componentes livianos) y por fondo una corriente rica en solketal y glicerol. La segunda columna de destilación (C-102) también opera a presión atmosférica y recupera la corriente de acetona para ser realimentada al reactor, luego de ser enfriada a 30 °C. La tercera columna (C-103) opera en condiciones de vacío y permite purificar la corriente de solketal de fondo de la columna C-101 hasta una concentración del 99,7% p/p, y recupera una corriente rica en glicerol que es enfriada a 30 °C y realimentada al mezclador (M-101).

Todas las columnas de destilación fueron simuladas a partir del módulo Distillation Column de UniSim. Las consideraciones del diseño de las columnas de destilación se encuentran disponibles en el Anexo 1.

Los intercambiadores de calor fueron simulados rigurosamente con el módulo Heat Exchangers (ver Anexo 1). El diseño y la simulación de la producción de solketal fue evaluada para diferentes capacidades de procesamiento de glicerol por año, los cuales variaron entre 4.000 y 20.000 tn.año⁻¹.

6.2. Análisis económico

Para realizar un análisis económico que permita tomar decisiones en la producción de solketal a escala industrial, no solo es necesario considerar el diseño técnico y operacional de la planta, sino que también las consecuencias del diseño del proceso sobre la factibilidad económica del mismo. Por lo tanto, las variables relacionadas con la inversión inicial, los ingresos y los costos operativos de la planta luego de la puesta en marcha se deben tener en consideración.

El capital invertido normalmente es definido como la suma del capital fijo y el capital requerido para el arranque y funcionamiento de la planta durante los primeros meses de operación. En el caso de los conceptos operativos, se consideran los costos operativos y los ingresos generados durante el tiempo de operación.

El análisis económico se realizó mediante un análisis clásico que incluye la estimación del precio de corte, la estimación de la tasa interna de retorno (TIR) y el valor actual neto (VAN). El análisis fue realizado para diferentes capacidades de procesamiento de glicerol, y asumiendo un tiempo de operación de 8.000 h.año⁻¹, y un tiempo de evaluación del proyecto de 10 años.

La inversión total de capital (TCI) fue calculada como la suma de la inversión en activo fijo (FCI) y la inversión en capital de trabajo (WCI), según la Ecuación 6.2.

$$TCI = FCI + WCI \quad \text{Ec. 6.2}$$

La inversión en activo fijo (FCI) fue estimada empleando la técnica de costeo modular [196], que permite estimar el costo total de los equipos teniendo en cuenta su material de construcción, su presión operativa, su instalación, contingencias asociadas e impuestos (más detalles en el Anexo 2). Dado que estas correlaciones están calculadas para una fecha específica, se actualizaron teniendo en cuenta el índice CEPCI correspondiente al promedio del año 2019 (607,5) [197].

Para el cálculo de los costos de materia prima (C_{RM}), catalizador (C_I), servicios auxiliares (C_{UT}), tratamiento de efluentes (C_{WT}) y disposición final del catalizador (C_{FP}) se emplearon los costos unitarios que se resumen en la Tabla 6.1 y el consumo anual de los mismos se obtuvo a partir de la simulación técnica realizada en UniSim.

El costo unitario del catalizador fue estimado considerando un costo de óxido de zirconio de 10 USD.kg⁻¹ [198], un costo de 0,25 USD.kg⁻¹ de H₂SO₄ [198], y el costo de preparación fue estimado siguiendo la metodología descrita por Baddour et al. [199] considerando una etapa de impregnación, una de secado, una de calcinado a 400 °C y una etapa final de extrusión.

El costo de labor operativa (C_{OL}) fue calculado considerando el número total de operarios que requiere la planta, el sueldo promedio por hora de cada operario (30,15 USD.h⁻¹ [200]) y la totalidad de horas anuales (2.080 h.año⁻¹). El número total de operarios que

requiere la planta se obtuvo a partir del número de operarios por turno (N_{OL}) considerando 4,5 turnos por día [196].

Tabla 6.1. Costos unitarios de materias primas, catalizador y servicios auxiliares.

Item	Precio	Fuente
Glicerol (grado técnico)	700 (USD.tn ⁻¹)	[198]
Acetona	1.000 (USD.tn ⁻¹)	[198]
Catalizador	30.000 (USD.tn ⁻¹)	[199]
Agua de refrigeración	14,80 (USD.tn ⁻¹)	[196]
Vapor de baja presión	29,27 (USD.tn ⁻¹)	[196]
Vapor de alta presión	29,97 (USD.tn ⁻¹)	[196]
Energía	0,06 (USD.kWh ⁻¹)	[196]
Tratamiento de efluentes	0,043 (USD.m ⁻³)	[196]
Disposición del catalizador	200 (USD.tn ⁻¹)	[196]

El número de operarios por turno se estimó a partir del número de unidades de proceso a partir de la correlación de Alkhayat y Gerrard [196]. El costo total de manufactura (COM) fue calculado a partir de la Ecuación 6.3 [196].

$$COM = 0,180 FCI + 2,73 C_{OL} + 1,23 (C_{RM} + C_{UT} + C_I + C_{WT} + C_{FP}) \quad \text{Ec. 6.3}$$

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Análisis técnico

Los resultados de la simulación para una planta que procesa 10.000 tn de glicerol.año⁻¹ se muestran en el Anexo 3. La Tabla 6.2 muestra un resumen de las principales variables de diseño de los equipos empleados en una planta que procesa 10.000 tn de glicerol.año⁻¹, la cual permite producir 1.755 kg.h⁻¹ de solketal con una pureza del 99,5% p/p.

En el diseño del proceso, el reactor fue diseñado como adiabático, teniendo en cuenta que los reactivos entran al mismo a 30 °C. La reacción de cetalización del glicerol es levemente exotérmica, y es llevada a cabo a bajas temperaturas y presión atmosférica para evitar la evaporación de acetona.

Usualmente en procesos en fase líquida los costos mayoritarios se encuentran en el requerimiento de agua de enfriamiento en los condensadores de las columnas de destilación [192,201]. Por lo tanto, para reducir el alto costo energético que requiere

condensar el exceso de acetona, se seleccionó operar el condensador de la columna C-101 como condensador parcial.

Con respecto a los intercambiadores de calor, la Tabla 6.3 muestra el área de transferencia y el caudal másico de servicio auxiliar requerido en el mismo. El condensador de la columna C-102 (Intercambiador de calor E-105), posee la mayor área de superficie y el consumo de agua de enfriamiento requerido en el mismo representa un 74% del agua de enfriamiento total requerida en el proceso. Este hecho es causado por la necesidad de trabajar con un exceso de acetona en el reactor (relación molar acetona a glicerol de 6:1), la cual luego es necesario separar y condensar antes de ser reingresada al reactor.

Tabla 6.2. Principales variables de diseño y costo estimado de los equipos principales. Capacidad de procesamiento de la planta: 10.000 tn de glicerol.año⁻¹.

Equipo	Variable de diseño	Dimensión	Costo (US\$)
M-101	Tiempo de residencia (min)	30	147.923
	Volumen (m ³)	5	
	t _{eq} (min)	16	
	Potencia (kW)	13	
R-101	Tiempo de residencia (min)	30	77.117
	Volumen (m ³)	5	
	Masa de catalizador (tn)	11	
	Conversión de glicerol (%)	68	
P-101	Flujo volumétrico (L.s ⁻¹)	2,14	26.219
	Potencia (kW)	0,03	
P-102	Flujo volumétrico (L.s ⁻¹)	0,13	25.390
	Potencia (kW)	0,02	
P-103	Flujo volumétrico (L.s ⁻¹)	0,60	25.744
	Potencia (kW)	0,09	
C-101	Número de platos	12	144.267
	Diámetro de columna (m)	1,2	
	Volumen (m ³)	7,4	

	Número de platos	21	
C-102	Diámetro de columna (m)	1,1	174.585
	Volumen (m ³)	10,6	
	Número de platos	10	
C-103	Diámetro de columna (m)	0,8	83.770
	Volumen (m ³)	2,8	

Tabla 6.3. Área de transferencia y caudal másico de los servicios auxiliares requeridos en los intercambiadores de calor. Capacidad de procesamiento de la planta: 10.000 tn de glicerol.año⁻¹.

Equipo	A (m ²)	Caudal másico de servicio auxiliar (tn.h ⁻¹)
E-108	0,64	0,1
E-109	1,64	0,7
E-101	2,77	2,4
E-103	4,19	1,7
E-106	4,91	0,6
E-110	4,93	1,4
E-107	9,35	7,6
E-102	18,76	3,5
E-104	24,20	2,6
E-105	120,10	49,6

6.3.2. Análisis económico

En base a los parámetros de diseño obtenidos en el análisis técnico, se calculó la inversión en activo fijo y la inversión en capital de trabajo. La inversión total varía entre 1.219.953 USD para una planta con una capacidad para procesar 4.000 tn de glicerol.año⁻¹ hasta 3.146.183 USD para una planta con una capacidad para procesar 20.000 tn de glicerol.año⁻¹ (Figura 6.1).

El desagregado de inversiones se muestra en la Figura 6.2. Los intercambiadores de calor y las columnas de destilación representan un 48% y 24% de la inversión en activo fijo respectivamente.

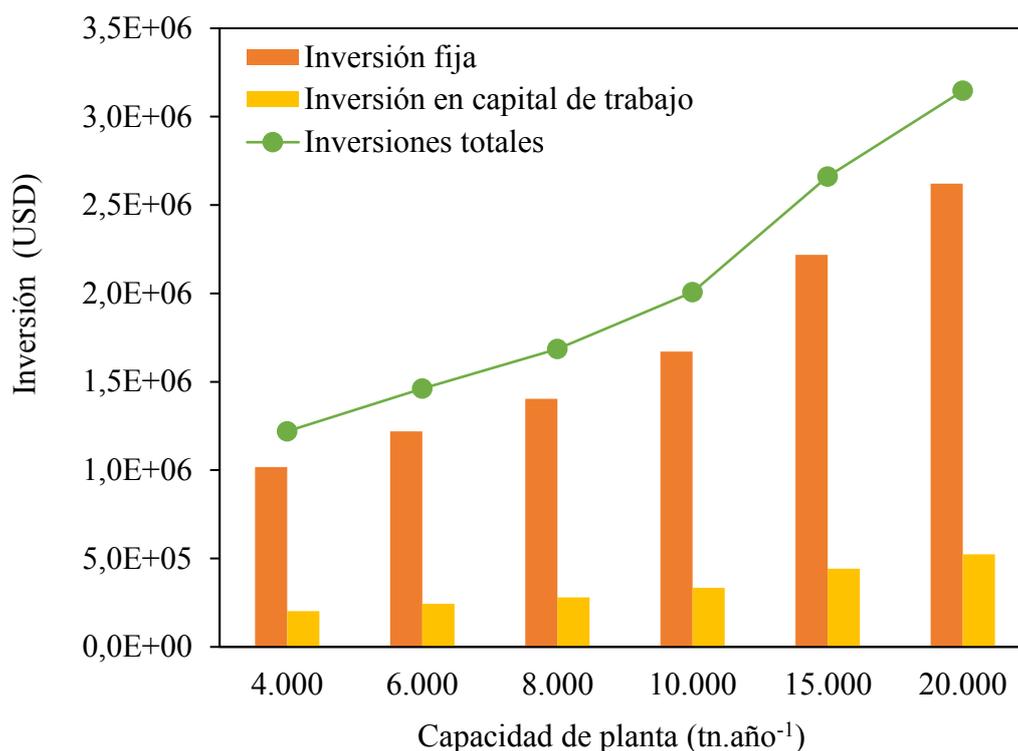


Figura 6.1. Capital de inversión para cada capacidad de planta.

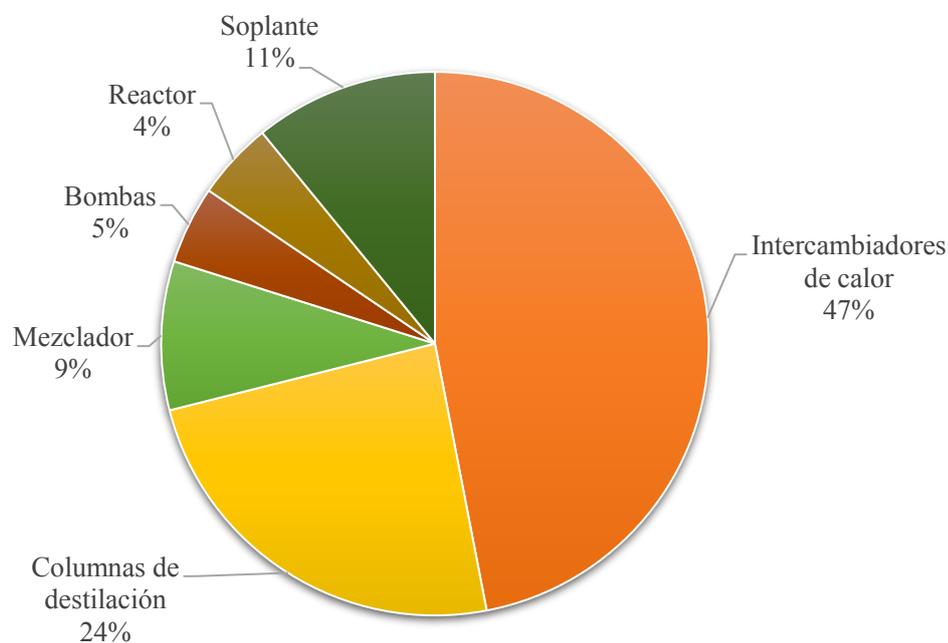


Figura 6.2. Desgaseado de la inversión total.

La Figura 6.3 muestra los costos totales de operación en función de la capacidad de planta utilizada (4.000-20.000 tn.año⁻¹). Los resultados indican que los costos directos de

manufactura representan aproximadamente el 77-83% de los costos totales, mientras que los gastos generales un 16-17% y los costos fijos un 1-6%.

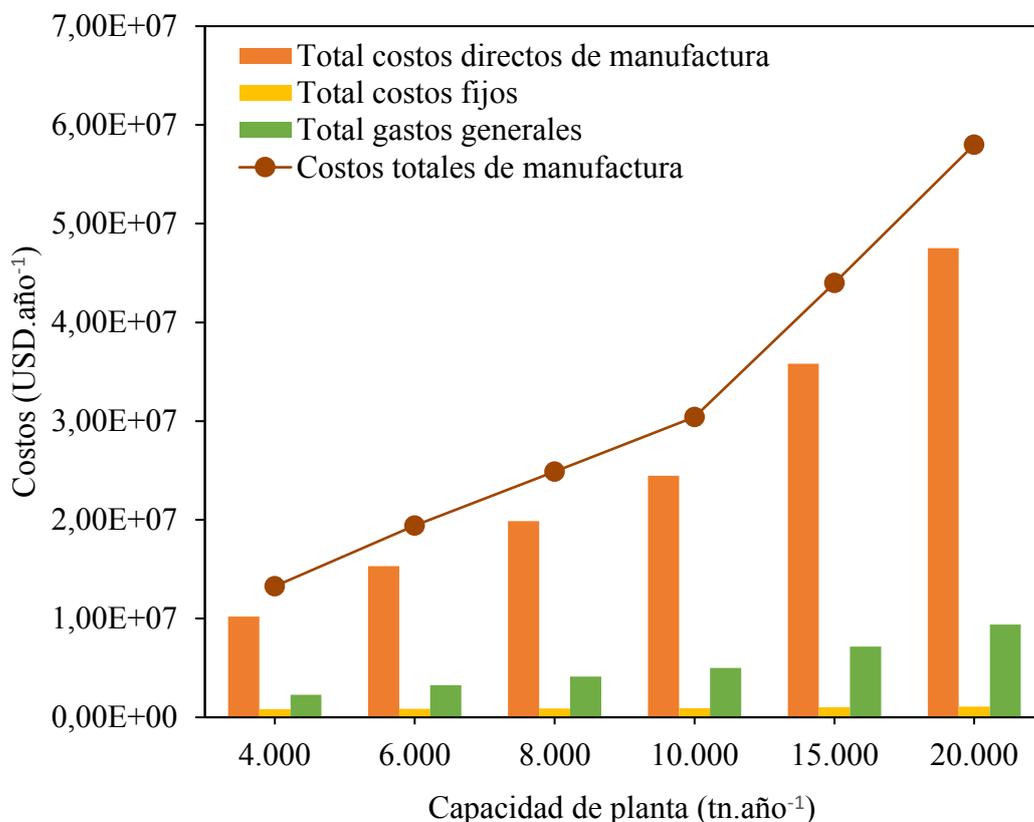


Figura 6.3. Costos directos de manufactura, costos fijos, gastos generales y costos totales.

La Tabla 6.4 muestra el desagregado de costos directos de manufactura, costos fijos y gastos generales, en términos de la capacidad de planta utilizada.

Dentro de los costos directos, el 52-55% lo constituye el costo de materias primas, el 30-37% el costo de servicios auxiliares y el 1-9% el costo de labor operativa. El costo de servicios auxiliares resulta elevado debido al alto consumo de agua de enfriamiento según lo determinado en el análisis técnico. En el proceso de conversión de glicerol a propilenglicol, en el cual se requieren al menos dos columnas de destilación se pudo observar resultados similares [201].

Los costos de mantenimiento y reparaciones, suministro de operaciones, tratamiento de efluentes y disposición final de catalizador son gastos menores y representan menos del 1% del total de los costos directos de manufactura.

Tabla 6.4. Desagregado de costos.

Costos (%)	Capacidad de planta utilizada (tn.año ⁻¹)					
	4.000	6.000	8.000	10.000	15.000	20.000
<i>Costos directos de manufactura</i>	76,73	78,88	79,89	80,51	81,40	81,93
Costo de materia prima	51,85	52,62	53,10	53,85	54,44	55,43
Costo de servicios auxiliares	30,47	33,82	35,22	35,65	36,64	36,58
Costo de patentes, tecnología y catalizador	5,08	5,08	5,08	5,07	5,09	5,05
Costo de labor operativa	1,61	1,07	0,83	0,67	0,46	0,35
Costo de supervisión y administración	1,22	1,31	1,36	1,37	1,44	1,41
Costo de laboratorio	1,34	0,89	0,69	0,56	0,38	0,29
Costo de mantenimiento y reparaciones	0,60	0,48	0,42	0,41	0,37	0,33
Costo de suministro de operaciones	0,09	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05
Costo de tratamiento de efluentes	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Costo de disposición final de catalizador	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Gastos generales</i>	17,12	16,74	16,56	16,45	16,29	16,20
Gastos de investigación y desarrollo	63,59	65,11	65,85	66,33	67,01	67,40
Gastos de distribución y venta	28,91	29,59	29,93	30,15	30,46	30,64
Gastos de administración	7,50	5,30	4,22	3,53	2,53	1,97
<i>Costos fijos</i>	6,15	4,38	3,54	3,05	2,31	1,87
Gastos de fábrica	83,56	81,08	78,97	76,17	71,24	68,12
Depreciación	12,46	14,34	15,94	18,05	21,79	24,15
Impuestos locales y seguros	3,99	4,59	5,10	5,78	6,97	7,73

La Figura 6.4 muestra el precio de corte a diferentes capacidades de plantas. El precio de corte es el precio de venta en el cual los costos de manufactura son iguales a los ingresos por venta, y el beneficio económico del proyecto es nulo.

Como es posible observar, a medida que la capacidad de planta utilizada aumenta, el precio de corte disminuye. Para una capacidad de planta de 4.000 tn.año⁻¹ el precio de corte es de 2.383 USD.tn⁻¹, mientras que en una capacidad de 20.000 tn.año⁻¹ el precio de corte desciende hasta 2.059 USD.tn⁻¹. Da Silva et al., determinaron un precio de corte de 12.290 USD.tn⁻¹ para una planta con una capacidad de procesar 478 tn de glicerol.año⁻¹, trabajando con una relación molar de acetona a glicerol de 8:1 sin recuperar el exceso de acetona en el proceso [202]. Chol et al., determinaron que con un precio de venta de solketal de 77.430 USD.tn⁻¹, una planta que permita tratar 336 tn de glicerol crudo.año⁻¹, puede ser económicamente viable si produce tanto solketal como carbonato de glicerol [203]. En una planta de producción de solketal capaz de procesar 100.000 tn de glicerol.año⁻¹, Al-Saadi et al., determinaron un precio de equilibrio similar a los

presentados en este trabajo, empleando una relación de acetona a glicerol mayor (12:1) [204].

Recientemente, Ribeiro et al., determinaron un precio de equilibrio para solketal de 979 USD.tn⁻¹ trabajando con una capacidad de procesamiento de glicerol de 10.000 tn.año⁻¹, una relación molar de acetona a glicerol de 9,5:1 y usando etanol como solvente. En su trabajo, los autores no especifican si consideran la inversión y el requerimiento energético en agua de enfriamiento y vapor en los intercambiadores de calor asociados con las columnas de destilación [205]. Las diferencias encontradas con el valor de 2.166 USD.tn⁻¹ del presente trabajo demuestran la importancia de tener en cuenta estos equipos auxiliares en estos estudios.

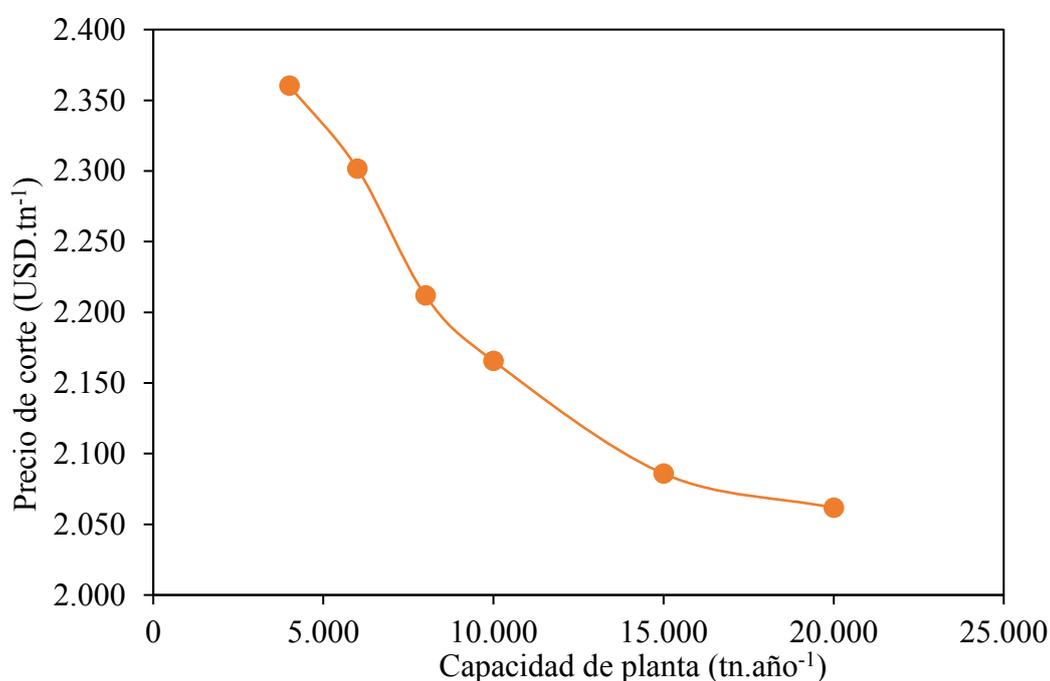
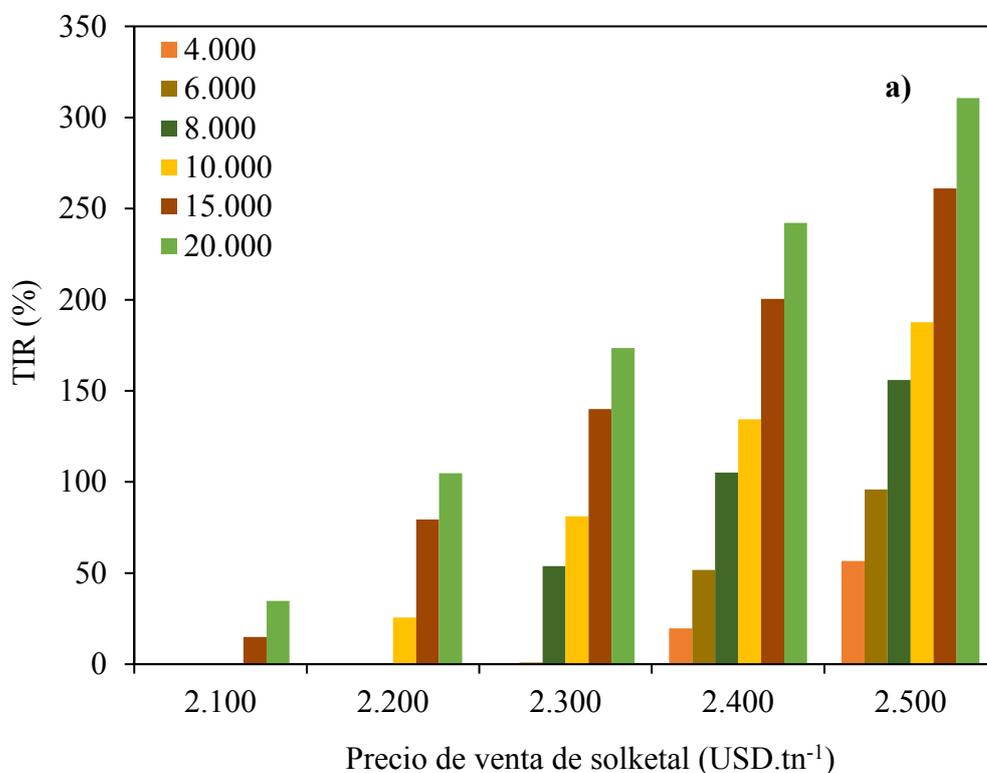


Figura 6.4. Precio de corte en términos de la capacidad de planta utilizada.

El precio de solketal no puede ser encontrado en el mercado de combustibles, y no es posible relacionarlo con el precio de los aditivos oxigenados actualmente empleados. Si se consideran mercados como Alibaba, el precio de solketal se encuentra entre 2.000 y 3.000 USD.tn⁻¹ [198]. Debido a la poca aparición del solketal en la industria, el rango de precios obtenido debe considerarse como una estimación conservadora del valor que puede alcanzar el solketal en el futuro cuando se encuentre más inmerso en el mercado. Esto implica que a medida que el uso de solketal crezca, el esquema del precio puede potencialmente cambiar, llevando a la necesidad de recalibrar los resultados de este estudio.

Para determinar la factibilidad económica de la planta, se calculó el flujo neto de caja para precios de solketal en el rango de 2.100 y 2.500 USD.tn⁻¹. Las Figuras 6.5.a y 6.5.b muestran los valores de TIR y VAN obtenidos del flujo de neto de caja respectivamente. Considerando un precio mínimo de venta de solketal de 2.100 USD.tn⁻¹, el proyecto puede ser económicamente viable únicamente para una planta que procese 20.000 tn de glicerol.año⁻¹. Como es de esperar, con un incremento en el precio de solketal, es posible que los procesos que emplean menores capacidades comiencen a ser económicamente viables. Al considerar un precio de solketal de 2.300 USD.tn⁻¹, el proceso resulta económicamente viable con capacidades iguales o mayores a 8.000 tn de glicerol.año⁻¹. Con el objetivo de establecer cuáles son las variables críticas del proceso de solketal y cuánto afectan a la rentabilidad del proyecto de instalación de planta, se decidió continuar el análisis considerando una capacidad de planta utilizada de 10.000 tn.año⁻¹, fijando un precio de venta para el solketal igual a 2.250 USD.año⁻¹. El flujo de caja en estas condiciones se muestra en la Tabla 6.5.

En base al flujo neto de caja se obtuvo un VAN = USD 2.228.474 y una tasa de retorno mayor a la tasa de corte, TIR = 48,93%. De esta manera el análisis de sensibilidad se efectuó partiendo de un escenario en donde el proyecto resulta rentable.



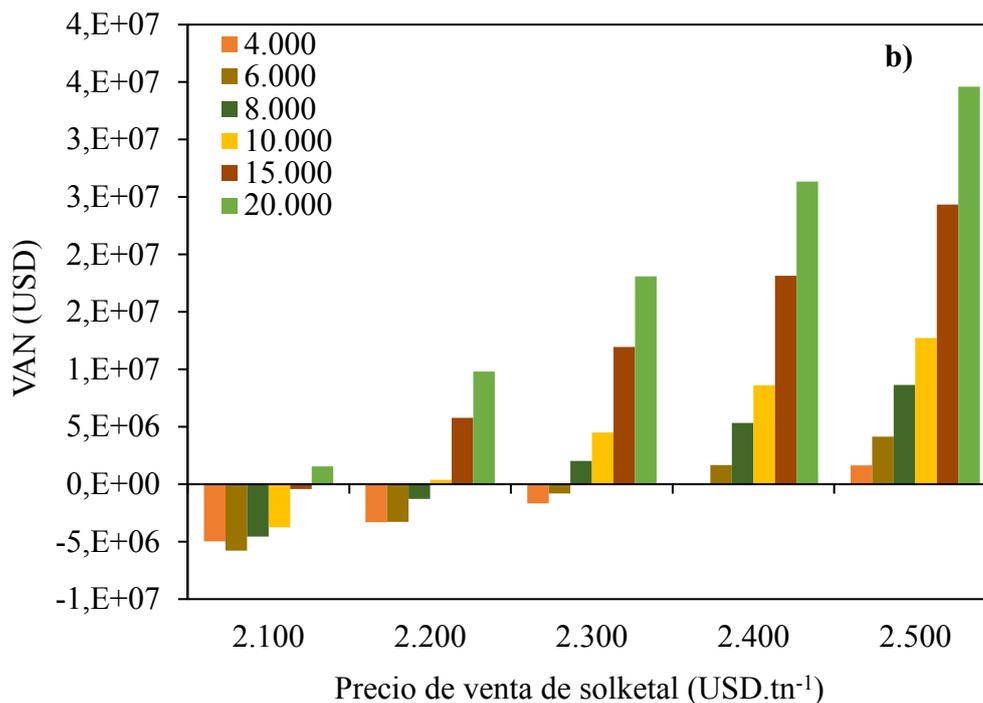


Figura 6.5. a) TIR en función del precio de venta de solketal y la capacidad de planta instalada **b)** VAN en función del precio de venta de solketal y la capacidad de planta instalada.

Tabla 6.5. Flujo de caja considerando una capacidad instalada de 10.000 tn de glicerol.año⁻¹ y un precio de solketal de 2.250 USD.año⁻¹.

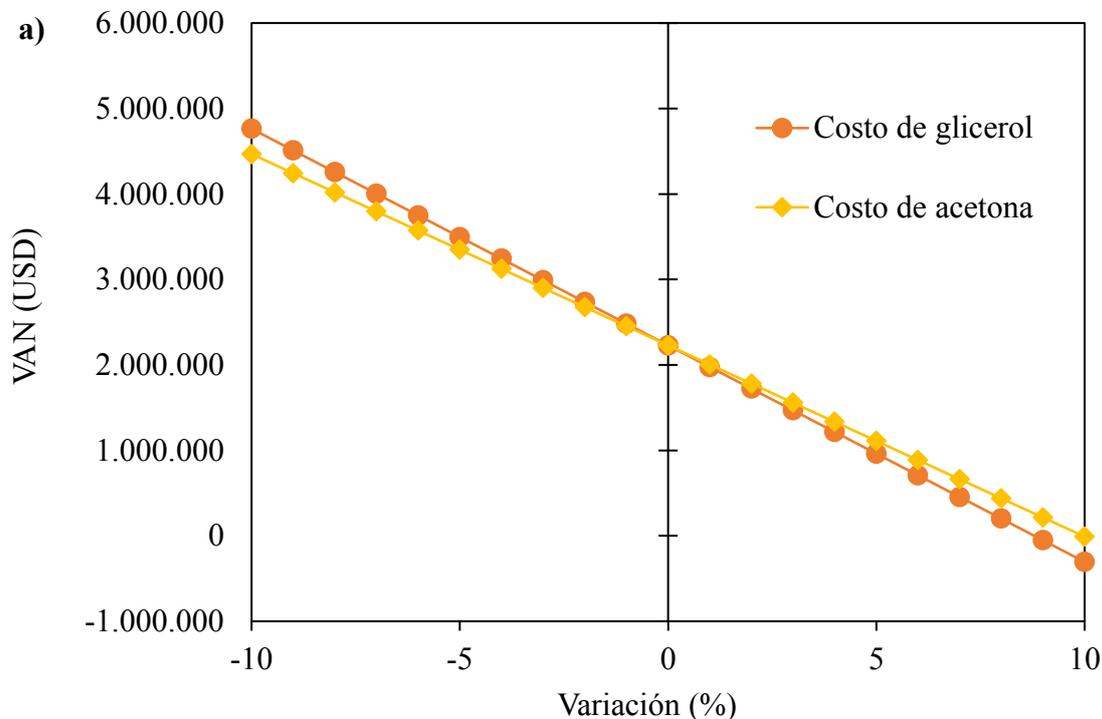
Item (USD.año ⁻¹)	Período		
	0	1-9	10
TCI	-2.006.313	0	334.385
I _v	0	31.590.000	31.590.000
C _T	0	-30.404.259	-30.404.259
C _D	0	-167.193	-167.193
C _T - C _D	0	-30.237.066	-30.237.066
U _B	0	1.185.741	1.185.741
U _N	0	830.019	830.019
I _N	0	997.212	997.212
FNC	-2.006.313	997.212	1.331.597

El análisis de sensibilidad (Figura 6.6) fue llevado a cabo considerando el efecto de los 3 costos mayoritarios y de las variables que tienen mayor incertidumbre. El costo de acetona es uno de estos, este costo depende del grado de recuperación alcanzado en el proceso de separación.

El costo de glicerol es una variable importante para analizar dado que el precio del mismo se encuentra afectado por las políticas relacionadas con el mercado del biodiésel (incentivos fiscales para la manufactura del biodiésel, mandatos en la cantidad de biodiésel en los blend de combustibles y las subvenciones a la exportación) y con el precio del petróleo crudo [206]. Adicionalmente, el costo de patente, tecnología y catalizador incluye la consideración de vida útil del catalizador la cual hasta el momento solo fue determinada en escala de laboratorio.

En la Figura 6.6.a se observa que un 10% de incremento en el costo de acetona, el cual puede ser causado por una menor eficiencia de recuperado, causa una caída en el VAN de 2.228.474 USD hasta -9.332 USD. Con una tendencia similar, un 10% de incremento en el costo de glicerol hace que el VAN caiga hasta -305.930 USD.

En el caso que la consideración de 1 año de vida útil del catalizador pudiera ser conservadora, se analizó la sensibilidad sobre este parámetro incrementando gradualmente el costo relacionado a patente, tecnología y costo de catalizador (costo de PT&C) hasta un 50% del valor inicial. Los resultados mostraron que aun con un 50% de aumento el VAN se mantiene positivo (Figura 6.6.b).



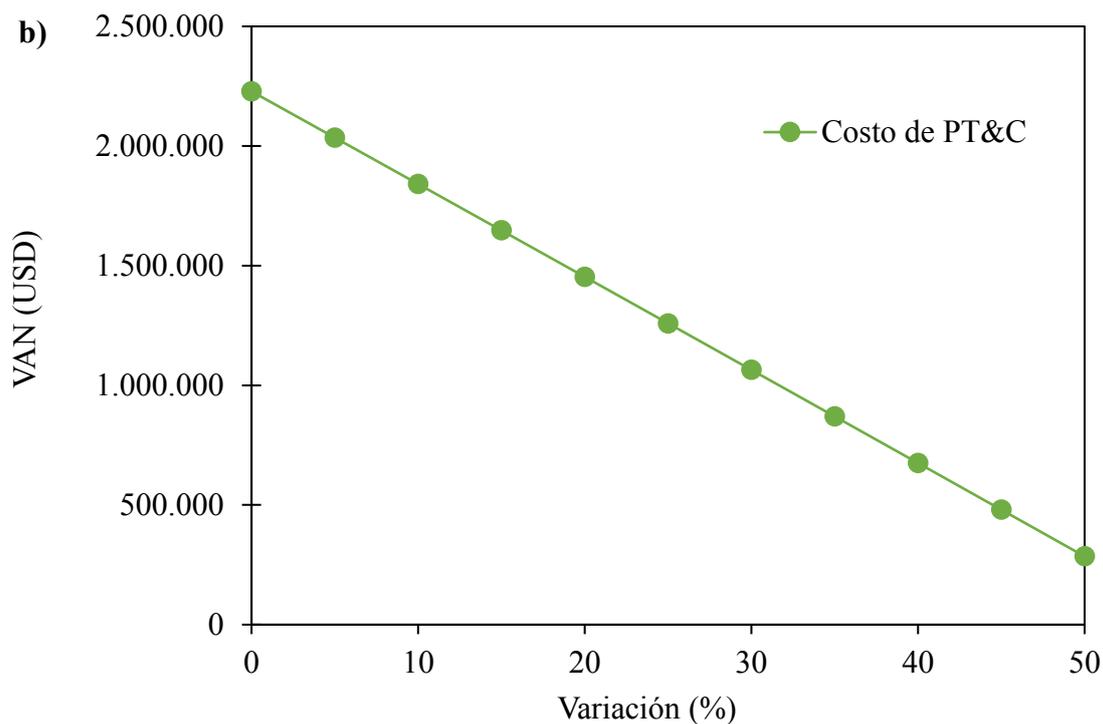


Figura 6.6 Sensibilidad de la VAN frente a variaciones de **a)** el costo de glicerol y acetona **b)** costo de patente, tecnología y catalizador (costo de PT&C) para una capacidad de planta de 10.000 tn de glicerol.año⁻¹, considerando un precio de venta de solketal de 2.250 USD.tn⁻¹.

Otro factor de interés es el análisis de una caída en la selectividad y/o en el rendimiento del catalizador sobre el rendimiento económico. En este sentido, se estudió el impacto en los costos totales y el precio de corte cuando se produce una caída del 25% en el rendimiento de la reacción. Los resultados muestran un 12% de incremento en los costos totales (desde 30.404.259 hasta 33.929.069 USD.año⁻¹) y el precio de corte (desde 2.166 hasta 2.421 USD.año⁻¹) causado por una mayor demanda energética en las columnas de destilación para separar el glicerol y la acetona sin reaccionar.

El mayor consumo de agua de enfriamiento visto en el análisis técnico actuó como una motivación para analizar la sensibilidad frente a los costos de servicios auxiliares. La Figura 6.7 muestra que los costos de vapor y electricidad no resultan ser variables sensibles. Un incremento del 5% en el costo de agua de enfriamiento lleva a una caída del VAN de un 64% demostrando que el costo de agua de enfriamiento tiene un impacto muy pronunciado en la factibilidad económica del proyecto, siendo incluso más importante que el costo de materias primas y el del catalizador.

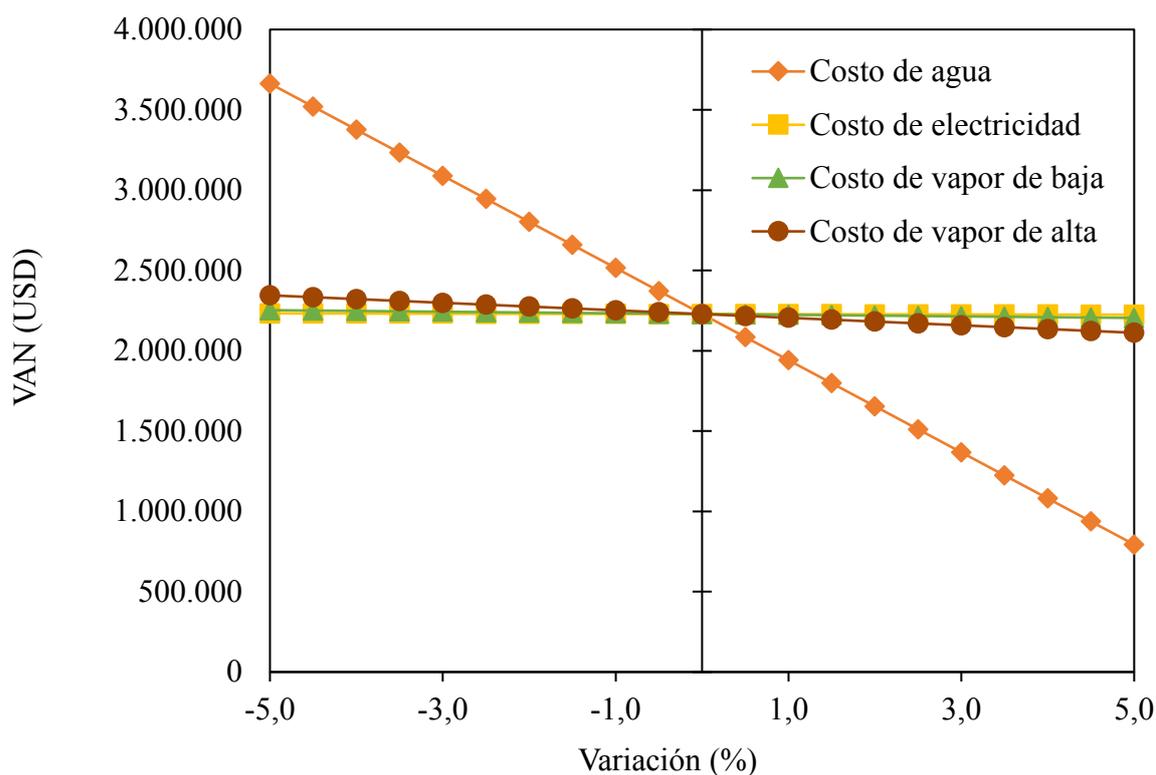


Figura 6.7. Sensibilidad del VAN frente a una variación en el costo de los servicios auxiliares: vapor de baja presión, vapor de alta presión, agua de enfriamiento y electricidad para una planta con una capacidad de procesar 10.000 tn de glicerol.año⁻¹, considerando un precio de venta de solketal de 2.250 USD.tn⁻¹.

6.3.3. Evaluación de la relación Ac:Gli

La alta sensibilidad del VAN frente al costo de agua de refrigeración, motivó a analizar el impacto de la relación acetona:glicerol en la entrada al reactor sobre la rentabilidad del proceso.

La Figura 6.8 muestra cómo afecta la relación molar Ac:Gli empleada en el reactor sobre el precio de corte. El aumento en la relación molar de reactivos produce un incremento marcado en el precio de corte a partir de una relación molar 4:1 donde el mismo aumenta desde 2.043 USD.tn⁻¹ hasta 2.166 USD.tn⁻¹ al emplear una relación molar de reactivos de 6:1.

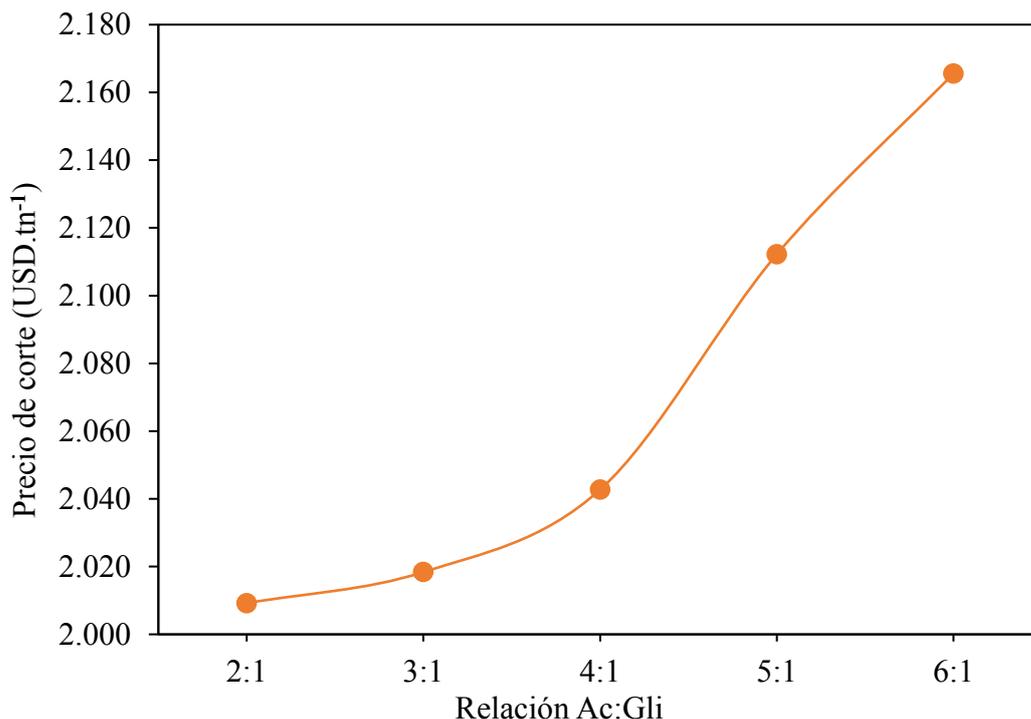


Figura 6.8. Precio de corte en términos de la relación Ac:Gli de entrada al reactor.
Capacidad instalada: 10.000 tn de glicerol.año⁻¹.

Este comportamiento muestra que, aunque el aumento en la relación Ac:Gli permite desplazar el equilibrio químico dentro del reactor alcanzando un plateau al operar con relaciones 6:1, el alto costo asociado a la recuperación de acetona hace que el proceso sea más rentable al emplear menores relaciones molares.

Trabajar con relaciones molares menores a 4:1 no produce un efecto importante en el precio de corte, llegándose a reducir en un 1,6% al disminuir la relación molar hasta 2:1. Teniendo en cuenta la leve sensibilidad del precio de corte para relaciones molares menores a 4:1, y que al trabajar con relaciones molares muy bajas pueden llegar a surgir problemas operativos relacionados con la baja miscibilidad entre el glicerol y la acetona en la corriente de entrada al reactor, se establece que la planta opera en un punto óptimo al trabajar con una relación Ac:Gli de 4:1.

En el Anexo 4 se presentan otras posibles alternativas tecnológicas que pueden ser desarrolladas en un futuro para mejorar la rentabilidad del proceso. Entre estas opciones se destaca el reemplazo del intercambiador con mayor consumo (E-105) por un aerocondensador. Esta tecnología, aunque implica una inversión 3,5 veces mayor a la del proceso convencional, tiene un gran impacto en la reducción de los costos anuales y permite reducir el precio de corte hasta 1.724 USD.tn⁻¹, asegurando la factibilidad

económica de la planta aun con precios de solketal por debajo del precio actual del mercado (Para más información ver Anexo 4).

6.4. Conclusión parcial

El estudio de factibilidad tecno-económica realizado sobre un proceso de producción de solketal para capacidades de procesamiento de glicerol que varían entre 4.000 y 20.000 tn.año⁻¹, mostró que se requiere una inversión en capital que se encuentra entre 1 millón y 3 millones USD respectivamente. A su vez, se pudo determinar que el proceso resulta económicamente viable en el rango estudiado al trabajar con un precio de venta de solketal de 2.400 USD.tn⁻¹, y que para precios de venta de 2.250 USD.tn⁻¹, una planta con una capacidad de procesamiento de 10.000 tn.año⁻¹ de glicerol puede ser económicamente viable. A partir del análisis de sensibilidad, se pudo determinar que una reducción en los consumos de agua de enfriamiento puede causar efectos marcados en el precio de corte del solketal, permitiendo que la producción a escalas por debajo de 10.000 tn.año⁻¹ de procesamiento de glicerol sean viables con menores precios de venta de solketal.

Disminuyendo la relación Ac:Gli empleada en la alimentación al reactor desde 6:1 a 4:1, se pudo bajar el precio de corte de 2.166 hasta 2.043 USD.tn⁻¹ para una planta que procesa 10.000 tn.año⁻¹ de glicerol.



Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

El trabajo aquí presentado se ha orientado hacia el desarrollo de procesos catalíticos para ser aplicados en la reacción de cetalización del glicerol con acetona para producir solketal. El desarrollo de tecnologías que valoricen al glicerol resulta de gran interés en la Argentina debido a los grandes volúmenes generados como subproducto de la industria del biodiésel, y al bajo costo al que se lo comercializa.

Dentro de los distintos productos derivados del glicerol, el solketal es un producto atractivo desde varios puntos de vista, dado que resulta una alternativa proveniente de la biomasa prometedora para formulaciones de pesticidas, preparados farmacéuticos, solventes verdes, intermediarios de reacción y aditivos para combustibles.

El presente trabajo de tesis puede dividirse en dos partes principales. En la primera, se prepararon una serie de catalizadores ácidos que fueron caracterizados de forma exhaustiva y testados en la reacción de cetalización del glicerol con acetona. A partir de estos estudios se pudo primero seleccionar y luego mejorar la actividad de un material que resultó ser estable y económico. El empleo de este material estable permitió a su vez realizar un estudio del equilibrio químico y de la cinética de la reacción. En la segunda parte y con la información obtenida de la primera etapa de la tesis, se realizó un análisis techno-económico del proceso productivo de solketal que incluye diferentes alternativas tecnológicas del proceso productivo para mejorar su rendimiento económico.

En concreto, en este trabajo se prepararon los siguientes catalizadores: dos zeolitas beta con diferentes propiedades ácidas, una sílice mesoporosa funcionalizada con grupos sulfónicos y óxidos de zirconio funcionalizados con grupos sulfatos.

Para la síntesis de las dos zeolitas beta con zirconio incorporado en su estructura, se emplearon dos métodos diferentes. Las mismas fueron sintetizadas por medio de inmersión y posterior calcinación de semillas de zeolita beta dealuminizadas en una solución conteniendo Si y Zr (ZBZr₁), y por la dealuminación de una zeolita beta cristalina y su posterior incorporación de Zr en su estructura (ZBZr₂), estos métodos complejos de preparación permitieron obtener materiales con diferentes propiedades ácidas.

La sílice mesoporosa funcionalizada (SBA_{sulf}) fue preparada empleando 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) como precursor de grupos sulfónicos. Finalmente se sintetizó un óxido de zirconio funcionalizado con grupos sulfato (Zr-S-600) por impregnación con ácido sulfúrico.

Los materiales ZBZr₁, SBA_{sulf}, y Zr-S-600 mostraron la presencia de sitios ácidos fuertes, identificadas por el potencial inicial (440, 550 y 310 mV respectivamente), los cuales resultan esenciales para catalizar la cetalización de glicerol con acetona. Con respecto a la estabilidad de los materiales, se pudo observar que mientras sobre el material Zr-S-600 no se observaba una desactivación aparente, los materiales ZBZr₁ y SBA_{sulf} mostraron una caída en la conversión de glicerol desde 78% hasta 40% luego de un ciclo de reacción. Por medio de una caracterización de los sólidos usados, se pudo determinar que la adsorción de solketal y glicerol es uno de los factores más importantes en la pérdida de actividad catalítica luego de un ciclo, y se observa que luego de un tratamiento térmico a 580 °C el material ZBZr₁ puede restablecer su actividad catalítica. Se destaca la buena performance del material Zr-S-600 en la reacción de cetalización de glicerol con el cual se alcanza la conversión de equilibrio en tiempos similares (3 h a 40 °C) al material ZBZr₁ con el doble de masa de catalizador (2,5% p/p). En base a su performance, y la mejor estabilidad observada para el material Zr-S-600, su fácil método de preparación y bajo costo, se decidió continuar este trabajo de tesis con este material.

En base a los mejor resultados de estabilidad del material Zr-S-600, se prepararon otros catalizadores de zirconia sulfatada, con distintas cantidades de ácido sulfúrico impregnado (2, 4, 6 y 8% p/p de S), y temperatura de calcinación (400 y 600 °C). La caracterización de los materiales, y su evaluación catalítica mostró que la variación de la cantidad de ácido sulfúrico impregnado no genera un efecto significativo sobre la fuerza ácida o actividad catalítica del material en el rango de concentración estudiado, mientras que la temperatura de calcinación si tiene un mayor efecto sobre la cantidad de sitios ácidos.

Entre los catalizadores estudiados, el material Zr-S-400 resultó ser el más activo, presentando una mayor densidad de sitios ácidos (0,75 meq n-butilamina.g⁻¹) y mayor fuerza ácida (560 eV), causada por la generación de sitios Brønsted, como pudo ser determinado por titulación potenciométrica y FTIR con adsorción de piridina. Con este material se pudieron alcanzar conversiones de glicerol del 80% en 1 hora de reacción a 40 °C con una relación molar de acetona a glicerol de 6:1, y una relación másica de catalizador a glicerol de 0,6%. Los estudios de estabilidad mostraron que el material se mantiene estable luego de cuatro ciclos de reacción, manteniéndose la relación de especies sulfato en el material (S/Zr ~ 0,2), la cual fue determinada por XPS.

El equilibrio químico de la reacción fue analizado sobre el catalizador Zr-S-400 empleando el método UNIFAC para determinar los coeficientes de actividad de cada especie. Las propiedades termodinámicas de entalpía estándar y energía libre de Gibbs fueron determinados en $-11,6 \pm 1,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $4,0 \pm 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente.

Con respecto a la cinética de la reacción se desarrolló un modelo pseudo-homogeneo simple, en el cual la adsorción de agua en el catalizador no afecta la cantidad de sitios ácidos disponible, y se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales en el rango estudiado. Basados en este modelo, se pudo obtener una energía de activación de $88,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \pm 8,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

El estudio de factibilidad tecno-económica realizado sobre un proceso de producción de solketal para capacidades de procesamiento de glicerol que varían entre 4.000 y 20.000 tn.año^{-1} , mostró que se requiere una inversión en capital que se encuentra entre 1 millón y 3 millones USD respectivamente. A su vez, se pudo determinar que el proceso resulta económicamente viable en el rango estudiado al trabajar con un precio de venta de solketal de $2.400 \text{ USD.tn}^{-1}$, y que para precios de venta de $2.250 \text{ USD.tn}^{-1}$, una planta con una capacidad de procesamiento de $10.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de glicerol puede ser económicamente viable. A partir del análisis de sensibilidad, se pudo determinar que una reducción en los consumos de agua de enfriamiento puede causar efectos marcados en el precio de corte del solketal, permitiendo que la producción a escalas por debajo de $10.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de procesamiento de glicerol sean viables con menores precios de venta de solketal.

Disminuyendo la relación acetona:glicerol empleada en la alimentación al reactor desde 6:1 a 4:1, se pudo bajar el precio de corte de 2.166 hasta $2.043 \text{ USD.tn}^{-1}$ para una planta que procesa $10.000 \text{ tn.año}^{-1}$ de glicerol. Adicionalmente, al reemplazar el condensador que implicaba un mayor consumo de agua de enfriamiento (E-105) por un aerocondensador, se pudo reducir los costos anuales de manera sustancial, a expensas de un aumento en la inversión total. Por medio de esta tecnología, se pudo obtener un precio de corte de $1.724 \text{ USD.tn}^{-1}$ con lo cual se muestra que el proceso puede ser factible económicamente a precios de venta por debajo de los precios de mercado actual.

Perspectivas

A partir de este trabajo resulta interesante continuar con la valorización catalítica por catálisis ácida del glicerol u otros derivados de la biomasa en productos de mayor valor agregado empleando el catalizador de zirconia sulfatada.

Además, luego de los estudios de simulación realizados, surge la necesidad de evaluar el proceso en escala laboratorio en flujo continuo para validar los resultados obtenidos por simulación, y obtener información más precisa de los tiempos de servicio del catalizador en un reactor continuo.

Estos ensayos deberían ser realizados con glicerol y acetona de grado técnico, para determinar si las impurezas aun en bajas concentraciones pueden afectar la vida útil del catalizador.

Adicionalmente, se puede estudiar el uso de otros promotores distintos al ácido sulfúrico, o la implementación de otros óxidos metálicos con mayor superficie específica, como los óxidos de zirconio mesoporosos, para mejorar la actividad del catalizador.

Anexos



Anexos

A.1. Diseño de equipos

A.1.1. Mezclador

Para el diseño del mezclador se consideró un tiempo de residencia de 15 min, con una relación altura (H_T) a diámetro del tanque (D_T) de 1,2 ($H/T = 1,2$), relación de diámetro de propulsor (D_{prop}) a diámetro del tanque de 0,3 ($D_{prop}/D_T = 0,3$) y un propulsor tipo Rushton. La velocidad de agitación (N) se fijó en 250 rpm de forma tal de obtener un tiempo de equilibrio (t_{eq}) mucho menor al tiempo de residencia. t_{eq} es el tiempo que tarda la dispersión en estabilizarse y se calcula empleando la Ecuación A1.1 desarrollada por Hong y Lee [195]. En dicha ecuación, We es el número de Weber, Re es el número de Reynolds, Fr es el número de Freud y μ_d y μ_c son las viscosidades de la fase dispersa y la fase continua respectivamente.

$$N \cdot t_{eq} = 1995,3 \left(\frac{D_p}{D}\right)^{-2,37} \left(\frac{We}{Re}\right)^{0,97} \frac{\mu_d}{\mu_c} Fr^{-0,66} \quad \text{Ec. A1.1}$$

A.1.2. Reactor

La expresión matemática de la velocidad de reacción (r) fue obtenida en el Capítulo 5 y se muestra en la Ecuación A1.2 en función de las actividades del glicerol (a_G), la acetona (a_A), el agua (a_W) y el solketal (a_S).

$$r = k a_G a_A - k' a_S a_W \quad \text{Ec. A1.2}$$

Las constantes cinéticas (k/k') de la Ecuación A1.2 se pueden expresar según las Ecuaciones A1.3 y A1.4.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. A1.3}$$

$$k = k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right) \quad \text{Ec. A1.4}$$

Tabla A1.1. Factor pre-exponencial y energías de activación de las reacciones directa e inversa de la cetalización de glicerol.

Parámetro	Reacción directa	Reacción inversa
K_0, k_0' ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	$8,64 \times 10^{18}$	$4,72 \times 10^{21}$
E_a, E'_a ($\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$)	88.130	99.749

El factor pre-exponencial de la reacción directa e inversa (k_0, k_0'), así como las energías de activación de ambas reacciones (E_a, E_a') se resumen en la Tabla A1.1.

La densidad del catalizador en el lecho fijo es necesaria para la estimación del volumen del lecho. El volumen de los reactores de lecho fijo incluyen el volumen ocupado por el catalizador (aproximadamente 40%) y el volumen de los poros del catalizador y los generados entre las partículas del catalizador (60%) [207]. Teniendo en cuenta la fracción del reactor ocupada por el sólido, y la densidad del catalizador, se puede estimar la densidad del lecho.

A.1.3. Columnas de destilación

Las columnas de destilación fueron simuladas rigurosamente a partir del módulo Distillation Column de UniSim. Previamente a la simulación rigurosa, se empleó el módulo Short Cut Distillation para determinar el número mínimo de platos (N_{min}), la relación de reflujo mínima (R_{min}) y el plato óptimo de alimentación, considerando una recuperación del componente liviano por tope del 99,99%. Luego, fijando una relación de reflujo (R_{op}) igual a 1,5 R_{min} , se obtuvo el número de platos teóricos (N_{op}).

Para efectuar la simulación rigurosa con el módulo Distillation Column, se ingresaron los caudales de alimentación, N_{op} , R_{op} y una recuperación del componente liviano del 99,99%. Adicionalmente se consideró una caída de presión por plato de 0,7 kPa para las columnas C-101 y C-102 y una caída de presión por plato teórico de 0,4 kPa para la columna rellena C-103.

En cuanto al diseño, el volumen de las columnas (V_C) fue calculado a partir del diámetro de columna (D_C) y de su altura (H_C), considerando una geometría cilíndrica.

Para las columnas de platos, C-101 y C-102, el diámetro (D_C) se calculó a partir de la Ecuación A1.5, en función del caudal volumétrico del vapor (q_v), el factor de inundación (f), la velocidad del vapor (v_{nf}) y la fracción geométrica del plato a través de la cual desciende el líquido (A_d/A_p).

$$D_C = \left(\frac{q_v}{f 4\pi v_{nf} \left(1 - A_d/A_p\right)} \right)^{0,5} \quad \text{Ec. A1.5}$$

Para el cálculo se consideró $f = 0,8$ y $A_d/A = 0,15$. Para determinar la velocidad del vapor se empleó la correlación de Fair [208], que se presenta en la Ecuación A1.6. En dicha ecuación, K es una constante empírica ($K = 0,21$), σ es la tensión superficial de la fase

líquida y ρ_l y ρ_v son las densidades de la fase líquida y vapor respectivamente (base de datos de UniSim).

$$v_{nf} = K \left(\frac{\sigma}{20} \right)^{0,2} \left(\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v} \right)^{0,5} \quad \text{Ec. A1.6}$$

Para la columna rellena, C-103, el diámetro (D_C) se calculó a partir de la Ecuación A1.7, en función del caudal másico del vapor (G_v), el factor de inundación (f), la velocidad de inundación (U_f) y la densidad del vapor (ρ_v).

$$D_C = \sqrt{\frac{4G_v}{f U_f \pi \rho_v}} \quad \text{Ec. A1.7}$$

Para el cálculo se consideró $f = 0,8$. Los valores de G_v y ρ_v fueron obtenidos a partir de la simulación y U_f se obtuvo a partir de la correlación de Leva [209] (Ecuaciones A1.8-A1.12).

$$f_Y = \exp(-3,1721 - 1,0371 \ln(F_{LG}) - 0,1501 \ln(F_{LG})^2 - 0,007544 \ln(F_{LG})^3) \quad \text{Ec. A1.8}$$

$$F_{LG} = \frac{G_L}{G_v} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad \text{Ec. A1.9}$$

$$f_Y = \frac{U_f^2 F_p}{g} \left(\frac{\rho_v}{\rho_{H_2O(L)}} \right) f(\rho_L) f(\mu_L) \quad \text{Ec. A1.10}$$

$$f(\rho_L) = -0,8787 + 2,6776 \left(\frac{\rho_{H_2O(L)}}{\rho_L} \right) - 0,6313 \left(\frac{\rho_{H_2O(L)}}{\rho_L} \right)^2 \quad \text{Ec. A1.11}$$

$$f(\mu_L) = 0,96 \mu_L^{0,19} \quad \text{Ec. A1.12}$$

En las Ecuaciones A1.8-A1.12, G_L es el caudal másico de la fase líquida y ρ_L su respectiva densidad; F_p es el factor de empaquetamiento ($F_p = 56$), g es la aceleración de la gravedad, f_Y es el factor de velocidad de inundación, $\rho_{H_2O(L)}$ la densidad del agua en fase líquida y μ_L la viscosidad de la fase líquida.

Las alturas de las columnas (H_C) se calcularon considerando los números de platos teóricos (N_{op}) obtenidos a partir de la simulación rigurosa y la altura entre dos platos contiguos. Para las columnas de platos C-101 y C-102 la altura entre dos platos contiguos fue fijada en 0,55 m. Para la columna rellena C-103 la altura equivalente de un plato teórico (HETP) fue calculada de acuerdo a la Ecuación A1.13, que tiene en cuenta el diámetro nominal del relleno (d_p) [208]. Como relleno se seleccionó un relleno aleatorio basado en anillos Pall metálicos de 1”.

$$HETP = 1,5 d_p + 0.5 \quad \text{Ec. A1.13}$$

A.1.4. Intercambiadores de calor

Para el diseño de los intercambiadores de calor, se consideró una diferencia de temperatura mínima de 10 °C entre las corrientes de proceso y las de servicios auxiliares, para evitar obtener áreas de intercambio excesivamente grandes. Adicionalmente se consideró una pérdida de carga de 10 kPa en todos los intercambiadores de calor que operan a presión atmosférica y una pérdida de carga de 4 kPa para aquellos intercambiadores que operan en vacío. Para el caso de los reboilers, la pérdida de carga del equipo se compensa con una columna líquida y para los efectos de la simulación se considera despreciable.

La simulación rigurosa de intercambiadores de calor permitió obtener el producto entre el área de intercambio y el coeficiente global de transferencia de energía (UA). A partir de datos de bibliografía para U [210] fue posible estimar el área para cada intercambiador. Con el objetivo de mantener una relación adecuada entre el costo de equipo y el espacio ocupado por los mismos, aquellos intercambiadores con áreas de intercambio menores a 10 m² se diseñaron como intercambiadores de doble tubo, mientras que aquellos con áreas de intercambio mayores a 10 m² se diseñaron como intercambiadores de tubo y coraza.

A.2. Estimación de las inversiones

La inversión en activo fijo (FCI) fue estimada empleando la técnica de costeo modular [196]. Esta técnica permite obtener el costo total de equipamiento, teniendo en cuenta los materiales empleados para su construcción, la presión operativa, instalación, impuestos y contingencias asociadas. El costo base de los equipos (C_p^0) fue estimado empleando la Ecuación A2.1 [196], la cual usa un parámetro de diseño (P_D) y constantes particulares ($K_{p,1}$, $K_{p,2}$, $K_{p,3}$) de cada equipo.

$$C_p^0 = \exp \{ K_{p,1} + K_{p,2} \log(P_D) + K_{p,3} [\log(P_D)]^2 \} \quad \text{Ec. A2.1}$$

En el caso de las bombas y los sopladores se empleó la Ecuación A2.2 en lugar de la A2.1 [211].

$$C_p^0 = K_{p,1} + K_{p,2} P_D^{K_3} \quad \text{Ec. A2.2}$$

Los valores de $K_{p,1}$, $K_{p,2}$, $K_{p,3}$ y P_D se encuentran en la Tabla A2.1.

Como el costo de los equipos puede cambiar cada año, es necesario actualizar los valores obtenidos de las correlaciones al año actual. La actualización del costo de los equipamientos se realizó empleando el índice CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index), como se muestra en la Ecuación A2.3.

$$C_p^1 = C_p^0 \frac{I_1}{I_0} \quad \text{Ec. A2.3}$$

Tabla A2.1. Valores de $K_{p,1}$, $K_{p,2}$, $K_{p,3}$ y rango de aplicación para el parámetro [196,211].

Equipo	$K_{p,1}$	$K_{p,2}$	$K_{p,3}$	P_D (unidad)	Rango	
					Min	Max
Reboiler	4,4646	-0,5277	0,3955	Area (m ²)	10	100
Tubo y coraza	4,3247	-0,3030	0,1634	Area (m ²)	10	1.000
Doble tubo	3,3444	0,2745	-0,0472	Area (m ²)	1	10
Columnas	3,4974	0,4485	0,1074	Volume (m ³)	0,3	520
Platos	2,9949	0,4465	0,3961	Area (m ²)	0,07	12,30
Plato relleno	2,4493	0,9744	0,0055	Volume (m ³)	0,03	628
Bomba centrifuga	3.300	48	1,2	Flow rate (L.s ⁻¹)	0,2	500
Motor de bomba o soplador	920	600	0,7	Power (kW)	1	2.500
Soplador	4.200	27	0,8	Flow rate (L.s ⁻¹)	200	5.000
Mezclador	3,8511	0,7009	-0,0003	Power (kW)	5	150
Aeroenfriador	4,0336	0,2341	0,0497	Area (m ²)	10	10.000

En la Ecuación A2.3, C_p^1 es el costo del equipamiento actualizado, y la relación I_1/I_0 representa la relación entre los índices CEPCI de los años 2001 ($I_0 = 397$) y 2019 ($I_1 = 607,5$).

A partir de los costos de equipos actualizados, el costo del módulo desnudo se obtuvo empleando la Ecuación A2.4

$$C_{BM} = C_p^1 F_{BM} \quad \text{Ec. A2.4}$$

F_{BM} es el factor del módulo desnudo, el cual tiene en cuenta los costos asociados con los materiales de construcción, la construcción, instalación y transporte del equipo. Los valores de F_{BM} fueron determinados a partir de nomogramas para los platos ($F_{BM} = 1$), el relleno de las columnas ($F_{BM} = 7$), el soplador ($F_{BM} = 3$) y el mezclador ($F_{BM} = 1,38$) [196]. Para el resto de los equipos, se calculó el F_{BM} a partir de la Ecuación A2.5 [196].

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_{Pr} \quad \text{Ec. A2.5}$$

En la Ecuación A2.5, B_1 y B_2 son constantes de cada equipo de proceso. Los valores empleados de B_1 y B_2 se informan en la Tabla A2.2.

Tabla A2.2. Valores de B_1 y B_2 [196].

Equipo	B_1	B_2
Doble tubo	1,74	1,55
Tubo y coraza o reboiler	1,63	1,66
Columnas	2,25	1,82
Bomba centrífuga	1,89	1,35
Aeroenfriador	0,96	1,21

F_M es un factor que tiene en cuenta el material de construcción del equipo. Dado que la planta emplea acetona, glicerol, solketal y agua, todos los equipamientos con excepción de las bombas van a ser diseñados empleando acero al carbón como material de construcción. Para las bombas se emplea hierro fundido. Para todos los casos, $F_M = 1$.

F_{Pr} es un factor que tiene en cuenta la presión operativa del equipo. Para todos los procesos trabajando a presión atmosférica se emplea $F_{Pr} = 1$, y para las columnas que operan en presiones menores a 50 kPa, $F_{Pr} = 1,25$ [196].

Para el caso de los reboilers, F_{Pr} fue estimado a partir de la Ecuación A2.6 [196], donde P es la presión manométrica (bar) y $C_{pr,1}$, $C_{pr,2}$ y $C_{pr,3}$ son constantes empíricas, las cual se informan en la Tabla A2.3.

$$F_{Pr} = \exp \{ C_{pr,1} + C_{pr,2} \log(P) + C_{pr,3} [\log(P)]^2 \} \quad \text{Ec. A2.6}$$

Tabla A2.3. Valores de C_1 , C_2 y C_3 [196].

Equipo	$C_{pr,1}$	$C_{pr,2}$	$C_{pr,3}$	Rango de presión (barg)
Tubo y coraza	0	0	0	$P < 5$
Reboiler	-0,00164	-0,00627	0,0123	$5 < P < 140$

El costo total asociado a cada equipo luego puede ser estimado, multiplicando el costo del módulo desnudo por un factor de 1,68, el cual tiene en cuenta impuestos (3%), contingencias (15%) e instalaciones auxiliares (50%). Finalmente, la inversión en activo dijo puede estimarse con la Ecuación A2.7.

$$FCI = \sum 1,68 C_{BM} \quad \text{Ec. A2.7}$$

A partir de la FCI, la inversión en capital de trabajo (TCI) puede calcularse, considerando que la misma representa un 20% de la FCI.

A.3. Balance de materia

Tabla A3.1: Balance de materia de las corrientes de proceso y servicios auxiliares

Corriente	Glicerol	Acetona	1	2	3	4
Fracción de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09
Temperatura (°C)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	61,6
Presión (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	100,6
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	14,7	13,4	124,2	20,9	145,1	145,1
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	1.250,0	778,4	6.903,8	1.830,3	8.734,1	8.734,1
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	1,0	1,0	8,7	1,5	10,2	10,7
Corriente	5	6	7	8	9	10
Fracción de vapor	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura (°C)	56,2	199,0	70,5	98,1	56,6	56,6
Presión (kPa)	82,9	101,3	109,2	114,8	101,3	111,3
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	125,6	19,6	125,6	14,7	110,8	110,8
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	6.397,1	2.337,0	6.397,1	269,0	6.125,4	6.125,4
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	8,0	2,7	8,0	0,3	7,7	7,7
Corriente	11	12	13	14	15	16
Fracción de vapor	0,00	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura (°C)	30,0	123,7	71,3	71,4	186,1	186,1
Presión (kPa)	101,3	9,0	2,2	111,3	10,2	111,3
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	110,8	19,6	13,3	13,3	6,2	6,2
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	6.125,4	2.337,0	1.756,4	1.756,4	580,7	580,3
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	7,7	2,7	2,2	2,2	0,5	0,5
Corriente	17	Efluente	Solketal	AE1	AE2	AE3
Fracción de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura (°C)	30,0	30,0	30,0	20,0	45,0	20,0
Presión (kPa)	101,3	104,8	101,3	200,0	190,0	200,0
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	6,2	14,7	13,3	98,8	98,8	2.754,5
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	580,3	269,0	1.756,4	1.779,9	1.779,9	49.622,3
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	0,5	0,3	2,2	1,8	1,8	49,7
Corriente	AE4	AE5	AE6	AE7	AE8	AE9
Fracción de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura (°C)	45,0	20,0	45,0	20,0	45,0	20,0
Presión (kPa)	190,0	200,0	195,0	200,0	190,0	200,0
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	2.754,5	423,0	423,0	193,3	193,3	131,7
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	49.622,3	7.620,0	7.620,0	3.481,8	3.481,8	2.372,1
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	49,7	7,6	7,6	3,5	3,5	2,4
Corriente	AE10	AE11	AE12	AE13	AE14	VM1
Fracción de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Temperatura (°C)	45,0	20,0	45,0	20,0	45,0	160,0
Presión (kPa)	190,0	200,0	190,0	200,0	190,0	618,1
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	131,7	40,6	40,6	79,8	79,8	31,5
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	2.372,1	730,6	730,6	1.436,8	1.436,8	567,5
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	2,4	0,7	0,7	1,4	1,4	0,6

Corriente	VM2	VA1	VA2	VA3	VA4
Fracción de vapor	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
Temperatura (°C)	159,4	250,0	249,8	250,0	249,9
Presión (kPa)	608,1	3.977,6	3.967,6	3.977,6	3.973,6
Flujo molar (kmol.h ⁻¹)	31,5	143,5	143,5	5,8	5,8
Flujo másico (kg.h ⁻¹)	567,5	2.585,3	2.585,3	104,1	104,1
Flujo volumétrico (m ³ .h ⁻¹)	0,6	2,6	2,6	0,1	0,1

Tabla A3.2: Fracciones molares de las corrientes de proceso

Corriente	Glicerol	Acetona	1	2	3	4
Fracción Glicerol	0,9055	0,0000	0,0000	0,9273	0,1337	0,0424
Fracción Acetona	0,0000	1,0000	0,9377	0,0000	0,8024	0,7111
Fracción H ₂ O	0,0945	0,0000	0,0623	0,0663	0,0629	0,1543
Fracción Solketal	0,0000	0,0000	0,0000	0,0064	0,0009	0,0923
Corriente	5	6	7	8	9	10
Fracción Glicerol	0,0000	0,3143	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fracción Acetona	0,8219	0,0000	0,8219	0,0070	0,9301	0,9301
Fracción H ₂ O	0,1781	0,0011	0,1781	0,9930	0,0699	0,0699
Fracción Solketal	0,0000	0,6845	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corriente	11	12	13	14	15	16
Fracción Glicerol	0,0000	0,3143	0,0028	0,0028	0,9786	0,9786
Fracción Acetona	0,9301	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fracción H ₂ O	0,0699	0,0011	0,0017	0,0017	0,0000	0,0000
Fracción Solketal	0,0000	0,6845	0,9955	0,9955	0,0214	0,0214
Corriente	17	Efluente	Solketal			
Fracción Glicerol	0,9786	0,0000	0,0028			
Fracción Acetona	0,0000	0,0070	0,0000			
Fracción H ₂ O	0,0000	0,9930	0,0017			
Fracción Solketal	0,0214	0,0000	0,9955			

A.4. Alternativas tecnológicas del proceso productivo

En el Capítulo 5 se demostró que la presencia de agua en la reacción desfavorece la reacción de síntesis de solketal y a la vez limita el equilibrio termodinámico. Por esta razón, el empleo de tecnologías como la destilación reactiva o el reactor de pervaporación resultan interesantes para mejorar las conversiones del proceso global, y superar las conversiones determinadas por el equilibrio químico. Estas tecnologías permiten separar selectivamente el agua del medio de reacción, o aumentar la concentración de acetona en el reactor.

En esta sección se desarrollan las expresiones que permiten modelar el comportamiento de un reactor de convencional de lecho fijo, de un reactor de pervaporación y de destilación reactiva. Los modelos desarrollados se emplearon para evaluar el impacto de las distintas variables operativas sobre la performance de cada tecnología.

Adicionalmente, debido al alto consumo de agua de refrigeración observado en el proceso convencional desarrollado en el Capítulo 6 en el intercambiador E-105, se propone el reemplazo del mismo por un aerocondensador de forma de reducir los costos asociados al enfriamiento.

Las tecnologías propuestas finalmente son comparadas por medio de estudios tecno-económicos.

A.4.1. Reactor de lecho fijo

Los reactores catalíticos de tipo lecho fijo representan los reactores más utilizados en la industria de procesos cuando no se observa una rápida desactivación del catalizador. En este tipo de reactores, las pastillas de catalizador se encuentran ubicadas en un recipiente generalmente cilíndrico y vertical formando un lecho catalítico, el cual es atravesado por el flujo de reactivos y productos. Entre las ventajas de los reactores de lecho fijo, destacan su sencillez de construcción, por no presentar elementos móviles, y generar un tipo de flujo bien definido, el cual suele aproximarse razonablemente al flujo pistón.

En la industria de procesos, típicamente se utilizan lechos fijos adiabáticos por su mayor simplicidad en casos que las reacciones sean moderadamente exo o endotérmicas y no se encuentren limitadas por el equilibrio, mientras que en reacciones donde los cambios de temperaturas producidos en el reactor limiten la posición del equilibrio químico se suelen emplear disposiciones multilechos con intercambio de calor entre etapas o la inyección de una alimentación fría (quenching). Por otro lado, en reacciones donde se requiere un control más severo, a temperaturas más elevadas, se suelen preferir reactores multitubulares, o reactores donde los lechos son calentados por medio de un horno.

Modelado de reactores catalíticos de lecho fijo

En el modelado de reactores de lecho fijo, se requieren las expresiones cinéticas apropiadas, y el modelado de los fenómenos de transporte que ocurren en la escala de la pastilla de catalizador y del lecho relleno. Para la escala del lecho relleno, en bibliografía se encuentra una serie de modelos con distintos grados de sofisticación dependiendo de la precisión que se requiera en los parámetros estimados.

Según la clasificación dada por Froment y Bischoff [212] los modelos pueden ser agrupados en dos categorías: pseudo-homogéneos y heterogéneos. Los modelos pseudo-homogéneos, a diferencia de los heterogéneos, consideran una alta velocidad de transferencia entre las fases, de manera que en el tratamiento se adopta una pseudo-fase. En ambas categorías los modelos más simples son unidimensionales, suponiendo que la dinámica del fluido puede aproximarse al flujo pistón en dirección axial. Estos modelos pueden complejizarse incluyendo términos de mezclado en dirección axial, o usando un modelo 2D que tenga en cuenta los gradientes radiales.

En esta sección, se utilizará el modelo pseudo-homogéneo unidimensional para comparar las tecnologías por su sencillez. Este modelo se plantea bajo la hipótesis que la distribución de flujo en la sección del reactor es uniforme, con un perfil plano de velocidad en la dirección radial (flujo pistón) y que no existen gradientes radiales de temperatura ni concentración para cada posición axial.

En base a estas suposiciones los balances de materia y energía quedan planteados según las ecuaciones:

Balance de materia:

$$u \frac{d\bar{C}_i}{dz} = \alpha_i r_a \quad \text{Ec. A.4.1}$$

Balance de energía:

$$u\rho C_p \frac{d\bar{T}}{dz} = -\frac{2h_T}{R_L}(\bar{T} - T_w) + (-\Delta H)r_a \quad \text{Ec. A.4.2}$$

donde u es la velocidad de la corriente, \bar{C}_i es la concentración del componente i en una determinada posición axial, α_i el coeficiente estequiométrico del componente i , ρ es la densidad de la corriente, C_p su calor específico, \bar{T} la temperatura en la posición axial, T_w la temperatura en la pared, h_T el coeficiente de transferencia pelicular, R_L el radio del tubo, ΔH el calor de reacción y r_a la velocidad de reacción efectiva.

Teniendo en cuenta que, para la reacción estudiada, el calor de reacción es bajo ($-11,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) no se esperan grandes cambios de temperatura en el reactor. Por lo tanto, para facilitar la resolución del sistema, consideraremos que el reactor opera isotérmicamente. La velocidad de reacción efectiva se puede obtener a partir del balance de conservación de masa en el interior de la capa activa de un catalizador esférico:

$$\frac{1}{l^2} \frac{d}{dl} \left(D_{eff,i} l^2 \frac{dC_{s,i}}{dl} \right) - \alpha_i r = 0 \quad \text{Ec. A.4.3}$$

donde l es el radio de la pastilla de catalizador, $D_{\text{eff},i}$ es la difusión efectiva del componente i , $C_{s,i}$ la concentración del componente i , α_i el coeficiente estequiométrico del componente i , y r la velocidad de reacción expresada en función del volumen del catalizador.

La Ecuación A.4.3 tiene como condiciones de contorno la condición de simetría en $l = 0$, y que las concentraciones de los componentes en $l = L_p$ (radio de la partícula) es igual a la del seno del fluido.

$$\frac{dC_{s,i}}{dl} = 0 \quad \text{en } l = 0 \quad \text{Ec. A.4.4}$$

$$C_{s,i} = \bar{C} \quad \text{en } l = L_p \quad \text{Ec. A.4.5}$$

A partir de las Ecuaciones A.4.3 – A.4.5 se puede obtener la variación de las concentraciones y fracciones molares en el interior de la pastilla de catalizador por medio de una resolución numérica. Con estos resultados, las velocidades de reacción efectivas pueden ser calculadas usando la Ecuación A.4.6.

$$r_a = \frac{\int_0^{L_p} r \, dl}{L_p} \quad \text{Ec. A.4.6}$$

A.4.2. Reactor de pervaporación

En las reacciones limitadas por el equilibrio donde el agua es uno de los productos, los reactores de pervaporación resultan una solución atractiva para aumentar el rendimiento de la reacción evitando usar grandes cantidades de reactivos. En esta tecnología a diferencia de la destilación reactiva, el equilibrio líquido vapor no domina la separación, y únicamente la especie que permea por la membrana sufre un cambio de fase, por lo cual los consumos de energía son menores que en la destilación.

Los reactores de pervaporación se basan en el uso de una membrana permosselectiva, que permite la separación de uno o más componentes de una mezcla líquida a partir de la vaporización parcial del compuesto. El permeado se mantiene en vacío con un bombeo continuo, o es purgado con una corriente de gas para eliminar los efectos de presión osmótica, y se induce el transporte de materia a través de la membrana.

Para la construcción del modelo, el reactor elegido será un reactor de lecho fijo con una membrana que permite permear selectivamente el agua en las paredes del reactor, como se muestra en la Figura A.4.1.

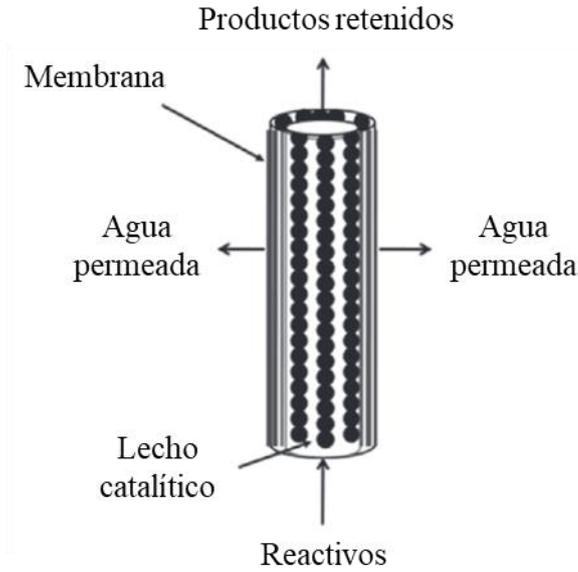


Figura A.4.1: Esquema del reactor de membrana modelado [213].

Siguiendo el modelo planteado para el reactor de lecho fijo, los balances de materia y energía se pueden plantear según:

Balance de materia:

$$u \frac{d\bar{C}_l}{dz} = \alpha_i r_a - J_i \cdot \frac{2}{R_L} \quad \text{Ec. A.4.7}$$

Balance de energía:

$$u\rho C_p \frac{d\bar{T}}{dz} = -\frac{2h_T}{R_L}(\bar{T} - T_W) + (-\Delta H)r_a + \frac{2}{R_L} \sum_{i=1}^n (-\Delta H_{vap,i})J_i. \quad \text{Ec. A.4.8}$$

donde J_i es el flujo del componente i a través de la membrana permeable, y $\Delta H_{vap,i}$ el calor de vaporización del componente i .

Para membranas inorgánicas constituidas por zeolitas, el flujo a través de la membrana J_i se puede modelar considerando dos zonas distintas, la zona del soporte y la zona de la zeolita.

El flujo a través del soporte se encuentra gobernado por el diámetro de poro, y dado que en estos soportes los diámetros de poros son menores a 400 nm, el flujo se encuentra principalmente en el régimen Knudsen [214]. Por lo tanto, el balance de materia en la capa de soporte toma la expresión de la Ecuación A.4.9.

$$J_i = \frac{\varepsilon_s D_{Kn}}{l_s RT} (f_i^{zs} - f_i^p) \quad \text{Ec. A.4.9}$$

donde ε_s es la porosidad del soporte, l_s el espesor de la capa, R la constante universal de los gases, T la temperatura, f_i^{zs} y f_i^p las fugacidades del componente i en la interfaz zeolita-soporte y el permeado respectivamente, y D_{Kn} el coeficiente de difusión Knudsen que puede ser calculado a partir de la Ecuación A.4.10.

$$D_{Kn} = \frac{\Phi}{3} \sqrt{\frac{2k_B T}{PM_i}} \quad \text{Ec. A.4.10}$$

donde Φ es el diámetro de poro del soporte, k_B la constante de Boltzmann y PM_i la masa molecular del componente i .

En la zeolita, el flujo por la membrana puede escribirse en analogía a la permeación de un gas [215] como:

$$J_i = \frac{P_{Bi}}{l_z} (f_i^l - f_i^{zs}) \quad \text{Ec. A.4.11}$$

donde l_z es el espesor de la membrana zeolítica, P_{Bi} la permeabilidad transmembrana del componente i , y f_i^l y f_i^{zs} representan las fugacidades en la fase líquida y en la interfaz zeolita-soporte.

Reorganizando las Ecuaciones A.4.9 y A.4.11 se puede obtener una expresión del flujo en la membrana en función de la diferencia de fugacidades entre la fase líquida, y el permeado:

$$J_i = \frac{1}{\frac{l_s RT}{\varepsilon D_{Kn}} + \frac{l_z}{P_{Bi}}} (f_i^l - f_i^p) \quad \text{Ec. A.4.12}$$

Las fugacidades en la fase líquida y el fluido permeado pueden calcularse a partir de las Ecuaciones A.4.13 y A.4.14 respectivamente

$$f_i^l = x_i \gamma_i p_i^{vap} \quad \text{Ec. A.4.13}$$

$$f_i^p = y_i p_i^p \quad \text{Ec. A.4.14}$$

donde x_i es la fracción molar del componente i , γ_i el coeficiente de actividad del componente i , p_i^{vap} la presión de vapor, y_i la fracción molar del componente i en el fluido permeado y p_i^p la presión total en el fluido permeado.

A.4.3. Destilación reactiva

La destilación reactiva combina en un mismo equipo un proceso de separación y reacción mejorando así la performance de un proceso. En la industria existen varios ejemplos de procesos que emplean columnas de destilación reactiva para mejorar la efectividad en costos y reducir el número de equipos en una planta química. Los casos más exitosos

representan la producción de MTBE y la de metil-acetato en las cuales una columna de destilación reactiva es alimentada con los reactivos, y genera los productos puros.

Esta clase de reactores se destacan dado que permiten sobrepasar limitaciones impuestas por el equilibrio químico y alcanzar altas selectividades a un producto deseado. Por estas ventajas, estos reactores resultan de gran interés para reacciones de cetalización, hidrogenación, alquilación, e hidratación.

En la actualidad los modelos más empleados para la resolución de estos balances son los modelos que consideran que todas las etapas se encuentran en equilibrio, y los modelos donde se tiene en cuenta la dinámica de la columna. Teniendo en cuenta que la reacción de cetalización de glicerol tiene una cinética rápida y se aproxima al equilibrio químico en bajos tiempos de reacción, en este trabajo se empleará un modelo de equilibrio.

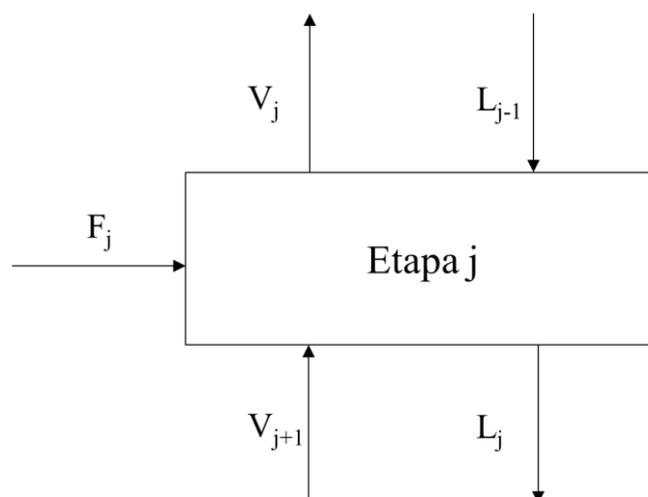


Figura A.4.2: Representación esquemática de las entradas y salidas de una etapa genérica.

Para la construcción del modelo, se sigue la representación esquemática de una etapa genérica como se muestra en la Figura A.4.2.

El balance de materia por etapa queda definido como:

$$V_j \cdot y_{i,j} + L_j \cdot x_{i,j} - V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} - L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} = \alpha_i \xi_j + F_j \cdot z_{i,j} \quad \text{Ec. A.4.15}$$

donde i indica el componente, j la etapa de la columna, F el caudal molar de alimentación, V el caudal molar de la fase vapor, L el caudal molar de la fase líquida, x la fracción molar en la fase líquida, y la fracción molar en la fase vapor, z la fracción molar en la corriente de entrada, α el coeficiente estequiométrico y ξ el avance de la reacción.

En este modelo, se asume que las corrientes de vapor y líquido que salen de la etapa se encuentran en equilibrio, por lo tanto, se puede plantear el equilibrio entre la fase líquida y vapor como:

$$x_{i,j} \gamma_{i,j} p_{i,j}^{vap} = y_{i,j} p_j \quad \text{Ec. A.4.16}$$

donde p es la presión del sistema y p^{vap} la presión de vapor a la temperatura del plato.

El equilibrio químico en las etapas con reacción queda planteado como:

$$K_{eq,j} = \prod a_i^{\alpha_i} \quad \text{Ec. A.4.17}$$

donde $K_{eq,j}$ es la constante de equilibrio a la temperatura del plato j y a es la actividad del componente i .

El balance de energía queda planteado como:

$$V_j \cdot H_j + L_j \cdot h_j - V_{i,j+1} \cdot H_{j+1} - L_{i,j-1} \cdot h_{j-1} = \xi_j (-\Delta H_{reac}) + F_j \cdot h_j \quad \text{Ec. A.4.18}$$

donde H es la entalpía en la fase vapor y h la entalpía en la fase líquida referidas a 293,15 K y ΔH_{reac} el calor de reacción

Por otro lado, en el reboiler y el condensador los balances están planteados en las Ecuaciones A.4.19 y A.4.20 respectivamente:

$$V_j \cdot H_j + L_j \cdot h_j - V_{i,j+1} \cdot H_{j+1} - L_{i,j-1} \cdot h_{j-1} = \xi_j (-\Delta H_{reac}) + F_j \cdot h_j + Q_c \quad \text{Ec. A.4.19}$$

$$V_j \cdot H_j + L_j \cdot h_j - V_{i,j+1} \cdot H_{j+1} - L_{i,j-1} \cdot h_{j-1} = \xi_j (-\Delta H_{reac}) + F_j \cdot h_j - Q_f \quad \text{Ec. A.4.20}$$

donde Q_c y Q_f representan el calor en el reboiler y el condensador respectivamente.

Las entalpías en la fase vapor y líquida pueden calcularse a partir de las ecuaciones:

$$H = \sum_{i=1}^n y_i \left(\Delta H_{vap,i} + \int_{T=293,15 K}^T C p_i^v \cdot dT \right) \quad \text{Ec. A.4.21}$$

$$h = \sum_{i=1}^n x_i \left(\int_{T=293,15 K}^T C p_i^l \cdot dT \right) \quad \text{Ec. A.4.22}$$

A.4.4. Estimación de propiedades

Los coeficientes de difusión para el agua, glicerol y solketal fueron estimados utilizando las Ecuaciones 5.22 – 5.25 del Capítulo 5, dado que estos se encuentran en concentraciones diluidas donde la ecuación de Stokes-Einstein son válidas. Para el caso de la acetona, el coeficiente de difusión a dilución infinita luego es corregido por un factor termodinámico como se muestra en la Ec. A.4.23 [216,217].

$$D_{ac,m} = D_{ac,m}^0 \left[1 + \frac{d \ln \gamma_{ac}}{d \ln x_{ac}} \right]^{0,64} \quad \text{Ec. A.4.23}$$

Los calores específicos en fase líquida se estimaron según la Ecuación A.4.24. Los coeficientes para la acetona y el agua fueron extraídos del Perry's Chemical Engineers Handbook [208], mientras que los de solketal y glicerol fueron estimados utilizando el método de contribución de grupos propuesto por Ruzicka y Domalski [218].

$$C_p (J.mol^{-1}.K^{-1}) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad \text{Ec. A.4.24}$$

Tabla A.4.1: Coeficientes para la estimación de los calores específicos en fase líquida utilizando la Ecuación A.4.24.

Componente	a	b	c x 10 ³	d x 10 ⁵	e x 10 ⁹
Glicerol	365,804	-2,406	6,677	0	0
Acetona	135,600	-0,177	0,284	0,067	0
Solketal	160,123	-0,168	1,48	0	0
Agua	276,37	-2,09	8,125	1,412	9,37

Los calores específicos en la fase vapor para el glicerol y el solketal fueron estimados mediante la Ecuación A.4.24, utilizando el método de Joback y Reid [219]. Los calores específicos de la acetona y agua fueron estimados utilizando la Ecuación A.4.25 [208].

Tabla A.4.2: Coeficientes para la estimación de los calores específicos en fase vapor para el glicerol y el solketal utilizando la Ecuación A.4.24.

Componente	a	b	c x 10 ⁴	d x 10 ⁷	e x 10 ⁹
Glicerol	14,325	0,397	-2,338	53,4	0
Solketal	-26,169	0,999	-9,098	3,619	0

$$C_p (J.mol^{-1}.K^{-1}) = a + b \left[\frac{c/T}{\sinh(c/T)} \right]^2 + d \left[\frac{e/T}{\sinh(e/T)} \right]^2 \quad \text{Ec. A.4.25}$$

Tabla A.4.3: Coeficientes para la estimación de los calores específicos en fase vapor para la acetona y el agua utilizando la Ecuación A.4.25.

Componente	a x 10 ⁴	b x 10 ⁵	c x 10 ³	d x 10 ⁶	e
Acetona	5,704	1,632	1,607	9,680	731,5
Agua	3,336	0,2679	2,610	0,889	1.169

En la Tabla A.4.4 se resumen los valores de calor latente de vaporización para cada compuesto a 20 °C. Los calores latentes del glicerol y la acetona fueron extraídos de la base de datos NIST, para el agua se estimó el calor latente a partir de las correlaciones obtenidas del Perry's Chemical Engineers Handbook [208]. Por otro lado, el calor latente del solketal a su temperatura de ebullición fue estimado utilizando el método de Joback [219] y el calor latente de vaporización a 20 °C se calculó utilizando la correlación de Watson [220].

$$\Delta H_{vap,2} = \Delta H_{vap,1} \left(\frac{1 - T_{r,2}}{1 - T_{r,1}} \right)^{0,38} \quad \text{Ec. A.4.26}$$

donde el subíndice 1 y 2 hacen referencia a las temperaturas reducidas $T_{r,1}$ y $T_{r,2}$.

Tabla A.4.4: Calores latente de vaporización a 20 °C.

Componente	Glicerol	Acetona	Solketal	Agua
ΔH_{vap} (J.mol ⁻¹)	91.700	31.270	68.200	43.870

Las presiones de vapor de los componentes a distintas temperaturas fueron estimadas utilizando la Ecuación A.4.27.

$$\ln(P_{vap}) = a + \frac{b}{T} + c \ln(T) + dT^e \quad \text{Ec. A.4.27}$$

En la Tabla A.4.5 se resumen los valores de las constantes a, b, c, d y e para cada componente las cuales fueron extraídas de bibliografía para el caso del glicerol, acetona y agua [208], mientras que los del solketal fueron estimados aplicando el método de Myrdal [221].

Tabla A.4.5: Coeficientes para la estimación de las presiones de vapor utilizando la Ecuación A.4.27.

Componente	a	b	c	d x10 ⁶	e
Glicerol	124,833	-15.535	-13,526	0	0
Acetona	69,006	-5.599	-7,098	6,224	2
Solketal	102,478	-10.901	-10,976	0	0
Agua	73,649	-7.258	-7,304	4,165	2

A.4.5. Consideraciones y algoritmos

Con el objetivo de reducir el tiempo de la simulación, se considerará que los reactores de lecho fijo y de pervaporación trabajan de manera isotérmica. La resolución de las ecuaciones diferenciales (Ec A.4.7 y A.4.8) fueron realizadas empleando una discretización de diferencias finitas hacia adelante, mientras que la resolución de la Ecuación A.4.6, fue realizada con el método de integración numérica Simpson 3/8. Para asegurar que la solución final obtenida no depende del paso utilizado, cada simulación se volvió a llevar a cabo 2 veces más reduciendo el paso, para confirmar la independencia de los resultados con el paso.

El modelado riguroso de una destilación reactiva incluye la resolución acoplada de los balances de energía, materia y equilibrios líquido-vapor y químico en cada plato de la columna.

El proceso de destilación reactiva fue simulado empleando el software Unisim Design 460.1 mediante la unidad Columna de destilación, empleando el modelo termodinámico UNIQUAC y modelando la reacción química como una reacción de equilibrio. Para el modelado de la reacción se empleó la relación entre la constante de equilibrio y la temperatura obtenida en un trabajo previo [193]. Para la alimentación a la torre se consideró que la acetona es alimentada en el último plato de reacción en fase vapor a la temperatura de saturación, mientras que el glicerol es alimentado a 50°C en el primer plato reactivo de la torre.

A.4.6. Discusión de resultados

Reactor lecho fijo y de pervaporación

Como primer abordaje, se realizó una comparación entre el reactor de lecho fijo y el de pervaporación despreciando la difusión en la pastilla del catalizador. En este abordaje, se decidió fijar un LHSV de 2h^{-1} considerando una corriente de entrada al reactor de $1.000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de glicerol.

Para el reactor de pervaporación, se seleccionó una membrana compuesta por zeolita NaA sobre un soporte de alúmina dado que en bibliografía estos materiales muestran un buen factor de separación agua/acetona (250) [49]. Los espesores del soporte (l_s) y de la zeolita (l_z) empleados para la simulación fueron de 1,3 mm y 6 μm respectivamente, los cuales se encuentran en el rango de espesores encontrados en este tipo de membranas [215]. La porosidad (ϵ) y el diámetro de poro (Φ) del soporte, y la permeabilidad transmembrana

del agua en la zeolita (P_{Bi}) fueron seleccionados según valores de bibliografía [215], y se encuentran resumidas en la Tabla A.4.6.

Tabla A.4.6: Características de la membrana.

Parámetro	Valor
Espesor de soporte (l_s)	1,3 mm
Porosidad soporte (ϵ)	0,345
Diámetro de poro del soporte (Φ)	163,7 nm
Espesor de zeolita (l_z)	6 μm
Permeabilidad transmembrana de la zeolita (P_{Bi})	$2,022 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$

De manera de corroborar que el flujo de agua a través de la membrana se encuentra bien modelado, se realizó una simulación en las mismas condiciones de presión de lado del permeado (2 mbar) y temperatura de reacción (60 °C) que el trabajo de Roldan et al. [49]. A partir de esta simulación, se obtuvo un flujo a través de la membrana de $0,50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ el cual se encuentra en el orden al flujo del material ZA1 ($0,15 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) del trabajo de Roldan et al. [49], el cual tenía un espesor de soporte de membrana 3 veces más grande que el utilizado en este trabajo (3,5 mm). Esto nos permite verificar que el modelo empleado describe correctamente el flujo de agua a través de esta zeolita.

Los dos reactores fueron simulados a distintas condiciones de temperatura de reacción, relación Ac:Gli, porcentaje de agua en la alimentación y relación longitud/diámetro de reactor. Para el caso del reactor de pervaporación se consideró una presión en la zona permeada de 1 mbar. La Tabla A.4.7 muestra las conversiones alcanzadas a la salida del reactor (X), y las velocidades de reacción al alcanzar un 15% de conversión (r_i) para el reactor de lecho fijo y el de pervaporación.

Para todos los casos no se observaron diferencias en las conversiones a lo largo de la longitud del reactor de lecho fijo y el reactor de pervaporación, indicando así que la mayor inversión requerida en un reactor de membrana en flujo continuo no se justifica. En bibliografía solamente existe un trabajo reportando la síntesis de solketal empleando un reactor de membrana en un proceso semicontinuo, reportando conversiones que superan las del equilibrio al emplear la membrana en el medio de reacción [49].

La diferencia observada en este trabajo puede estar relacionado con que, al trabajar en un proceso semicontinuo, el área de la membrana no está estrictamente fijada por las

dimensiones del reactor, como lo es en el caso del reactor de membrana empleado, donde la membrana se encuentra en las paredes del mismo.

Tabla A.4.7: Comparación entre las conversiones a la salida del reactor, y velocidades de reacción a 15% de conversión en diferentes condiciones operativas para un reactor de lecho fijo y uno de pervaporación. LHSV = 2h^{-1} , Presión del lado permeado = 1 mbar, caudal de entrada = $1.000\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, relación longitud a diámetro de reactor (RLD) de lecho fijo = 5, RLD pervaporación = 100.

T (°C)	Ac/Gli	% p/p de agua en glicerol	Lecho fijo		Pervaporación	
			X (%)	r_i (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	X (%)	r_i (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)
40	4	0	72,74	2,684	74,22	2,360
60	4	0	65,20	18,19	69,69	18,19
80	4	0	58,04	104,4	69,01	99,77
40	2	0	56,20	2,407	57,56	2,198
40	6	0	79,92	2,507	81,26	2,399
40	4	5	67,19	2,044	68,83	1,901
40	4	10	62,39	1,566	64,10	1,566
40	4	20	54,63	1,094	56,33	1,094

Al poder emplear un área de membrana más grande en este tipo de procesos, la cantidad de agua que se elimina de la reacción puede ser mayor que en el proceso continuo, permitiendo así alcanzar conversiones superiores al equilibrio.

La Figura A.4.3 muestra el efecto del diámetro de pastilla del catalizador sobre la evolución de la conversión en el lecho reactivo. A partir del gráfico se puede observar que el aumento en el diámetro de pastilla implica una disminución en las velocidades de reacción observadas, y, para pastillas con diámetros mayores a 20 mm, afecta a la máxima conversión que pueda ser alcanzada en un reactor. Para pastillas con diámetros de hasta 8 mm, los efectos difusivos no son muy fuertes, y las velocidades de reacción al inicio permanecen casi constantes, alcanzando el equilibrio químico empleando solo un 20% del reactor. Por otro lado, en pastillas con diámetro de 12 y 16 mm, los efectos difusivos empiezan a tomar importancia, y las conversiones de equilibrio son alcanzadas empleando un 40% y un 80% del volumen de reactor respectivamente.

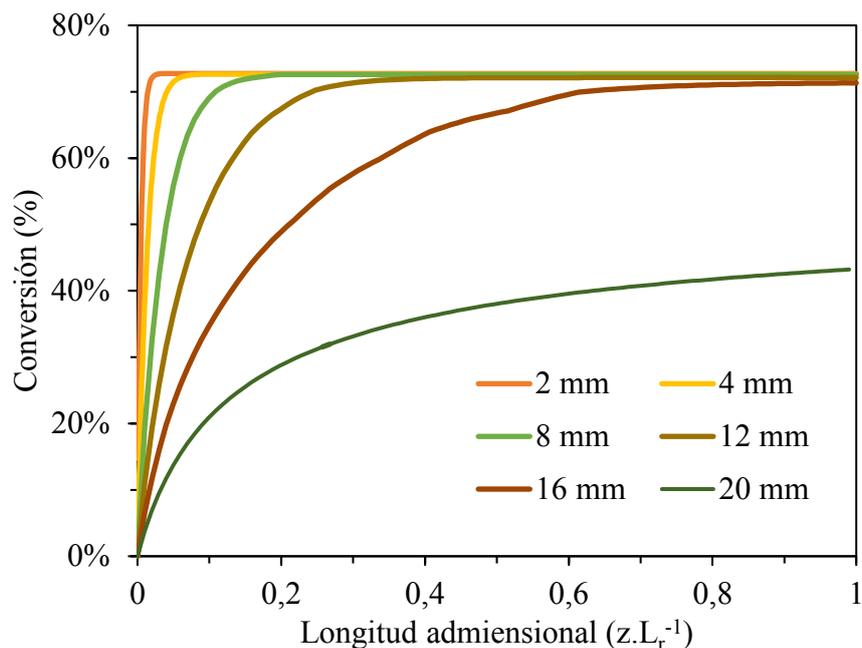


Figura A.4.3: Efecto del diámetro de pastilla de catalizador sobre las conversiones alcanzadas en el lecho. LHSV = 8 h^{-1} .

Destilación reactiva

El modelado de reactores con destilación acoplada empleando simuladores de procesos como los proporcionados por Aspen han demostrado predecir correctamente resultados experimentales al emplear modelos termodinámicos que consideren la no idealidad del equilibrio líquido-vapor como los modelos NRTL, WILSON o UNIQUAC [125,222].

Los resultados experimentales de la simulación, a diferentes presiones en el tope de la columna se muestra en la Figura A.4.4.

La conversión a solketal se ve favorecida al trabajar a menores presiones, dado que, al trabajar a una menor presión, la temperatura alcanzada en los platos reactivos es menor, favoreciendo así el equilibrio químico. Para continuar el estudio, se decidió trabajar con una presión de 1 bar de forma que en toda la columna la temperatura sea mayor a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. El efecto de las etapas de reacción empleadas en la torre a diferentes etapas de agotamiento sobre la conversión de glicerol se muestra en la Figura A.4.5.a. Se puede observar que el aumento de las etapas de reacción de 2 a 5 no genera ventaja alguna en las conversiones de glicerol.

Con respecto a la cantidad de etapas de agotamiento, se observa una leve mejora en la conversión (1%) al pasar de 2 a 4 etapas de agotamiento, pero el uso de más de 4 etapas de agotamiento parecería no mostrar mayores beneficios.

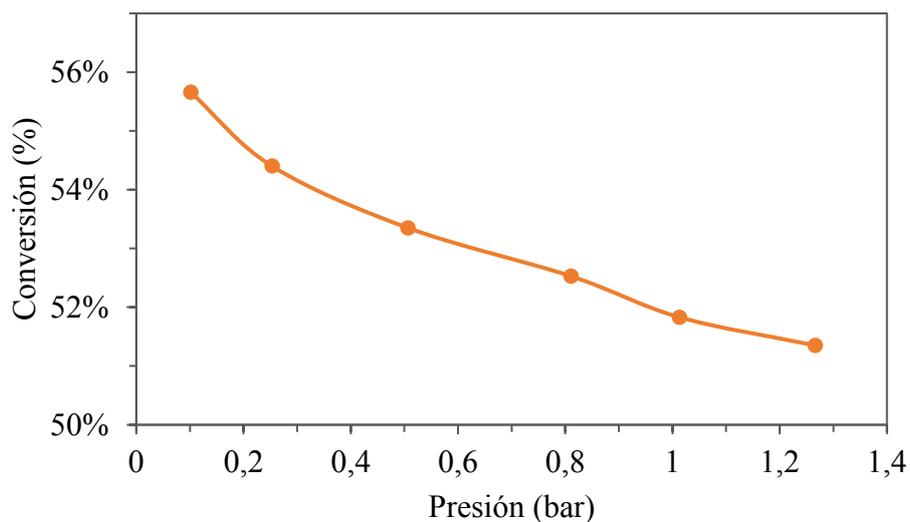
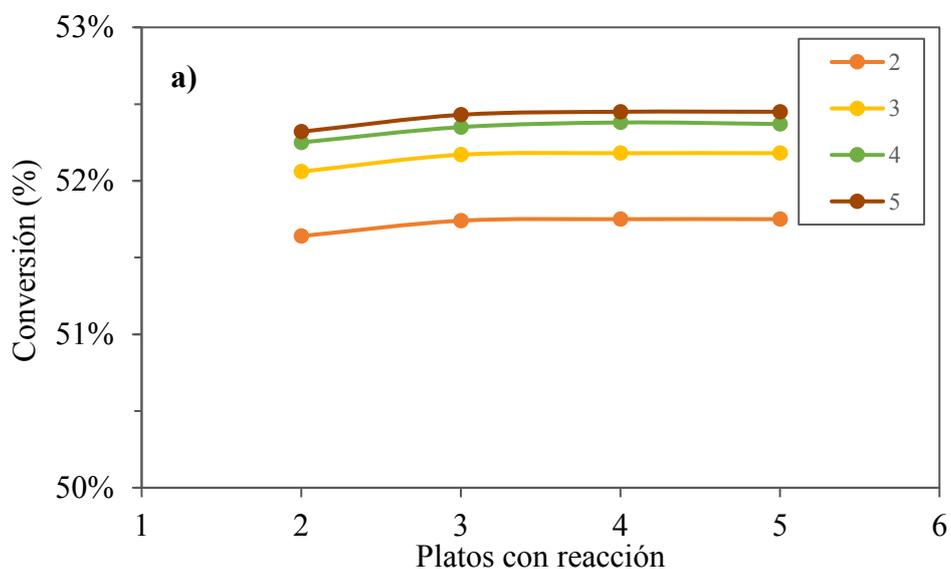


Figura A.4.4: Efectos de la presión en el tope de la columna sobre la conversión de glicerol obtenida. Condiciones experimentales: Relación Ac:Gli = 4:1, Reflujo = 0,75, número de platos de rectificación = 2, números de platos de agotamiento = 2, número de platos con reacción = 2.

Al observar el comportamiento de la reacción frente al número de etapas de rectificación empleada (Figura A.4.5.b), se observa que el aumento del número de etapas en la rectificación provoca una disminución en las conversiones observadas. Esta disminución se debe a que, al incrementar el número de platos de rectificación, la concentración de agua en los platos con reacción aumenta, desplazando el equilibrio químico hacia los reactivos.



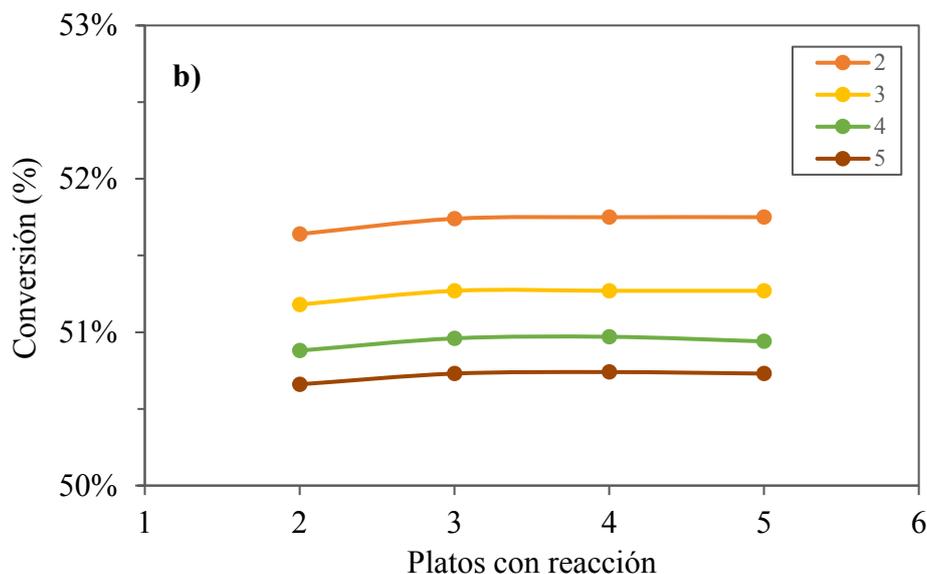


Figura A.4.5: a) Efectos de la cantidad de platos de reacción de la columna sobre la conversión alcanzada, empleando distintos números de platos de agotamiento. Condiciones experimentales: Relación Ac:Gli = 4:1, Reflujo = 0,75, P = 1 bar, números de platos de rectificación = 2. **b)** Efectos de la cantidad de platos de reacción de la columna sobre la conversión alcanzada, empleando distintos números de platos de rectificación. Condiciones experimentales: Relación Ac:Gli = 4:1, Reflujo = 0,75, P = 1 bar, números de platos de agotamiento = 2.

Para definir la relación Ac:Gli y reflujo a utilizar, se estudió el impacto de estas variables sobre la conversión. La Figura A.4.6 muestra cómo se ven afectadas las conversiones alcanzadas en el reactor al modificar la relación Ac:Gli y el reflujo conjuntamente. El aumento en la relación Ac:Gli provoca una mayor concentración de acetona en los platos reactivos, desplazando así el equilibrio químico hacia los productos, y alcanzando conversiones más elevadas. Este mismo comportamiento se observa al aumentar el reflujo de la torre, permitiendo obtener conversiones por encima de las composiciones de equilibrio que se pueden observar en un reactor convencional. Por ejemplo al trabajar con una relación Ac:Gli de 4:1, se observa que con un reflujo = 3 se pueden alcanzar conversiones del 80,0% lo cual superan las conversiones del 72,7% observadas para un reactor de lecho fijo.

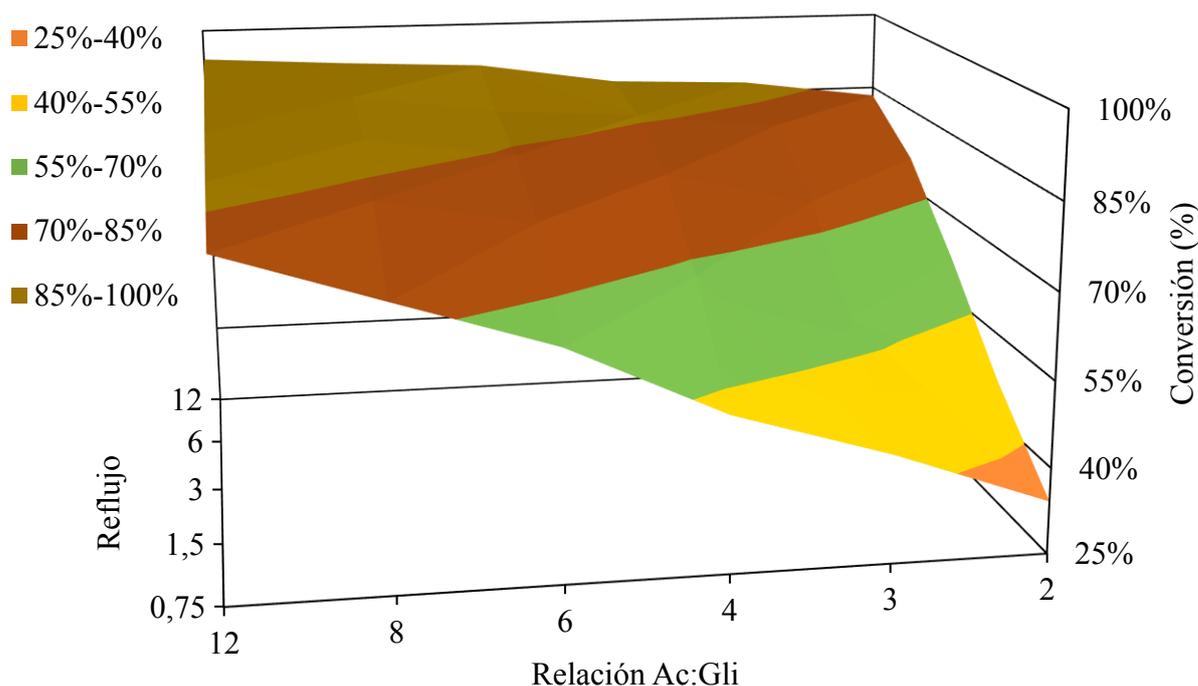


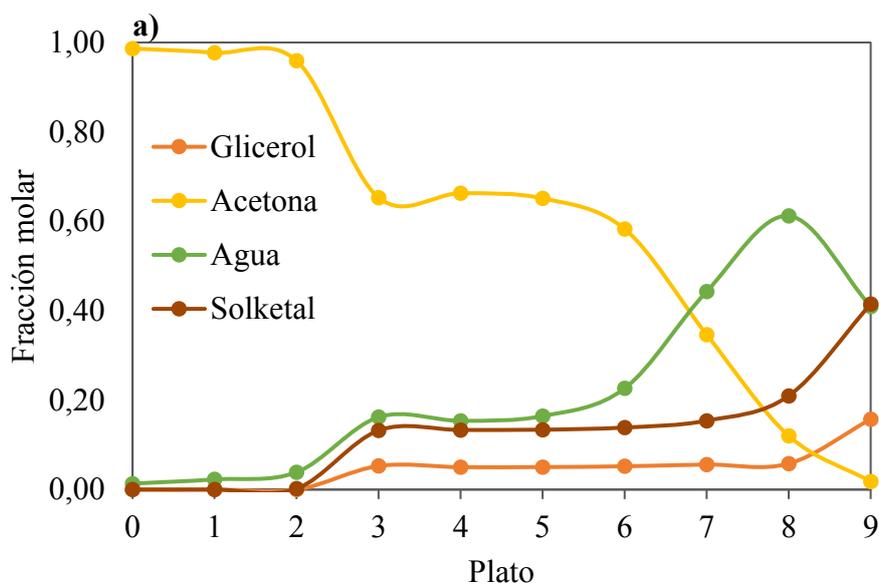
Figura A.4.6: Conversión alcanzada en función de la relación Ac:Gli y el reflujo empleado. Condiciones operativas: número de platos de agotamiento = 3, número de platos de rectificación = 2, número de platos con reacción = 2, $P = 1$ bar.

Teniendo en cuenta que tanto el aumento de la relación Ac:Gli, como el aumento en la relación de reflujo, provoca un aumento en los consumos energéticos en el condensador y en el reboiler, se buscó optimizar la relación Ac:Gli y la relación de reflujo de manera de reducir el consumo energético de la misma. Para esto se tomó como base lograr una conversión similar a la de un reactor de lecho fijo con relación 4:1 (Conversión del 72,7%).

La Tabla A.4.8, muestra que el consumo energético total disminuye con la disminución en la relación Ac:Gli. La Figura A.4.7 muestra las fracciones molares de las corrientes líquidas y de vapor que salen de los platos teóricos, y la temperatura a la que se encuentran los mismos al emplear una relación 2:1 de Ac:Gli. Observando el perfil de composiciones de la fase líquida, se aprecia que en la alimentación al primer plato reactivo (plato 3), se tiene una relación Ac:Gli 2,8 veces mayor a la relación de alimentación, lo cual permite desplazar el equilibrio químico hacia los productos.

Tabla A.4.8: Consumos de calor en el condensador y reboiler de la torre de destilación a diferentes relaciones de acetona/glicerol con una conversión fija de 72,7%

Relación Ac / Gli	Reflujo	Conversión	Consumo de calor en condensador (kJ.h ⁻¹)	Consumo de calor en reboiler (kJ.h ⁻¹)	Consumo total (kJ.h ⁻¹)
2	5	72,7%	2,40E+06	1,45E+06	3,85E+06
3	2,75	72,9%	2,70E+06	1,44E+06	4,14E+06
4	1,85	72,8%	2,96E+06	1,38E+06	4,34E+06
6	1,1	73,0%	3,55E+06	1,36E+06	4,91E+06
8	0,73	72,7%	4,04E+06	1,19E+06	5,23E+06
12	0,4	72,8%	5,08E+06	9,44E+05	6,02E+06



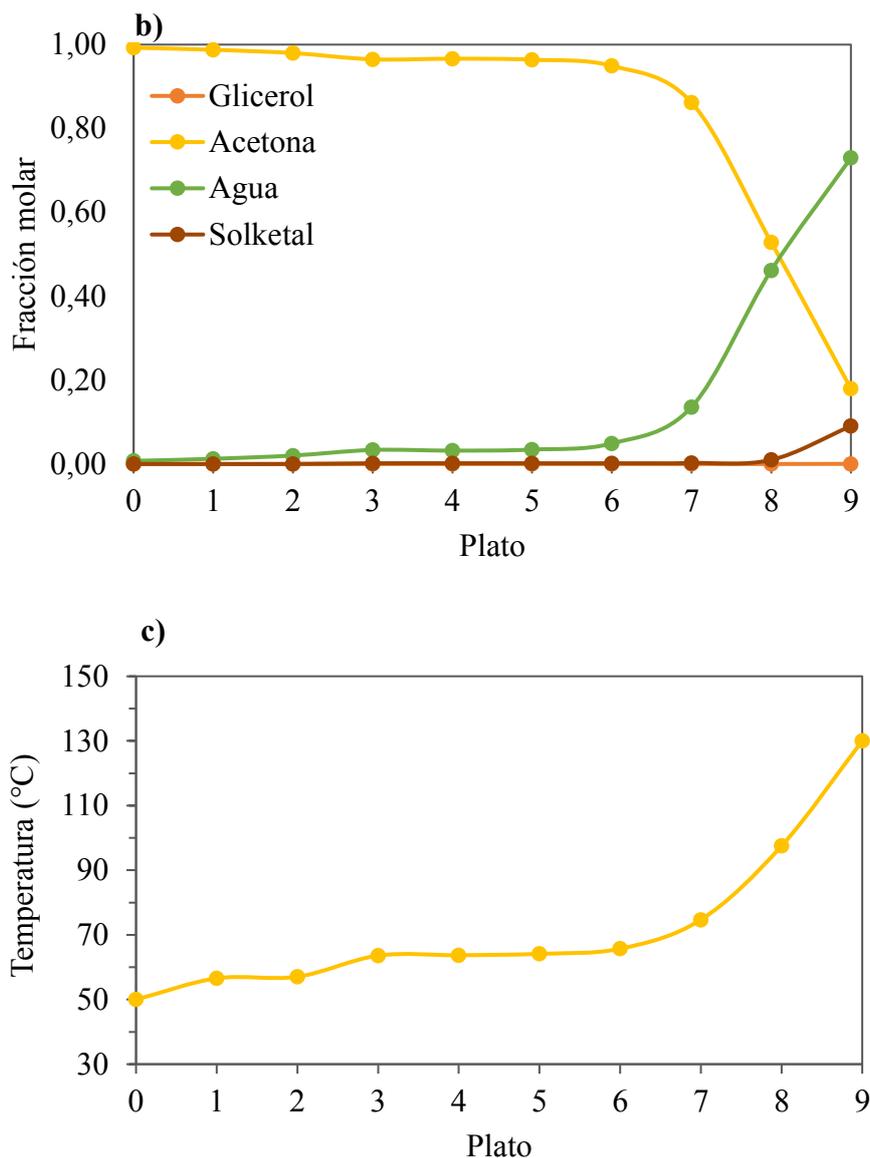


Figura A.4.7: a) Perfil de composiciones molares de las corrientes líquidas en la columna de destilación reactiva. b) Perfil de composiciones molares de las corrientes de vapor en la columna de destilación reactiva. c) Perfil de temperatura en la columna de destilación reactiva. Condiciones operativas: Relación Ac:Gli = 2:1, Reflujo = 5, Presión = 1 bar.

A.4.7. Análisis tecno-económico

En esta sección se comparan un proceso en el que se utilice un reactor de lecho fijo con una columna de destilación para separar la acetona (Proceso estudiado en el Capítulo 6, Figura 6.1), y uno que emplee una columna de destilación reactiva (Figura A.4.8).

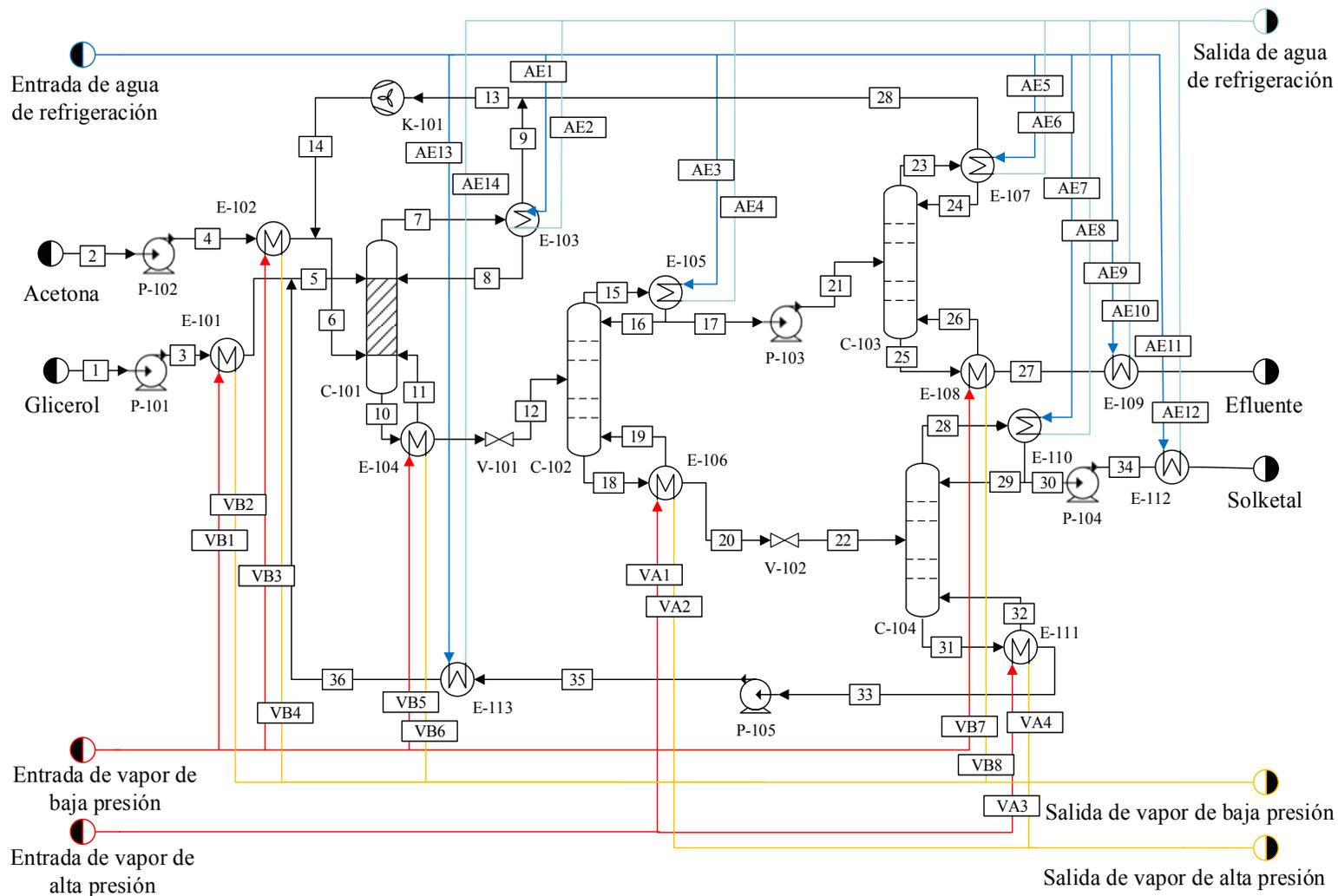


Figura A.4.8: Diagrama de flujo de proceso de la planta de producción de solketal empleando una columna de destilación reactiva.

En ambos procesos se consideró que el glicerol y la acetona son alimentados a 30 °C. En el proceso que emplea un reactor de lecho fijo, antes de la entrada al reactor (R – 101), los reactivos deben ingresar a un mezclador (M – 101) para mejorar la dispersión entre ambas fases, y se llevaron a una temperatura de 40 °C. En el caso del proceso con destilación reactiva, el glicerol es precalentado hasta 50 °C y la acetona se evapora previo al ingreso al reactor.

Tabla A.4.9: Principales parámetros de diseño de los equipos en el proceso convencional, y en el de destilación reactiva.

Proceso convencional			Destilación reactiva		
Equipo	Parámetro	Dimensión	Equipo	Parámetro	Dimensión
C – 101	Volumen (m ³)	6,34	C - 101	Volumen (m ³)	2,25
	Área (m ²)	0,96		Área (m ²)	0,58
C – 102	Volumen (m ³)	7,46	C - 102	Volumen (m ³)	7,90
	Área (m ²)	0,64		Área (m ²)	0,68
C – 103	Volumen (m ³)	3,27	C - 103	Volumen (m ³)	2,15
	Área (m ²)	0,53		Área (m ²)	0,35
M -101	Potencia (kW)	9,04	C - 104	Volumen (m ³)	2,03
R – 101	Volumen (m ³)	4,26		Área (m ²)	0,17
P - 101	Caudal (L.s ⁻¹)	1,63	K – 101	Caudal (m ³ .h ⁻¹)	872
	Potencia (kW)	0,02		Potencia (kW)	0,99
P-102	Caudal (L.s ⁻¹)	0,20	P – 101	Caudal (L.s ⁻¹)	0,28
	Potencia (kW)	0,03		Potencia (kW)	0,01
P-103	Caudal (L.s ⁻¹)	0,61	P - 102	Caudal (L.s ⁻¹)	0,28
	Potencia (kW)	0,09		Potencia (kW)	0,01
K-101	Caudal (m ³ .h ⁻¹)	3321	P-103	Caudal (L.s ⁻¹)	0,38
	Potencia (kW)	27,5		Potencia (kW)	0,02
			P-104	Caudal (L.s ⁻¹)	0,61
				Potencia (kW)	0,04
			P-105	Caudal (L.s ⁻¹)	0,21
				Potencia (kW)	0,09

El diseño de los equipos relacionados al proceso convencional fue previamente discutido en el Capítulo 6. En el caso de la destilación reactiva se empleó el reactor en las condiciones operativas obtenidas previamente en el análisis técnico. La Tabla A.4.9 muestra las principales variables de diseño de los equipos empleados en las dos configuraciones.

La Tabla A.4.10 muestra las áreas de transferencia requeridas en los distintos intercambiadores para las dos configuraciones. Se puede ver que, al emplear una columna de destilación reactiva, no solo incrementa la cantidad de equipos requeridos para llevar a cabo el proceso, sino que también disminuye el requerimiento en área de transferencia hasta 132,6 m², en comparación con los 154 m² requeridos en el proceso convencional.

Tabla A.4.10: Área de transferencia requeridas en los intercambiadores de calor para ambas configuraciones.

Proceso convencional		Destilación reactiva	
Equipo	Area (m ²)	Equipo	Area (m ²)
E-101	4,34	E-101	0,17
E-102	14,3	E-102	1,16
E-103	3,63	E-103	60,7
E-104	21,5	E-104	3,52
E-105	90,7	E-105	3,06
E-106	3,16	E-106	27,1
E-107	8,96	E-107	11,8
E-108	0,87	E-108	6,19
E-109	1,64	E-109	7,38
E-110	4,94	E-110	0,95
		E-111	4,96
		E-112	4,00
		E-113	1,50
Total	154,0	Total	132,6

Análisis económico

El análisis económico fue realizado suponiendo que las tecnologías se aplican a una planta que opera 8.000 h.año⁻¹, asumiendo un tiempo de evaluación del proyecto de 10 años. El

cálculo de la inversión total de capital, la inversión en activo fijo, la inversión en capital de trabajo, costos directos de manufactura, costos fijos y costos generales, se emplearon los criterios abordados en el Capítulo 6, los cuales se describen en la sección 6.2.

Mediante este procedimiento, se determinó una inversión en activo fijo de 1.533.894 y 1.381.288 USD para el proceso convencional y el que utiliza una columna de destilación reactiva respectivamente. Las Figuras A.4.9.a y A.4.9.b muestra el desgajado de las inversiones para ambos casos.

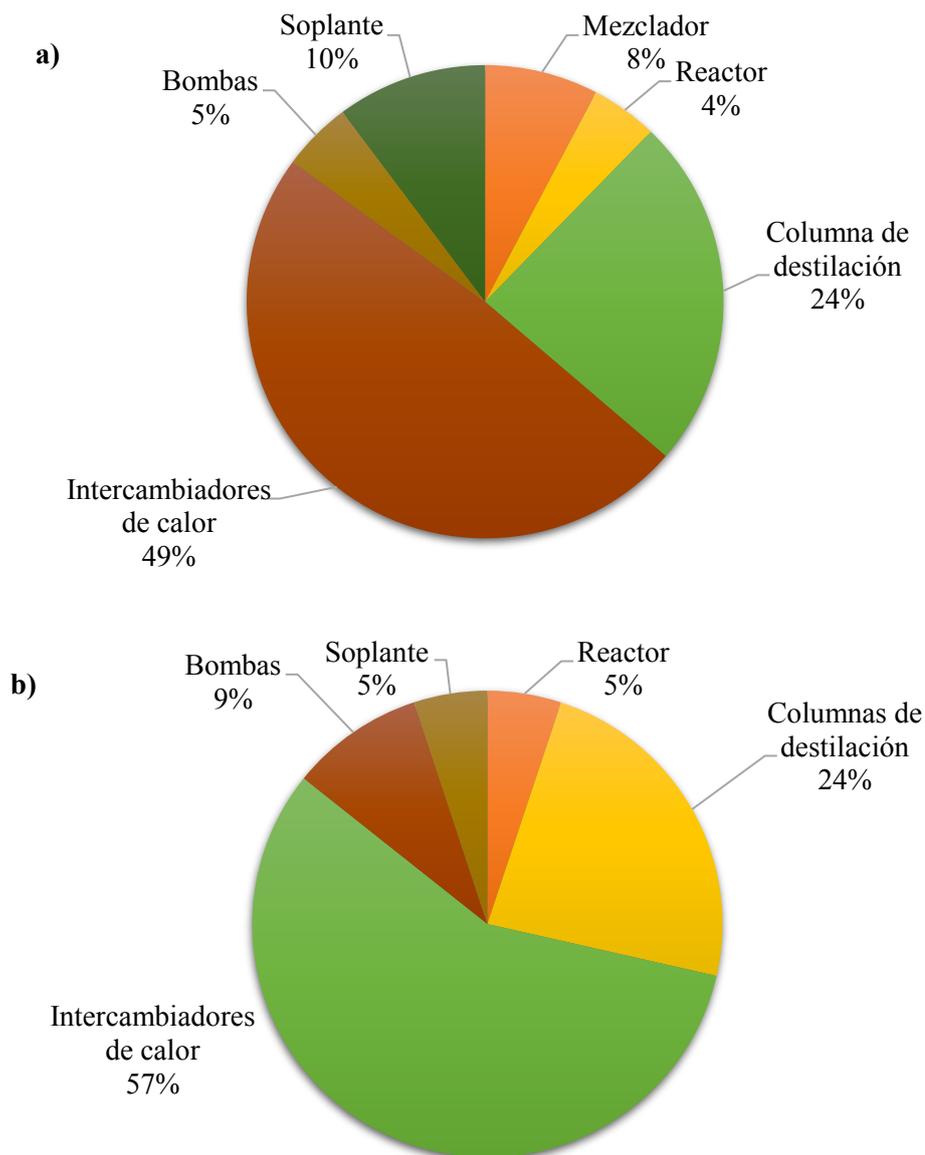


Figura A.4.9: a) Desagajado de inversiones para el proceso convencional. b) Desagajado de inversiones para el proceso que emplea destilación reactiva.

Conversión catalítica de glicerol en compuestos oxigenados para su uso en combustibles e industria química: Obtención de solketal

Teniendo en cuenta que las inversiones en activo fijo para ambos casos son similares, a partir de la distribución de la inversión se puede ver que el uso de una columna de destilación reactiva permite disminuir los costos asociados a tener dos equipos en serie (mezclador y reactor).

La Tabla A.4.11 muestra el desagregado de costos anuales para ambos procesos bajo estudio. A partir de estos datos puede verse que, si bien no hay diferencias considerables en los costos fijos y gastos generales, si se observa un costo de manufactura de 257.118 USD anuales menor en el proceso que emplea una columna de destilación reactiva en comparación al proceso convencional.

Tabla A.4.11: Desagregado de costos anuales para ambos procesos. Capacidad de procesamiento: 10.000 tn de glicerol.año⁻¹.

Costos	Proceso convencional	Destilación reactiva
Costos directos de manufactura	22.123.959 USD	21.866.841 USD
Costo de materia prima	58,6%	60,7%
Costo de insumo	1,3%	0,1%
Costo de servicios auxiliares	32,9%	31,5%
Costo de labor operativo	0,0%	0,0%
Costos de supervisión y reparaciones	0,0%	0,4%
Gastos de mantenimiento y reparaciones	5,1%	5,2%
Costos de laboratorio	0,9%	0,9%
Costos de patentes y tecnologías	0,4%	0,4%
Costos fijos	1.056.896 USD	1.031.258 USD
Depreciación	14,5%	13,4%
Impuestos locales y seguros	4,6%	4,3%
Gastos de fábrica	80,8%	82,3%
Gastos generales	4.700.183 USD	4.638.142 USD
Gastos de administración	4,5%	4,6%
Gastos de investigación y desarrollo	65,6%	65,6%
Gastos de distribución y venta	29,8%	29,8%

Al ver como se distribuyen estos costos, se puede identificar que esta disminución está relacionada con el menor consumo de servicios auxiliares para el proceso con destilación

reactiva, donde los mismos representan el 31,5% de los costos directos de manufactura, en comparación al 32,9% que representaban en el proceso convencional.

Teniendo en cuenta las inversiones requeridas y el costo anual de cada proceso se determinó un precio de corte de 2.043 USD.tn⁻¹ para el proceso convencional y un precio de corte de 2.006 USD.tn⁻¹ para el proceso que emplea destilación reactiva.

Empleo de aerocondensador

Para analizar el impacto de cambiar el intercambiador con mayor consumo de agua de refrigeración (E-105) por un aerocondensador, se simuló el proceso considerando una corriente de aire que entra con una temperatura de 30 °C con una humedad relativa del 60%. Previo a la entrada al aerocondensador, la corriente de aire debe ser comprimida con un soplador de forma de asegurar que la presión a la salida del intercambiador sea la atmosférica.

Los resultados de la simulación indican que mediante la incorporación de un aerocondensador las inversiones totales aumentan desde 1.849.594 USD hasta 6.384.153 USD al emplear una relación molar 4:1. Este incremento se debe al menor coeficiente de transferencia del aire, lo que provoca un aumento en las áreas de transferencia requeridas en el equipo (1.785 m² en comparación a los 105 m²), y a la inclusión de un soplador para impulsar el aire. La incorporación del soplador también conlleva a un aumento en la potencia consumida desde 37 kW hasta 361 kW.

Aunque la incorporación de un aerocondensador incrementa la inversión total y el consumo de energía eléctrica, reduce el consumo de agua de refrigeración desde 55.985 kg.h⁻¹ hasta 18.490 kg.h⁻¹, permitiendo así reducir los costos totales desde 28.722.271 USD.año⁻¹ hasta 24.796.998 USD.año⁻¹.

Tabla A.4.12. Principales indicadores económicos del proceso convencional, proceso utilizando destilación reactiva, y empleando un aerocondensador. Capacidad de procesamiento: 10.000 tn de glicerol.año⁻¹.

Proceso	Proceso convencional	Destilación reactiva	Aerocondensador
Inversión total (USD)	1.840.673	1.657.545	6.384.153
Costos totales (USD.año ⁻¹)	28.722.271	28.366.099	24.796.998
Precio de corte (USD.tn ⁻¹)	2.043	2.006	1.724

La Tabla A.4.12 muestra una comparación de la inversión total costos totales anuales y precio de corte del proceso convencional, proceso con destilación reactiva, y el modificado con un aerocondensador. Como se puede apreciar, aunque el empleo de un aerocondensador implique una inversión 3,5 veces mayor a la del proceso convencional, el gran impacto que tiene esta tecnología en la reducción de los costos anuales permite reducir el precio de corte hasta $1.724 \text{ USD.tn}^{-1}$, obteniendo así una rentabilidad mayor a la observada empleando una columna de destilación reactiva.



Nomenclatura

Nomenclatura

Abreviaciones

2D	Dos dimensiones
ASME	Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos
B	Brönsted
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CEPCI	Índice de costeo de plantas químicas
DRX	Difracción de rayos X
ECAN	Número efectivo de átomos de carbono
ETBE	Etil ter-butil éter
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
HETP	Altura equivalente de un plato teórico
I+D	Investigación y Desarrollo
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo
L	Lewis
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LLE	Equilibrio líquido-líquido
MPTS	3-mercaptopropil trimetoxisilano
MTBE	Metil ter-butil éter
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
NTRL	Modelo no aleatorio de dos líquidos
PR	Peng-Robinson
PT&C	Costo de patente, tecnología y catalizador
PTSA	Ácido p-toluenosulfónico
RWDC	Columna de destilación reactiva dividida por una pared
TAME	Éter metil tert-amílico
TEAOH	Hidróxido de tetraetil amonio
TEOS	Tetraetilortosilicato

Nomenclatura

TPD	Desorción a Temperatura Programada
UNIFAC	Coefficientes de actividad de grupos funcionales universales
UNIQUAC	Coefficientes de Actividad Cuasi Química Universales
USP	Farmacopea de Estados Unidos
USPTO	Oficina de Patentes y Marcas de Estados Unidos
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones

Variables

\bar{C}_i	Concentración uniforme radial del componente i en una determinada posición axial
\bar{T}	Temperatura uniforme radial en la posición axial
ΔG^0	Energía libre de Gibbs en el estado estándar
ΔH^0	Entalpía en el estado estándar
ΔS^0	Entropía en el estado estándar
Δt	Salto de tiempo
μ	Viscosidad
μ_d	Viscosidad de la fase dispersa
μ_c	Viscosidad de la fase continua
A	Área de transferencia de calor
A(B)	Absorbancia integrada en la banda correspondiente al sitio Brönsted
A(L)	Absorbancia integrada en la banda correspondiente al sitio Lewis
A_d	Sección del plato por la cual desciende el líquido
a_i	Actividad del componente i
A_i	Área del componente i observada en cromatograma
A_p	Sección del plato
B	Constantes para determinar F_{BM}
C(B)	Concentración de sitios ácidos Brönsted
C(L)	Concentración de sitios ácidos Lewis
C_{BM}	Costo de módulo desnudo
C_i	Costo del insumo i
COM	Costo total de manufactura
C_p	Calor específico
C_p^0	Costo base del equipo

C_p^0	Costo del equipo actualizado
$C_{p_i}^l$	Calor específico del componente i en fase líquida
$C_{p_i}^v$	Calor específico del componente i en fase vapor
C_{pr}	Constante empírica para determinación de F_{pr}
$C_{s,i}$	Concentración del componente i
d	Diámetro de partícula
D_C	Diámetro de columna
D_{eff}	Coefficiente de difusión efectivo
$D_{eff,i}$	Coefficiente de difusión efectiva del componente i
$D_{i,j}^0$	Coefficiente de difusión del componente i en el solvente j
$D_{i,m}$	Coefficiente de difusión del componente i en una mezcla multicomponente
D_{Kn}	Coefficiente de difusión Knudsen
d_p	Diámetro nominal del relleno
D_p	Diámetro medio de poro
D_r	Diámetro de reactor
D_T	Diámetro de tanque mezclador
E_0	Potencial inicial
E_a	Energía de activación
$ECAN_i$	Número efectivo de átomos de carbono del componente i
f	Factor de inundación
F_{BM}	Factor de módulo desnudo
FCI	Inversión en activo fijo
f_i^l	Fugacidad del componente i en la fase líquida
f_i^p	Fugacidad del componente i en el permeado
f_i^{zs}	Fugacidad del componente i en la interfaz zeolita-soporte
F_j	Caudal molar de alimentación al plato j
F_M	Factor que tiene en cuenta el material de construcción
F_p	Factor de empaquetamiento
F_{pr}	Factor que tiene en cuenta la presión operativa del equipo
Fr	Número de Freud
Fr_i	Factor de respuesta en unidad de masa del componente i
f_y	Factor de velocidad de inundación

Nomenclatura

g	Aceleración de la gravedad
G_l	Caudal másico del líquido
G_v	Caudal másico del vapor
H_C	Altura de columna
H_j	Entalpía de la corriente de la fase vapor que sale del plato j referida a 293,15 K
h_j	Entalpía de la corriente de la fase líquida que sale del plato j referida a 293,15 K
H_T	Altura de tanque mezclador
h_t	Coefficiente de transferencia pelicular
I_0	Valor de índice CEPCI para el año de las correlaciones
I_1	Valor de índice CEPCI actual
J_i	Flujo del componente i a través de la membrana permeable
k	Constante cinética
K	Constante empírica
k_0	Factor preexponencial de la constante cinética
k_B	Constante de Boltzmann
K_{eq}	Constante de equilibrio termodinámico
$K_{eq,j}$	Constante de equilibrio a la temperatura del plato j
K_i	Constante de adsorción del componente i
k_m	Coefficiente de transferencia de masa
K_p	Constante particular para el costeo de equipos
LHSV	Velocidad espacial
L_j	Caudal molar de la fase líquida que sale del plato j
L_p	Radio de la partícula
L_r	Longitud de reactor
l_s	Espesor del soporte de la membrana
l_z	Espesor de la membrana zeolítica
m_i	Masa del componente de i
$moles_{f,k}$	Moles al final de la reacción del componente k
$moles_{i,k}$	Moles al inicio de la reacción del componente k
n	Orden de reacción
N	Velocidad de agitación

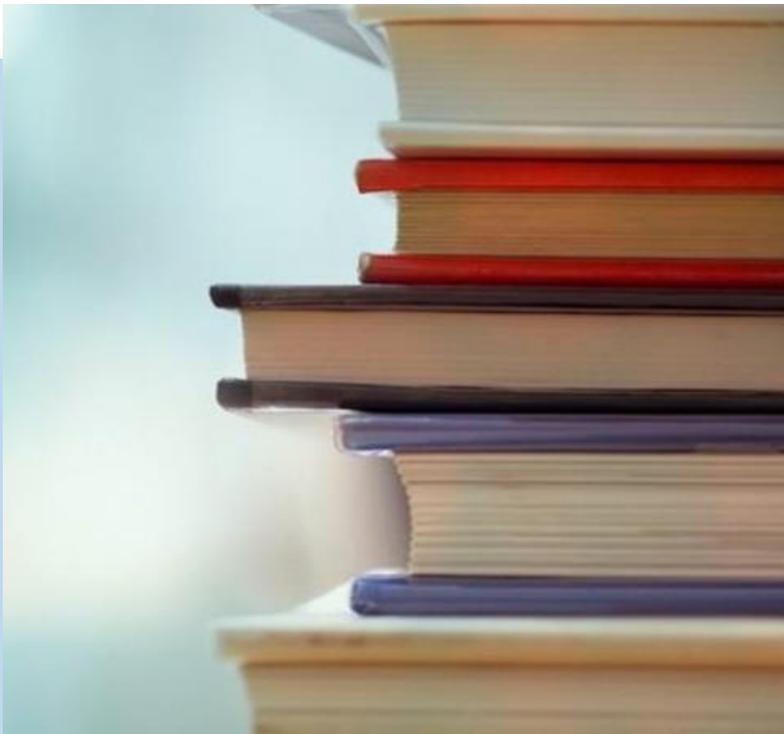
N_M	Número de Mears
N_{\min}	Número mínimo de platos
N_{OL}	Número de operarios por turno
N_{op}	Número de platos teóricos
N_{WP}	Número de Weisz-Prater
P	Presión
p	Factor que depende de la forma de la partícula
P_0	Presión de saturación a la temperatura de operación
P_{Bi}	Permeabilidad transmembrana del componente i
P_D	Parámetro de diseño
$p_{i,j}^{vap}$	Presión del vapor del componente i a la temperatura del plato j
p_i^P	Presión total en el fluido permeado
p_i^{vap}	Presión de vapor del componente i
p_j	Presión del sistema en el plato j
PM_i	Peso molecular del componente i
Q_c	Calor consumido por el reboiler
Q_f	Calor liberado en el condensador
q_v	Caudal volumétrico de la fase vapor
R	Constante universal de los gases
r	Velocidad de reacción
r_a	Velocidad de reacción efectiva
Re	Número de Reynolds
r_i	Velocidad de reacción a 15% de conversión
R_L	Radio del reactor
RLD	Relación longitud diámetro
R_m	Radio de la muestra para FTIR
R_{\min}	Relación de reflujo mínimo
R_{op}	Reflujo operativo
r^t	Velocidad de reacción en el tiempo t
S	Selectividad
Sc	Número de Schmidt
S_{BET}	Superficie BET
S_{micro}	Superficie de microporos

Nomenclatura

T	Temperatura
TCI	Inversión total de capital
t_{eq}	Tiempo de equilibrio
TIR	Taza interna de retorno
TOF	Número de recambio
T_r	Temperatura reducida
T_w	Temperatura en la pared
u	Velocidad de la corriente
U	Coefficiente global de transferencia de energía
U_f	Velocidad de inundación
V	Volumen molar
V_{total}	Volumen de poro total
V_{micro}	Volumen de microporos
VAN	Valor actual neto
V_C	Volumen de la columna
V_j	Caudal molar de la fase vapor que sale del plato j
v_{nf}	Velocidad de vapor
W	Peso de la muestra
WCI	Inversión en capital de trabajo
We	Número de Weber
X	Conversión
x_i	Fracción molar del componente i en fase líquida
$x_{i,j}$	Fracción molar del componente i de la corriente de fase líquida que sale del plato j
Y	Rendimiento
Y_{calc}	Intensidad calculada por método de Rietveld
y_i	Fracción molar del componente i en fase vapor
$y_{i,j}$	Fracción molar del componente i de la corriente de fase vapor que sale del plato j
Y_{obs}	Intensidad obtenida experimentalmente
$z_{i,j}$	Fracción molar del componente i de la corriente de alimentación al plato j
α_i	Coefficiente estequiométrico del componente i

γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
ΔH	Calor de reacción
$\Delta H_{\text{vap},i}$	Calor de vaporización del componente i
ε_p	Porosidad de la partícula
ε_s	Porosidad del soporte de la membrana
θ	Tiempo de residencia
θ_i	Fracción de sitios activos ocupados por la especie i
θ_v	Fracción de sitios activos libres
v_i^k	Número de grupos i en el elemento k
ρ	Densidad del líquido
ρ_l	Densidad de la fase líquida
ρ_v	Densidad de la fase vapor
σ	Tensión superficial de la fase líquida
τ	Tortuosidad
Φ	Diámetro de poro del soporte de la membrana
ξ	Avance de reacción

Bibliografía



Bibliografía

- [1] P. Lamers, E. Searcy, J.R. Hess, H. Stichnothe, *Developing the global bioeconomy: technical, market, and environmental lessons from bioenergy*, Elsevier, 2016.
- [2] J.W.A. Langeveld, J. Dixon, J.F. Jaworski, *Development Perspectives Of The Biobased Economy: A Review*, *Crop Sci.* 50 (2010) S-142-S-151. <https://doi.org/https://doi.org/10.2135/cropsci2009.09.0529>.
- [3] S. Tokgoz, Chapter 5 - The food-fuel-fiber debate, in: D. Debnath, S.C.B.T.-B. Babu *Bioenergy and Food Security* (Eds.), Academic Press, 2019: pp. 79–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803954-0.00005-X>.
- [4] J. Sadhukhan, K.S. Ng, E. Martinez, *Biorefineries and chemical processes*, *Des. Integr. Sustain. Anal.* UK Wiley. (2014).
- [5] E. De Jong, R. Van Ree, J.P.M. Sanders, J.W.A. Langeveld, *Biorefineries: giving value to sustainable biomass use*, *Biobased Econ. Biofuels, Mater. Chem. Post-Oil Era.* (2010) 111–130.
- [6] J. Clark, F. Deswarte, *The Biorefinery Concept, Introd. to Chem. from Biomass.* (2015) 1–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118714478.ch1>.
- [7] E. Paone, T. Tabanelli, F. Mauriello, *The rise of lignin biorefinery*, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 24 (2020) 1–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.11.004>.
- [8] E.J. Trigo, A. Mentaberry, E.J. Cap, A. Zelada, *El potencial de la bioeconomía y las biorrefinerías en la Argentina*. Agroindustria, (2011). <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/biorrefinerias-doc.pdf>.
- [9] A. Balestrini, D.O. Scioli, E. Hidalgo, J. Estrada, *Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentables de Biocombustibles*, 2006. <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/115000-119999/116299/norma.htm>.
- [10] *Estadísticas de biodiesel y bioetanol*, 2021. <https://datos.gob.ar/dataset/energia-estadisticas-biodiesel-bioetanol>.
- [11] Statista, (2020). <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/> (accessed March 31, 2020).
- [12] S. Chozhavendhan, G. Karthiga Devi, B. Bharathiraja, R. Praveen Kumar, S. Elavazhagan, 9 - *Assessment of crude glycerol utilization for sustainable development of biorefineries*, in: R.P. Kumar, E. Gnansounou, J.K. Raman, G.B.T.-R.B.R. for S.E. and B. Baskar (Eds.), Academic Press, 2020: pp. 195–212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818996-2.00009-0>.
- [13] C.A.G. Quispe, C.J.R. Coronado, J.A. Carvalho Jr., *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27 (2013) 475–493. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.

- [14] M.S. Ardi, M.K. Aroua, N.A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1164–1173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.091>.
- [15] M. Pagliaro, *Glycerol: The Renewable Platform Chemical*, Elsevier, 2017.
- [16] S. Chozhavendhan, R. Praveen Kumar, S. Elavazhagan, B. Barathiraja, M. Jayakumar, S.J. Varjani, Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Industry for the Production of Value-Added Bioproducts BT - Waste to Wealth, in: R.R. Singhanian, R.A. Agarwal, R.P. Kumar, R.K. Sukumaran (Eds.), Springer Singapore, Singapore, 2018: pp. 65–82. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7431-8_4.
- [17] Q. (Sophia) He, J. McNutt, J. Yang, Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 71 (2017) 63–76. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.110>.
- [18] C.J.A. Mota, B.P. Pinto, A.L. De Lima, *Glycerol: a versatile renewable feedstock for the chemical industry*, Springer, 2017.
- [19] M. Cani, Informe Biocombustibles Noviembre 2020, 2020. [https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/bioenergia/informes/_archivos//000004_Infornes Biocombustibles 2020/201100_Informe Biocombustibles \(Noviembre 2020\).pdf](https://www.magyp.gob.ar/sitio/areas/bioenergia/informes/_archivos//000004_Infornes%20Biocombustibles%20201100_Informe%20Biocombustibles%20(Noviembre%202020).pdf).
- [20] D. Wang, X. Zhang, X. Cong, S. Liu, D. Zhou, Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol, *Appl. Catal. A Gen.* 555 (2018) 36–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.009>.
- [21] A. López, J.A. Aragón, J.G. Hernández-Cortez, M.L. Mosqueira, R. Martínez-Palou, Study of hydrotalcite-supported transition metals as catalysts for crude glycerol hydrogenolysis, *Mol. Catal.* 468 (2019) 9–18. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.02.008>.
- [22] M.N. Gatti, F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, Bio-propylene glycol by liquid phase hydrogenolysis of glycerol with Ni/SiO₂-C catalysts, *Catal. Today.* 296 (2017) 26–34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.003>.
- [23] V. Zacharopoulou, A.A. Lemonidou, Novel process for propene production from biomass: catalytic glycerol hydro-deoxygenation, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 27511–27516. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.09.070>.
- [24] Z. Wang, L. Liu, Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein, *Catal. Today.* (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.007>.
- [25] M.J. da Silva, M.G. Teixeira, D.M. Chaves, L. Siqueira, An efficient process to synthesize solketal from glycerol over tin (II) silicotungstate catalyst, *Fuel.* 281 (2020) 118724. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118724>.
- [26] J.-J. Gasse, G. Duchamp, M. Cantero, NMP-free formulations of neonicotinoids, EP2266400A1, 2010.
- [27] S. Sabnis, J. Zupan, M. Gliddon, Topical formulations of metaflumizone plus

- amitraz to treat flea and tick infestations on dogs, *Vet. Parasitol.* 150 (2007) 196–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vetpar.2007.08.044>.
- [28] C. Belansky, J. Pate, R. Joseph, N. Shub, M. Soll, M. Tejwani-Motwani, Parasitocidal compositions comprising an isoxazoline active agent, methods and uses thereof, WO2013039948A1, 2013.
- [29] J. Kalbe, G. Nentwig, Non-toxic, inexpensive arthropodicide comprises diacid ester, N-methyl-pyrrolidone, caprolactone or glycerol or menthol derivative, effective against insects, mites and ticks, especially dust mites, DE19840321A1, 2000.
- [30] H. Azeta, H. Masuda, K. Shibata, M. Takahiro, Method for synthesizing polyester resin, JP2006083226A, 2006.
- [31] J. Eshuis, J.A. Laan, G. Roberts, Polyglycerol production, WO9516723A1, 1995.
- [32] G. Chiaradia, Plasticizers for polymers, WO2015067814A2, 2015.
- [33] G. Gray, J. Paris, J.-L. Thomas, B. Villet, Novel topical oestrogenic compositions with a systemic effect, US2003181430A1, 2003.
- [34] K. Fraatz, D. Mertin, I. Heep, Controlled Release System, US8231903B2, 2012.
- [35] J. Castillo, J.B. Iturraspe, J.L. Nuñez, Injectable pharmaceutical formulation of melphalan, US20130131174A1, 2013.
- [36] L. Liu, K.H. Loo, Felt conditioner and cleaner, US2016145800A1, 2016.
- [37] T.-P. Cho, S.-B. Huh, D.-Y. Jang, S.-H. Jung, B.-U. Kim, S.-J. Park, S.-I. Yoon, Photoresist stripping fluid composition and method of stripping photoresist, WO2014081127A1, 2014.
- [38] R. Carle, B. Doelle, O. Isaac, Process for the production of camomile extracts rich in flavones, US4786498A, 1988.
- [39] A. Piasecki, A. Sokołowski, B. Burczyk, U. Kotlewska, Synthesis and surface properties of chemodegradable anionic surfactants: Sodium (2-n-alkyl-1,3-dioxan-5-yl)sulfates, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 33–37. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11746-997-0115-z>.
- [40] J. Jurczak, S. Pikul, T. Bauer, Tetrahedron report number 195 (R)- and (S)-2,3-O-isopropylidene-glyceraldehyde in stereoselective organic synthesis, *Tetrahedron.* 42 (1986) 447–488. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)87445-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)87445-7).
- [41] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, J. Costa, F. da Silva, Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines, *Energy & Fuels.* 24 (2010) 2733–2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>.
- [42] E. Alptekin, M. Canakci, Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine, *Appl. Therm. Eng.* 124 (2017) 504–509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.064>.

- [43] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, M.-A. Poirier, C. (Charles) Xu, A new continuous-flow process for catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive: Catalyst screening, *Appl. Energy*. 123 (2014) 75–81. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.055>.
- [44] E. García, M. Laca, E. Pérez, A. Garrido, J. Peinado, New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component, *Energy & Fuels*. 22 (2008) 4274–4280. <https://doi.org/10.1021/ef800477m>.
- [45] C. Neamtu, G. Raceanu, E. Stepan, Gas-Oil additives and process for preparing the same, RO128511A2, 2013.
- [46] I.I. Barrio, F.-G.A. Cornejo, M.R. Larraz, Solketal-Ethers, Production method and uses thereof, WO2018055065A1, 2018.
- [47] D.B. Appleby, J.K. Spooner-Wyman, Method for combustion of pulverized coal with reduced emissions, US2005000150A1, 2005.
- [48] J.S. Clarkson, A.J. Walker, M.A. Wood, Continuous Reactor Technology for Ketal Formation: An Improved Synthesis of Solketal, *Org. Process Res. Dev.* 5 (2001) 630–635. <https://doi.org/10.1021/op000135p>.
- [49] L. Roldán, R. Mallada, J.M. Fraile, J.A. Mayoral, M. Menéndez, Glycerol upgrading by ketalization in a zeolite membrane reactor, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 4 (2009) 279–284. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/apj.243>.
- [50] C.X.A. da Silva, V.L.C. Gonçalves, C.J.A. Mota, Water-tolerant zeolite catalyst for the acetalisation of glycerol, *Green Chem.* 11 (2009) 38–41. <https://doi.org/10.1039/B813564A>.
- [51] C. Ferreira, A. Araujo, V. Calvino-Casilda, M.G. Cutrufello, E. Rombi, A.M. Fonseca, M.A. Bañares, I.C. Neves, Y zeolite-supported niobium pentoxide catalysts for the glycerol acetalization reaction, *Microporous Mesoporous Mater.* 271 (2018) 243–251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.010>.
- [52] T.E. Souza, I.D. Padula, M.M.G. Teodoro, P. Chagas, J.M. Resende, P.P. Souza, L.C.A. Oliveira, Amphiphilic property of niobium oxyhydroxide for waste glycerol conversion to produce solketal, *Catal. Today*. 254 (2015) 83–89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.12.027>.
- [53] M.R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1022–1031. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.008>.
- [54] A.B. Foster, M.H. Randall, J.M. Webber, 615. Aspects of stereochemistry. Part XX. Reaction of 3-O-methyl-D-glucitol with acetone and benzaldehyde, *J. Chem. Soc.* (1965) 3388–3394. <https://doi.org/10.1039/JR9650003388>.
- [55] L. Li, T.I. Korányi, B.F. Sels, P.P. Pescarmona, Highly-efficient conversion of glycerol to solketal over heterogeneous Lewis acid catalysts, *Green Chem.* 14 (2012) 1611–1619. <https://doi.org/10.1039/C2GC16619D>.
- [56] B. Malleshham, P. Sudarsanam, G. Raju, B.M. Reddy, Design of highly efficient

- Mo and W-promoted SnO₂ solid acids for heterogeneous catalysis: acetalization of bio-glycerol, *Green Chem.* 15 (2013) 478–489. <https://doi.org/10.1039/C2GC36152C>.
- [57] V. Calvino-Casilda, K. Stawicka, M. Trejda, M. Ziolk, M.A. Bañares, Real-Time Raman Monitoring and Control of the Catalytic Acetalization of Glycerol with Acetone over Modified Mesoporous Cellular Foams, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 10780–10791. <https://doi.org/10.1021/jp500651e>.
- [58] C.J. Rhodes, Properties and applications of Zeolites, *Sci. Prog.* 93 (2010) 223–284. <https://doi.org/10.3184/003685010X12800828155007>.
- [59] J. Kowalska-Kus, A. Held, K. Nowinska, Enhancement of the catalytic activity of H-ZSM-5 zeolites for glycerol acetalization by mechanical grinding, *React. Kinet. Mech. Catal.* 117 (2016) 341–352. <https://doi.org/10.1007/s11444-015-0922-4>.
- [60] P. Manjunathan, S.P. Maradur, A.B. Halgeri, G. V Shanbhag, Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite, *J. Mol. Catal. A Chem.* 396 (2015) 47–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.09.028>.
- [61] J. Kowalska-Kus, A. Held, M. Frankowski, K. Nowinska, Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 426 (2017) 205–212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.018>.
- [62] S.S. Priya, P.R. Selvakannan, K.V.R. Chary, M.L. Kantam, S.K. Bhargava, Solvent-free microwave-assisted synthesis of solketal from glycerol using transition metal ions promoted mordenite solid acid catalysts, *Mol. Catal.* 434 (2017) 184–193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.001>.
- [63] L.H. Vieira, L.G. Possato, T.F. Chaves, S.H. Pulcinelli, C. V Santilli, L. Martins, Studies on dispersion and reactivity of vanadium oxides deposited on lamellar ferrierite zeolites for condensation of glycerol into bulky products, *Mol. Catal.* 458 (2018) 161–170. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.027>.
- [64] A. Talebian-Kiakalaieh, S. Tarighi, Hierarchical faujasite zeolite-supported heteropoly acid catalyst for acetalization of crude-glycerol to fuel additives, *J. Ind. Eng. Chem.* 79 (2019) 452–464. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.021>.
- [65] M.S. Rahaman, T.K. Phung, M.A. Hossain, E. Chowdhury, S. Tulaphol, S.B. Lalvani, M. O’Toole, G.A. Willing, J.B. Jasinski, M. Crocker, N. Sathitsuksanoh, Hydrophobic functionalization of HY zeolites for efficient conversion of glycerol to solketal, *Appl. Catal. A Gen.* 592 (2020) 117369. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117369>.
- [66] E. Janiszewska, J. Kowalska-Kuś, K. Góra-Marek, A. Szymocha, K. Nowińska, S. Kowalak, Modification of silicalite-1 with ammonium compounds aimed at preparation of acidic catalyst for acetalization of glycerol with acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 581 (2019) 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.05.012>.
- [67] Q. Liu, J. Li, Z. Zhao, M. Gao, L. Kong, J. Liu, Y. Wei, Synthesis, characterization,

- and catalytic performances of potassium-modified molybdenum-incorporated KIT-6 mesoporous silica catalysts for the selective oxidation of propane to acrolein, *J. Catal.* 344 (2016) 38–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.014>.
- [68] G. Vicente, J.A. Melero, G. Morales, M. Paniagua, E. Martín, Acetalisation of bio-glycerol with acetone to produce solketal over sulfonic mesostructured silicas, *Green Chem.* 12 (2010) 899–907. <https://doi.org/10.1039/B923681C>.
- [69] P. Ferreira, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids, *Appl. Catal. B Environ.* 98 (2010) 94–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.018>.
- [70] S. Gadamsetti, N.P. Rajan, G.S. Rao, K. V. R. Chary, Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 410 (2015) 49–57. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.006>.
- [71] L. Chen, B. Nohair, D. Zhao, S. Kaliaguine, Highly Efficient Glycerol Acetalization over Supported Heteropoly Acid Catalysts, *ChemCatChem.* 10 (2018) 1918–1925. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.201701656>.
- [72] Z. Li, Z. Miao, X. Wang, J. Zhao, J. Zhou, W. Si, S. Zhuo, One-pot synthesis of ZrMo-KIT-6 solid acid catalyst for solvent-free conversion of glycerol to solketal, *Fuel.* 233 (2018) 377–387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.081>.
- [73] T.H. Abreu, C.I. Meyer, C. Padró, L. Martins, Acidic V-MCM-41 catalysts for the liquid-phase ketalization of glycerol with acetone, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 219–225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.006>.
- [74] A. Feliczak-Guzik, I. Nowak, Application of glycerol to synthesis of solvo-surfactants by using mesoporous materials containing niobium, *Microporous Mesoporous Mater.* 277 (2019) 301–308. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.008>.
- [75] H. Hussein, A. Vivian, L. Fusaro, M. Devillers, C. Aprile, Synthesis of Highly Accessible Gallosilicates via Impregnation Procedure: Enhanced Catalytic Performances in the Conversion of Glycerol into Solketal, *ChemCatChem.* 12 (2020) 5966–5976. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cctc.202001172>.
- [76] L.C. Kao, W.C. Kan, R.M. Martin-Aranda, M.O. Guerrero-Perez, M.Á. Bañares, S.Y.H. Liou, SiO₂ supported niobium oxides with active acid sites for the catalytic acetalization of glycerol, *Catal. Today.* 356 (2020) 80–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.007>.
- [77] Y. Huang, G. Zhang, Q. Zhang, Preparation of the WOX/MCM-41 Solid Acid Catalyst and the Catalytic Performance for Solketal Synthesis, *ACS Omega.* 6 (2021) 3875–3883. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05671>.
- [78] A. Vivian, L. Soumoy, L. Fusaro, S. Fiorilli, D.P. Debecker, C. Aprile, Surface-functionalized mesoporous gallosilicate catalysts for the efficient and sustainable upgrading of glycerol to solketal, *Green Chem.* 23 (2021) 354–366.

- <https://doi.org/10.1039/D0GC02562C>.
- [79] A. Vivian, L. Soumoy, L. Fusaro, P. Louette, A. Felten, S. Fiorilli, D.P. Debecker, C. Aprile, The high activity of mesoporous Ga-SiO₂ catalysts in the upgrading of glycerol to solketal explained by in-depth characterization, *J. Catal.* 400 (2021) 83–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.05.017>.
- [80] R. Zhou, Y. Jiang, H. Zhao, B. Ye, L. Wang, Z. Hou, Synthesis of solketal from glycerol over modified SiO₂ supported p-phenolsulfonic acid catalyst, *Fuel*. 291 (2021) 120207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120207>.
- [81] H. Tang, J. Li, Performance of silica-nanotube-supported ruthenium catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Fuel Chem. Technol.* 39 (2011) 615–620. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60038-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60038-8).
- [82] D.C. de Carvalho, A.C. Oliveira, O.P. Ferreira, J.M. Filho, S. Tehuacanero-Cuapa, A.C. Oliveira, Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1454–1467. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.047>.
- [83] I.S. Gomes, D.C. de Carvalho, A.C. Oliveira, E. Rodríguez-Castellón, S. Tehuacanero-Cuapa, P.T.C. Freire, J.M. Filho, G.D. Saraiva, F.F. de Sousa, R. Lang, On the reasons for deactivation of titanate nanotubes with metals catalysts in the acetalization of glycerol with acetone, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 1927–1942. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.112>.
- [84] L.A. Bivona, A. Vivian, L. Fusaro, S. Fiorilli, C. Aprile, Design and catalytic applications of 1D tubular nanostructures: Improving efficiency in glycerol conversion, *Appl. Catal. B Environ.* 247 (2019) 182–190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.085>.
- [85] A.L.G. Pinheiro, J.V.C. do Carmo, D.C. Carvalho, A.C. Oliveira, E. Rodríguez-Castellón, S. Tehuacanero-Cuapa, L. Otubo, R. Lang, Bio-additive fuels from glycerol acetalization over metals-containing vanadium oxide nanotubes (MeVO_x-NT in which, Me = Ni, Co, or Pt), *Fuel Process. Technol.* 184 (2019) 45–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.008>.
- [86] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161–198. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00058-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00058-1).
- [87] M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, V. V Krupskaya, A. Gil, M.A. Vicente, Effect of nitric acid modification of montmorillonite clay on synthesis of solketal from glycerol and acetone, *Catal. Commun.* 90 (2017) 65–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.020>.
- [88] K. Alali, F. Lebsir, S. Amri, A. Rahmouni, E. Srasra, N. Besbes, Algerian Acid Activated Clays as Efficient Catalysts for a Green Synthesis of Solketal by Chemoselective Acetalization of Glycerol with Acetone, *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* 2019 BCREC Vol. 14 Issue 1 Year 2019 (SCOPUS Web Sci. Indexed, April 2019) DO - 10.9767/Bcrec.14.1.2445.130-141 . (2019). <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/2445>.
- [89] I. Zahid, M. Ayoub, B.B. Abdullah, M.H. Nazir, Zulqarnain, M.A. Kaimkhani, F.

- Sher, Activation of Nano Kaolin Clay for Bio-Glycerol Conversion to a Valuable Fuel Additive, *Sustain.* 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/su13052631>.
- [90] X. Li, Y. Jiang, R. Zhou, Z. Hou, Layered α -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol, *Appl. Clay Sci.* 174 (2019) 120–126. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.034>.
- [91] X. Li, Y. Jiang, R. Zhou, Z. Hou, Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium organophosphonates, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105555. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105555>.
- [92] M.S. Khayoon, B.H. Hameed, Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni–Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 464–465 (2013) 191–199. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.035>.
- [93] D. Nandan, P. Sreenivasulu, L.N. Sivakumar Konathala, M. Kumar, N. Viswanadham, Acid functionalized carbon–silica composite and its application for solketal production, *Microporous Mesoporous Mater.* 179 (2013) 182–190. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.004>.
- [94] R. Rodrigues, M. Gonçalves, D. Mandelli, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho, Solvent-free conversion of glycerol to solketal catalysed by activated carbons functionalised with acid groups, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 2293–2301. <https://doi.org/10.1039/C4CY00181H>.
- [95] M. Gonçalves, R. Rodrigues, T.S. Galhardo, W.A. Carvalho, Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste, *Fuel* 181 (2016) 46–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.083>.
- [96] P. Fernández, J.M. Fraile, E. García-Bordejé, E. Pires, Sulfonated Hydrothermal Carbons from Cellulose and Glucose as Catalysts for Glycerol Ketalization, *Catal.* 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/catal9100804>.
- [97] F. Carvalho Ballotin, M.J. da Silva, A. Paula de Carvalho Teixeira, R. Montero Lago, Amphiphilic acid carbon catalysts produced by bio-oil sulfonation for solvent-free glycerol ketalization, *Fuel* 274 (2020) 117799. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117799>.
- [98] A. Ghosh, A. Singha, A. Auroux, A. Das, D. Sen, B. Chowdhury, A green approach for the preparation of a surfactant embedded sulfonated carbon catalyst towards glycerol acetalization reactions, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 4827–4844. <https://doi.org/10.1039/D0CY00336K>.
- [99] P.S. Reddy, P. Sudarsanam, B. Mallesham, G. Raju, B.M. Reddy, Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 377–381. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.05.008>.
- [100] S. Zhang, Z. Zhao, Y. Ao, Design of highly efficient Zn-, Cu-, Ni- and Co-promoted M-AlPO₄ solid acids: The acetalization of glycerol with acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 496 (2015) 32–39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.006>.

- [101] R. Rodrigues, D. Mandelli, N.S. Gonçalves, P.P. Pescarmona, W.A. Carvalho, Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 122–130. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.02.002>.
- [102] M. Jose Da Silva, A. Alves Rodrigues, M. Galdino Teixeira, Iron (III) Silicotungstate: An Efficient and Recyclable Catalyst for Converting Glycerol to Solketal, *Energy & Fuels*. 34 (2020) 9664–9673. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01446>.
- [103] Z. Miao, Z. Li, M. Liang, J. Meng, Y. Zhao, L. Xu, J. Mu, J. Zhou, S. Zhuo, W. Si, Ordered mesoporous titanium phosphate material: A highly efficient, robust and reusable solid acid catalyst for acetalization of glycerol, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122594. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122594>.
- [104] J. Hidalgo-Carrillo, R.C. Estévez-Toledano, F.J. López-Tenllado, F.M. Bautista, F.J. Urbano, A. Marinas, Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 125 (2021) 297–303. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.06.035>.
- [105] J. Yang, N. Li, W.J. Ma, J.H. Zhou, H.Z. Sun, Synthesis of Solketal with Catalyst Sulfonic Acid Resin, *Adv. Mater. Res.* 830 (2014) 176–179. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.830.176>.
- [106] S. Guidi, M. Noè, P. Riello, A. Perosa, M. Selva, Towards a Rational Design of a Continuous-Flow Method for the Acetalization of Crude Glycerol: Scope and Limitations of Commercial Amberlyst 36 and AlF₃·3H₂O as Model Catalysts, *Molecules*. 21 (2016) 657. <https://doi.org/10.3390/molecules21050657>.
- [107] I. Oguzhan, Y. Senol, O.A. Funda, Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive, *Period. Polytech. Chem. Eng.* 61 (2017) 144–148. <https://doi.org/10.3311/PPch.8895>.
- [108] J. Esteban, F. García-Ochoa, M. Ladero, Solventless synthesis of solketal with commercially available sulfonic acid based ion exchange resins and their catalytic performance, *Green Process. Synth.* 6 (2017) 79–89. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/gps-2016-0105>.
- [109] M. Shirani, H.S. Ghaziaskar, C. (Charles) Xu, Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite® PD206 as catalyst, *Fuel Process. Technol.* 124 (2014) 206–211. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.007>.
- [110] I.B. Laskar, K. Rajkumari, R. Gupta, L. Rokhum, Acid-Functionalized Mesoporous Polymer-Catalyzed Acetalization of Glycerol to Solketal, a Potential Fuel Additive under Solvent-Free Conditions, *Energy & Fuels*. 32 (2018) 12567–12576. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02948>.
- [111] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, M.-A. Poirier, C.C. Xu, Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive, *Fuel*. 117 (2014) 470–477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>.

- [112] J. Esteban, M. Ladero, F. García-Ochoa, Kinetic modelling of the solventless synthesis of solketal with a sulphonic ion exchange resin, *Chem. Eng. J.* 269 (2015) 194–202. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.107>.
- [113] V. Rossa, Y. da S. P. Pessanha, G. Ch. Díaz, L. Diógenes Tavares Câmara, S. B. C. Pergher, D. A. G. Aranda, Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 479–488. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03581>.
- [114] G.S. Dmitriev, A. V Terekhov, L.N. Zhanavskina, A.L. Maksimov, S.N. Khadzhev, Kinetics of the Formation of Solketal in the Presence of Sulfuric Acid, *Kinet. Catal.* 59 (2018) 504–508. <https://doi.org/10.1134/S002315841804002X>.
- [115] A. Cornejo, M. Campoy, I. Barrio, B. Navarrete, J. Lázaro, Solketal production in a solvent-free continuous flow process: Scaling from laboratory to bench size, *React. Chem. Eng.* 4 (2019) 1803–1813. <https://doi.org/10.1039/c9re00083f>.
- [116] M.N. Moreira, R. P. V. Faria, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study, *Ind. & Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 17746–17759. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03725>.
- [117] Y. Liang, Y. Cui, J. Trushenski, J.W. Blackburn, Converting crude glycerol derived from yellow grease to lipids through yeast fermentation, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7581–7586. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.061>.
- [118] C.X.A. da Silva, C.J.A. Mota, The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone, *Biomass and Bioenergy.* 35 (2011) 3547–3551. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.05.004>.
- [119] M.R. Nanda, Z. Yuan, W. Qin, H.S. Ghaziaskar, M.-A. Poirier, C. (Charles) Xu, Catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additive in a continuous flow reactor: Process optimization, *Fuel.* 128 (2014) 113–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.068>.
- [120] C. Wiles, P. Watts, Continuous process technology: a tool for sustainable production, *Green Chem.* 16 (2014) 55–62. <https://doi.org/10.1039/C3GC41797B>.
- [121] M. Aghbashlo, S. Hosseinpour, M. Tabatabaei, H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, Multi-objective exergoeconomic and exergoenvironmental optimization of continuous synthesis of solketal through glycerol ketalization with acetone in the presence of ethanol as co-solvent, *Renew. Energy.* 130 (2019) 735–748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.103>.
- [122] M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. Hosseinpour, H. Rastegari, H.S. Ghaziaskar, Multi-objective exergy-based optimization of continuous glycerol ketalization to synthesize solketal as a biodiesel additive in subcritical acetone, *Energy Convers. Manag.* 160 (2018) 251–261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.044>.
- [123] X. Huang, G. Zhang, L. Zhang, Q. Zhang, Continuous Flow Synthesis of a ZSM-5 Film in Capillary Microchannel for Efficient Production of Solketal, *ACS Omega.* 5 (2020) 20784–20791. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01573>.

- [124] G. Zhang, L. Zhang, X. Wang, A. Chen, Q. Zhang, Microfluidic processing of HZSM-5 films in a capillary microreactor for the continuous acetalisation reaction of glycerol with acetone, *React. Chem. Eng.* 5 (2020) 539–546. <https://doi.org/10.1039/C9RE00450E>.
- [125] X. Li, J. Lai, H. Cong, C. Shu, R. Zhao, Y. Wang, H. Li, X. Gao, Toward sustainable and eco-efficient novel catalytic distillation process for production of solketal using seepage catalytic packing internal, *Catal. Today.* (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.029>.
- [126] M.N. Moreira, I. Corrêa, A.M. Ribeiro, A.E. Rodrigues, R.P. V Faria, Solketal Production in a Fixed Bed Adsorptive Reactor through the Ketalization of Glycerol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 2805–2816. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06547>.
- [127] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides, *J. Catal.* 182 (1999) 156–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2353>.
- [128] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, Chemo- and regioselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by Al-free Zr-zeolite beta, *J. Catal.* 227 (2004) 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.037>.
- [129] M.A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariante, Synthesis of titanoaluminosilicates isomorphous to zeolite Beta, active as oxidation catalysts, *Zeolites.* 13 (1993) 82–87. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449\(93\)90064-A](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0144-2449(93)90064-A).
- [130] A. Corma, M.E. Domine, S. Valencia, Water-resistant solid Lewis acid catalysts: Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalyzed by tin-beta zeolite, *J. Catal.* 215 (2003) 294–304. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00014-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00014-9).
- [131] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- [132] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [133] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [134] R. Cid, G. Pecchi, Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts, *Appl. Catal.* 14 (1985) 15–21. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84340-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84340-7).
- [135] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, A contribution to the physicochemical characterization of nonstoichiometric salts of tungstosilicic acid, *Microporous Mesoporous Mater.* 103 (2007) 40–47. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.036>.

- [136] C.A. Emeis, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>.
- [137] J.T. Scanlon, D.E. Willis, Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept, *J. Chromatogr. Sci.* 23 (1985) 333–340. <https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333>.
- [138] A.D. Jorgensen, K.C. Picel, V.C. Stamoudis, Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures, *Anal. Chem.* 62 (1990) 683–689. <https://doi.org/10.1021/ac00206a007>.
- [139] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Introduction and explanatory notes, in: C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H.B.T.-A. of Z.F.T. (Sixth E. Olson (Eds.)), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007: pp. 3–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-044453064-6/50187-0>.
- [140] J. Wang, K. Okumura, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, Post-synthesized zirconium-containing Beta zeolite in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction: Pros and cons, *Appl. Catal. A Gen.* 493 (2015) 112–120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.001>.
- [141] L. Gao, G. Li, Z. Sheng, Y. Tang, Y. Zhang, Alkali-metal-ions promoted Zr-Al-Beta zeolite with high selectivity and resistance to coking in the conversion of furfural toward furfural alcohol, *J. Catal.* 389 (2020) 623–630. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.07.002>.
- [142] M. Koehle, R.F. Lobo, Lewis acidic zeolite Beta catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of furfural, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 3018–3026. <https://doi.org/10.1039/C5CY01501D>.
- [143] F. Gonell, M. Boronat, A. Corma, Structure–reactivity relationship in isolated Zr sites present in Zr-zeolite and ZrO₂ for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 2865–2873. <https://doi.org/10.1039/C7CY00567A>.
- [144] W. Li, S. Liu, H. Wang, B. Gao, C. Tu, Y. Luo, La-doped Zr-Beta zeolite as efficient catalyst for reduction of cyclohexanone to cyclohexanol via the MPV process, *Catal. Commun.* 133 (2020) 105845. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105845>.
- [145] H.Y. Luo, D.F. Consoli, W.R. Gunther, Y. Román-Leshkov, Investigation of the reaction kinetics of isolated Lewis acid sites in Beta zeolites for the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of methyl levulinate to γ -valerolactone, *J. Catal.* 320 (2014) 198–207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.10.010>.
- [146] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C.L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E.M. Rivera-Muñoz, SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review, *Mater.* 6 (2013). <https://doi.org/10.3390/ma6094139>.
- [147] G. Mohammadi Ziarani, N. Lashgari, A. Badiei, Sulfonic acid-functionalized mesoporous silica (SBA-Pr-SO₃H) as solid acid catalyst in organic reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 397 (2015) 166–191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.10.009>.

- [148] S. Kouva, K. Honkala, L. Lefferts, J. Kanervo, Review: monoclinic zirconia, its surface sites and their interaction with carbon monoxide, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3473–3490. <https://doi.org/10.1039/C5CY00330J>.
- [149] Y. Han, J. Zhu, Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts, *Top. Catal.* 56 (2013) 1525–1541. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0156-5>.
- [150] T. Yamaguchi, Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support, *Catal. Today.* 20 (1994) 199–217. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80003-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80003-0).
- [151] V.S. Marakatti, S. Marappa, E.M. Gaigneaux, Sulfated zirconia: an efficient catalyst for the Friedel–Crafts monoalkylation of resorcinol with methyl tertiary butyl ether to 4-tertiary butylresorcinol, *New J. Chem.* 43 (2019) 7733–7742. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01311C>.
- [152] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J.M. López-Nieto, A. Martínez, C. Martínez, A comparative study of O₄– /ZrO₂ and zeolite beta as catalysts for the isomerization of n-butane and the alkylation of isobutane with 2-butene, *Appl. Catal. A Gen.* 111 (1994) 175–189. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85050-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85050-X).
- [153] X. Li, K. Nagaoka, J.A. Lercher, Labile sulfates as key components in active sulfated zirconia for n-butane isomerization at low temperatures, *J. Catal.* 227 (2004) 130–137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.07.003>.
- [154] N. Essayem, Y. Ben Taârit, C. Feche, P.Y. Gayraud, G. Sapaly, C. Naccache, Comparative study of n-pentane isomerization over solid acid catalysts, heteropolyacid, sulfated zirconia, and mordenite: dependence on hydrogen and platinum addition, *J. Catal.* 219 (2003) 97–106. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00162-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00162-3).
- [155] A.I. Ahmed, S.A. El-Hakam, S.E. Samra, A.A. EL-Khouly, A.S. Khder, Structural characterization of sulfated zirconia and their catalytic activity in dehydration of ethanol, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 62–70. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.043>.
- [156] A. Wolfson, O. Shokin, D. Tavor, Acid catalyzes the synthesis of aromatic gem-dihalides from their corresponding aromatic aldehydes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 69–76. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.048>.
- [157] H. Nagai, K. Kawahara, S. Matsumura, K. Toshima, Novel stereocontrolled α - and β -glycosidations of mannopyranosyl sulfoxides using environmentally benign heterogeneous solid acids, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 4159–4162. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)00674-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00674-8).
- [158] M. Sahoo, M. Rahimpour, M. Khorrám, Fine-Tuning Synthesis and Characterization of Mono-Sized H-Beta Zeolite-Supported Palladium-Iridium Nanoparticles and Application in the Selective Hydrogenation of Acetylene, *Catalysts.* 7 (2017) 343. <https://doi.org/10.3390/catal7110343>.
- [159] C.D. Miranda M., A.E. Ramírez S., S.G. Jurado, C.R. Vera, Superficial effects and catalytic activity of ZrO₂–SO₄– as a function of the crystal structure, *J. Mol. Catal. A Chem.* 398 (2015) 325–335.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.12.015>.
- [160] H. Zhang, W. Yang, I.I. Roslan, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, A combo Zr-HY and Al-HY zeolite catalysts for the one-pot cascade transformation of biomass-derived furfural to γ -valerolactone, *J. Catal.* 375 (2019) 56–67. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.020>.
- [161] G. Li, L. Gao, Z. Sheng, Y. Zhan, C. Zhang, J. Ju, Y. Zhang, Y. Tang, A Zr-Al-Beta zeolite with open Zr(IV) sites: an efficient bifunctional Lewis–Brønsted acid catalyst for a cascade reaction, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4055–4065. <https://doi.org/10.1039/C9CY00853E>.
- [162] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (n.d.) 1051–1069. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [163] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2004. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3>.
- [164] I. Izquierdo-Barba, M. Colilla, M. Manzano, M. Vallet-Regí, In vitro stability of SBA-15 under physiological conditions, *Microporous Mesoporous Mater.* 132 (2010) 442–452. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.025>.
- [165] G. Sartori, F. Bigi, R. Maggi, R. Sartorio, D.J. Macquarrie, M. Lenarda, L. Storaro, S. Coluccia, G. Martra, Catalytic activity of aminopropyl xerogels in the selective synthesis of (E)-nitrostyrenes from nitroalkanes and aromatic aldehydes, *J. Catal.* 222 (2004) 410–418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.016>.
- [166] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, SBA-15 mesoporous silica highly functionalized with propylsulfonic pendants: A thorough physico-chemical characterization, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219–229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.08.011>.
- [167] K. Grzechnik, K. Rutkowski, Z. Mielke, The S–H···N versus O–H···N hydrogen bonding in the ammonia complexes with CH₃OH and CH₃SH, *J. Mol. Struct.* 1009 (2012) 96–102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.10.015>.
- [168] C.-T. Yang, M.H. Huang, Formation of Arrays of Gallium Nitride Nanorods within Mesoporous Silica SBA-15, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 17842–17847. <https://doi.org/10.1021/jp052228k>.
- [169] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [170] K. Chalupka, R. Sadek, L. Valentin, Y. Millot, C. Calers, M. Nowosielska, J. Rynkowski, S. Dzwigaj, Dealuminated Beta Zeolite Modified by Alkaline Earth Metals, *J. Chem.* 2018 (2018) 7071524. <https://doi.org/10.1155/2018/7071524>.
- [171] A. Jentys, J.A. Lercher, IR Study of The Adsorption of Benzene on HZSM5, in: H.G. Karge, J.B.T.-S. in S.S. and C. Weitkamp (Eds.), *Zeolites as Catal. Sorbents Deterg. Build., Elsevier*, 1989: pp. 585–594.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61013-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61013-7).
- [172] P. Sazama, B. Wichterlova, J. Dedecek, Z. Tvaruzkova, Z. Musilova, L. Palumbo, S. Sklenak, O. Gonsiorova, FTIR and ²⁷Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons, *Microporous Mesoporous Mater.* 143 (2011) 87–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.02.013>.
- [173] V.L. Sushkevich, I.I. Ivanova, S. Tolborg, E. Taarning, Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing catalysts, *J. Catal.* 316 (2014) 121–129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.04.019>.
- [174] M.J. da Silva, A.A. Rodrigues, P.F. Pinheiro, Solketal synthesis from glycerol and acetone in the presence of metal salts: A Lewis or Brønsted acid catalyzed reaction?, *Fuel.* 276 (2020) 118164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118164>.
- [175] N. Suriyaprapadilok, B. Kitiyanan, Synthesis of Solketal from Glycerol and Its Reaction with Benzyl Alcohol, *Energy Procedia.* 9 (2011) 63–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.008>.
- [176] Mahreni, T. Marnoto, M.M.A. Nur, Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone by using homogenous acidic catalyst at the boiling temperature (preliminary study), *J. Phys. Conf. Ser.* 1295 (2019) 12004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1295/1/012004>.
- [177] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons, 2004.
- [178] S. Sandesh, A.B. Halgeri, G. V Shanbhag, Utilization of renewable resources: Condensation of glycerol with acetone at room temperature catalyzed by organic–inorganic hybrid catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 401 (2015) 73–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.02.015>.
- [179] G.X. Yan, A. Wang, I.E. Wachs, J. Baltrusaitis, Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production, *Appl. Catal. A Gen.* 572 (2019) 210–225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.12.012>.
- [180] B.T. Loveless, A. Gyanani, D.S. Muggli, Discrepancy between TPD- and FTIR-based measurements of Brønsted and Lewis acidity for sulfated zirconia, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 591–597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.025>.
- [181] C. Breitkopf, S. Matysik, H. Papp, Selective poisoning of active centers of sulfated zirconia monitored by TAP, XPS, and DRIFTS, *Appl. Catal. A Gen.* 301 (2006) 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.009>.
- [182] W.-H. Chen, H.-H. Ko, A. Sakthivel, S.-J. Huang, S.-H. Liu, A.-Y. Lo, T.-C. Tsai, S.-B. Liu, A solid-state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment, *Catal. Today.* 116 (2006) 111–120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.025>.

- [183] K.T. Wan, C.B. Khouw, M.E. Davis, Studies on the Catalytic Activity of Zirconia Promoted with Sulfate, Iron, and Manganese, *J. Catal.* 158 (1996) 311–326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0030>.
- [184] V. Pârvulescu, S. Coman, P. Grange, V.I. Pârvulescu, Preparation and characterization of sulfated zirconia catalysts obtained via various procedures, *Appl. Catal. A Gen.* 176 (1999) 27–43. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00219-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00219-1).
- [185] M. Hino, M. Kurashige, H. Matsushashi, K. Arata, The surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis, *Thermochim. Acta.* 441 (2006) 35–41. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.042>.
- [186] L.P. Ozorio, R. Pianzulli, M.B.S. Mota, C.J.A. Mota, Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals toward acid-catalyzed hydrolysis, *J. Braz. Chem. Soc.* 23 (2012) 931–937. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000500019>.
- [187] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group-contribution method, Elsevier, 2012.
- [188] E.G. Scheibel, Physical Chemistry in Chemical Engineering Design, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1569–1579. <https://doi.org/10.1021/ie50536a023>.
- [189] L.R. Perkins, C.J. Geankoplis, Molecular diffusion in a ternary liquid system with the diffusing component dilute, *Chem. Eng. Sci.* 24 (1969) 1035–1042. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509\(69\)80075-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2509(69)80075-8).
- [190] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, Tortuosity of Porous Particles, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9115–9121. <https://doi.org/10.1021/ac071377r>.
- [191] A.W. Hixson, S.J. Baum, Agitation. Mass Transfer Coefficients in Liquid-Solid Agitation Systems, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 478–485. <https://doi.org/10.1021/ie50376a011>.
- [192] L.S. Al-Saadi, V.C. Eze, A.P. Harvey, Techno-economic analysis of processes for biodiesel production with integrated co-production of higher added value products from glycerol, *Biofuels.* 0 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1080/17597269.2020.1767495>.
- [193] J.A. Vannucci, N.N. Nichio, F. Pompeo, Solketal synthesis from ketalization of glycerol with acetone: A kinetic study over a sulfated zirconia catalyst, *Catal. Today.* 372 (2021) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.005>.
- [194] J.-C. de Hemptinne, J.-M. Ledanois, P. Mougin, A. Barreau, Select thermodynamic models for process simulation: A practical guide using a three steps methodology, Editions TECHNIP, 2012.
- [195] P. O. Hong, J. M. Lee, Changes of the average drop sizes during the initial period of liquid-liquid dispersions in agitated vessels, *Ind. & Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24 (2002) 868–872. <https://doi.org/10.1021/i200030a057>.
- [196] R. Turton, R.C. Bailie, W.B. Whiting, J.A. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, Analysis, synthesis, and design of chemical processes, Fourth, Prentice Hall, 2012.
- [197] S. Jenkins, 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average, (2020).

- <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/> (accessed October 28, 2020).
- [198] Alibaba, (2020). <https://www.alibaba.com/>.
- [199] F.G. Baddour, L. Snowden-Swan, J.D. Super, K.M. Van Allsburg, Estimating Precommercial Heterogeneous Catalyst Price: A Simple Step-Based Method, *Org. Process Res. Dev.* 22 (2018) 1599–1605. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00245>.
- [200] U.S. Department of Labor, Bureau of Labor Statistics, (2020). <http://www.bls.gov/data/> (accessed November 10, 2020).
- [201] R.X. Jiménez, A.F. Young, H.L.S. Fernandes, Propylene glycol from glycerol: Process evaluation and break-even price determination, *Renew. Energy*. 158 (2020) 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.126>.
- [202] M.J. da Silva, F. de Ávila Rodrigues, A.A. Júlio, SnF₂-catalyzed glycerol ketalization: A friendly environmentally process to synthesize solketal at room temperature over on solid and reusable Lewis acid, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.002>.
- [203] C.G. Chol, R. Dhabhai, A.K. Dalai, M. Reaney, Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses, *Fuel Process. Technol.* 178 (2018) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.023>.
- [204] L.S. Al-Saadi, V.C. Eze, A.P. Harvey, Techno-Economic Analysis of Glycerol Valorization via Catalytic Applications of Sulphonic Acid-Functionalized Copolymer Beads, *Front. Chem.* 7 (2020) 882. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00882>.
- [205] M.B. Ribeiro, R.M. Cavalcante, A.F. Young, Simulation and economic evaluation of fuel additives production from glycerol, *Renew. Energy*. 181 (2022) 1081–1099. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.09.123>.
- [206] R. Ciriminna, M. Pagliaro, Sustainable Production of Glycerol, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2424>.
- [207] P. Trambouze, H. Van Landeghem, J.-P. Wauquier, *Les réacteurs chimiques*, L'institut français du pétrole, 1984.
- [208] D.W. Green, R.H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Eighth Edition, 2008.
- [209] W.D. Seider, J.D. Seader, D.R. Lewin, *Product & Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, John Wiley & Sons, 2009.
- [210] E. Cao, *Heat transfer in process engineering*, New York: McGraw-Hill, 2010.
- [211] G. Towler, R. Sinnott, *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*, Elsevier, 2012.
- [212] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical reactor analysis and design*, Wiley New York, 1990.

- [213] A. Basile, L. Di Paola, F. Hai, V. Piemonte, Membrane reactors for energy applications and basic chemical production, Elsevier, 2015.
- [214] T.C. Bowen, R.D. Noble, J.L. Falconer, Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, *J. Memb. Sci.* 245 (2004) 1–33. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.059>.
- [215] J. Zah, H.M. Krieg, J.C. Breytenbach, Pervaporation and related properties of time-dependent growth layers of zeolite NaA on structured ceramic supports, *J. Memb. Sci.* 284 (2006) 276–290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.040>.
- [216] Q. Zhu, C. D’Agostino, M. Ainte, M.D. Mantle, L.F. Gladden, O. Ortona, L. Paduano, D. Ciccarelli, G.D. Moggridge, Prediction of mutual diffusion coefficients in binary liquid systems with one self-associating component from viscosity data and intra-diffusion coefficients at infinite dilution, *Chem. Eng. Sci.* 147 (2016) 118–127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.020>.
- [217] E.L. Cussler, E.L. Cussler, Diffusion: mass transfer in fluid systems, Cambridge university press, 2009.
- [218] V. Růžička, E.S. Domalski, Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature using Group Additivity. I. Hydrocarbon Compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 22 (1993) 597–618. <https://doi.org/10.1063/1.555923>.
- [219] K.G. Joback, R.C. Reid, Estimation of pure-component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Commun.* 57 (1987) 233–243. <https://doi.org/10.1080/00986448708960487>.
- [220] R.E. Thek, L.I. Stiel, A new reduced vapor pressure equation, *AIChE J.* 12 (1966) 599–602. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690120338>.
- [221] P.B. Myrdal, S.H. Yalkowsky, Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2494–2499. <https://doi.org/10.1021/ie950242l>.
- [222] Y. Liu, X. Li, H. Cong, H. Li, X. Gao, Experimental Investigation, Process Design, and Optimization Analysis on the Production of Solketal in the Reactive Dividing Wall Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 5612–5626. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00340>.